

"ENERGIA INTERFACIAL E INTERFACE DE CRES_
CIMENTO EM SISTEMAS CRISTAL - MELT"

RICHARD LANDERS

ORIENTADOR: DR. BOYAN MUTAFTSCHIEV

Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do Título de Doutor
em Ciências



AGRADECIMENTOS

Talvez a parte mais difícil de se escrever num trabalho deste tipo seja esta. De um lado gostaríamos de incluir todos aqueles que nos apoiaram e incentivaram, por outro devemos reconhecer que o espaço necessário seria demasiadamente grande. Limitar-nos-emos portanto a citar aqueles que contribuíram diretamente com o trabalho propriamente dito.

Primeiramente devo agradecer ao Dr. B. Mutaftschiev por ter-me orientado e aceito em seu grupo, onde toda a parte experimental do que apresentamos, foi executada. Muito importante também (talvez mais importante) foi a amizade que ele e sua família me estenderam durante meu estágio naquele laboratório.

Outra pessoa que me deu muito apoio tanto me orientando quanto nas técnicas experimentais usadas como me ajudando a resolver os problemas que assolam um indivíduo fora de seu país natal, foi o Dr. G. Grange, a quem sou muito grato.

Devo reconhecer também minha grande dívida para com a Prof. Zoraide P. Arguelo que me iniciou no longo caminho que resultou nesta tese, dando também apoio talvez nem sempre merecido, em todos os estágios.

As seguintes pessoas também contribuíram diretamente ao trabalho:

Carlo. A. Polá, com suas críticas.

John Rogers, com conselhos.

Cesar Constantino, Roberto Assumpção e Ercília A. Alberti, eliminando os piores atentados a língua portuguesa, que eu havia cometido. (nem por isso são responsáveis pelas barbaridades que não puderam ser corrigidas)

A equipe da seção de desenho e da oficina mecâni-

ca, pelo apoio logístico.

A todos sou muito grato.

Richard Landers

RESUMO

A validade do "método da boiça" é discutido quanto à sua aplicabilidade em medidas do ângulo de contato entre um cristal e seu próprio banho fundido bem como para a observação da morfologia da interface de crescimento em cristais halogenetos alcalinos puxador do "melt".

A energia livre interfacial é determinada a partir dos ângulos de contato para cristais de KCl, NaCl e ligas destes dois sais.

A observação das interfaces de crescimento de KCl puro, usando microscopia eletrônica e decoração com ouro mostrou que o "melt" pode ser completamente retirado de superfícies {100}. Crescimento ocorre por nucleação bidimensional e espalhamento de frentes de crescimento. As interfaces são sempre limitadas por superfícies {100}.

Observou-se que cristais mistos de KCl e NaCl apresentavam interfaces mais rugosas do que as dos sais puros. Em alguns casos cristalitas com facetas {110} {111} e {112} apareciam na interface.

Crescimento a partir de deslocamentos "screw" e o mecanismo de espiral não foi detectado em cristais puros e não desempenha papel preponderante mesmo em cristais mistos onde algumas deslocamentos "screw" foram observadas emergindo na interface.

ABSTRACT

The validity of the "bubble method" is discussed for the measurements of contact angles between a crystal and its own melt and for the observation of the microscopic morphology of growth interfaces for alkali halide crystals grown from the melt.

Values of specific free energy of the crystal melt interface, γ_{SL} , are calculated from measurements of contact angles for KCl, NaCl and alloys of these salts.

Observation of growth interfaces of pure KCl crystals, using electron microscopy and gold decoration, show that the melt can be completely removed from {100} surfaces. Growth occurs by two dimensional nucleation and by spreading of monoatomic or biatomic growth fronts. Interfaces are always limited by {100} surfaces.

Mixed crystals of KCl and NaCl tended to have rougher interfaces. In some cases, crystallites with {110}, {111} and {11 $\bar{2}}$ } facets appeared at the interface. Dislocation induced spiral growth was not detected at the interfaces of pure crystals and does not play a preponderant role even in mixed crystals where some screw dislocations could be observed emerging at the interface.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Conceitos atuais sobre a energia da interface cristal-melt	30
2.1.1. Algumas definições	30
2.2. A equação de Dupre e Young	34
2.3. Uma definição atomística da energia superficial de um cristal	40
2.4. Líquidos simples, alguns modelos	44
2.5. A energia livre da interface cristal-melt, modelos recentes	46
3. Energia livre interfacial, determinação experimental	59
3.1. Introdução	59
3.2. Métodos baseados na medida do ângulo de contato cristal-melt	60
3.3. Métodos que envolvem bordas de grão	67
4. Cinética de crescimento de cristais	73
5. Procedimento experimental	105
5.1. Introdução	105
5.2. O método Czockralski	106
5.3. Técnica experimental	115
5.4. Validade do método	123
6. Resultados	128
6.1. Introdução	128
6.2. Medidas dos ângulos de contato	128
6.2.1. Cloreto de potássio puro	128
6.2.2. Cloreto de sódio puro	136
6.2.3. Misturas de cloreto de potássio e cloreto de sódio	137

6.3. Energia livre específico da interface cristal- melt	139
6.3.1. Cloreto de potássio e cloreto de sódio puros	139
6.3.2. Misturas de NaCl e KCl	140
6.4. Discussão	141
6.5. Estudo da interface de crescimento de cristais de KCl e cristais mistos KCl e NaCl	143
6.5.1. Introdução	143
6.5.2. Morfologia microscópica não devida ao crescimento	149
6.5.2.1. "Slip lines"	149
6.5.2.2. Frentes deixadas pela retirada do líquido	152
6.5.2.3. Iteração de frentes de retirada da com perfis de crescimento	156
6.5.2.4. Molhamento microscópico da in- terface pelo melt	160
6.5.2.5. Campos de tensão	165
6.5.3. Morfologia das interfaces de crescimento	167
6.5.3.1. Introdução	167
6.5.3.2. Morfologia de interface de cris- tais de KCl puro	168
6.5.3.3. Morfologia de interfaces de cris- tais de KCl contendo pequenas quantidades de NaCl	174
6.5.3.4. Interfaces de cristais de KCl con- tendo concentrações de NaCl acima de 1,5% molec.	178
6.5.3.5. Interfaces de cristais com a com- posição do eutético	188

6.5.3.6. Cristais de NaCl contendo pequenas quantidades de KCl	190
6.6. Conclusões	192

1 - Introdução

Pretendemos nesta introdução dar uma visão bastante rápida de como evoluíram as idéias referentes à interface cristal-melt*, detendo-nos mais demoradamente em alguns trabalhos que nos pareceram marcos nesta sequência. Não é nossa intenção fazer uma revisão completa deste campo nem tão pouco apresentar a matéria numa sequência necessariamente cronológica.

Os primeiros ensaios sobre a importância da interface cristal-melt remontam ao início do século; Tammann supunha que um sólido fundisse ao contato com seu melt*, como se estivesse sendo dissolvido por um solvente, em oposição à teoria aceita na época devido a Lindermann, a chamada teoria explosiva da fusão.

A teoria de Tammann poderia ser considerada um passo à frente, pois permitia a coexistência do sólido e do melt, o que não era permitido na teoria anterior. Por outro lado, ao comparar a fusão a uma dissolução, introduziu vícios de pensamento que perduram até hoje. Uma dissolução implica num contato ou melhor, "molhagem" muito grande entre o sólido e seu melt para que este último possa "arrancar" átomos da superfície do cristal, contato este que nem sempre ocorre. Ainda implica na existência de líquido mesmo abaixo do ponto de fusão para que esta possa se processar sem nenhuma barreira energética à temperatura de fusão. Aparentemente o que não estava claro para Tammann era o fato da fusão ser um processo onde uma nova fase deve ser criada e portanto não é possível

*Melt - substância fundida isto é no estado líquido

ignorar os problemas relacionados com a nucleação desta nova fase.

Estas idéias foram contestadas mais tarde por Volmer e Schmidt[1] quando, partindo de estudos experimentais envolvendo a fusão de gálio, sob vácuo, mostraram que é necessário superaquecer de alguns décimos de grau as faces cristalinas planas antes que apareçam as primeiras gotículas no centro das mesmas. Estas gotículas apresentaram forma de calotas esféricas com ângulo de contato de aproximadamente 25° com a superfície sólida. Foram levados a crer então que existe uma barreira energética para fusão e que o melt de um dado cristal não necessariamente molha perfeitamente todas as faces do cristal.

Stranski[2] sugeriu um modelo para o líquido em contato com uma fase cristalina; supunha as moléculas do líquido como estando dispostas numa rede semelhante à do cristal mas com um diâmetro ligeiramente maior que as do cristal, levando a uma rede com distâncias interatômicas também maiores. A energia de ligação seria então menor e a densidade diminuiria evidentemente na fusão.

Este modelo explicaria também porque "melts" não molham perfeitamente seus cristais, uma vez que pelo menos nas faces de grande densidade atômica a "rede" líquida não se adaptaria à do sólido. Como já foi observado esta má molhabilidade já havia sido constatada experimentalmente por Volmer e Schmidt para o gálio.

Foi entretanto no fim dos anos quarenta que vimos aparecer alguns dos ensaios, tanto experimentais quanto teóricos que serviram de base para o formalismo hoje mais ou menos aceito. Uma série de artigos que ocuparam muito espaço na li-

teratura especializa nesta época devida a Turnbull e seus "seguidores" (o último por Lopes et al[3] apareceu em 1975) talvez mereçam algum destaque, pois levaram a algumas das primeiras determinações da energia livre interfacial cristal-melt, mesmo que estas vieram a se mostrar errôneas.

A solidificação de substâncias simples consiste basicamente em dois estágios: nucleação da fase cristalina e o subsequente crescimento da mesma. Usualmente é admitido que o crescimento destas substâncias num melt super-refrigerado é muito rápido, sendo controlado fundamentalmente pela velocidade com que se pode eliminar o calor latente de fusão liberado. Por outro lado o período de nucleação pode ser bastante longo, principalmente se não existirem superfícies catalizantes (nucleação homogênea). A existência destas superfícies (nucleação heterogênea) acelera consideravelmente a nucleação.

Turnbull et al desejavam estudar a nucleação homogênea de metais; era sabido, entretanto, ser praticamente impossível eliminar os centros catalizantes que existem usualmente em qualquer amostra. Imaginou ele então que se dividisse uma dada amostra que continha n centros de nucleação em por exemplo $10 n$ partes sem adicionar centros teria $9 n$ partes isentas destes.

Em seus estudos teóricos para o caso de nucleação homogênea[4], calcularam a frequência de nucleação (inverso do período de nucleação) num líquido super-refrigerado como sendo:

$$I = A \exp \left[- \frac{K \sigma_{SL}^3}{(\Delta F_V)^2 kT} \right] \quad (1-1)$$

$$A = n \frac{(kT)}{h} \exp \frac{-\Delta F_A}{kT}$$

onde

I = número de núcleos/seg x cm^3

n = número de átomos/volume de líquido*

K = um fator determinado pela forma do núcleo

σ_{SL} = energia interfacial/ cm^2

ΔF_V = diferença de energia livre/ cm^3 entre o cristal e o líquido extensos

ΔF_A = energia livre de ativação para transportar um átomo através da interface líquido-sólido

Da equação (1-1) temos três fatores desconhecidos ΔF_A , K e σ_{SL} . Para testar sua formulação Turnbull[5] supõe $\Delta F_A \cong \Delta F_A'$, energia de ativação para fluxo viscoso à temperatura de fusão, obtendo, para $A \cong 10^{33 \pm 1}$ uma vez que $\exp(-\Delta F_A/kT)$ será da ordem de 10^{-2} para a maioria dos metais. Basta então medir I à medida que a temperatura é variada obtendo-se o valor de A mesmo sem conhecer K e σ_{SL} . Resta saber se a nucleação é homogênea ou heterogênea, pois no último caso a formulação que levou a (1-1) não seria válida. Para isto Turnbull armou uma expressão para o caso heterogêneo [6][5] baseado nos trabalhos de Volmer obtendo:

$$I_H = A' \exp[-K\sigma^3 f(0)/(\Delta F_V)^2 kT] \quad (1-2)$$

* no seu artigo original n está definido incorretamente; a definição correta aparece no "review" sobre nucleação do Bradley[7]

$$A' = n_s (kT/h) \exp[-\Delta F_A/kT]$$

$$f(\theta) = (2+\cos\theta)(1-\cos\theta)/4$$

n_s = número de átomos na interface/cm²

e calcula A' obtendo $10^{25 \pm 1} \text{ seg}^{-1} \text{ cm}^3$. Estará então em posição de decidir quanto ao tipo de nucleação, dependendo de qual valor estiver mais próximo do obtido experimentalmente.

Os dados experimentais foram obtidos [8][9] dividindo uma certa massa do material em pequenas gotas com alguns micra (1-100) de diâmetro. Nos materiais com baixo ponto de fusão da ordem de 10^6 destas foram dispersados num líquido orgânico, que supostamente não influiu nas observações. Estudou então num dilatômetro a razão de solidificação com o abaixamento da temperatura. Com os materiais de alto ponto de fusão, foram estudadas gotas individuais usando microscopia ótica.

No primeiro tipo de experimento obteve por exemplo para o estanho $A = 10^{30.4}$ e mercúrio $A = 30^{30.9}$ o que indicaria preponderância de nucleação homogênea.

O segundo tipo de ensaio forneceu o máximo super-resfriamento $(\Delta T_-)_{\max}$ antes da solidificação que seria também devida a nucleação homogênea.

Foi verificado que em todos os materiais estudados $(\Delta T_-)_{\max} \cong 0,18 T_0$, isto é, o super-resfriamento máximo atingível antes da solidificação é igual a 0,18 da temperatura absoluta de equilíbrio entre a fase líquida e sólida.

Utilizou seus dados ainda para calcular a energia interfacial por cm², σ_{SL} ; para isto fez três suposições:

i - Os núcleos cristalinos seriam esféricos, levando a $K = 16\pi/3$, onde K é um fator geométrico que relaciona o número de átomos na superfície do núcleo com os no interior.

ii - $\text{Exp}(-\Delta F_A/kT) = 10^{-2}$ ou seja, faz $F_A = F'_A =$ energia livre de ativação para fluxo viscoso

iii - A entropia de fusão seria independente da temperatura e ΔF_V poderia ser então aproximado por

$$\Delta F_r = \frac{\lambda \Delta T}{T_0} \quad \begin{array}{l} \Delta T = \text{super-resfriamento} \\ \lambda = \text{calor latente de fusão/cm}^3 \end{array}$$

Experimentalmente obteve

$$I = 10^{-(1 \pm 1)} \text{ seg}^{-1}$$

para gotículas de 50 μm de diâmetro à temperatura de máximo super-resfriamento. Da eq. (1-1) obtém-se imediatamente:

$$\sigma_{SL} = \left\{ (3 \times 2,303)^2 \Delta T^2 kT / 16\pi T^2 \right\} \log [nkT \exp ((-\Delta F_A/kT) / Ik)]^{1/3} \quad (1-3)$$

Usualmente é mais interessante trabalhar com σ_M , a energia interfacial molar

$$\sigma_M = \sigma_{SL} A \quad (1-4)$$

Sendo A a área ocupada por N_0 (n° de Avogadro) átomos dispostos numa monocamada. Se V é o volume molar podemos escrever

$$A = N_o^{1/3} V^{2/3} \quad e \quad (1-5)$$

$$\sigma_M = \sigma_{SL} N_o^{1/2} V^{2/3} \quad (1-6)$$

A mais notável constatação de Turnbull foi que ao graficar σ_M e função do calor latente de fusão molar, todas as substâncias se colocavam com boa aproximação ou sobre uma reta com inclinação 1/2 ou numa de inclinação 1/3. As substâncias correspondentes à primeira reta tinham caráter mais "metálicas" enquanto que os correspondentes à reta 1/3 eram líquidos anômalos (expandem ao se solidificar).

Apesar da grande repercussão que este tipo de trabalho teve devemos aceitar seus resultados com bastante cautela uma vez que deixam espaço para sérias críticas. A primeira, aparentemente reconhecida mais tarde pelo próprio Turnbull [10], seria sobre a influência do líquido dispersante na nucleação. Parece extremamente improvável que se possa pensar em nucleação homogênea na grande maioria dos casos. Em seus ensaios sobre mercúrio [10] e mais tarde nos de Miyazawa et al [11] sobre o gálio fica evidente que a escolha do dispersante é crucial, mesmo aceitando os critérios por eles propostos. Compararam a frequência de nucleação obtida experimentalmente (de dados de atométricas) com os calculados, ora para nucleação superficial (heterogênea), que seria proporcional ao número de átomos superficiais em contato com o catalizante, ora para nucleação volumétrica (homogênea), proporcional ao número de átomos no volume da amostra.

Concluíram que em apenas alguns casos bem específicos a nucleação homogênea é preponderante. Miyazawa et al [11] afirmam mesmo que as únicas observações publicadas de nu

cleação homogênea até seu artigo de 1974 teriam sido as do mercúrio de Turnbull, o que implicitamente exclui as determinações de σ_{SL} tanto de Turnbull [5] como de Buckle et al [12].

É interessante notar também que em [10] e [11] os valores encontrados para o fator pré-exponencial da eq. (1-1) são bem maiores que o valor teórico esperado de um fator entre 10^5 e 10^6 , em contraste com a quase-concordância indicada em [5].

São sugeridas três possíveis origens para esta discrepância:

- i - a variação de σ_{SL} com a temperatura
- ii - a variação de ΔF_v também com a temperatura
- iii - a possibilidade de movimento browniano de agregados (embriões) no melt [11]

A aproximação usada para ΔF_v ,

$$\Delta F_v = \lambda \Delta T/T_m$$

($\Delta T = (T_m - T)$, T_m temperatura de fusão) vem de

$$\Delta F_v = \Delta h - T\Delta S$$

quando supomos

$$\Delta h = \lambda \quad \text{e} \quad \Delta S = \lambda/T_m$$

ambos assim independentes da temperatura

$$\Delta F_v = \lambda - \frac{T\lambda}{T_m} = \frac{\lambda T_m - T\lambda}{T_m} = \frac{\lambda \Delta T}{T_m} \quad (1-7)$$

o que seria válido perto de T_m , no entanto quando ΔT é grande como no caso de nucleação homogênea, talvez sejam necessárias aproximações melhores. Em substâncias que formam vidros, por exemplo, na temperatura de vitrificação ΔF_v apresenta uma discrepância de pelo menos 35% em relação ao valor obtido experimentalmente por Hoffman [13].

Lothe et al [14] tentam mostrar que o movimento Browniano dos embriões pode dar, para nucleação num melt super-refrigerado, nas condições da nucleação "homogênea" do mercúrio de Turnbull, um acréscimo de 10^{14} no fator pré-exponencial, valor aparentemente muito grande, talvez devido ao desconhecimento da função de partição do líquido que entra nos cálculos. Esta correção é entretanto de utilidade duvidosa uma vez que apenas se tem evidências da existência deste movimento em massas fundidas de Hg e Ga super-refrigeradas.

Com a mesma idéia de dividir finamente o melt Buckle et al [15] usando métodos experimentais inteiramente diferentes dos de Turnbull tentaram evitar o problema da catalização pelo líquido emulsificante e da camada de separação. Em um forno especialmente projetado criavam uma nuvem supersaturada do material a ser estudado (usaram halogenetas alcalinas). Esta nuvem ao se condensar formava pequenas gotas líquidas e estas foram estudadas para determinar a temperatura de solidificação. O método de determinação desta temperatura foi bastante original. Observaram que as gotículas da nuvem quando iluminadas corretamente e vistas através de um microscópio apresentaram dois tipos de comportamento dependendo da temperatura. A temperaturas mais altas as gotículas eram vistas como discos brilhantes com luminosidade constante. Quando a temperatura era mais baixa a luminosidade va

riava cíclicamente. Deduziram que este comportamento ocorria porque as gotículas quando líquidas tem forma esférica e quando sólidas teriam, pelo menos para o caso dos halogênidos alcalinos estudados, forma poligonizada com faces bem desenvolvidas. As esferas ao girarem refletem a luz de maneira isotrópica, não apresentando variação na densidade luminosa observada pelo microscópio, enquanto que a luminosidade observada no caso dos polígonos evidentemente dependerá da orientação dos mesmos.

A transição de brilho constante para brilho oscilante, em muitas das substâncias observadas, se mostrou bem abrupta, permitindo assim a determinação da temperatura de cristalização aparentemente com bastante precisão. Foi usada a suposição de que a temperatura da nuvem seria a da câmara, apresentando-se o argumento que, sendo o equilíbrio térmico alcançado através de radiação e sendo a troca de energia apenas entre as paredes da câmara (gráfico) e as gotas poder-se-ia calcular (desprezando-se a interação entre gotas) o fluxo líquido de calor entre uma dada partícula e as paredes como sendo dado por:

$$- \frac{dQ}{dt} = A \epsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (1-8)$$

onde

A = superfície da partícula

T_1 = temperatura da partícula

T_2 = temperatura da superfície envolvente (câmara)

ϵ = emissividade da gota

σ = constante de Stefan

A variação da temperatura da partícula seria portanto:

$$-\frac{dT}{dt} = 3M \epsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4) / a \rho c \quad (1-9)$$

M = massa molecular

a = raio da gota

ρ = densidade

c = calor específico da substância de que é composta a gota

Para uma gota com 5 μm de diâmetro e com temperatura de 1000°K, estando o forno a 700°K, a razão inicial de resfriamento seria de 5×10^4 graus s^{-1} . Quando a diferença for de apenas 10° a razão será ainda 6×10^2 graus seg^{-1} ; o tempo necessário para uma destas partículas atingir a temperatura do forno será da ordem de 1 ms. Nas condições experimentais usadas, variações tão bruscas de temperatura não podiam ocorrer pois o forno tinha certa inércia térmica. Parece-nos aceitável considerar a temperatura do forno como sendo a das gotículas.

Evidentemente a dúvida quanto à existência ou não de nucleação homogênea persiste. Os autores tentaram eliminar eventuais catalizadores externos fazendo vários ciclos de condensação antes de iniciar as medidas propriamente ditas. Poder-se-ia pensar ainda na nucleação de partículas sólidas diretamente do vapor, uma vez que localmente a supersaturação poderia ser bastante alta; estas partículas sólidas serviriam posteriormente de centros de nucleação heterogênea. No entanto parece improvável que a supersaturação chegasse a ser suficientemente alta para favorecer a formação de cristais em re-

lação à formação de gotículas líquidas, mas mesmo que se formassem alguns cristais, a diminuição da supersaturação causada pela condensação, dificultaria o seu desenvolvimento uma vez que a nuvem sempre se encontrava a uma temperatura superior ao ponto de fusão do material em observação no início de cada ensaio.

Outra preocupação de Buckle [15],[16] foi saber se existia uma distribuição de equilíbrio de agregados moleculares no líquido desde o início de sua experiência. Ele tentou mostrar que se inicialmente existissem apenas monômeros, isto é moléculas independentes no líquido, poderia levar 10^{14} segundos para que a distribuição de equilíbrio se estabelecesse dentro das gotículas. Evidentemente neste caso a expressão de Turnbull para calcular a frequência de nucleação não seria aplicável; no entanto é extremamente improvável que ocorra este caso-limite.

Por outro lado o tempo que um núcleo leva depois de seu aparecimento até ser observável, geralmente é desprezível porque a velocidade de crescimento é muito grande em substâncias simples super-refrigeradas. Tomando como exemplo o fósforo, sua velocidade de crescimento num melt super-refrigerado de 20°C seria da ordem de 1 m/s [17]. Isto significa que uma gota com 3μ de diâmetro levaria apenas alguns microssegundos para se solidificar completamente.

A grande velocidade de crescimento em melts super-refrigerados explicaria porque Buckle obtinha mono cristais de suas gotas, o que à primeira vista não deveria ocorrer pois segundo seus cálculos $I = 10^{10}\text{ seg}^{-1}$ a T_g o que evidentemente nos leva a esperar muitos núcleos em cada gota e portanto policristais. Aparentemente após o aparecimento do primeiro nú-

cleo este crescerá rapidamente, libertando grande quantidade de energia na forma de calor latente de solidificação que aquecerá a gota, elevando a temperatura de alguns graus, o suficiente para inibir o aparecimento de outros núcleos.

Como foi dito anteriormente Buckle tentou determinar a temperatura crítica de nucleação homogênea T_s , e daí tirar conclusões sobre o tamanho do núcleo crítico e a energia livre da interface sólido-líquido. Como desconhecia o fator pré-exponencial, teve que tomar valores "representativos" além de aplicar as mesmas aproximações que Turnbull et al [5,10].

A tabela 1 mostra um resumo de seus resultados

	ΔT (°K)	σ_{SL} (ergs cm ⁻²)	g^*
LiF	232	181	76
LiCl	186	89.0	80
LiBr	94	46.6	151
NaF	281	179	65
NaCl	168	84.1	99
NaBr	163	71.5	99
KCl	169	65.6	98
KBr	162	57.1	99
KI	155	47.2	99
RbCl	163	55.7	103
CsF	153	80.2	116
CsCl	152	42.3	107
CsBr	162	51.7	86
CsI	206	54.7	60

tabela 1.1

onde g^* é o número de moléculas no núcleo de raio crítico.

Estes valores são bastante duvidosas por causa das muitas aproximações feitas em sua obtenção, mas interessantes por serem talvez a primeira determinação de σ_{SL} para os halogenetos alcalinos.

De passagem é interessante notar que o valor obtido para T_s/T_m é aqui também parecido com o valor citado por Turnbull et al [5] tendo sido 0,82.

Deve-se tomar cuidado entretanto, pois existe com relação a este tipo de trabalho um problema fundamental: num trabalho teórico de Zell et al [18] é mostrada a grande dependência da energia livre de ativação para nucleação com o ângulo de contato sólido-líquido, a variação de volume com a cristalização e com o tamanho das gotículas. Aliás estes dois últimos fatores foram abordados também teoricamente por Kaishev et al [19]. Estes fatores foram desprezadas nos trabalhos de Turnbull, Pound, Buckle e por exemplo Rasmussen et al[3].

Como vimos, grandes esforços tem sido desenvolvidos com o intuito de conhecer σ_{SL} , em parte porque seu conhecimento é essencial para qualquer teoria séria sobre crescimento de cristais. Não existem entretanto muitos trabalhos teóricos que explorem a natureza desta energia livre da interface cristal-melt, talvez por razão da falta de dados experimentais confiáveis e dos grandes problemas relacionados com uma teoria boa para a descrição de líquidos.

Shapski [20], em um trabalho teórico bastante interessante mostra o tipo de raciocínio usualmente empregado para enfrentar este tipo de problema.

Ele parte de considerações sobre apenas os vizinhos mais próximos, portanto sua teoria não seria aplicável a substâncias iônicas, onde é necessário levar em conta um número maior de vizinhos.

A tensão superficial de uma fase condensada, líquida ou sólida pode ser pensado como sendo a variação de uma das funções de estado do sistema quando a superfície desta fase é variada, mantendo todas as outras condições constantes. Se por exemplo aumentarmos a superfície de uma fase condensada

da de \underline{A} onde \underline{A} é a área ocupada por N_0 (nº de Avogrado) de moléculas (átomos) dispostos numa monocamada, poderemos escrever:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \sigma_M \quad (1-11)$$

onde

$$\sigma_M = \sigma \cdot A$$

ΔU = variação da energia interna

$\Delta S = -\left(\frac{d\sigma_M}{dT}\right)$ é a variação da entropia no deslocamento de um mol do interior da fase para a sua superfície.

Sempre segundo Shapski, ΔU seria a diferença de energia potencial entre um átomo interno e um da superfície. Se u é a energia de interação (por mole) entre um dado átomo e um vizinho próximo, ou, em outras palavras, a energia necessária para separá-los a uma distância infinita, ΔU pode ser escrito como:

$$\Delta U = Z_i u - Z_a u \quad (1-12)$$

onde Z_i é o número de vizinhos no interior da fase

Z_a é o número de vizinhos na superfície

Substituindo (1-12) em (1-11) obtemos, na temperatura de fusão, para o sólido e líquido respectivamente

$$\sigma_{MS} = (Z_i - Z_{as}) \mu_S - T_m \Delta S_s \quad (1-13)$$

$$\sigma_{ML} = (Z_i - Z_{aL}) \mu_L - T_m \Delta S_L \quad (1-14)$$

Shapski faz a aproximação:

$$Z_{as} \cong Z_{aL} \cong Z_a \quad (1-15)$$

o que por sua vez implica num modelo tipo rede (lattice like model) para o líquido nas proximidades da interface.

Pode-se escrever então:

$$\sigma_{Ms} - \sigma_{ML} = (Z_i - Z_a)(\mu_s - \mu_L) + T_m (\Delta S_L - \Delta S_S) \quad (1-16)$$

$(\mu_s - \mu_L)$ é a variação da energia de interação devida a fusão,

$$\mu_s - \mu_L = Lf/Z_i \quad (1-17)$$

Substituindo σ_M por σ_A

$$\sigma_s = \frac{Z_i - Z_a}{Z_i} \frac{Lf}{A_s} + \frac{A_L}{A_s} \sigma_L + \frac{T_m}{A_s} (\Delta S_L - \Delta S_S)$$

onde A_s e A_L são respectivamente a área molar no sólido e no líquido. A pode ser escrito [21] como

$$A = f N^{1/3} (M/\rho)^{2/3} \quad (1-18)$$

(f = fator geométrico) e portanto

$$\frac{A_L}{A_s} = \left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^{2/3} \quad (1-19)$$

o que leva a:

$$\sigma_s = \frac{Z_o}{Z_i} \frac{Lf}{A_s} + \left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^{2/3} \sigma_L + \frac{T_m}{A_s} (\Delta S_L - \Delta S_S) \quad (1-20)$$

onde $Z_o = Z_i - Z_a$

ρ_s = densidade do sólido

ρ_L = densidade do líquido

Para de terminar a tensão interfacial Shapski supõe que que um melt molha completamente seu cristal no ponto de fusão. Neste caso a equação de Dupré se reduz a:

$$\sigma_s = \sigma_{sL} + \sigma_L \quad (1-21)$$

Da equação (1-20) vem imediatamente

$$\sigma_{sL} = \frac{Z_o}{Z_i} \frac{L_f}{A_s} + \left[\left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)^{2/3} - 1 \right] \sigma_L + \frac{T_m}{A_s} [\Delta S_L - \Delta S_s] \quad (1-22)$$

Utilizando a equação (1-22) calculou o valor de σ_{sL} para vários metais, obtendo valores um pouco inferiores - mas muito parecidos aos que Turnbull [5] obteve experimentalmente. A semelhança de valores não é de se estranhar, uma vez que em ambos os trabalhos foi postulada a molhabilidade total do sólido por seu melt.

Aliás, esta afirmação só pode ser feita pondo de lado trabalhos como os de Volmer que evidenciaram a má molhabilidade do gálio por seu melt, onde chegou-se mesmo a estimar o ângulo de contato sólido-líquido como sendo da ordem de 25° .

Um autor que se tornou notável por sua omissão - neste sentido foi Jackson [22], que se preocupou com a estrutura da interface de um cristal que cresce. É curioso que, mesmo contendo esta falha, suas idéias que, como veremos, não se aplicam à interface cristal-melt, são largamente citadas neste campo, em detrimento de outros trabalhos mais completos.

Partindo de uma superfície atômicamente lisa \hat{e} supõe que uma eventual rugosidade vai ser o resultado da absorção de átomos ou moléculas do gás que estaria acima desta superfície. Se N_a moléculas são adsorvidas sobre as N_s sítios moleculares da superfície cristalina, a variação de entalpia livre resultante desta adsorção será:

$$\Delta G_1 = -\Delta E_0 + T\Delta S_0 - P\Delta V \quad (1-23)$$

onde

ΔE_0 = ganho de energia correspondente à adsorção das N_a moléculas

ΔS_0 = diferença de entropia das N_a moléculas no estado gasoso e cristalino

ΔV = mudança de volume em decorrência da condensação

Paralelamente se produz um rearranjo da superfície que causará uma variação adicional da entalpia dada por:

$$\Delta G_{11} = -\Delta E_1 - T\Delta S_1 \quad (1-24)$$

ΔE_1 = energia média ganha pelas N_a moléculas pela existência dos outros $(N_a - 1)$ moléculas na superfície

ΔS_1 = entropia de configuração das N_a moléculas

A variação total da entalpia será

$$\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II} \quad (1-25)$$

Mas segundo Jackson

$$\Delta E_o = 2L_o \frac{n_o}{v} N_a$$

$$\Delta E_1 = L_o \frac{n_1}{v} \frac{N_a^2}{N}$$

$$\Delta S_o = \frac{L}{TE} N_a$$

L = calor latente de vaporização por molécula

L_o = variação de energia interna associado com a condensação; por molécula

n_o = número de vizinhos mais próximos de uma molécula singela sobre a superfície cristalina

n_1 = número de vizinhos mais próximos de uma molécula adsorvida na superfície no plano da molécula

v = número de vizinhos mais próximos de uma molécula no interior do cristal

$$\Delta S_1 = k \log W = k \log \frac{N_s!}{N_a! (N_s - N_a)!} \quad (1-26)$$

Mais especificamente ΔE_o seria a variação da energia interna do sistema ao se fixarem N_a moléculas sobre a superfície. ($n_o N_a / v$ correspondendo às ligações livres perdidas da superfície e $n_1 N_a / v$ às das N_a moléculas incorporadas ao sólido)

Por outro lado se tivermos N_a moléculas numa superfície com N_s sítios moléculas, em média cada molécula terá $n_1 N_a / v N_s$ vizinhas laterais mais próximos, assim a energia po-

tencial de ligações laterais total será, como dissemos:

$$\Delta E_1 = L_0 \frac{n_1}{v} \frac{N_0^2}{N_s}$$

Como nem as N_a moléculas nem os $(N_0 - N_a)$ sítios moleculares não ocupadas são distinguíveis entre si, o número total de configurações possíveis será

$$W = \frac{N_s!}{N_a! (N_s - N_a)!}$$

Podemos fazer $L = L_0 + kT_E$ e supor a fase gasosa - um gás ideal ($PV = nkT$), lembrando ainda que o volume de N_a moléculas no estado sólido é muito pequeno em relação ao das mesmas no estado gasoso. Fazendo estas considerações obtemos de (1-23), (1-24), (1-25) e (1-26):

$$\begin{aligned} \Delta G = & -2L_0 \frac{n_0}{v} N_a - L_0 \frac{n_1}{v} \frac{N_a^2}{N_s} + \frac{L_0 T N_a}{T_E} + \frac{kT_E N_a T}{T_E} - \\ & - N_a kT - kT \log \frac{N_s!}{N_a! (N_s - N_a)!} \end{aligned}$$

Fazendo uso da fórmula de Stirling ($\ln(n!) = n \ln(n) - n$)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{N_s kT_E} = & - \frac{L_0}{kT_E} \frac{N_a}{N_s} \left(\frac{n_1}{v} \frac{N_a}{N_s} + \frac{2n_0}{v} \right) + \frac{T}{T_E} \frac{L_0}{kT_E} \frac{N_a}{N_s} - \frac{T}{T_E} \log \frac{N_s}{N_s - N_a} - \\ & - \frac{T}{T_E} \frac{N_a}{N_s} \log \frac{N_s - N_a}{N_a} \end{aligned} \quad (1-27)$$

Quando a temperatura T for igual à temperatura de equilíbrio da fase gasosa com a sólida T_E .. (1-27) se reduz a:

$$\frac{\Delta G}{N_s kT_E} = \alpha \frac{N_a}{N_s} \left(1 - \frac{N_a}{N_s}\right) - \log \frac{N_s}{N_s - N_a} - \frac{N_a}{N_s} \log \frac{N_s - N_a}{N_a} \quad (1-28)$$

onde

$$\alpha = \frac{L_o}{kT_E} \frac{N_1}{v}$$

$\frac{L_o}{kT_E}$ depende do material (do calor latente de vaporização)

$\frac{n_1}{v}$ é função da face cristalina em consideração

Graficando $\Delta G/N_s kT_E$ em função de N_a/N_s (N_a/N_s - representa a fração de sítios moleculares ocupados) e tomando α como parâmetro obtemos a figura (1-1)

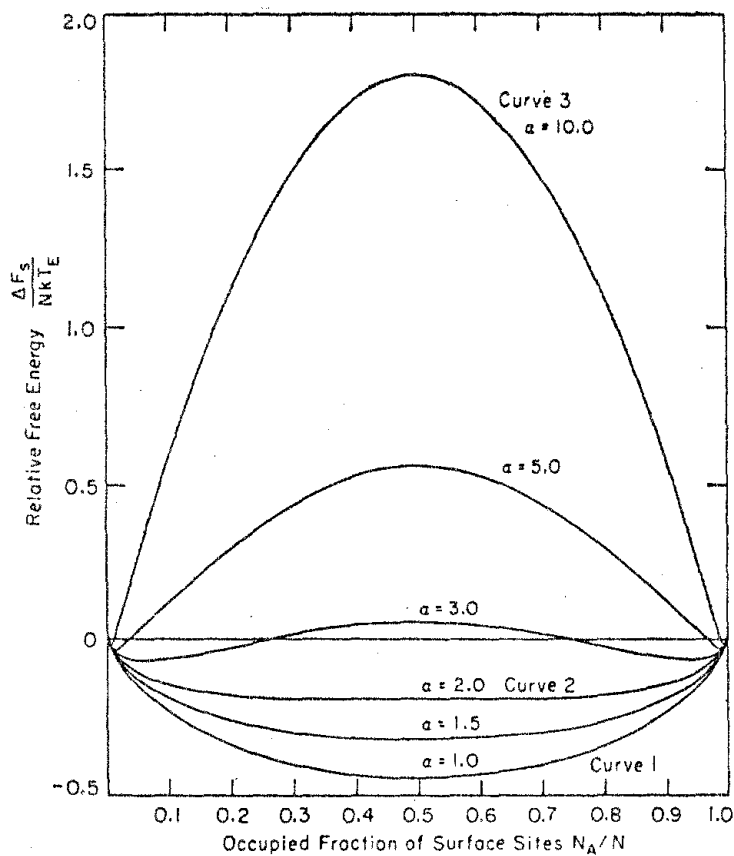


figura 1-1 de [22]

Observa-se imediatamente que quando $\alpha < 2$ a curva tem apenas um mínimo em $N_a = 0.5 N_s$, ou seja, a superfície cristalina tem a máxima rugosidade possível. Quando $\alpha > 2$ tem-se dois mínimos; se por exemplo $\alpha = 10$ é fácil notar que a energia livre do sistema será mais baixa ou quando quase não existem átomos absorvidas na superfície ou quando a quase totalidade dos sítios atômicos está ocupada. Em ambos os casos esta condição corresponde a uma superfície lisa.

Para o caso da interface cristal-melt Jackson se contenta em simplesmente substituir L , calor latente de vaporização pelo calor latente de fusão L_f .

Ele mostra depois que em decorrência dos pequenos L_f s dos metais a interface cristal-melt será sempre rugosa para estas substâncias na temperatura de equilíbrio. Isto implicaria, como veremos no capítulo sobre crescimento de cristais, em crescimento por mecanismos contínuos.

É fácil entretanto mostrar que este relacionamento direto entre L e L_f não é usualmente válido. Implicaria na proporcionalidade entre L_o e $(\varphi_s - \varphi_L)^*$, o que por sua vez levaria ao molhamento do cristal por seu melt. Tomemos por exemplo o caso de um cristal de Kossel com faces $\{100\}$. Se um átomo "líquido" for incorporado ao sólido através de uma posição de semi-cristal, a variação de energia livre da interface será nula. Se agora tomarmos este átomo e os deslocarmos para uma posição isolada sobre a face tornando a mesma menos lisa, a variação de energia livre será:

* estamos nos adiantando um pouco e portanto pedimos ao leitor que veja no capítulo II e IV as definições de φ_s , φ_L , φ_{SL} e posição de semi-cristal.

$$\Delta f = \varphi_{1/2} - \varphi_{ad}$$

onde

$$\varphi_{1/2} = 3(\varphi_s - \varphi_L)$$

e

$$\begin{aligned} \varphi_{ad} &= -5\varphi_L - \varphi_{SL} + 5\varphi_{SL} + \varphi_S \\ &= 4\varphi_{SL} - 5\varphi_L + \varphi_S \end{aligned}$$

$$\Delta f = 2\varphi_S + 2\varphi_L - 4\varphi_{SL} = 2(\varphi_S + \varphi_L - 2\varphi_{SL})$$

Esta relação pode ser escrita em termos da energia superficial do sólido σ_s , do líquido σ_L , e da energia de adesão β .

$$\sigma_s = \frac{\varphi_s}{2a^2} \quad \sigma_L = \frac{\varphi_L}{2a^2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{\varphi_{SL}}{a^2}$$

sendo a a dimensão linear do átomo, considerada igual no líquido e no sólido.

$$\Delta\sigma = \sigma_s + \sigma_L - \beta$$

Veremos mais tarde que $\Delta\sigma$ é a energia livre específica interfacial (eq. de Duprê).

A variação da energia livre $\Delta\sigma$ quando a interface se torna rugosa só será proporcional a $(\sigma_s - \sigma_L)$ quando $\beta = 2\sigma_L$. Mas pela equação de Young se $\beta = 2\sigma_L$, $\cos\alpha = 1$, ou seja $\alpha = 0$.

Não podemos deixar de notar aqui, que a aparente semelhança de conclusões entre a teoria de Jackson e a de Temkin [23] citadas em [24] só existe para o caso particular de molhabilidade total, tendo sido baseada em cálculos do próprio Temkin quando da aplicação de seu formalismo para este caso específico, como ele tem o cuidado de dizer em seu trabalho original.

Temkin [23] e Mutaftschiev [24] se preocuparam também com a estrutura das interfaces de cristais, aplicando métodos estatísticos, como fez Jackson. Ambos entretanto consideraram o papel de vacâncias juntamente com o de átomos adsorvidos bem como levaram em conta as diferentes energias de ligação entre átomos do sólido e do líquido. Para fazer esta consideraram o líquido como representado por um prolongamento isomorfo da rede cristalina do sólido. Introduziram ainda a energia de ligação entre vizinhos mais próximos como sendo diferente para átomos "sólidos" (φ_s), átomos "líquidos" (φ_L) e entre um átomo "sólido" e um "líquido" (φ_{SL}).

Mutaftschiev [24] analisa apenas três camadas, como veremos mais adiante (cap. IV), chegando a uma expressão do tipo:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S - (N_+ - N_-)\Delta\varphi \quad (1-29)$$

onde

ΔG = variação da entalpia quando a superfície adsorve ($N_+ - N_-$) adátomos e nela aparecem N_- vacâncias

$$\Delta U = (n_1 \Delta\varphi/2) N_+ (1 - N_+/N_s) + N_- (1 - N_-/N_s)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_s + \varphi_L - 2\varphi_{SL}$$

n_1 = número máximo de vizinhos mais próximos de um átomo contidos no plano do mesmo paralelo a superfície

$$\Delta S = k \ln (N_s! / N_+! (N_s - N_+ - N_-)!)$$

N_+ = número de átomos adsorvidos

N_- = número de vacâncias

N_s = número de sítios atômicos da interface

$\Delta\mu$ = diferença entre os potenciais químicos de um átomo no sólido e no líquido

Minimizando ΔG em relação a N_+ e N_- obtêm-se respectivamente a razão de ocupação para átomos adsorvidos

$\theta_{ad} = N_+ / N_s$ e de vacâncias criadas $\theta_v = N_- / N_s$

$$\frac{\theta_{ad}}{1 - \theta_{ad} - \theta_v} = \exp[-(n_1 \Delta\varphi / 2kT)(1 - 2\theta_{ad})] \exp(\Delta\mu / kT) \quad (1-30)$$

$$\frac{\theta_v}{1 - \theta_{ad} - \theta_v} = \exp[-(n_1 \Delta\varphi / 2kT)(1 - 2\theta_v)] \exp(\Delta\mu / kT) \quad (1-31)$$

Notemos que agora θ_{ad} e θ_v dependem de $\Delta\varphi$ que está relacionado com a energia livre interfacial e $\Delta\mu$ que é função da supersaturação.

Graficando $\Delta\theta = \theta_{ad} - \theta_v$ contra $\Delta\mu / kT$ para a face {111} de um cristal cúbico de faces centradas Mutaftschiev obtém para vários valores de $n_1 \Delta\varphi / 2kT$ a figura 2, onde notamos a existência de um valor máximo para $\Delta\mu$ acima do qual um aumento de $\Delta\theta$ tende a abaixar $\Delta\mu$ e portanto se produz espontaneamente, permitindo a adição de átomos (crescimento) sem barreiras de energia e interfaces rugosas.

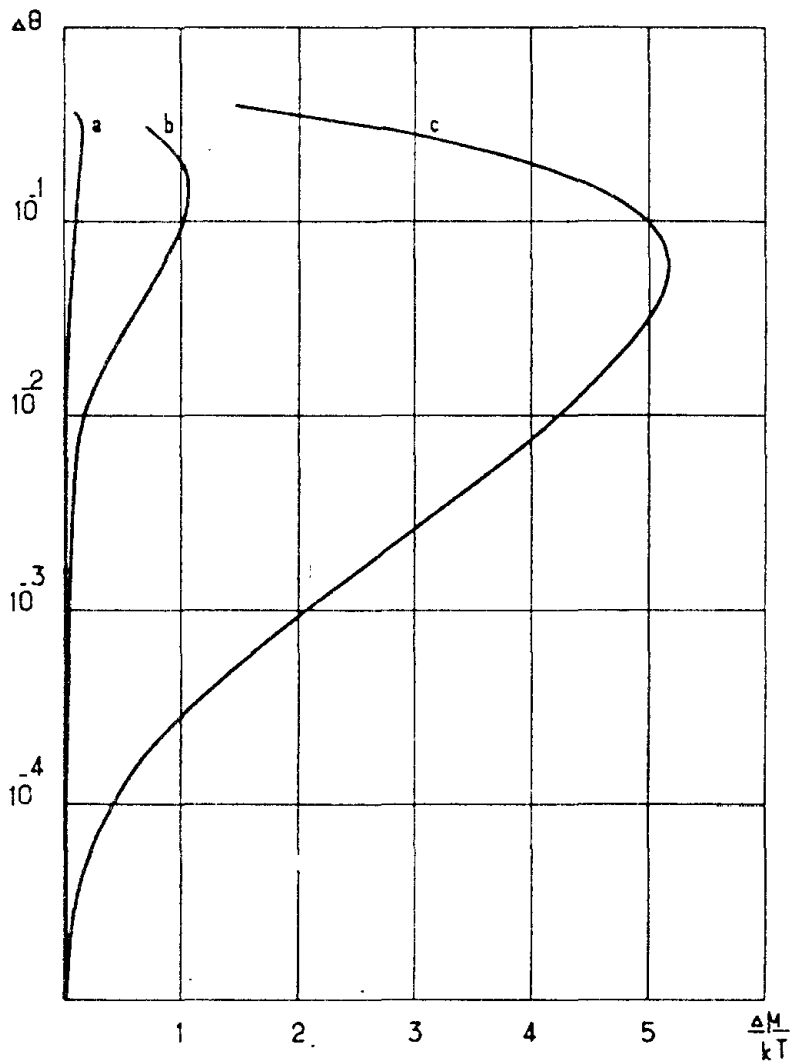


Figura (2-2) Relação entre o excesso de átomos por sítio atômico $\Delta\theta = \theta_{ad} - \theta_v$ e a supersaturação, de [24]

Para Temkin a interface poderia ter n camadas atômicas de espessura, analisando ele a concentração de átomos "sólidos" e "líquidos" em cada camada, estudando a seguir as possíveis ligações entre átomos "sólidos" e átomos "líquidos", bem como entre si. Apesar de bem mais complexo, seu formalismo leva a conclusões muito parecidas com as de Mutaftschiev, ou seja, indicam o papel preponderante que a

sultados são bastante discutíveis.

A técnica usualmente usada é a decantação o que também leva a resultado que na maioria dos casos dependem mais de como foi feita a decantação do que da interface propriamente dita. Isto porque de um lado se tem a dificuldade de retirar o líquido do cristal [27] e de outro se tem a solidificação da camada líquida resultante em condições térmicas bem diferentes daquelas existentes durante o crescimento. Outra fonte de erros seria a interação do meio ambiente, por exemplo - vapor proveniente do melt, com a fase cristalina exposta.

Chapon et al [28] estudaram as faces laterais de cristais de NaCl perto da frente de crescimento em cristais crescida pelo método de Czochralski, usando a técnica de decoração com ouro de Basset e microscopia eletrônica. Apesar de não detetarem sinais de crescimento a partir da fase gasosa - durante o período de crescimento e subsequente esfriamento os próprios autores consideram que esta possibilidade não deve ser descartada, o que dificulta a interpretação rigorosa de suas fotografias.

Um método que aparentemente minimiza este problema foi introduzido por Vaughan et al [29] que colocavam uma bolha de gás ideal sob a interface de um cristal de LiF ou NaCl que crescia, examinando posteriormente a parte da interface assim exposta usando também decoração com ouro e microscopia eletrônica. Uma vez que o gás era pré-aquecido à temperatura do banho fundido parece provável que a interface exposta fosse realmente a existente durante o crescimento.

Grange et al [30] aperfeiçoaram este método fazendo estudos preliminares sobre NaCl.

Talvez estes dois últimos trabalhos sejam os úni-

cos once a interface cristal-melt tenha sido observada. Infelizmente Vaughan et al não chegaram a tirar conclusões de suas observações, contentando-se em descrever os experimentos. Aparentemente tiveram dificuldades com vapor de água na fase que precedia a decoração, problema este eliminado por Grange. Este entretanto em seu trabalho preliminar [30] se preocupou mais em medir o ângulo de contato entre o cristal e o seu melt.

O presente trabalho visa continuar as observações iniciadas por Grange estendendo-as a outros halogenetos alcalinos.

2 - Conceitos atuais sobre a energia livre da Interface Cristal-Melt

2.1 - Algumas definições

Usualmente ao se estudar um sistema com grandes dimensões é aceitável considera apenas efeitos volumétricos uma vez que o número de moléculas no interior do sistema é muitas vezes maior que o número na superfície do mesmo. Quando no entanto pretende-se considerar sistemas muito pequenos, na nucleação por exemplo, ou efeitos relacionados diretamente com a superfície, a adição de átomos a um cristal por exemplo, efeitos superficiais podem chegar a ser preponderantes.

Um modo bastante intuitivo de se introduzir a idéia de energia superficial é considerar o seguinte experimento. Tomar um cristal, com formato cúbico por exemplo, e clivá-lo em duas partes segundo um plano paralelo a uma das faces externas.

Para se efetuar a clivagem é necessário gastar - um certo ΔW de energia. Por outro lado, após o ensaio temos dois blocos com área total externa maior do que tínhamos antes de efetuar a clivagem.

A única diferença que existe entre o estado final e o inicial é o acréscimo de área externa, a qual tem-se mostrada proporcional ao trabalho que é necessário usar na clivagem, ou seja:

$$\Delta W = \sigma \Delta S \quad (2-1)$$

onde σ é um fator de proporcionalidade e recebe o nome de

tensão superficial.

De uma maneira mais formal a energia livre superficial ou interfacial é definida [31] como sendo a variação de uma das funções de estado de um sistema, resultante da variação da área da interface de separação, ficando os outros parâmetros constantes. Para a interface entre duas fases i e j temos:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \left(\frac{\partial U}{\partial A_{ij}}\right)_{S,V,n_i,A_{kl}} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_{ij}}\right)_{S,P,\mu_i,A_{kl}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A_{ij}}\right)_{T,V,n_i,A_{kl}} = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial A_{ij}}\right)_{T,P,n_i,A_{kl}}\end{aligned}$$

onde

U = energia interna

H = entalpia ($U + pV$)

F = energia livre de Helmholtz ($U-TS$)

G = entalpia livre ($U-TS+pV$)

T = temperatura

S = entropia

P = pressão

V = volume

n_i = número de moléculas-grama (ou molécula) na fase i

A_{ij} = área da interface entre as fases i e j

A_{kl} = área de todas as outras interfaces do sistema

Entretanto usualmente é mais prático [31,32] definir a existência de uma fase interfacial cujas funções de estado, B_s , seriam representadas por uma diferença

$$B_s = B - (B_{oi} + B_{oj})$$

onde B seria o valor da função de estado escolhido para representar o sistema composto pelas fases i e j e B_{oi} e B_{oj} os valores da função de estado para duas fases hipotéticas - idênticas a i e j mas que não contivessem a interface i-j.

Para a energia livre específica G podemos escrever:

$$G_s = G - (G_{oi} + G_{oj}) \quad (2-4)$$

Por outro lado:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right) dA + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i \quad (2-5)$$

para um sistema de vários componentes (ver por ex. pag. 61 de [32])

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V, \quad \frac{\partial G}{\partial A_{ij}} = \sigma_{ij} \text{ e } \frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i$$

onde μ_i é o potencial químico da fase i.

Substituindo em (2-5) para um sistema como apenas duas fases, i e j vem,

$$dG = -SdT + VdP + \sigma_{ij} dA + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j \quad (2-6)$$

Como o sistema zero tem a mesma temperatura e pressão do sistema real, podemos escrever:

$$G = \sigma_{ij} A_{ij} + n_i \mu_i + n_j \mu_j \quad (2-7a)$$

e

$$G_{oi} = n_{oi}\mu_i \quad , \quad G_{oj} = n_{oj}\mu_{oj} \quad (2-7b)$$

onde n_{oi} e n_{oj} são o número de moles (moléculas) no sistema hipotético. Evidentemente a densidade superficial de material será para cada fase

$$\Gamma_i = (n_i - n_{oi})/A_{ij}$$

$$\Gamma_j = (n_j - n_{oj})/A_{ij}$$

Substituindo em (2-4),

$$G_s = G - (G_{oi} + G_{oj})$$

$$G_s = \sigma_{ij}A_{ij} + n_i\mu_i + n_j\mu_j - n_{oi}\mu_i - n_{oj}\mu_j$$

$$G_s = \sigma_{ij}A_{ij} + (n_i - n_{oi})\mu_i + (n_j - n_{oj})\mu_j$$

é finalmente:

$$G_s = A_{ij}(\sigma_{ij} + \mu_i\Gamma_i + \mu_j\Gamma_j) \quad .$$

derivando em relação a A_{ij}

$$\frac{\partial G_s}{\partial A_{ij}} = \gamma_{ij} = \sigma_{ij} + \mu_i\Gamma_i + \mu_j\Gamma_j$$

No equilíbrio os potenciais químicos são iguais

e vem:

$$\gamma_{ij} = \sigma_{ij} + \mu[\Gamma_i + \Gamma_j] \quad (2-8)$$

A grandeza γ_{ij} é denominada energia livre específica interfacial e σ_{ij} de tensão superficial. Estas duas grandezas se confundem quando as fases não mudam de estrutura ou densidade na interface, é aproximadamente o caso dos líquidos e cristais com superfícies planas em contato com um gás. Talvez por esta razão é comum encontrar-se muitas vezes na literatura a energia livre específica chamada de tensão superficial. Aliás isto pode ter sido notado em nossa introdução onde na maioria dos casos foi mantida a nomenclatura dos artigos citados.

2.2 - A equação de Dupre e Young

Quando a interface em consideração separar uma fase densa de uma pouco densa, como por exemplo um cristal de um gás, podemos pensar numa interface cristal-vácuo.

Ao separarmos um cristal imerso no vácuo em duas porções segundo um plano, gastamos um trabalho W_s e são formadas duas novas superfícies de área, por exemplo, A .

A tensão superficial igual neste caso à energia livre interfacial valerá, segundo a definição (2-1):

$$\sigma_s = \gamma_s = \frac{W_s}{2A} \quad (2-9)$$

Isto se desprezamos a relaxação superficial.

Raciocínio análogo poderia ser usado para obter σ_L e γ_L para um líquido. É necessário enfatizar que isto só vale quando a interface é uma superfície quase geométrica, ou seja, as propriedades de "bulk" perduram até o limite com a segunda fase.

Por outro lado se tivéssemos uma fase sólida em contato com uma fase líquida o trabalho necessário para efetuar a separação das duas fases seria igual à soma das energias livres de cada interface nova criada menos a da interface sólido-líquido que cessou de existir, isto é:

$$\beta = \sigma_s + \sigma_L - \sigma_{SL} \quad (2-10)$$

Reagrupando os termos obtemos a chamada equação de Dupré:

$$\sigma_{SL} = \sigma_s + \sigma_L - \beta \quad (2-11)$$

Esta relação nos permite fazer algumas observações sobre a energia interfacial e mesmo sobre a própria interface. Se $\beta = 0$ não há razão para existir a interface uma vez que a energia superficial do sistema é a mesma com ou sem interface. Por outro lado se $\beta = 2\sigma_L$, isto é for igual a própria energia de coesão do líquido, (energia específica necessária para separar o líquido em duas porções) os átomos "líquidos" aderirão ao sólido tão bem quanto entre si. Diz-se neste caso que o molhamento é perfeito.

$$\sigma_{SL} = \sigma_s - \sigma_L$$

Também não se pode excluir o caso $\beta > 2\sigma_L$ (molhamento mais que perfeito), aliás muito importante nas aplicações em lubrificação, neste caso os átomos líquidos aderem melhor ao sólido do que entre si, no entanto no caso do líquido ser o próprio sólido fundido, interface cristal-melt, pare

ce extremamente improvável.

A constatação mais importante entretanto é que, exceto nos dois casos extremos, não molhamento e molhamento perfeito, a energia interfacial não pode ser relacionada diretamente com as propriedades volumétricas dos dois materiais, dependendo também na maneira com que eles se juntam na interface.

Usando um esquema semelhante ao usado na obtenção de (2-10) podemos obter outra relação muito importante, a equação de Young.

Sempre dentro da aproximação de interfaces quase geométricas, onde $\gamma_{ij} \cong \sigma_{ij}$, consideremos uma gota líquida esférica de raio R_0 e tensão superficial σ_L que é colocada sobre um sólido de área A_0 e tensão superficial σ_S . A tensão interfacial sólido-líquido chamaremos de σ_{SL} .

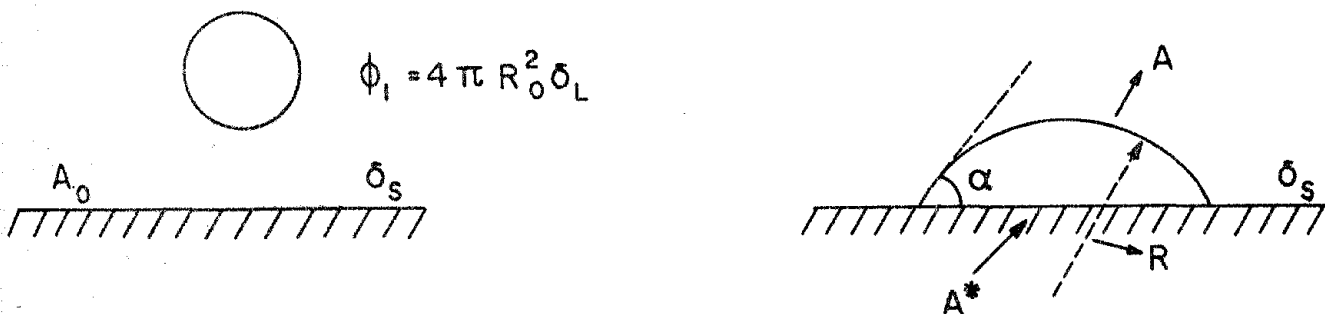


figura 2-1

Inicialmente temos para a energia superficial do sistema

$$\Phi_T = \Phi_L + \Phi_S = 4\pi R_0^2 \sigma_L + \sigma_S A_0$$

Ao colocarmos a gota sobre a superfície, criaremos uma interface sólido-líquido com área A^* ficando com uma superfície líquida A (fig. 2-1); por outro lado a superfície livre do sólido A_0 fica diminuída de A^* .

A energia superficial total do sistema final será:

$$\phi'_T = A\sigma_L + A^*\sigma_{SL} + (A_0 - A^*)\sigma_S \quad (2-10)$$

$$\phi'_T = A\sigma_L + (\sigma_{SL} - \sigma_S)A^* + A_0\sigma_S$$

Podemos supor, com boa aproximação, a gota como tendo forma de uma calota esférica de raio R (raio de curvatura da esfera) o que nos levará a:

$$A = 2\pi R^2(1 - \cos\alpha)$$

$$A^* = \pi R^2(1 - \cos^2\alpha)$$

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3(2 + \cos\alpha)(1 - \cos\alpha)^2$$

onde o ângulo α está definido na figura (2-1).

A energia superficial do sistema deverá ser mínima e ainda o volume do líquido deverá permanecer invariante, então:

$$d\phi'_T = 0 \quad (2-12)$$

$$d\phi_T^2 > 0 \quad (2-13)$$

$$dV = 0 \quad (2-14)$$

fazendo $\cos\alpha = x$ podemos calcular (2-12)

$$\phi'_T = 2\pi R^2(1-x)\sigma_L + \pi R^2(1-x)(\sigma_{SL} - \sigma_S) + A_0\sigma_S$$

$$d\phi'_T = [4\pi R(1-x)\sigma_L + 2\pi R(1-x^2)(\sigma_{SL} - \sigma_S)] dR - 2\pi R^2\sigma_L dx -$$

$$- 2\pi R^2 x(\sigma_{SL} - \sigma_S) dx = 0$$

$$\frac{d\psi'}{2\pi R^2} = [2(1-x)\sigma_L + (1-x)^2(\sigma_{SL} - \sigma_S)] \frac{dR}{R} - \sigma_L dx - x(\sigma_{SL} - \sigma_S) dx = 0$$

$$\frac{dR}{R} = \frac{[\sigma_L + x(\sigma_{SL} - \sigma_S)] dx}{2(1-x)(\sigma_L) + (1-x)^2(\sigma_{SL} - \sigma_S)} \quad (2-14)$$

da constância do volume da gota líquida obtemos

$$dV = \pi R^2(2+x)(1-x)^2 dR + \frac{\pi}{3} R^3 [(1-x)^2 - (2+x)(1-x) - (2+x)(1-x)] dx = 0$$

$$\frac{dV}{\pi R^3(1-x)} = (2+x)(1-x) \frac{dR}{R} + \frac{1}{3} [1-x - (2+x) - (2+x)] = 0$$

$$= (2+x)(1-x) \frac{dR}{R} - (1+x) dx = 0$$

$$\frac{dR}{R} = \frac{(1+x) dx}{(2+x)(1-x)} \quad (2-15)$$

Igualando (2-14) e (2-15)

$$\frac{(1+x) dx}{(2+x)(1-x)} = \frac{[\sigma_L + x(\sigma_{SL} - \sigma_S)] dx}{2(1-x)\sigma_L + (1-x)^2(\sigma_{SL} - \sigma_S)}$$

$$\frac{(1+x)}{(2+x)} = \frac{\sigma_L + x(\sigma_{SL} - \sigma_S)}{2\sigma_L + (1+x)(\sigma_{SL} - \sigma_S)}$$

$$2(1+x)\sigma_L - (1+x)^2(\sigma_{SL} - \sigma_S) = \sigma_L(2+x) + (2+x)x(\sigma_{SL} - \sigma_S)$$

$$2\sigma_L + 2\sigma_L x + \sigma_{SL} - \sigma_S + 2x\sigma_{SL} - 2x\sigma_S + \sigma_{SL} x^2 - \sigma_S x^2 - 2\sigma_L -$$

$$- \sigma_L x - 2\sigma_{SL} x + 2x\sigma_S - \sigma_{SL} x^2 + \sigma_S x^2 = 0$$

$$\sigma_L \times + \sigma_{SL} - \sigma_S = 0$$

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \alpha \quad (2-16)$$

Esta relação, a equação de Young, nos fornece em princípio uma maneira prática de calcular a energia interfacial; no entanto existem grandes dificuldades na realização prática da medida do ângulo α , principalmente devido à dificuldade, o melhor, à quase impossibilidade de obter superfícies realmente limpas, e no caso cristal-melt a manutenção de equilíbrio térmico entre as duas fases. Outro problema refere-se ao conhecimento de σ_S a temperaturas perto do ponto de fusão do sólido.

É interessante combinar a equação de Dupré com a equação de Young

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \beta$$

$$\sigma_{SL} = \sigma_S - \sigma_L \cos \alpha$$

Obtendo:

$$\beta = \sigma_L (1 + \cos \alpha) \quad (2-17)$$

Fica fácil ver que realmente o limite superior de β deve ser $2\sigma_L$; é claro que no caso de molhamento mais que perfeito perde sentido a noção de ângulo de contato, pois o sólido estaria inteiramente recoberto por uma camada de líquido, mesmo que esta seja uma monocamada.

2.3 - Uma definição atomística da energia superficial de um cristal

Tudo o que tem sido dito até agora, como deve ter ficado claro, foi baseado em idéias da termodinâmica fenomenológica, ou seja, a nível macroscópico; no entanto, na realidade, as interações estão se dando ao nível atômico e muitas vezes como a quantidade de material na interface pode ser bastante pequena seria mais prudente analisar estas interações - ao nível atômico.

Consideremos a figura 2-2, onde tomamos uma coluna de partículas perpendicular à interface cuja base tem a área de uma partícula elementar da rede cristalina e cuja altura é infinita. A fase sólida (inferior) é um cristal de dimensões também infinitas.

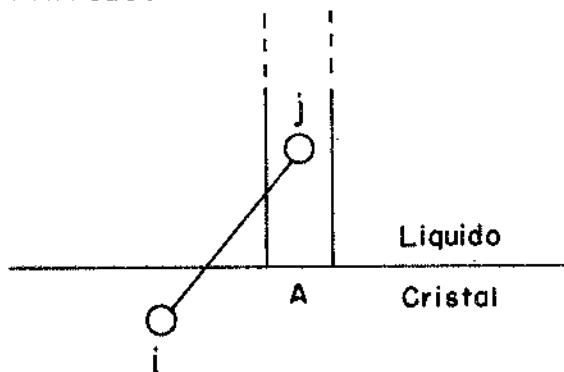


figura 2-2

Se ψ_{ij} é a energia potencial de interação entre os átomos (moléculas) i e j pertencentes respectivamente ao cristal e à coluna, a a área da rede elementar, o trabalho necessário para separar a coluna do cristal será:

$$W = - \sum_i \sum_j \psi_{ij}$$

OU seja, o trabalho para quebrar todas as liga-

ções entre átomos da coluna e o cristal. Da nossa definição - de energia livre interfacial temos:

$$\sigma = - \frac{\sum_i \sum_j \psi_{ij}}{2a} \quad (2-18)$$

As forças de interação entre átomos tem um raio de ação muito pequeno, dificilmente se estendendo além de algumas distâncias interatômicas. Isto faz com que não haja sentido em considerar além dos primeiros termos das somatórias - em (2-17). Uma boa aproximação é tomar-se apenas os primeiros vizinhos, resultando:

$$\sigma = \frac{m}{2} \cdot \psi \cdot \frac{1}{2a_0} \quad (2-19)$$

onde ψ é o trabalho de separação de dois átomos adjacentes, - $m/2$ o número de primeiros vizinhos "sólidos" de um átomo adsorvido na superfície lisa do cristal considerada e a_0 a área ocupada pelo dito átomo.

Por outro lado, na interface cristal-vácuo, ou cristal-gás a entalpia de sublimação média por átomo é igual no modelo de primeiros vizinhos, à energia necessária para retirar um átomo de uma posição de semi-cristal. A figura (2-3) mostra um átomo numa tal posição (num cristal de Kossel). Pode-se observar que ele tem exatamente metade de suas ligações livres. Denominando n ao número de primeiros vizinhos de um átomo num plano paralelo à interface, a energia de ligação do átomo na posição de semi-cristal será

$$\psi_0 = \left[\frac{m}{2} + \frac{n}{2} \right] \psi = \frac{m+n}{2} \cdot \psi \quad (2-20)$$

Combinando com a equação (2-19) obtemos:

$$\sigma = \frac{m}{m+n} \cdot \frac{\psi_0}{2a_0} \quad (2-21)$$

Esta equação relaciona a energia livre de uma interface cristal-vácuo, e por extensão cristal-gás, com a energia de ligação de átomos superficiais do cristal (entalpia de sublimação por átomo).

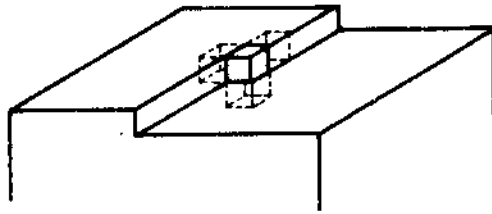


figura 2-3

Muitas vezes é mais interessante utilizar a chamada energia livre molar de superfície, a que já nos referimos na introdução; esta seria a energia livre da superfície ocupada por uma molécula-grama, ou seja:

$$\sigma_M = N_0 a_0 \sigma \quad (N_0 = \text{número de avogadro})$$

combinando com a equação (2-21)

$$\sigma_M = N_0 \frac{m}{m+n} \frac{\psi_0}{2}$$

Lembrando ainda que λ_S , a entalpia molar de sublimação é igual a

$$\lambda_S = N_0 \psi_0 \quad \text{temos}$$

$$\sigma_M = \frac{m}{m+n} \frac{\lambda_S}{2} = \zeta \lambda_S \quad (2-22)$$

O valor da constante ζ vai depender da estrutura cristalina bem como da face considerada, entretanto seu valor será sempre igual ou inferior a 1/2. Para que seja igual a 1/2 é necessário que $n = 0$; neste caso cada molécula adsorvi

da na superfície estaria numa posição de semi-cristal, uma face $\langle 111 \rangle$ num cristal cúbico simples, por exemplo. Estas faces são denominadas fases K e podem crescer a supersaturações infinitamente pequenas, aliás como acontece com as superfícies dos líquidos. Será portanto razoável pensar que para os líquidos ζ também valha $1/2$, isto não significa que $n = 0$ para líquidos mas sim reflete a grande rugosidade destas superfícies e o pequeno número de ligações laterais dos átomos superficiais.

Podemos então dizer que para líquidos e faces K

$$\sigma_M = \lambda_S/2 \quad (2-23)$$

que nada mais é que a regra de Stefan, que a encontrou empiricamente por volta de 1886. Sua aplicabilidade tanto a líquidos como cristais (mesmo que nestes últimos ζ não seja sempre $1/2$) tende a nos fazer aceitar que a energia livre superficial, a entalpia de sublimação e a entalpia de evaporação sejam de mesma natureza, como realmente deveriam ser pois derivam todos da energia de coesão do material. Experimentalmente os valores encontrados são um pouco diferentes, devido à existência de forças com alcances maiores que apenas entre primeiros vizinhos.

Deve ter ficado aparente que apesar de se poderem tirar algumas conclusões sobre as interfaces sólido-vácuo ou sólido-gás com base em um modelo bastante simples das mesmas, a interface sólido-líquido necessita de um tratamento bem mais cuidadoso.

Em vista de não existir uma teoria realmente confiável para a estrutura da fase líquida, vários autores tem

tentado estudar esta interface fazendo uso de modelos. A estrutura dos líquidos, entretanto, é de crucial importância na idealização destes.

2.4 - Líquidos simples, alguns modelos

Talvez as dificuldades que se tem para obter uma teoria para a estrutura dos líquidos sejam algo inerente à própria natureza humana que por sua existência terrestre tende a ver o universo em duas dimensões, reduzindo mesmo tudo a uma dimensão sempre que possível; os líquidos, por outro lado, são entidades essencialmente tridimensionais.

As primeiras ideias foram de pensar no líquido como um gás extremamente denso. Estas ideias logo cederam lugar a outras mais cristalográficas; aliás, hoje podemos separar as teorias em dois grupos. O primeiro tende a dividir o volume do líquido numa "rede" de células que irão conter os átomos. Talvez o esquema deste tipo mais conhecido seja o proposto por Lennard-Jones e Devonshire. Seu modelo consiste em arranjar as células numa rede cúbica de faces centradas e supor a existência de uma energia potencial entre cada par de moléculas do tipo:

$$U(r) = - \mu_0 \left[2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (2-23)$$

onde r é a distância do centro de cada célula até a molécula que a ocupa e r_0 é a distância entre centros de células adjacentes.

Fazendo ainda algumas suposições quanto à distribuição de vizinhos mais próximos, chega-se a calcular o volu-

me livre de cada célula, obtendo então a função de partição do líquido, donde são deduzíveis as equações de estado. (ver por exemplo [34] e [31] pag. 52)

Outra teoria que teve grande sucesso na interpretação de várias propriedades termodinâmicas foi a devida a Eyring. Seu ponto de vista é que o líquido difere do cristal principalmente pelo grande número de vacâncias que teria. Ele é citado como afirmando [34] que: "Just as a gas is assumed to consist of molecules moving about in empty space, so a liquid may be regarded as made up by "holes" moving about in matter, in fact, holes are to be considered as playing the same part in liquid as molecules do in the gas phase".

O segundo grupo de teorias parte de idéias quase geométricas, estando baseadas em modelos físicos de esferas, usualmente rígidas, ou em construções computacionais também de esferas. Este tipo de construção é denominado "modelo de Bernal" [35].

Podem-se obter dois tipos de arranjos: no primeiro se juntam simplesmente as esferas de maneira aleatória, não deixando espaços maiores que uma esfera (loose random packing). As densidades (volume efetivamente ocupado pelas esferas sobre o volume total) obtidas se situam em torno de 65% da densidade de uma rede cristalina compacta.

Já no segundo tipo de arranjo (dense random packing) se procede como no primeiro caso, mas fazendo com que cada esfera tenha o número máximo de primeiros vizinhos. Obtém-se quase 83% da densidade cristalina.

Este segundo tipo de arranjo, apesar de sua natu-

reza e títia, parece levar a propriedades como, por exemplo, a função de distribuição radial, muito próximas às dos líquidos simples. Uma das propriedades mais notáveis do modelo é a existência preponderante de unidades de simetria cinco, o que leva a considerável ordem de curto alcance e completa desordem a distâncias maiores.

Aliás, foi bastante curiosa a maneira como Bernal inicialmente constatou esta simetria. Numa câmara de ar de uma bola de futebol colocou esferas de Plasticine, esta massa plástica com que as crianças brincam, cobertas de pó de giz. Retirou todo o ar e comprimiu o conjunto radialmente, estudando depois a forma com que cada esfera ficou. Em média obteve formas quase dodecaédricas (número médio de faces 13,6), com predominância de faces pentagonais (não regulares).

Usando estes modelos para a fase líquida, vários autores tentaram estudar a interface cristal-melt, bem como calcular a energia livre interfacial. Como veremos estas tentativas deixam ainda muito a desejar.

2.5 - A energia livre da interface cristal-melt, modelos recentes

Vimos na introdução que Skapski [20] ao postular molhamento perfeito do cristal pelo melt obteve valores muito baixos para σ_{SL} .

Mais recentemente Ewing [36] aparentemente inspirado em idéias de Turnbull, calculou a energia livre interfacial utilizando a função de distribuição radial do líquido.

Turnbull via a interface do líquido como o produto de cortar a fase líquida com um plano matemático, eliminan

do todas as moléculas seccionadas por este. Isto entretanto produzia na região entre $y = 1/2 d$ e $y = 3/2 d$ (y a distância a partir da interface sólida e d a menor separação entre os centros de duas moléculas adjacentes) uma densidade igual a apenas metade da do líquido propriamente dito. Segundo Ewing este tipo de interface teria uma energia livre parecida com uma entre um cristal e um gás, o que evidentemente não é o caso. Para resolver este problema ele admite uma certa relaxação do líquido na vizinhança da interface, como está esquematizado na figura 2-4b.

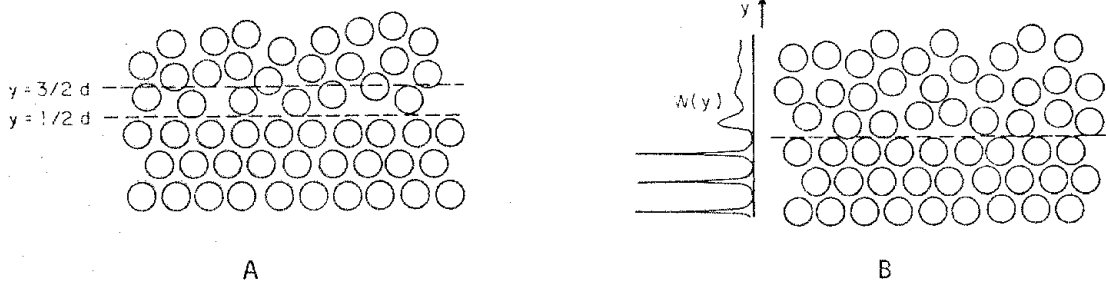


figura 2-4 de [36]

Para calcular a energia livre interfacial ele admite duas contribuições, uma do líquido e uma do sólido. A contribuição do líquido seria devida à perda de entropia causada pela presença do sólido, que, através da mencionada relaxação, imporia uma certa ordem. Mais formalmente se teria um líquido "bulk" composto por moléculas distribuídas de maneira completamente aleatória e um líquido na região da interface cujas moléculas na direção y , perpendicular à dita interface, teriam sua distribuição não mais inteiramente aleatória. Na aproximação de Ewing a distribuição paralela à interface seria ainda aleatória.

Para calcular esta contribuição ele mostra que se desprezarmos a energia de interação entre moléculas a entro -

pia será:

$$S = - Nk \int_0^1 W(y) \ln W(y) dY \quad (2-24)$$

onde

$$Y = \frac{y}{b} \quad \text{e} \quad W(y) = \frac{\eta(y)}{\eta_0}$$

b = espessura da região relaxada

η_0 = densidade do líquido bulk

Se a região da interface tivesse a mesma densidade que o líquido $W = 1$ e $S = 0$.

A fim de calcular S para seu modelo Ewing lança mão da função de distribuição radial, que para o ouro teria a forma da curva na figura 2-5a.

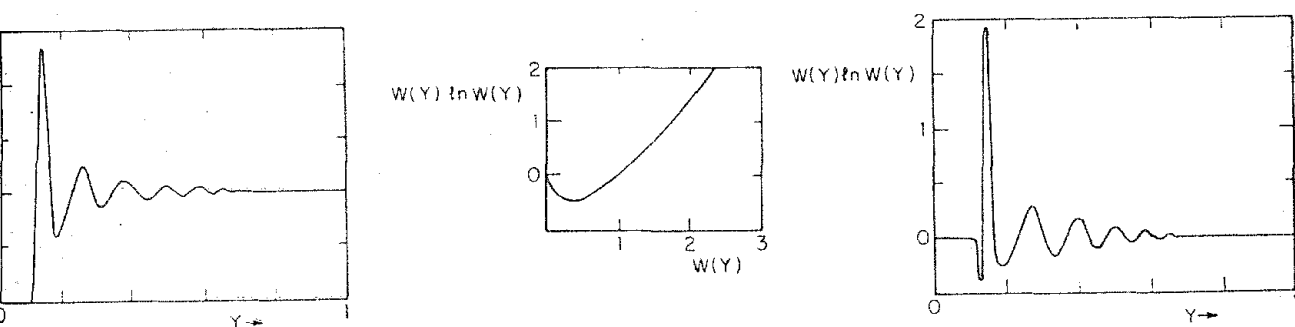


figura 25 de [36]

A integral de (2-23) é calculada graficamente da figura (2-5c) entre $Y = 0$ e $Y = 1$. Esta curva, por sua vez, está relacionada com a função da distribuição radial através da transformação na figura (2-5b).

N , que é o número de moléculas por unidade de área contidas na região entre 0 e b , vai ser igual a:

$$N = \frac{N_o b}{V_L}$$

N_o = número de avogadro

V_L = volume molar do líquido

Para o Au Ewing obteve:

$$S = - 0,058 \text{ erg/cm}^2\text{K}$$

e

$$\sigma'_{SL} = - T_E S = 77 \text{ erg/cm}^2$$

sendo T_E a temperatura de equilíbrio.

A contribuição do cristal foi obtida de considerações puramente energéticas. Numa superfície plana (111) cada átomo tem 9 vizinhos mais próximos (estrutura FCC) "cristalinos", enquanto no interior do cristal, 12, então cada átomo superficial tem um quarto de suas ligações "satisfeitas" pelo líquido. A energia livre interfacial devida ao cristal seria portanto:

$$\sigma''_{SL} = \frac{nL}{4N_o} = 71 \text{ erg/cm}^2$$

n = número de átomos na interface por cm^2

L = calor latente de fusão por mol

Juntando as contribuições do líquido e do sólido obtém-se:

$$\sigma_{SL} = \sigma'_{SL} + \sigma''_{SL} = 148 \text{ erg/cm}^2$$

para o o rc

O próprio Ewing admite que faltou rigor em pelo menos três pontos: no cálculo de $\eta(Y)$, na dedução da eq. (2-23), bem como na contribuição do sólido. O valor deste último é sem dúvida muito alta pois foi implicitamente suposta o molhamento total.

Num experimento muito interessante com o cádmio, Mutaftschieve et al [38] obtiveram valores para σ_{SL} bastante altas; o que os levou a tentarem montar um modelo físico desta interface que ajudasse a explicar aquele alto valor.

Visto a impossibilidade de conhecer a estrutura atômica na interface, optaram pela construção de um modelo com esferas rígidas tipo Bernal. Colocaram de maneira aleatória num recipiente cilíndrico 3000 bolinhas de ping-pong tendo o cuidado de obter uma densidade "atômica" tão próxima quanto possível da de um líquido real. Sobre este "líquido" apoiaram um plano "cristalino" de bolinhas arranjadas num sistema h.c.p. na orientação desejada (0001) por exemplo. O conjunto era invertido e vibrado até obter compacticidade máxima, fixando-se então as bolas com cola. A parte mais delicada do experimento consistia em medir as coordenadas x, y e z de cada esfera à medida que se desmontava o conjunto. Calcularam ainda as coordenadas das esferas que ocupariam as 8 camadas cristalinas abaixo daquela em contato com o líquido.

Determinaram, a partir das coordenadas obtidas usando um potencial tipo Leonard-Jones (eq. 2-23) a energia potencial entre os "átomos" dentro do cilindro teste (A na fig. 2.6) e os "átomos" no semi-espaco abaixo da base de A.

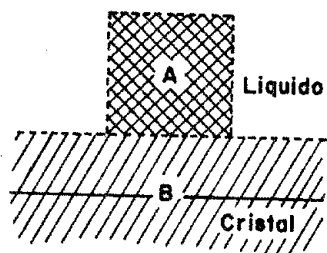


figura 2-6

Este pode estar dentro do "cristal", na interface ou no "líquido". A curva da figura (2-7) mostra o resultado de deslocar A desde o interior do cristal até o interior do líquido perpendicularmente a intersecção das duas fases. Tomou-se U_0 (energia potencial mínima entre átomos adjacente) e r_0 iguais respectivamente a

$$U_0 = -2 \times 10^{-13} \text{ erg} \quad \text{e} \quad r_0 = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

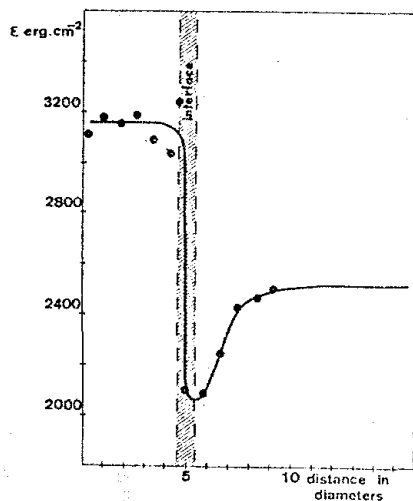


figura 2-7 de [37]

Pode-se observar que enquanto A estiver dentro do cristal a energia potencial não passa da energia de coesão do sólido, o mesmo acontecendo quando A estiver no líquido: Na interface ter-se-á a energia de adesão cristal-líquido, ou

melhor, algo um pouco superior a esta, pois não foram levados em conta os efeitos de relaxação do líquido. Mesmo assim pode se ter uma idéia da amplitude do ângulo de contato igualando-se à energia de adesão o valor do mínimo de curvas tipo fig. (2-6) e lembrando que a energia de coesão no líquido vale $2\sigma_L$. A equação de Young-Duprê (2-16) nos dá valores em torno de 40° , não muito longe do valor obtido experimentalmente para o cádmio [37], 37° .

Em [31] Zell tende a minimizar a importância deste valor, afirmando que no máximo o que se pode concluir é a má molhabilidade do cristal pelo líquido, uma vez que o modelo não passa de uma idealização bastante simplificada da realidade.

A figura (2-8) mostra como seriam as curvas para molhamento imperfeito (a), perfeito (b) e mais que perfeito (c).

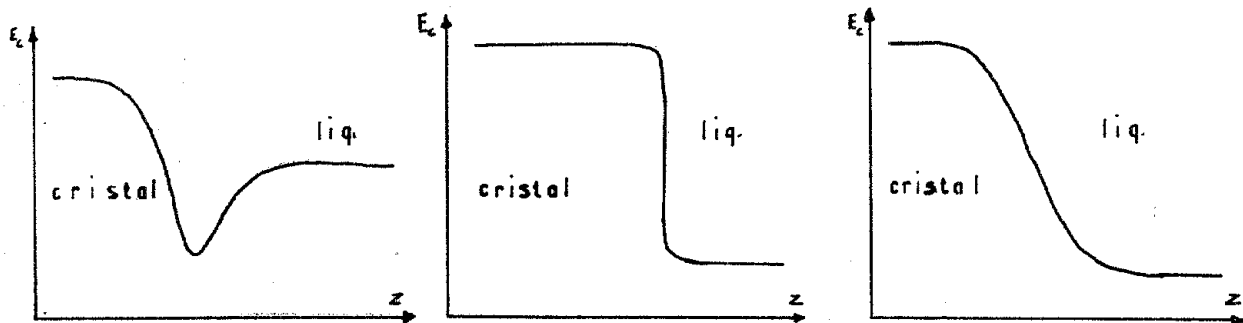


figura 2-8

Outro modelo para a interface cristal-líquido baseado no esquema de esferas rígidas de Bernal, agora devido a Spaepen [39], parte de idéias bem diferentes, aparentemente também inspirado por Turnbull, ele tenta construir as primeiras camadas líquidas sobre um plano cristalino, fcc ou hcp usando três regras tiradas da estrutura de líquidos "bulk" ou seja:

i - Dar preferência a espaços intersticiais com forma tetraedral, os quais são típicos da estrutura líquida [35]

ii - Não permitir a ocorrência de espaços intersticiais octaédricos, estes típicos da estrutura cristalina

iii - Maximizar a densidade local.

Usando estas regras, constroí a primeira camada líquida sobre um plano cristalino de esferas rígidas; o resultado está indicado na figura (2-9) onde os pequenos pontos indicam os átomos da rede cristalina e os maiores os do líquido.

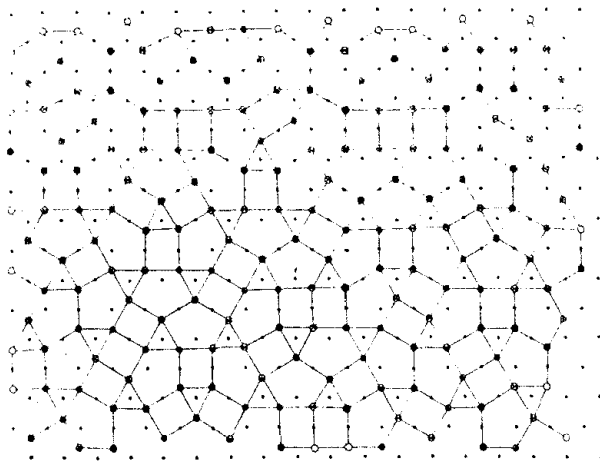


figura 2-9

Como na segunda camada devemos ter máxima densidade, os átomos deverão ser colocados o mais próximo possível - do plano cristalino, ou seja, nos centros dos polígonos da primeira camada. É evidente que as posições mais profundas - estarão nos pentágonos seguidos pelos quadrados e por último os triângulos, portanto serão preenchidos nesta ordem.

Spaepen mostra que tanto na primeira camada como na segunda existem apenas $3/4$ dos átomos que existem na superfície cristalina. Isto daria densidades entre 87,0% e 85,3%

da do cristal, ou seja, muito próximo da densidade do líquido, o que indicaria a constância da densidade do líquido até o seu contato com o sólido e isto por sua vez indicaria que a densidade de energia também seria constante no líquido. Podemos observar de passagem que estas conclusões não coincidem com as experiências de Zell e Mutaftschiev [31,39].

Na temperatura de fusão a energia livre de Helmholtz por átomo deverá ser igual nas duas fases.

$$F = U - TS$$

$$U_S - T_M S_S = U_L - T_M S_L$$

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T_M}$$

onde

ΔU - calor latente de fusão

ΔS - entropia de fusão

ΔS consistirá de dois termos: uma componente vibracional (ΔS_{vibr}), devida ao maior espaço disponível para o átomo no líquido e uma componente configuracional (ΔS_{conf}) devida ao número de configurações diferentes que o líquido pode tomar para cada energia.

Lembrando a definição de energia livre interfacial, ou seja, a diferença de energia entre um sistema com interface e um sem interface, bastará ver como a interface influencia os diversos termos da energia livre de Helmholtz para conhecer-se σ_{SL} .

Como Spaepen não considera a relaxação do cristal na superfície, tanto $\Delta S_{\text{vibr.}}$ como $\Delta S_{\text{conf.}}$ serão invariantes no sólido. Como no líquido a densidade seria constante, $\Delta S_{\text{vibr.}}$ também não será influenciada pela existência da interface. O mesmo poderá ser dito para a energia interna no líquido, uma vez que esta é proporcional a densidade. Por outro lado como já foi observado por Ewing, $\Delta S_{\text{conf.}}$ não será constante, dada a influência ordenadora do sólido. Na construção usada obteve-se rugosidade igual a 0,38 a na segunda camada líquida, enquanto que numa interface líquida tipo Turnbull seria igual a a.

A diferença na energia livre causada pela presença da interface será então na temperatura de fusão T_M por átomo da interface:

$$T = T_M [\Delta S_{\text{conf.}}(\text{bulk}) - \Delta S_{\text{conf.}}(\text{interface})]$$

A energia livre por átomo da superfície cristalina será:

$$\sigma_{\text{SL}} = \frac{\text{n.º de átomos na interf.}}{\text{n.º de átomos no plano crist.}} [T_M (\Delta S_{\text{conf.}}(\text{bulk}) - \Delta S_{\text{conf.}}(\text{interf}))]$$

Spaepen calcula o valor mínimo da grandeza $\sigma_{\text{SL}}/T_M \Delta S$ usando quatro diferentes aproximações para $\Delta S_{\text{conf.}}$ obtendo os seguintes valores:

- i $\frac{\sigma_{\text{SL}}}{T_M \Delta S} = 0,23$
- ii $\frac{\sigma_{\text{SL}}}{T_M \Delta S} = 0,46$

$$\text{iii} \quad \frac{\sigma_{SL}}{T_M \Delta S} = 0,48$$

$$\text{iv} \quad \frac{\sigma_{SL}}{T_M \Delta S} = 0,86$$

As três primeiras aproximações levam em conta apenas a correlação de primeiros vizinhos, a última [40] considera correlações também com átomos mais distantes.

É necessário aceitar este tipo de cálculo com bastante cautela, bem como parece-nos que a afirmação, tanto de Ewing[36] como Spaepen [40], sobre a constância da densidade no líquido necessita de corroboração experimental, pois parece bastante improvável. Além disso como mostra Zell [31] e mais recentemente Bonissent et al [41], deverá existir na interface uma região onde a energia de adesão (coesão) seja menor que no líquido bulk; sendo assim, apesar de ser necessário considerar a contribuição entrópica, a variação da energia interna terá uma contribuição bastante importante.

Bonissent et al [41] constroem seu modelo para a interface cristal-melt partindo de um plano (0001) da rede hcp simulado em computador. Os átomos de líquido, tomados como esferas rígidas, são adicionados de tal maneira que seus centros fiquem o mais próximo possível da camada original. Como nos estágios iniciais todos os sítios atômicos tem a mesma "altura" a escolha é feita através de um número gerado aleatoriamente, mantendo-se em mente também que se um sítio tipo A estiver ocupado, os sítios B em sua imediata vizinhança não poderão ser ocupados. A figura (2-10a) indica esquematicamente o resultado para a primeira camada. Podemos notar a existência de ilhas "cristalinas" com grande densidade, separadas por estrias não ocupadas, resultando numa densidade média menor que uma interface tipo Spaepen esquematizada na figura -

(2-10b).

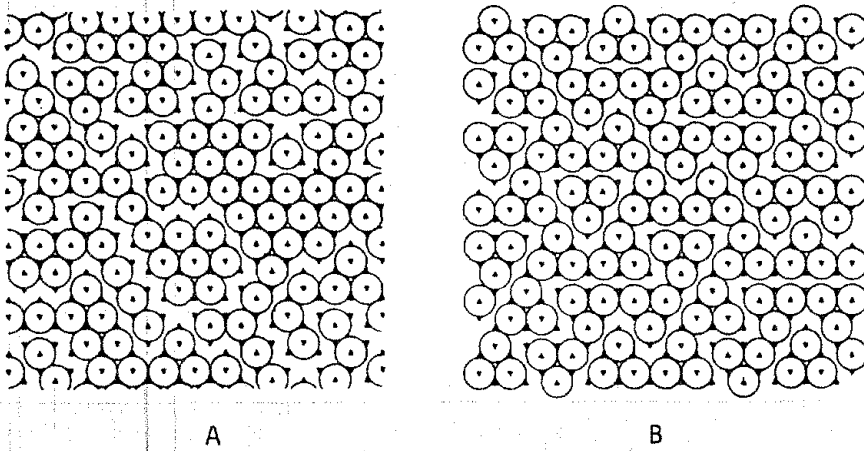


figura 2-10 de [41]

A densidade, como mostra a figura (2-11), passa por um mínimo na interface, o mesmo acontecendo com a energia de adesão - coesão, que foi calculada de maneira análogo a em [38]. Este mínimo é mostrado na figura (2-12). Esta curva indica ainda a má molhabilidade do sólido pelo líquido (ver fig. 2-8). Calculou-se ainda o ângulo de contato, obtendo-se 26° , valor este que deve ser tomado como limite mínimo, uma vez que na obtenção de σ_{SL} não foi considerada a contribuição da entropia.

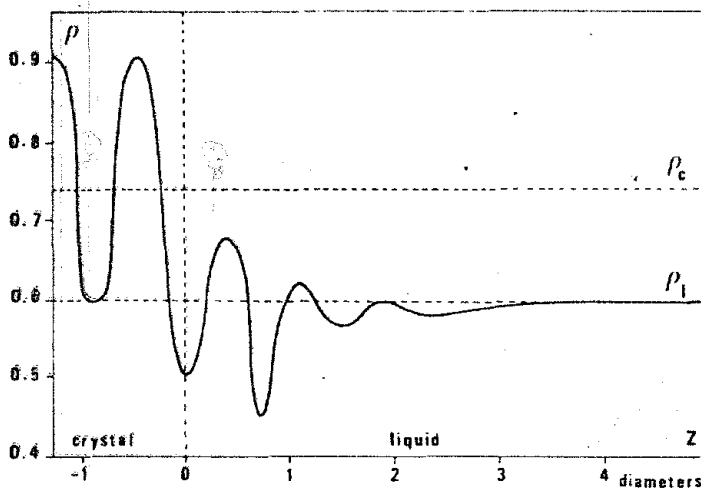


figura 2-11 de [41]

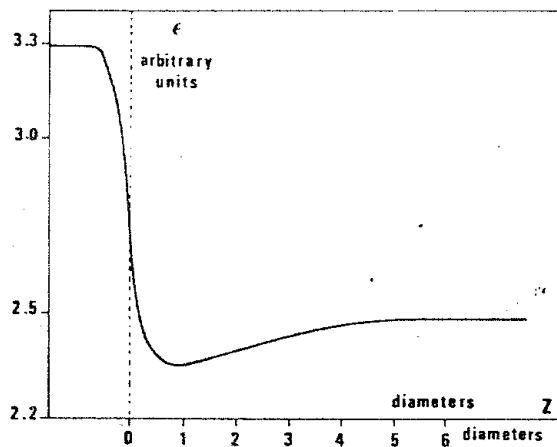


figura 2-12 de [41]

3 - Energia Livre Interfacial, Determinação Experimental

3.1 - Introdução

A energia livre da interface entre um sólido e seu líquido tem grande influência em quase todos os processos que envolvem nucleação e crescimento de cristais do estado líquido. Por exemplo, dependerá de seu valor: a temperatura em que um sólido nuclear, seja homogeneamente, seja heterogeneamente, se um dado cristal cresce lateralmente ou de maneira contínua [24], a morfologia de crescimento, a forma de eventuais dendritas, a formação ou não de bolhas de gás absorvido, etc.

Sendo assim, enormes esforços tem sido desenvolvidos na obtenção desta grandeza. Como vimos no capítulo anterior, os modelos teóricos não tem tido grande sucesso. Por outro lado, os métodos mais clássicos de medir γ_{SL} , baseados na medida do ângulo de contato entre as fases (sólido-líquido), para o caso cristal-melt não dão resultados confiáveis, principalmente devido a dificuldade de se obter superfícies realmente limpas e de se manter o equilíbrio térmico entre o sólido e o líquido. Mesmo resolvidos estes dois problemas, seria quase impossível conhecer a posição real da interface sólida em materiais opacos, uma vez que existe contínua troca de átomos entre as fases no equilíbrio.

Três métodos clássicos estão esquematizados na figura (3-1).

No primeiro capítulo, mostramos que existem muitas objeções às determinações de σ_{SL} a partir de experimentos com super-esfriamento de gotículas propostas por Turnbull

e outros.

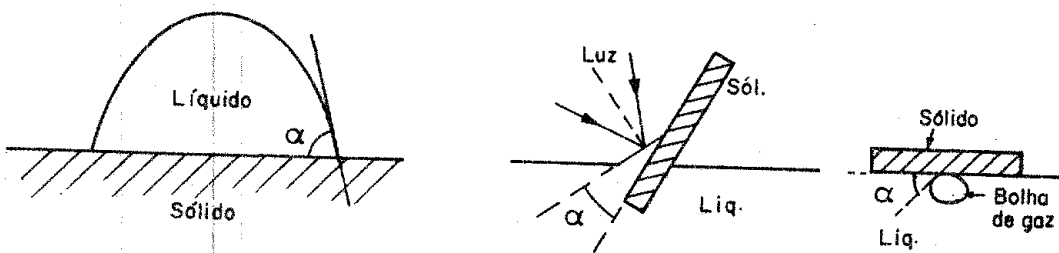


figura 3-1

Atualmente, muito trabalho tem sido desenvolvido na obtenção do ângulo de contato entre um cristal e seu próprio banho fundido, de onde se tenta induzir o valor de σ_{SL} usando a equação de Young (eq. 2-16). Outro grupo de trabalho obtém σ_{SL} , do estudo da intersecção de uma borda de grão com a interface cristal-melt. Veremos que tanto um método - quanto outro tem sérias limitações. Deve-se notar entretanto que, do ponto de vista tecnológico o estudo do ângulo de contato, mesmo não fornecendo valores precisos de σ_{SL} é interessante, visto o auxílio que dá ao crescimento de monocristais.

3.2 - Métodos baseados na medida do ângulo de contato cristal-melt

Antes de vermos os métodos mais usuais de se determinar o ângulo de contato sólido-líquido, será interessante descrever um arranjo muito elegante sugerido por Mutaftchiev et al [42] que permite a obtenção deste ângulo em condições extremas de limpeza. Infelizmente, só é aplicável à substâncias com alta pressão de vapor e temperatura de fusão relativamente baixa.

Este autor estudou a solidificação de uma gota de cádmio, previamente tridistilada em alto vácuo, numa câmara

especialmente projetada, selada a ultra alto vácuo. Manipulando cuidadosamente os gradientes térmicos, obtinham a solidificação a partir da superfície superior da gota, como está esquematizado na figura (3-2). O sólido "flutua" sobre o líquido.

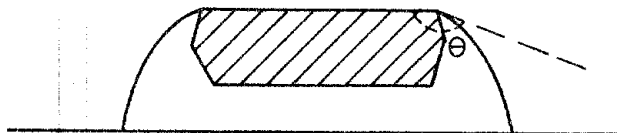


figura 3-2

Pude manter o conjunto num estado estacionário, durante longos períodos, garantindo assim o equilíbrio térmico. A gota semi-solidificada foi fotografada através de uma janela plana, sendo o ângulo θ determinado a partir de ampliações fotográficas.

Fazendo considerações de caráter energético, puderam mostrar que o ângulo de contato α seria o complementar de θ . Em princípio, estariam então em condições de determinar σ_{SL} usando a equação de Young.

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + c_L \cos \alpha$$

Entretanto, como sempre acontece, ao se tentar usar esta equação, necessita-se conhecer o valor de σ_S , que para temperaturas perto do ponto de fusão é desconhecido. Usaram então aproximações como as sugeridas por Skapski [20] - obtendo:

$$\sigma_{SL\{0001\}} = (171 \pm 8) \text{ erg/cm}^2$$

Mesmo usando estas aproximações na derivação de γ_S o valor obtido para σ_{SL} é três vezes maior do que se obteria diretamente da teoria de Skapski.

Vários autores tem tentado obter o ângulo de contato α , medindo-o diretamente durante um crescimento tipo Czochralski.

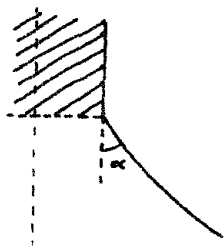


figura 3-3

Existem entretanto, várias dificuldades que podem comprometer seriamente a confiabilidade deste tipo de ensaio. O problema de limpeza é difícil senão impossível de resolver. Conhecer a direção exata da face que cresce, não é fácil, como também o é a própria observação de α , uma vez que usualmente o cristal está a alta temperatura, contido num recipiente cujas propriedades óticas são longe de serem ideais.

Aparentemente, o primeiro a fazer este tipo de medida foi Antonov [43] para o germânio. Suas fotografias são bastante espetaculares, mas, a precisão não foi boa. Tudo indica que ele não se preocupou em manter a interface perto da temperatura de equilíbrio, resultando em valores bem dispersos, entre 10 e 20 graus.

Trabalhos mais cuidadosos, usando essencialmente a mesma técnica [44,45] tem resultado em valores menos dispersos para o cobre, o germânio e o gálio; sendo obtidos respectivamente

$$\alpha_{Cu} = (0,6^\circ \pm 0,4^\circ)$$

$$\alpha_{Ge} = (7^\circ \pm 3^\circ)$$

$$\alpha_{Ga} = (0^\circ \pm 1^\circ)$$

Devemos observar, que mesmo nestas determinações não se pode garantir a existência de condições de equilíbrio e a pequena dispersão dos valores não implica necessariamente em grande precisão, podendo os valores terem sido influenciados por uma camada de óxido ou outro contaminante.

Também, trabalhando com um arranjo tipo Czochralski Rantsordas [46,47], deduz-se o valor do ângulo de contato α , fazendo considerações sobre a maneira com que o líquido se retrai das bordas da interface de crescimento, quando o cristal é retirado do melt de modo intermitente.

Pode-se obter uma relação entre a altura da coluna líquida subelevada pelo cristal e o ângulo de contato, fazendo-se um balanço da energia livre do sistema nas duas situações esquematizadas na figura (3-4).

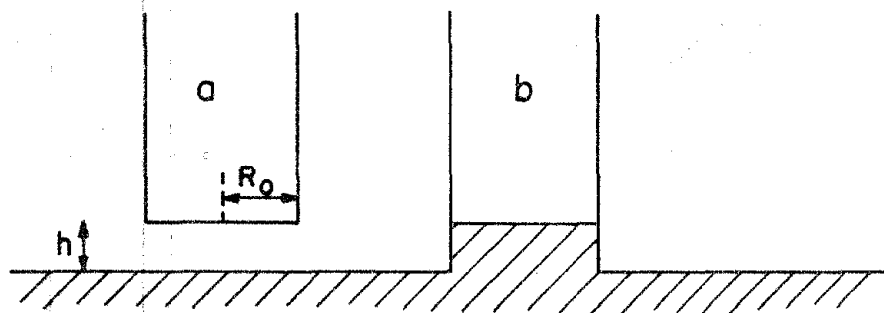


figura 3-4

A energia livre do sistema a será:

$$F_o = \pi R_o^2 \sigma_S + \pi R_o^2 \sigma_S + \text{constante}$$

Quando $R_o \gg h$, podemos calcular a energia livre do sistema \underline{b} aproximando-se a coluna a um cilindro

$$F_b = \pi R_o^2 h^2 \rho g + \pi R_o^2 \sigma_{SL} + 2\pi R_o h \sigma_L + \text{constante}$$

Igualando F_a a F_b e desprezando a raiz negativa obtemos:

$$h_{\max} = \frac{a}{R_o} \left\{ -1 + \left[1 + \frac{R_o^2}{a} (1 + \cos\alpha) \right]^{1/2} \right\} \quad (3-1)$$

onde

R_o = raio da interface

$a = 2\sigma_L / \rho g$

ρ = densidade do líquido

Podemos observar que, quanto menor for R_o menor será h_{\max} . Quando o cristal é puxado bruscamente para cima, h é forçado também a aumentar bruscamente. Se o cristal está inicialmente crescendo com secção quase quadrada, ao restabelecer o equilíbrio, o líquido tende a se retrair das regiões onde R_o é pequeno, isto é dos cantos. Em seus ensaios com NaCl, Rastvorsdas fazia a cada 5 seg uma rápida retirada de 0,18 mm. Das estrias deixadas sobre a interface, pode-se medir R_o para cada incremento de h , e daí, obter através da equação (3-1), o valor de α .

$$\alpha_{\text{NaCl}} = (50^\circ \pm 12^\circ)$$

O eixo de puxamento era o $\langle 100 \rangle$.

De passagem, é interessante notar que este valor, aliás, bem próximo ao de Grange [48], é consideravelmente maior do que aquele determinado em medidas diretas sobre a coluna subelevada de Grovskii et al [49].

Grange et al [48], determinaram de maneira muito precisa o ângulo de contato para o NaCl aperfeiçoando uma técnica originalmente usada por Vaughan e Robinson [29], para o estudo de interfaces de crescimento, que consistia em injetar uma bolha de gás inerte, aquecido à exata temperatura do banho fundido, sob um cristal que crescia pelo processo Czochralski. Quando corretamente posicionada, a bolha restava sobre a interface, sendo incorporada ao cristal, à medida que este crescia, permitindo a determinação posterior do ângulo de contato.

O valor encontrado, também para cristais de NaCl crescidos na direção $\langle 100 \rangle$ foi:

$$\alpha_{\text{NaCl}} = (48,1^\circ \pm 1,1^\circ)$$

Uma discussão mais detalhada da validade do método, será dada num capítulo posterior, uma vez que foi esta a técnica que adotamos em nossas medidas:

O procedimento sugerido por Surek e Chalmers [50], talvez deva ser mencionado por sua originalidade, mesmo que seus resultados sejam de difícil interpretação. Estes autores, fundiram com um feixe eletrônico, a região central de um "waffer" circular de Si ou Ge mantido em alto vácuo na posição horizontal como indicado na figura (3-5).

Tanto Si como Ge são mais densos no estado líquido, portanto, ao fundir o "waffer", tomava a forma cuja secção

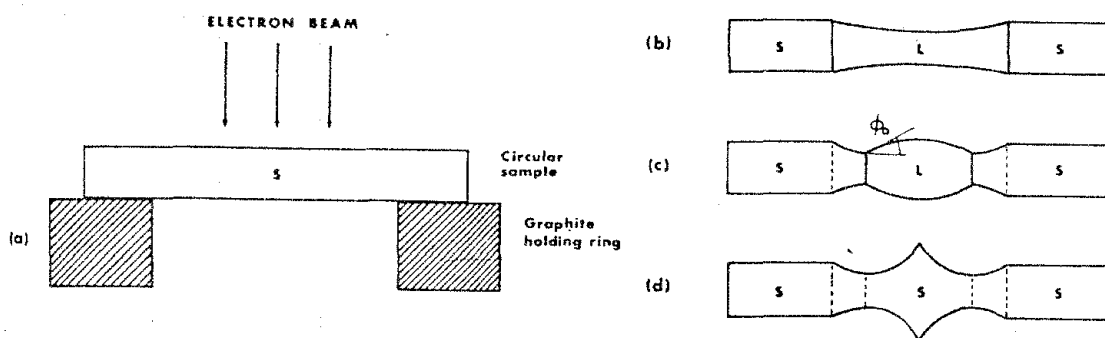


figura 3-5

transversal está indicada na fig. (3-5b). Foi adicionado mais material à região fundida, até obter uma forma como a da fig. (3-5c).

Ao diminuírem a potência do feixe eletrônico, o raio da zona fundida diminuía, passando por um estágio como na fig. (3-5c), até que finalmente todo o material se resolidificava (3-5d).

Para obter o ângulo de contato em cada estágio da solidificação, supuseram situações do tipo indicado em (3-5e).

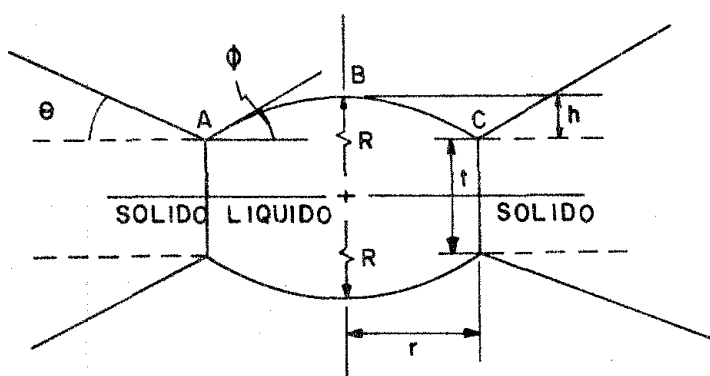


figura 3-5e

Quando o ângulo θ for igual a zero ϕ representará o ângulo de contato. Pode-se, determinar a partir da secção - reta de um waffer resolidificado, o raio r , para o qual durante a solidificação $\theta = 0$ (indicado pela seta em 3-5d). De pos

se deste raio, é possível saber a massa que estaria líquida no instante em que a interface sólido-líquido se encontrava exatamente em \underline{r} . Supondo-se que a forma da superfície líquida é de uma calota esférica, pode-se calcular ϕ . Os valores obtidos, entretanto, devem ser tratados com certa cautela, uma vez que algumas das simplificações feitas parecem ser de difícil justificação.

Obteram:

$$\alpha_{Si} = (11^\circ \pm 1^\circ)$$

$$\alpha_{Ge} = 8^\circ$$

Este último valor está bem próximo ao obtido por medidas diretas sobre a coluna subelevada [43].

Evidentemente, todos estes métodos para a obtenção do ângulo de contato sō nos levam a σ_{SL} , se conhecermos σ_S e σ_L , que geralmente não é o caso, pelo menos, no que se refere a σ_S . Pode-se, entretanto, calcular a energia de adesão, $\beta = \sigma_L(\cos\alpha + 1)$ útil em muitas situações.

3.3 - Métodos que envolvem bordas de grão

Existem trabalhos que eliminam a necessidade de se conhecer σ_S , obtendo o valor de γ_{SL} , a partir de estudos da intersecção de uma borda de grão com a interface sólido-líquido.

A forma de equilíbrio desta intersecção, pode ser caracterizada por dois ângulos. ψ_1 e ψ_2 (fig. 3-6) sendo as várias energias livres relacionadas pela equação de Herring

$$\gamma_{SS} - \gamma_{SL} \cos \psi_1 - \gamma_{SL} \cos \psi_2 - \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial \psi_1} \sin \psi_1 - \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial \psi_2} \sin \psi_2 = 0 \quad (3-2)$$

onde: ψ_i - é o ângulo entre a tangente a uma lateral do fundo do sulco formado, onde a borda de grão intercepta a interface e a direção desta borda de grão. (fig. 3-6)

γ_{SS} - é a energia livre da interface sólido-sólido.

Se a borda de grão for simétrico, $\psi_1 = \psi_2$ podemos reescrever a equação (3-2)

$$\gamma_{SS} - 2\gamma_{SL} \cos \frac{\psi}{2} - \frac{2\partial \gamma_{SL}}{\partial (\psi/2)} \sin \left(\frac{\psi}{2}\right) = 0 \quad (3-3)$$

onde

$$\psi = \psi_1 + \psi_2$$

Por outro lado, quando γ_{SL} for independente da orientação cristalográfica, o terceiro termo de (3-3) será nulo, ou seja,

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\psi}{2} \quad (3-4)$$

O problema consiste então em se medir ψ e conhecer γ_{SS} . Glicksman e Vold [51], calculam γ_{SS} para bordas de grão de baixo ângulo, usando o modelo de deslocamentos obtendo uma relação entre θ e $\psi/2$

$$\cos \left(\frac{\psi}{2}\right) = \theta \left[A' - \frac{E_0}{2\gamma_{SL}} \ln \theta \right]$$

A' - uma constante

E_0 - pode ser calculado a partir dos vetores de Burger das deslocções da borda de grão e as constantes elásticas do material

θ - está definido na figura (3-6).

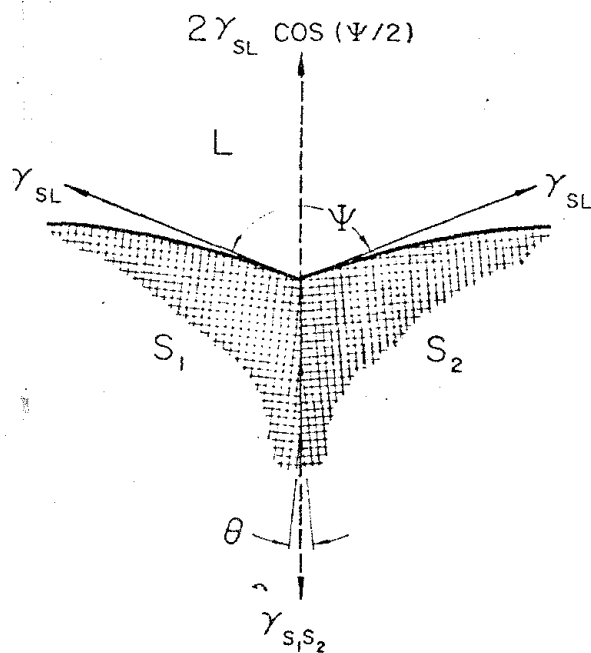


figura 3-6

Mediram então ψ e θ em amostras delgadas (aprox. 2400Å) de bismuto [51,52], num microscópio eletrônico, onde um feixe de elétrons era usado para fundir uma região da amostra. ψ foi obtido diretamente de ampliações fotográficas, enquanto que θ pode ser medido da superposição das figuras de difração de cada grão. Foi obtido para γ_{SL} o valor de

$$\gamma_{SL_{Sb}} = 61,3 \text{ erg/cm}^2$$

A equação (3-3), só vale rigorosamente para situações isotérmicas, que não existem no arranjo usado, no entan-

to, parece plausível que na base do sulco se tenha regiões limitadas onde esta condição é "aproximadamente" existente.

O modelo usado para obter γ_{SS} , só vale quando o valor de θ for menor do que uns 7° . Aliás, um problema mais delicado, é a impossibilidade de se ter uma estrutura do tipo descrito pela equação (3-3), se $\gamma_{SS} > 2\gamma_{SL}$, pois neste caso, o líquido penetra inteiramente na referida borda de grão.

O próprio Glickman [53], e mais tarde Jones [54], tentaram resolver os problemas devidos a existência de variação nos gradientes térmicos causados pelas diferenças de condutividade térmica entre o sólido e o líquido, bem como entre estes e as paredes contenedoras. Concentraram no estudo da forma do sulco, conseguindo eliminar a necessidade de se conhecer γ_{SS} . Em [53], obteve-se para o chumbo o valor de 76 erg/cm^2 para γ_{SL} . O método usado para evidenciar o formato do sulco, consistiu na adição de 0,04% de antimônio ao chumbo fundido. O autor, aparentemente, não se preocupou em verificar qual a influência desta impureza nas medidas que efetuava, portanto, devemos aceitar o valor obtido com certa prudência.

Jones [54], por sua vez, trabalhou principalmente com substâncias orgânicas transparentes que permitiam observação direta com microscópio ótico.

Eustalhopulos [55,56,57], também fez uso da equação (3-4) que escreveu em termos de tensão interfacial ($\sigma_{SS} = \sigma_{SL} \cos \psi/2$) para suas determinações de σ_{SL} .

Em sistemas binários, tipo A-B, onde a solubilidade do elemento B na matriz sólida A é muito pequena, é admitida a igualdade entre σ_{SS}^0 , tensão interfacial de uma borda de grão do elemento A puro e σ_{SS} da liga AB. Como σ_{SS}^0

pode ser estimado para vários materiais puros, basta então medir ψ para se obter σ_{SL} da interface sólido-líquido da liga.

ψ e portanto σ_{SL} , foi medido para várias concentrações de A. Eustathopoulos [58], mostrou a validade de sua equação:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{AL}^0(A) + \frac{M}{4} \frac{\sigma_A}{A} \quad (3-5)$$

onde $M = -RT \ln X_A^L + L_f^A \left(1 - \frac{T}{T_f^A}\right)$

σ_A^0 = área molar de A (igual ao A_S de Skapski [19])

L_f^A = entalpia de fusão de A

T_f^A = temperatura de fusão de A

X_A^L = fração molar de A no líquido

Sendo linear permite a extrapolação da reta $\sigma_{SL} \times M$ (ambos obtíveis) para a determinação de σ_{SL}^0 .

Desta maneira obteve os seguintes resultados:

$$\sigma_{SL}^0(\text{Cu}) = (237 \pm 26) \text{ erg/cm}^2 \quad [55]$$

$$\sigma_{SL}^0(\text{Al}) = (158 \pm 30) \text{ erg/cm}^2 \quad [56]$$

$$\sigma_{SL}^0(\text{Zn}) = (100 \pm 13) \text{ erg/cm}^2 \quad [57]$$

Devemos observar, que este método, de ser tratado com certa reserva, pois, como todas as determinações feitas com base na medida de ψ , são válidas quando σ_{SL} for completamente isotrópico. Outra possível fonte de erros, seria o conhecimento de σ_{SS} que varia com a orientação relativa dos grãos e com a temperatura. Para esta última, são feitas estimativas, entretanto, estas ainda deixam bastante a desejar.

Pudemos ver, nestes dois capítulos, sobre a energia livre interfacial que de um lado, do ponto de vista teórico, existem duas grandes tendências: uma que dá maior ênfase aos efeitos entrópicos, e, outra que embora admitindo estes - efeitos se preocupa mais com a variação da densidade de energia na região da interface.

Por outro lado, do ponto de vista experimental, - existem grandes dificuldades em se obter resultados confiáveis.

4 - Cinética de Crescimento de Cristais

O crescimento de cristais é um caso particular do fenômeno de transição de fase, caracterizada pela transferência de massa de uma fase I a uma fase II através de uma interface. No caso de crescimento propriamente dito, a fase II seria cristalina, no entanto dada a simetria de alguns dos fenômenos envolvidos pode-se em certos casos incluir sob este título os fenômenos inversos: sublimação e fusão.

Para que ocorra transferência preferencial de massa de uma fase a outra o sistema não poderá estar em equilíbrio. A variação dos parâmetros termodinâmicos dos sistemas em relação a seus valores de equilíbrio será portanto uma característica das mais interessantes para o crescimento.

O equilíbrio entre duas fases extensas é completamente definido por seus respectivos potenciais químicos. Estes podem ser definidos para cada fase como sendo a derivada de uma das funções de estado do sistema em relação à massa - ou ao número de moléculas da fase, mantidos os outros parâmetros constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,T,n_{j \neq i}} \quad (4-1)$$

O produto $\Delta n(\mu_i - \mu_j)$ vai representar o trabalho necessário para transferir Δn moléculas da fase j à fase i . Quando este trabalho for nulo as fases estarão em equilíbrio, ou seja:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots \dots \mu_m$$

Se o potencial químico da fase j for maior que o da fase i , o sistema libertará trabalho com a transferência de moléculas de j para i e portanto isto ocorrerá espontaneamente. Por outro lado, para que o fenômeno inverso ocorra será necessário fornecer energia ao sistema.

A diferença $\Delta\mu = \mu_i - \mu_j$ se dá o nome de supersaturação e vai ser a força impulsionadora ("driving force") para o crescimento, a fusão, a condensação, ou a sublimação de um cristal.

Dependendo do tipo de sistema em consideração a supersaturação irá depender de diferentes parâmetros. Veremos que no crescimento a partir de um vapor o fator importante será a pressão e na solidificação a partir do melt, a temperatura.

Num sistema cada molécula terá uma energia livre de Gibbs g , entropia s e ocupará um volume v . Podemos escrever para essa molécula

$$dg = s dT + v dp$$

Mas G de todo o sistema será igual a ng se o sistema for homogêneo, mono-componente e mono-fase.

Sai imediatamente que

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial ng}{\partial n} = g \quad e$$

$$dg = d\mu = -s dT + v dp$$

que é um caso particular da equação de Gibbs-Duhem.

Podemos calcular a variação do potencial químico

para uma molécula numa dada fase quando o sistema passar de uma situação de equilíbrio a uma supersaturada, simplesmente $d\mu$. (s e v são a entropia e o volume associados a esta molécula)

$$\mu = \mu_0 - \int_{T_0}^T s dT + \int_{P_0}^P v dp$$

o índice zero indica valores no equilíbrio.

No caso de crescimento da fase gasosa obtém-se a supersaturação do vapor aumentando-se a pressão, a temperatura constante

$$\mu_g = \mu_{og} + \int_{P_0}^P v_g dp$$

Quando o vapor se comportar como um gás perfeito

$$(v = kT/p)$$

$$\mu_g - \mu_{og} = kT \ln \frac{P}{P_0}$$

Igualmente no cristal

$$\mu_c = \mu_{oc} + \int_{P_0}^P v_c dp$$

v_c no caso será o volume ocupado por uma molécula na rede e será, para a gama de pressões usadas, usualmente constante - (quase)

$$\mu_c = \mu_{oc} + v_c (P - P_0)$$

$$\Delta\mu = \mu_g - \mu_c = kT \ln \frac{P}{P_0} - v_c (P - P_0)$$

uma vez que

$$\mu_{og} = \mu_{oc}$$

Normalmente pode-se desprezar o segundo termo uma vez que ele é bem menor que o primeiro

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_o} \quad (4-2)$$

Para o crescimento a partir de um melt a super-saturação é obtida variando-se a temperatura, a pressão constante

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_C = - \int_{T_o}^T s_L dT + \int_{T_o}^T s_C dT = - \int_{T_o}^T (s_L - s_C) dT$$

Se ΔT for pequeno geralmente é válido fazer:

$$(s_L - s_C) = \frac{\lambda_f}{T}$$

onde λ_f é a entalpia de fusão por molécula

$$\Delta\mu = - \int_{T_o}^T \frac{\lambda_f}{T} dT = \lambda_f \ln \frac{T_o}{T} \approx \lambda_f \frac{\Delta T}{T_o} \quad (4-3)$$

Estas duas expressões para a supersaturação foram deduzidas para fases extensas e seriam na realidade valores médios. Se nos interessarem fenômenos ao nível atômico será necessário refinarmos o nosso método de cálculo. Poder-se-ia, por exemplo, partir da definição para o potencial químico $\mu = \partial F / \partial N$ e calcular a derivada de $F = kT \ln Q_k^n$ onde Q_k é a

função de partição da k ésima fase.

Obtêm-se para a fase gasosa (desprezando-se a energia potencial do gás)

$$\mu_g = \mu_o - kT \ln v_g \quad (4-4)$$

onde agora $\mu_o =$ e uma cte independente da temperatura

e $v_g =$ e o volume médio ocupado por uma molécula a pressão P .

O potencial químico de um sítio atômico e qual-quer da rede cristalina caracterizado por uma energia potencial $-\phi_i$ será por sua vez dado por

$$\mu_i = \mu_o - \phi_i - kT \ln \bar{v}_i \quad (4-5)$$

Se o cristal esta em equilíbrio com o gás, deve-se ter $\mu_g = \mu_c$ médio, mas μ_i pode ter diferentes valores, dependendo de ϕ_i . Será então interessante saber se existe algum tipo de sítio atômico para o qual a igualdade seja válida.

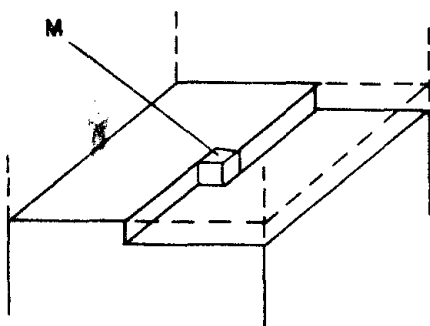


figura 4-1

Consideremos no cristal cúbico simples da fig.

4-1 o átomo na posição M. Se o enviarmos para o gás o átomo - adjacente passará a ter situação energética idêntica e portanto poderá ser enviado para o gás com um gasto de energia idêntico ao usado para o átomo original. Pode-se proceder sucessivamente desta maneira até que o cristal tenha sido totalmente enviado ao gás. (modelo dos vizinhos mais próximos e desprezando-se efeitos de borda) O trabalho gasto para sublimar cada átomo M será então o trabalho médio de sublimação de todos os átomos do cristal. Disto pode-se induzir que o potencial químico deste tipo de átomo será igual ao potencial químico médio do cristal e portanto os átomos M, ou de semi-cristal, estão em equilíbrio com o gás saturado

$$\mu_{1/2} = \mu_g = \mu_0 - \phi_{1/2} - kT \ln \bar{v} \quad (4-6)$$

A figura 4-2 é um caso mais geral da figura 4-1 ou seja é uma face {100} de um cristal cúbico simples. Na tabela 4-1 estão indicadas as energias de separação associadas a cada tipo de sítio atômico, isto é, a energia necessária para retirar um átomo que se encontra num destes sítios, sempre dentro da aproximação de vizinhos mais próximos.

Tabela 4-1

A - (dentro de uma face plana)	5 ϕ
B - (dentro de uma quina)	4 ϕ
C - (dentro de um degrau)	4 ϕ
D - (canto)	3 ϕ
E - (posição de semi cristal)	3 ϕ
F - (posição ao longo de um degrau)	2 ϕ
H - (sobre uma face plana)	1 ϕ

Onde ϕ é a energia necessária para separar dois vizinhos mais próximos.

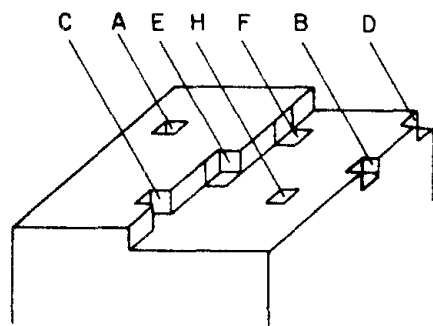


figura 4-2

Os volumes médios de vibração associados com cada tipo de sítio atômico são praticamente iguais. A equação 4-5 se reduz então a:

$$\mu_i = -\phi_i + \text{cte} \quad (4-7)$$

Conclui-se então que quanto menor for a energia de separação maior será o potencial químico de um dado sítio atômico. Como apenas os átomos em sítios tipo semi-cristal (E) estão em equilíbrio com o vapor, teremos posições onde o potencial químico é maior no cristal que no gás e outros onde o inverso é verdade.

Quando μ for maior no vapor ocorrerá espontaneamente a transferência de um átomo àquela posição; na fig. 4-2 isto ocorre para as posições A, B e C. O inverso é verdade para os sítios F e H. Um átomo que se encontrasse adsorvido numa destas duas posições tenderia imediatamente a se sublimar.

Fica evidente que uma face do tipo indicada ten-

de a manter sua forma quando em contato com um vapor saturado, uma vez que os sítios tipo A, B, C e E serão rapidamente preenchidos e átomos em outras posições se sublimam espontaneamente. Este tipo de face foi denominada de tipo F ("flat").

Existem no entanto outros tipos de face que tem propriedades bem diferentes. Consideremos a face {111} da estrutura cúbica simples esquematizada na fig. (4-3).

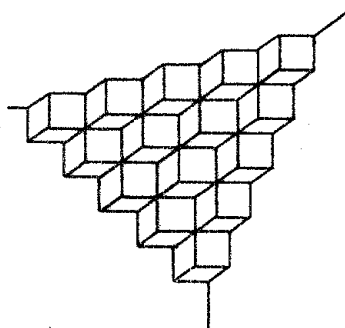


figura 4-3

Todas as posições tem energia de separação 3ϕ , ou seja, são do tipo semi-cristal, isto é, se colocarmos ou retirarmos um átomo será sempre criada outra posição equivalente. (levando em conta apenas interações apenas entre primeiros vizinhos) Este tipo de face é dita face K (do inglês "kink"). Numa face deste tipo pode ocorrer tanto a transferência de átomos do vapor para o cristal, como do cristal para o vapor, uma vez que todo sítio atômico cristalino tem o mesmo potencial químico que os átomos do vapor. Sendo assim não há razão para que ela se mantenha plana ou mesmo com sua forma inicial.

Vemos então que existem no equilíbrio térmico essencialmente dois tipos de face: uma que tende a ser lisa e plana (F) e outra que pode ter forma qualquer (K). Na lite-

ratura [61] e usual encontrarmos outro tipo de face, a S (stepped) que seria intermediária entre a F e a K.

Como mostramos, a elevação da pressão ou o abaixamento da temperatura leva a um estado supersaturado onde o potencial químico do meio (gasoso ou líquido, respectivamente) é maior que do sólido. No caso de um cristal com uma face K, por menor que seja esta supersaturação, átomos do vapor sempre terão μ maior do que do cristal e portanto sempre que um destes atingir a superfície cristalina ele será incorporado a esta. Isto pode ocorrer indefinidamente pois novas posições de semi-cristal estão sendo criadas com a incorporação dos novos átomos. Chama-se a este tipo de transferência de massa, crescimento contínuo.

Por outro lado isto não ocorre numa face F onde quando se completar algum eventual degrau não existirão mais posições de semi-cristal. Consideremos o caso extremo de uma face F completamente plana onde existem portanto apenas sítios tipo H (fig. 4-2).

É fácil ver que um átomo que chega do vapor terá que ter no mínimo um potencial químico $\mu_g \leq \mu_H$ sob pena de ser rapidamente desadsorvido. A supersaturação mínima será então:

$$\Delta\mu_{\min} = \mu_H - \mu_{g0}$$

onde

$$\mu_H = \mu_0 - \phi_H - kT \ln \bar{v}_H$$

$$\mu_{g0} = \mu_0 - kT \ln \bar{v}_{g0} = \mu_0 - \phi_{1/2} - kT \ln \bar{v}_c$$

com $\phi_{1/2}$ igual a 3ϕ para um cristal de Kossel com primeiros vizinhos apenas.

$$\Delta\mu_{\min} = -\phi_H + 3\phi = 2\phi$$

De maneira análoga podemos calcular a supersaturação mínima para uma face F de um cristal de estrutura qualquer. Se um átomo tem n vizinhos mais próximos no seu plano (// a superfície) e m nos planos imediatamente superior e inferior, a energia que liga um átomo singelo sobre uma superfície F ao cristal será $(m/2)\phi$ e a de um átomo numa posição de semi-cristal $(m/2 + n/2)\phi$.

A supersaturação mínima será então

$$\Delta\mu_{\min} = \frac{n}{2} \phi \quad (4-8)$$

Do nosso modelo resulta então que se a supersaturação for maior que $\Delta\mu_{\min}$, todo átomo que atinge a superfície será incorporado ao cristal. Por outro lado quando a supersaturação for menor que $\Delta\mu_{\min}$ não será possível transferir átomos a uma superfície lisa. Esta última conclusão no entanto não é apoiada pela realidade, onde existem cristais que crescem da fase gasosa com velocidades apreciáveis a supersaturações bem menores que $\Delta\mu_{\min}$.

Para conciliar a teoria com os dados experimentais será necessário resolver dois pontos básicos. O primeiro é incluir um mecanismo que permita o crescimento de faces lisas, ou seja a criação sobre estas de posições de semi-cristal.

O outro ponto é fazer com que o cristal cresça -

com velocidades próximas as realizáveis experimentalmente, uma vez que, se apenas os átomos que atingirem diretamente as posições de semi-cristal fossem incorporados, as velocidades seriam muito baixas.

Este segundo ponto foi de mais fácil solução. É talvez interessante primeiramente observar que se existir um degrau sobre uma superfície, este forçosamente conterá um número muito grande de posições de semi-cristal quando a temperatura for acima de 0°K . Burton, Cabrera e Frank [62] mostram que para um cristal cúbico simples de Kossel em equilíbrio com seu vapor saturado, um degrau monoatômico de $\langle 001 \rangle$ numa face $\{001\}$ terá, a temperatura ambiente, um sítio semi-cristal para cada 10 átomos do degrau (tomaram ω_R , a energia para a formação de uma destas posições, como sendo igual a $1/2\phi$). Será suficiente então que o átomo chegue ao degrau para que a probabilidade de que ocorra sua incorporação seja muito grande. Interessou-se então em saber qual o tempo de permanência de átomos na superfície e se estes poderiam deslocar-se sobre a mesma.

A frequência de evaporação de um átomo qualquer da superfície de um cristal é dada por:

$$v_0 \exp(\phi_i/kT) \quad (4-9)$$

onde v_0 - é uma frequência (não muito diferente da frequência de oscilação do átomo na rede)

ϕ_i - é a energia potencial associada com aquele sítio atômico.

A parte exponencial vai ser a fração de átomos

que num dado instante tem a energia necessária para deixar a superfície.

De maneira análoga pode-se calcular a frequência de transferência de um átomo de um sítio sobre a superfície a outro adjacente. Tomemos um átomo num sítio tipo H (fig. 4-2) saltando para outro do mesmo tipo, por exemplo. Para fazer isto terá que atravessar uma barreira de potencial cuja altura será:

$$\phi_S - \phi_H$$

onde ϕ_S é o potencial da posição mais "alta" para onde o átomo terá que saltar.

A frequência de migração será então:

$$v_0 \exp \left[- \frac{1}{kT} (\phi_S - \phi_H) \right]$$

A razão entre a frequência de migração e a frequência de evaporação nos dará o número provável de saltos que o átomo dá na superfície antes de evaporar.

$$\frac{F_M}{F_E} = \exp \left[- \frac{\phi_S}{kT} \right]$$

Como reportado em [62], Volmer obteve aproximadamente 10^7 saltos usando um potencial do tipo $1/r^6$ e considerando vizinhos até quarta ordem. (num cristal de Kossel)

O átomo poderá portanto migrar até distâncias consideráveis sobre a superfície para atingir um degrau. Bastaria então um mecanismo que permitisse a criação destes degraus para que o cristal crescesse.

Uma das primeiras idéias nesta direção foi a que dada a existência sobre a superfície de um número relativamente grande de átomos e como estes estariam em movimento, ocorreria a formação de núcleos bidimensionais de maneira muito parecida com o aparecimento de gotículas líquidas num vapor supersaturado.

Consideremos a variação do potencial químico do sistema quando átomos passam do vapor para um agrupamento de átomos sobre uma superfície lisa (numa camada monoatômica). Para cada átomo esta variação será:

$$\Delta G_i = \mu_i - \mu_g$$

onde μ_i é o potencial químico de um átomo integrado ao agrupamento.

$$\mu_i = \mu_0 + \phi_i - kT \ln \bar{v}_i$$

Para os N átomos do agrupamento todo

$$\Delta G = \sum_1^N (\mu_i - \mu_g) = \sum_1^N \mu_i - N\mu_g$$

fazendo $\bar{v} = \bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \dots$

$$\Delta G = \sum_1^N \phi_i - N[kT \ln \bar{v} - \mu_0 + \mu_g]$$

$\sum_1^N \phi_i$ representa a energia de ligação dos átomos entre si e com a superfície cristalina. Para calcular este valor imagine-se os N átomos como sendo parte da camada superficial. A energia que liga estes N átomos ao cristal será $N\phi_{1/2}$. Deve-se

subtrair deste valor as ligações laterais da periferia do agrupamento. O número destas será proporcional ao comprimento do perímetro e portanto a $(N^{1/2})$

$$\sum_1^N \phi_i = N\phi_{1/2} - A\sqrt{N}$$

A = um fator geométrico e inclui a energia de ligação

$$\Delta G = +A\sqrt{N} - N[\mu_g - (\mu_o - \phi_{1/2} - kT \ln \bar{v})]$$

Mas sabemos pela eq. (4-6) que:

$$\mu_o - \phi_{1/2} - kT \ln \bar{v} = \mu_{1/2} = \mu_{g_o}$$

$$\Delta G = A\sqrt{N} - N\Delta\mu$$

Do gráfico de $\Delta G = f(N)$ (fig. 4-4) observa-se que para pequenos N a adição de átomos implica num acréscimo de energia, mas a partir de um certo valor crítico o acréscimo de átomos diminui a energia.

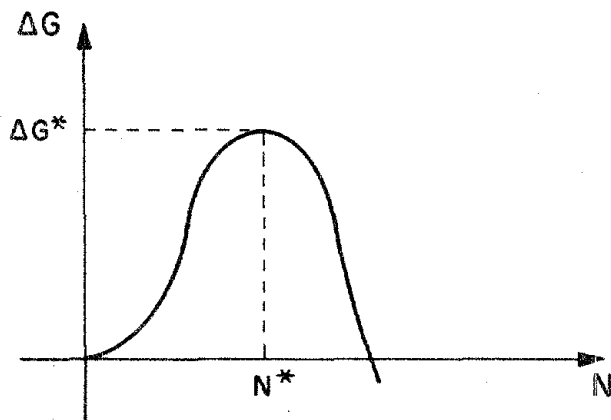


figura 4-4

Pode-se obter o valor de N^* crítico maximizando

ΔG e depois obter ΔG^* crítico

$$\frac{d(\Delta G)}{dN} = \frac{1}{2} A N^{-1/2} - \Delta\mu = 0 \Rightarrow N^* = \left(\frac{A}{2\Delta\mu}\right)^2$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{4} \frac{A^2}{\Delta\mu}$$

A frequência de produção de núcleos bidimensionais será então proporcional a

$$f_{NB} \propto \exp\left[-\frac{1}{4kT} \frac{A^2}{\Delta\mu}\right]$$

Strickland-Constable [63] mostra que em condições típicas de crescimento a partir do vapor, tomando $\phi = 6 kT$ e uma super-saturação de 1%

$$f_{NB} \propto \exp(-2800) = 10^{-1200}$$

Ou seja mesmo que o fator pré-exponencial seja grande, a frequência de produção de núcleos bidimensionais é bem pequena, não explicando satisfatoriamente os dados experimentais.

Chegou-se então a um impasse pelo menos no que se refere a crescimento a partir do vapor; refinamentos da teoria, principalmente com relação ao fator A poderiam eventualmente melhorar as coisas de algumas ordens de grandeza, mas a diferença entre a teoria e os dados experimentais continuaria enorme. Evidentemente alguma coisa estava basicamente errada. Foi então que Frank [64] teve a genial idéia de que como os cristais não são perfeitos isto poderia modificar sensivelmente a natureza dos sítios atômicos de sua superfície. Poderia ocorrer mesmo que se uma dislocação "screw" interceptas-

se a superfície estaria criado um degrau (fig. 4-5) que se perpetuaria ao longo do crescimento.

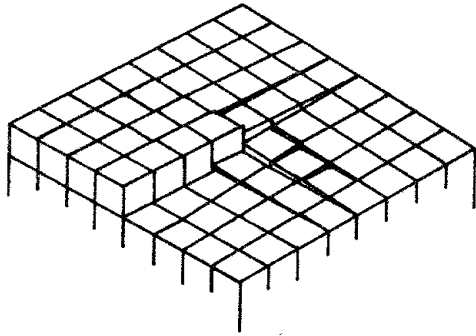


figura 4-5

É fácil perceber ainda que quando o cristal crescer o degrau tenderá a rodar formando uma espiral como indica a figura 4-6.

Uma vez obtida uma fonte inesgotável de degraus pode-se conciliar as velocidades medidas de crescimento de faces F, a baixa supersaturação, com a teoria.

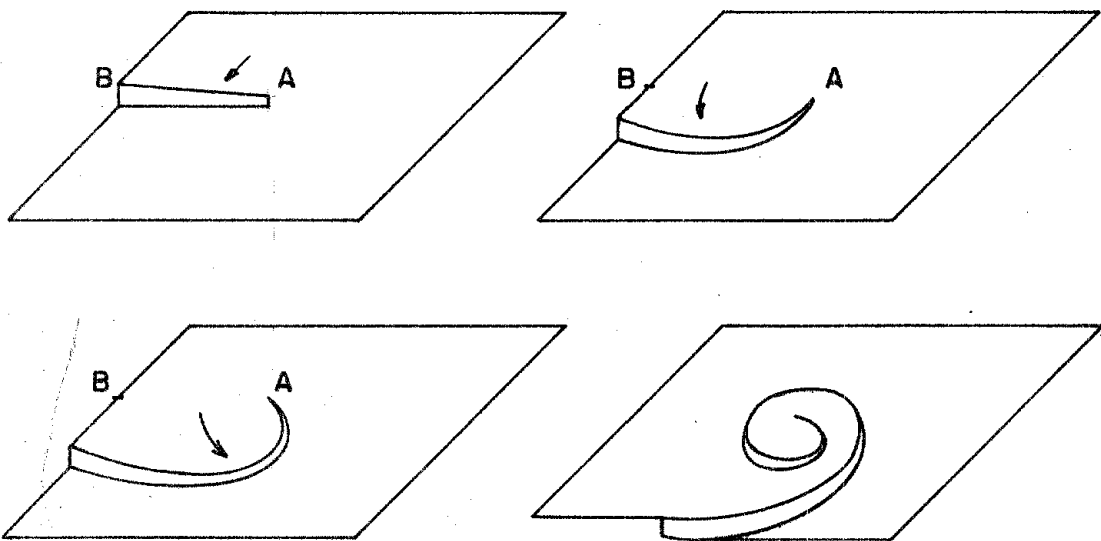


figura 4-6

Resumindo, temos que cristais crescem de maneira contínua se suas superfícies forem faces tipo K, ou se a su-

persaturação for acima de um valor crítico. Por outro lado faces F a baixa supersaturação, crescerão pelo espalhamento lateral de camadas.

De uma maneira geral em tudo que dissemos até agora baseamo-nos no aumento ou diminuição de G pela variação do número de ligações interatômicas do sistema, ou seja, a variação da energia interna. Isto é válido apenas quando podemos considerar os átomos como estando fixos nos nós da rede, ou seja, a temperaturas perto de 0°K . A temperaturas mais altas os efeitos entrópicos começam a ser importantes.

Segundo Jackson [20] se estes efeitos são considerados, um cristal em equilíbrio com seu vapor saturado terá superfícies lisas se $\alpha > 2$. (ver cap. I pg.) onde $\alpha = L_0 n_1 / kT_E v$ crescendo então por um mecanismo lateral. Por outro lado se $\alpha < 2$ as superfícies seriam rugosas e o crescimento seria por um mecanismo contínuo.*

No tratamento de Jackson fica difícil ver a influência da supersaturação, bem como a não inclusão de efeitos relacionados com a tensão superficial impossibilita sua extensão ao sistema cristal-melt.

Tanto Temkin [21] como Mutaftschiev [22] apresentam tratamentos para o caso cristal-vapor e cristal-melt. No caso do melt ambos consideram o líquido como um prolongamen-

* Cahn [65] alerta para o caso onde existe grande anisotropia na velocidade de crescimento com a direção cristalográfica, o cristal pode apresentar um crescimento que chama de "Mock-lateral" onde o crescimento é muito lento mas contínuo na direção perpendicular a superfície, e bastante rápido na direção paralela a ela. O resultado seriam cristais com faces quase planas, características do mecanismo lateral.

to da rede cristalina. Para Temkin a interface é composta de n camadas, começando com concentração de átomos sólidos igual a um, de um lado, e chegando a uma concentração zero no líquido. Isto o levou a um formalismo estatístico bastante complexo. Bennema [66] reduziu este formalismo a um tratamento mais termodinâmico, como o usado por Mutaftschiev, onde fica bem clara a sua semelhança a este último, o qual veremos com algum detalhe a seguir.

Vejamos primeiramente o caso da interface cristal-vapor.

Quando uma superfície cristalina passar de completamente lisa a um estado onde tenha N_- buracos monoatômicos e N_+ átomos adsorvidos sobre ela, a variação de sua entalpia será:

$$\Delta G = \Delta G_S - (N_+ - N_-) \Delta \mu \quad (4-10)$$

onde

$(N_+ - N_-)$ é o número de átomos procedentes do vapor

$\Delta \mu = \mu_g - \mu_c$ é a supersaturação e

$$\Delta G_S = \Delta U - T \Delta S + p \Delta V \quad (4-11)$$

ΔU = variação da energia interna

ΔS = variação da entropia de configuração

O aumento da energia interna será igual ao aumento da energia devida as ligações deixadas livres, seja nos buracos seja nos adatomos. O número de ligações "verticais" não será modificada, bastando considerar as ligações laterais.

Se cada ligação contribui com $\phi/2$ e ainda cada átomo tiver n ligações laterais, teremos:

$$\Delta U = (n\phi/2) [N_+ (1 - N_+/N_S) + N_- (1 - N_-/N_S)] \quad (4-12)$$

N_S = número de sítios atômicos da superfície lisa

As frações N_+/N_S e N_-/N_S representam a proporção de ligações laterais de cada átomo adsorvido satisfeitas pelos outros átomos (buracos).

$$\Delta S = k \ln \omega = k \ln [N_S! / N_+! N_-! (N_S - N_+ - N_-)!] \quad (4-18)$$

onde ω é o número de configurações superficiais possíveis

ΔV = será praticamente zero, pois a superfície não muda de volume.

Juntando na eq. (4-10) os valores (4-11), (4-12) e (4-13) obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta G = & (n\phi/2) [N_+ (1 - N_+/N_S) - N_- (1 - N_-/N_S)] + kT [N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- + \\ & + (N_S - N_+ - N_-) \ln (N_S - N_+ - N_-) - N_S \ln N_S] - (N_+ - N_-) \Delta \mu \end{aligned} \quad (4-14)$$

Minimizando ΔG em relação ao número de átomos N_+ e ao número de buracos, N_- , obtemos:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_+} \right)_{N_S, N_-, \Delta \mu} = \frac{n}{2} \phi N_+ \left(1 - \frac{2N_+}{N_S} \right) + kT \ln \frac{N_+}{N_S - N_+ - N_-} - \Delta \mu = 0$$

e

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_-}\right)_{N_S, N_+, \Delta \mu} = \frac{n}{2} \phi N_- \left(1 - \frac{2N_-}{N_S}\right) + kT \ln \frac{N_-}{N_S - N_+ - N_-} + \Delta \mu = 0$$

Definindo o grau de recobrimento como $\theta_{ad} = N_+ / N_S$ e

$$\theta_b = N_- / N_S$$

$$\frac{\theta_{ad}}{1 - \theta_{ad} - \theta_b} = \exp \left[- \frac{n\phi}{2kT} (1 - 2\theta_{ad}) \right] \exp \left(\frac{\Delta \mu}{kT} \right) \quad (4-15)$$

e

$$\frac{\theta_b}{1 - \theta_{ad} - \theta_b} = \exp \left[- \frac{n\phi}{2} (1 - 2\theta_b) \right] \exp \left(- \frac{\Delta \mu}{kT} \right) \quad (4-16)$$

Na saturação $\Delta \mu = 0$ e o número de buracos se iguala ao número de adatomos, isto é $\theta = \theta_{ad} = \theta_b$, ficando as equações (4-15) e (4-16) reduzidas a

$$\frac{\theta}{1 - 2\theta} = \exp \left[- \frac{n\phi}{2kT} (1 - 2\theta) \right] \quad (4-17)$$

Fica bem claro nas equações (4-15) e (4-16) a dependência do grau de recobrimento com a supersaturação e a energia de ligação ϕ .

Este tratamento permite sua extensão a interfaces cristal-melt de maneira bastante simples. Ao se considerar a variação da energia interna ΔU , não existirão mais ligações completamente livres porque se um átomo "sólido" cessa de estar ligado a outro "sólido", esta ligação será transferido a um átomo "líquido".

Se considerarmos o líquido como uma extensão da

rede cristalina, o mesmo será verdadeiro para as ligações "líquidas". A transformação da superfície lisa em N_+ adatomos e N_- buracos liberará

$$n[N_+(1-N_+/N_S) + N_-(1-N_-/N_S)]$$

ligações laterais "sólidas", cada uma com energia $\phi_S/2$, e, igual número de "líquidas", estas com energia $\phi_L/2$. Criará - por outro lado (neste modelo) número idêntico de ligações sólido-líquidas com energia ϕ_{SL} . ΔU valerá então:

$$\Delta U = \left(\frac{n\Delta\phi}{2}\right) \left[N_+ \left(1 - \frac{N_+}{N_S}\right) + N_- \left(1 - \frac{N_-}{N_S}\right)\right]$$

onde

$$\Delta\phi = \phi_S + \phi_L - 2\phi_{SL}$$

ΔU tem então a mesma forma que tinha no caso cristal-vapor; apenas sendo diferente no que diz respeito a ϕ_S que deverá - ser substituído por $\Delta\phi$.

As equações (4-15) e (4-16) nos mostram agora a dependência do grau de recobrimento, e portanto da rugosidade com as energias de ligação tanto sólido-sólido, líquido-líquido, como com a energia de ligação sólido-líquido, esta última uma propriedade essencialmente interfacial.

Estas diversas dependências estão mostradas na figura (1-2) onde está graficado o grau de recobrimento total $\Delta\theta = \theta_{ad} - \theta_b$ contra a supersaturação. Neste gráfico podemos observar que abaixo do máximo A (curva c) um pequeno aumento em $\Delta\theta$ causará um aumento no potencial químico da camada adsor

vida. Esta tentará reestabelecer o equilíbrio pela disorção - de adatomos. Por outro lado, acima de A, a diminuição de $\Delta\theta$ corresponde a um abaixamento do potencial químico e portanto pode-se processar espontaneamente. Em outras palavras, o máximo A representa a supersaturação acima da qual o preenchimento da camada ocorre sem barreiras energéticas.

Para se ter uma idéia do valor de $\Delta\mu_{\max}$ é suficiente considerar apenas a equação (4-15), uma vez que θ_b decai rapidamente com a supersaturação

$$\Delta\mu = kT \ln \left[\frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}} \right] + \left(\frac{n\Delta\phi}{2} \right) (1-2\theta_{ad}) \quad (4-18)$$

Maximizando $\Delta\mu$ obtêm-se

$$\theta_{ad}^{\max} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{kT}{n\Delta\phi}}$$

$\Delta\mu(\theta_{ad})$ passará por um máximo somente se,

$$\frac{n\Delta\phi}{kT} \geq 4 \quad ,$$

pois θ_{ad}^{\max} deve ter valores reais.

Se $[n\Delta\phi/kT] < 4$ a face será de tipo K.

Substituindo θ_{ad}^{\max} em (4-21) obtemos:

$$\Delta\mu_{\max} = \left(\frac{n\Delta\phi}{2} \right) \left(1 - \frac{4kT}{n\Delta\phi} \right)^{1/2} + kT \ln \left[\frac{1 - (1 - 4kT/n\Delta\phi)^{1/2}}{1 + (1 - 4kT/n\Delta\phi)^{1/2}} \right]$$

Este resultado também vale para uma interface - cristal-vapor se substituirmos $\Delta\phi$ por ϕ , permitindo assim, sua comparação com a equação (4-8) onde foi calculada a supersatu

ração para que uma superfície lisa crescesse continuamente. Desta comparação observa-se que a "rugosidade" abaixa este limiar, facilitando o crescimento.

A série de curvas da fig. (1-2) mostra o efeito da variação de $n\Delta\phi/kT$ sobre $\Delta\mu_{\max}$. Para a curva A, $n\Delta\phi/kT=4$, B, $n\Delta\phi/kT = 8$ e para a curva C, $n\Delta\phi/kT = 12$. Como era de se esperar, quanto maior $n\Delta\phi/kT$, maior será a supersaturação para ocorrer crescimento contínuo.

Até muito recentemente $n\Delta\phi/kT$ era identificado com a energia livre interfacial (ou superficial), talvez por sua semelhança com a regra de Stefan; mas, como Mutaftschiev mostra [83] e aliás pela própria construção feita em [22], ela é relacionada com ligações laterais, mais especificamente a energia livre de quina, a qual pode ser bem diferente da energia livre interfacial.

Esta interpretação veio resolver uma aparente contradição entre os modelos tipo rede de Mutaftschiev [22] e Temkin [23] onde faces F deveriam ter alta energia livre interfacial e o teorema de Wolf que como veremos mais adiante, mostra exatamente o inverso.

Pode-se mostrar que alta energia livre de quina, implica em baixa energia livre interfacial e vice-versa. Consideremos a energia de uma posição de semi-cristal; ela é constante para um dado cristal. No caso da interface cristal-vapor pode ser relacionada diretamente com a entalpia de sublimação, e a decomposamos nas contribuições de cada tipo de vizinho

$$\psi_{1/2} = k \psi_1 + l \psi_2 + m \psi_3 + n \psi_4 + \dots$$

onde ψ_i é a energia associada a cada tipo de ligação e k, ℓ, m, n, \dots o número de ligações de cada espécie entre um átomo - na posição de semi-cristal e seus vizinhos.

A energia de quina será a soma de todas as ligações laterais, isto é, no plano paralelo a interface, enquanto que a energia interfacial será a somatória de todas as outras ligações. Sejam k e ℓ o número de vizinhos laterais; se $k\psi_1$ e $\ell\psi_2$ tiverem valores altos como $\varphi_{1/2}$ e constante, $m\psi_3, n\psi_4, \dots$, deverão ter valores pequenos.

Em outras palavras, energia de quina alta, implica em energia interfacial baixa.

As formas muitas vezes bem simétricas de alguns cristais têm fascinado a humanidade desde os tempos mais remotos, é fácil portanto compreender a preocupação dos cristalógraficos em tentar explicar estas formas em alguns materiais e a falta delas em outras.

Em princípio, estaríamos em posição de tentar fazer isto baseados nas idéias de Mutaftschiev [22]; deve-se estar alertado que este "em princípio" geralmente significa "não podemos" como será visto.

Antes entretanto vejamos o que acontece a um cristal, cujas faces têm velocidades de crescimento diferentes, a medida que cresce, figura (4-7).

Se supusermos que a face 5 tem velocidade de crescimento muito maior que as outras perceberemos facilmente que a tendência é esta face desaparecer.

Do que foi dito nas páginas precedentes, deve ter ficado claro que a facilidade (velocidade) com que uma face cresce é ditado em grande parte por sua energia livre de quina. Bastaria então saber como esta energia varia segundo a

orientação cristalográfica para poder determinar quais as faces que deveriam crescer mais lentamente e quais se manterão planas ou mesmo se o cristal simplesmente não deverá ter faces bem definidas.

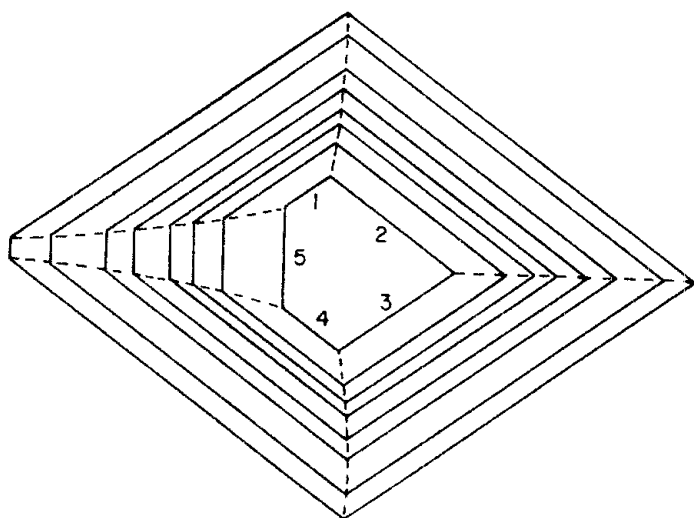


figura 4-7

Existem várias graves dificuldades em por este esquema em prática. Primeiramente, a energia interfacial é conhecida, em pouquíssimos casos (ver capítulo III), sua dependência com a orientação menos ainda. Mesmo que tivéssemos acesso a estes dados teríamos que prosseguir com muita cautela pois a presença de impurezas ou defeitos na interface pode fazer variar a energia interfacial e as velocidades relativas de crescimento. A variação da supersaturação ao longo das diversas faces poderia também causar problemas.

Evitando alguns destes inconvenientes, Gibbs e, mais tarde, Curie e Wulff estudaram as formas de equilíbrio de cristais.

Para eles

$$\phi_a = \sum \sigma_i A_i$$

deverã ser mĩnimo para um dado volume, A_i sendo a área da face i e σ_i sua energia livre interfacial por unidade de área. Desta condiçãõ sai que:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = \dots \quad (4-19)$$

onde h_i é o comprimento da normal a face até um ponto interno do cristal. (ao centro de simetria deste, se existir)

A relaçãõ (4-19) é conhecida como o teorema de Gibbs-Wulff. Usualmente é demonstrado supondo o cristal com forma poliédrica; mais recentemente, entretanto, a demonstraçãõ foi estendida para cristais não-poliédricos. (ver por ex. Herring [67])

Graficando σ em coordenadas polares obtêm-se o "Wulff plot" de Wulff. A fig. (4-8) mostra um corte de uma destas superfícies. Estã indicado tambẽm como determinar a forma do cristal, ou seja, traça-se normais as extremidades dos σ (A,B,C por ex.) e aquelas que podem ser alcançadas a partir do centro sem ser necessãrio cruzar outras (B_1 e B_2) determinam a forma do cristal [68].

Podemos observar que as reentrãncias mais acentuadas correspondem as faces de equilĩbrio que usualmente tem índices de Miller pequenos.

Deve se ter em mente entretanto que todo cristal macroscópico esteve em contato com um meio com o qual não estava em equilĩbrio, pois ele cresceu. Sendo assim o mecanismo indicado na fig. (4-1) esteve em açãõ eliminando as faces de maior velocidade de crescimento.

Formas prõximas as de equilĩbrio previstas pelo

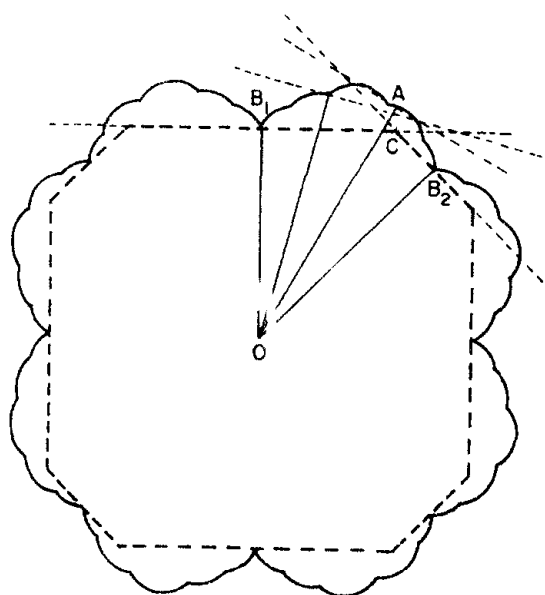


Figura 4-8

- σ em coord. polares
- Normais aos σ^0
- - Forma do cristal

poliedro de Wulff não são portanto usualmente observadas a não ser em cristais muito pequenos. Nelson [69] por exemplo observou estas formas em bolhas microscópicas de gás inerte em lâminas metálicas finas.

Para o crescedor de cristais é mais interessante preocupar-se de como as condições de seu experimento (supersaturação, impurezas, etc.) irão influenciar as velocidades de crescimento e mesmo se estas poderiam levar a uma transformação de faces K em F e vice-versa, o que se refletiria de maneira dramática nas velocidades de crescimento.

Nas equações (4-15) e (4-16) vimos a influência da supersaturação, representada na figura (1-2).

Para se ter uma idéia do efeito de átomos estranhos adsorvidos [70], mesmo que apenas na forma de equilíbrio, relembremos alguns conceitos já apresentados.

A figura (4-9) mostra os três tipos de sítios de adsorção possíveis (para átomos com dimensões semelhantes ao

do sólido) num cristal cúbico simples.

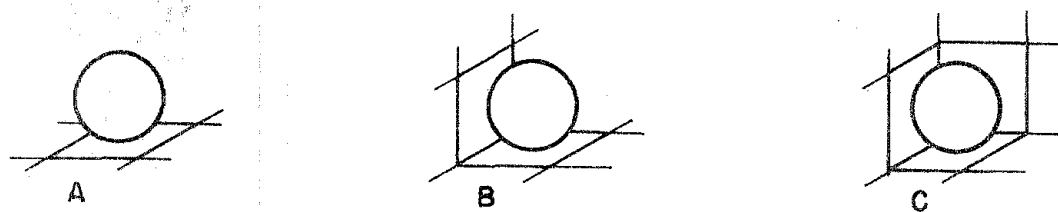


figura 4-9

Chamamos de ω_1 o trabalho de adsorção de um átomo num sítio A, ω_2 num tipo B e ω_3 em um do tipo C. Pode-se pensar neste trabalho como sendo que seria gasto quando um destes sítios desaparecesse, por exemplo, pela adsorção de um átomo. Analogamente, se fosse criado um destes sítios, a superfície ganharia um trabalho ω_i .

Imaginemos então uma superfície composta somente de um tipo de sítio atômico; a energia média por sítio perdido com a adsorção será a variação da energia livre específica superficial desta face, multiplicada pela "área" do sítio atômico. Quando as isotermas de Langmuir são aplicáveis [71] teremos:

$$\Delta\sigma_i = kT/a_i \ln(1-\theta_i)$$

ou ainda

$$\omega_i = kT \ln(1-\theta_i) \quad (4-21)$$

onde a_i é a área de um sítio atômico.

Para θ_i pequenos a equação (4-17) se reduz a:

$$\theta_i \cong \exp \left(\frac{i\phi}{kT} \right)$$

onde i valerã 1, 2 ou 3 dependendo do tipo de face considerada. ϕ continua representando a energia de ligação entre dois átomos vizinhos.

Substituindo-se o valor de θ_i na equação (4-24) obtém-se:

$$\omega_i \cong kT \theta_i$$

Tomando para ϕ/kT o valor bastante razoável de 4 podemos obter a relação:

$$\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 = 1 : 54,6 : 162,7 \quad [70]$$

É importante notar que quando o grau de recobrimto começa a ficar grande, a razão ω_i/ω_j tende a unidade, isto é, ω tende a ser independente da face e de ϕ .

Como já foi dito no início do capítulo, a adsorção de um átomo numa posição de semi-cristal não modifica o numero de sítios deste tipo disponíveis e portanto o trabalho ganho ou perdido é nulo e não dependerã da eventual presença de átomos estranhos na superfície. Também foi mencionado que numa superfície tipo K a energia de ligação de qualquer átomo sobre ela era igual a $\phi_{1/2}$ (energia de semi-cristal) e que numa face F perfeitamente plana esta energia era sempre menor que $\phi_{1/2}$. Pode-se mesmo [70] prever o tipo de face a partir da relação entre as energias de ligação de um átomo dentro da superfície, sobre a superfície e na posição de semi-cristal. Numa face F:

$$\phi_{dentro} > \phi_{1/2} > \phi_{sobre} \quad (4-22)$$

e para uma face K:

$$\phi_{dentro} = \phi_{1/2} = \phi_{sobre} \quad (4-23)$$

Se a presença de átomos estranhos na superfície fizer com que passemos da desigualdade a igualdade ou vice-versa, o tipo de face também mudará de F para K ou vice-versa.

Consideremos o caso da face K indicada na figura (4-10). Se o átomo A for desorvido, perder-se-ão três posições tipo 1 e será criada um tipo 3 ou seja ϕ_{sobre} valerá:

$$\phi_{sobre} = \phi_{1/2} + 3\omega_1 - \omega_3$$

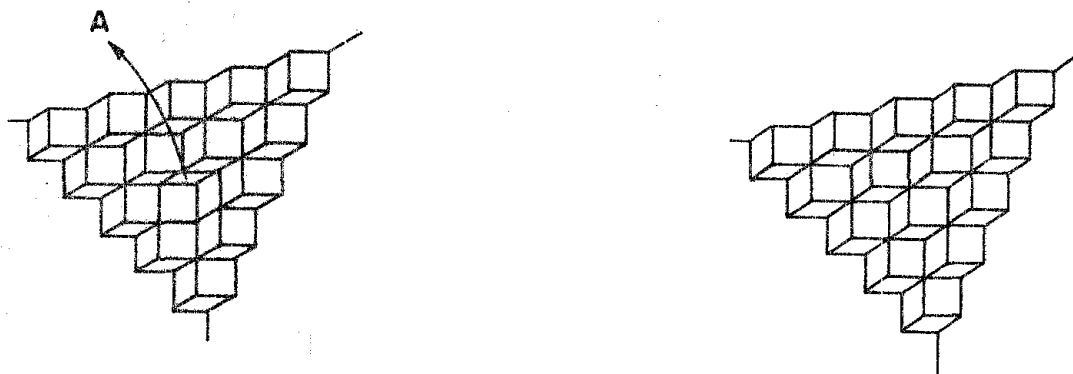


figura 4-10

A face K se tornará tipo F se $\omega_3 > 3\omega_1$.

Para uma face F se transformar numa K, usando um raciocínio análogo (ver fig. 4-11) será necessário que:

$$\phi_{sobre} = \phi_1 + 4\omega_2 - 4\omega_1 \geq \phi_{1/2}$$

ou seja:

$$\frac{4}{3} (\omega_2 - \omega_1) \geq \phi_{1/2}$$

Esta última desigualdade é muito mais restritiva do que a anterior, fazendo com que seja muito pouco provável uma face F se transformar numa K pela adsorção de átomos estranhos.

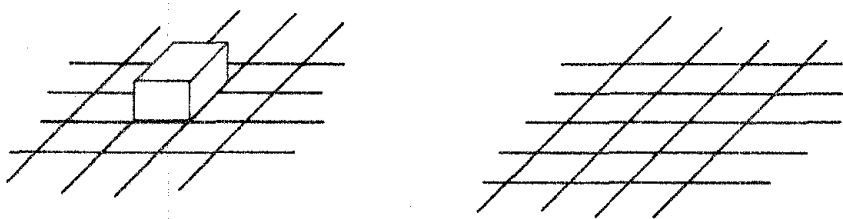


figura 4-11

Do ponto de vista de crescimento propriamente dito podemos observar que quando a velocidade for proporcional ao número de posições de semi-cristal, quando estas estiverem ocupadas por átomos estranhos não poderão participar do crescimento. Neste caso a velocidade de crescimento será diminuída por um fator multiplicativo $(1 - \theta_{sc})$, onde θ_{sc} é o grau de ocupação das posições de semi-cristal por estes átomos. θ_{sc} pode ser razoavelmente grande mesmo que θ_{total} seja pequeno. As faces onde isto ocorre (faces K e faces com muitos de-
graus) terão suas velocidades diminuídas pela presença de átomos estranhos.

Em faces F perfeitas (muito raras!) a velocidade de crescimento está relacionada com a energia de ativação para nucleação de germes bidimensionais e esta com a energia livre interfacial. Segundo [70] a razão de nucleação pode ser

dada por:

$$R \cdot N(1-\theta) \exp [\Delta G(\theta)/kT]$$

$\Delta G(\theta)$, a energia de ativação, diminui sensivelmente para pequenos θ . R passará então por um máximo ao variar-se o grau de recobrimento. Com o aumento da razão de nucleação a velocidade de crescimento também seria maior.

Devemos manter em mente, entretanto, que faces F muitas vezes não crescem por nucleação bidimensional e sim por mecanismos de deslocações, quando a razão de nucleação não influirá na velocidade de crescimento que pode mesmo diminuir a adsorção de átomos estranhos pelo mecanismo descrito para faces K e S.

Resumindo o efeito de átomos estranhos adsorvidos, temos:

- 1 - Faces K podem ser transformadas em faces F com relativa facilidade
- 2 - A velocidade de crescimento de faces K, S e F é geralmente diminuída com a adsorção
- 3 - Face F dificilmente são transformadas em faces K.

5 - Procedimento Experimental

5-1 - Introdução

Como foi visto nos capítulos precedentes a grande dificuldade de toda teoria sobre a interface cristal-melt é a sua verificação experimental. Deve ter ficado claro também - que a morfologia interfacial e o mecanismo de crescimento estão relacionados com a energia livre interfacial.

Qualquer informação experimental tanto sobre a energia livre interfacial como da morfologia fina (a nível atômico) da interface de crescimento seria portanto de grande interesse.

Escolhemos para nossos estudos os halogenetos alcalinos tendo em vista a existência de técnicas que possibilitam a visualização de suas superfícies em escala atômica, pelo menos na direção perpendicular as mesmas. Também influenciou na escolha o fato destes materiais apresentarem "moléculas" relativamente simples, isto é, quando comparados a outros materiais que talvez permitissem uma mais fácil visualização.

Por último, usou-se o método Czochralski por este ser um dos poucos processos onde todo o material fundido está a uma temperatura superior a temperatura de fusão, impossibilitando nucleação expúrea. Também esta técnica permite um controle bastante preciso das condições de cristalização. Discutiremos a seguir este aspecto.

5-2 - O método Czochralski

Czochralski, que estava interessado na determinação das velocidades de crescimento de alguns metais, simplesmente mergulhava um capilar de vidro dentro de um cadinho contendo o metal fundido, retirando-o vagarosamente a seguir. Dentro do capilar se formava uma semente, por vezes monocristalina que continuava a crescer livremente após o capilar estar totalmente fora do melt. Hoje usualmente se usa uma semente já monocristalina e pré-orientada. O método está esquematizado na figura 5-1.

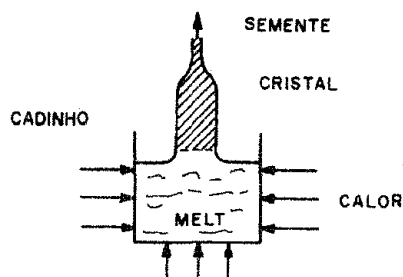


figura 5-1

Modernamente é utilizado largamente na obtenção de cristais semicondutores para a indústria eletrônica. Estes cristais, particularmente os de silício estão entre os mais perfeitos quanto a densidade de defeitos e impurezas de que se pode lançar mão.

De uma maneira geral os tratamentos matemáticos feitos pressupõem a existência de crescimento contínuo. A velocidade de crescimento, neste caso [ver por ex. [72]] será:

$$V_c = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\rho_S L} \left[K_S \left(\frac{dT}{dx} \right)_S - K_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L \right] \quad (5-1)$$

onde: ρ_S = densidade do sólido

L = calor latente de solidificação

K_S = coef. de condutividade térmica no sólido

K_L = coef. de condutividade térmica no líquido

T = temperatura

t = tempo

A velocidade de crescimento será então apenas função dos gradientes térmicos no cristal e no melt (K_S , K_L e ρ_S sendo praticamente constantes para pequenas variações de T).

Se a velocidade de puxamento for menor do que V_c a secção transversal do sólido aumentará. Se for maior o sólido se soltará do líquido.

Neste modelo a interface terá a forma da isoterma que passa pela junção cristal-líquido.

Muitas vezes, no entanto o crescimento não se processa de maneira contínua e sim segundo um mecanismo lateral. Um modelo abrangente foi desenvolvido por Goujon [73].

Goujon baseia seu modelo nos seguintes fatores observados experimentalmente:

1 - Se a temperatura do melt é mantida dentro de um intervalo $T_M < T < T_C$. (T_M temperatura de fusão e T_C uma temperatura crítica), o crescimento segue um mecanismo lateral (comprovado pela decoração das superfícies laterais do cristal) e a velocidade de crescimento V_c igual a velocidade de puxamento depende unicamente da temperatura na interface - (T_0). Verifica-se que se a temperatura do melt for aumentada, T_0 também tenderá a aumentar fazendo com que V_c se torne menor que V ou seja a altura da coluna líquida subelevada (h)

aumentará, mas como existe um gradiente térmico na coluna, a medida que h aumenta a temperatura diminui até alcançar novamente o valor T_0 inicial quando novamente teremos $V_c = V$.

Neste regime, isto é, $T_0 < T < T_c$, tanto V_c como a secção transversal do cristal se mantêm invariantes. Somente a altura h variará com a variação da temperatura.

2 - Quando a temperatura do melt for maior que T_c a superfície lateral do cristal se torna cilíndrica e a secção reta diminui com o aumento da temperatura.

Consideremos o primeiro caso $T_0 < T < T_c$. Apesar do cristal poder apresentar secção reta poligonal, facilita consideravelmente os cálculos matemáticos se considerarmos o cristal com uma forma cilíndrica, com um raio (R_0) muito maior que a altura da coluna líquida.

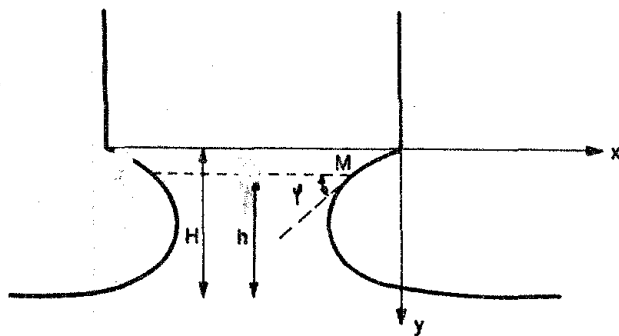


figura 5-2

A pressão capilar, P_c , é dada pela equação de Laplace:

$$P_c = \sigma_L (K_1 + K_2)$$

onde $K_1 = -1/R_1$ e $K_2 = 1/R_2$ (R_1 e R_2 são os raios de curvatura

principais).

P_c deverá ser igual a pressão hidrostática P_h

$$\rho g y + c = \sigma_L \left[\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right] \quad (5-2)$$

Como $R_o \gg h \rightarrow R_2 \gg R_1$ é a equação (5-2) se reduz

a:

$$\rho_L g y + c = - \frac{\sigma_L}{R_1}$$

Quando

$$y \rightarrow H, \quad R_1 \rightarrow \infty \quad e$$

$$c = - \rho_L g H$$

$$H - y = \frac{\sigma_L}{\rho_L g} \cdot \frac{1}{R_1}$$

A solução desta equação fornece

$$h^2 = \frac{2\sigma_L}{\rho_L g} (1 + \cos \varphi) \quad (5-3)$$

onde $h = H - y$ e φ é o ângulo entre a tangente a superfície livre do líquido e a horizontal.

Pode-se determinar qualitativamente os limites de φ e h observando a sequência de figuras (5-3a \rightarrow 5-3f) e lembrando a equação de Young.

$$\sigma_s = \sigma_{sL} + \sigma_L \cos$$

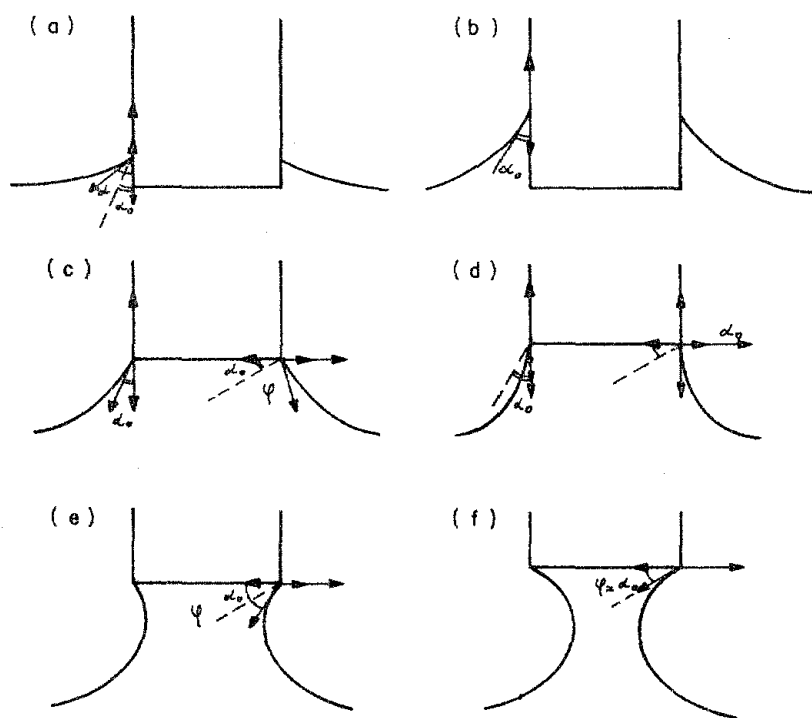


figura 5-3

Se num cilindro cristalino mergulhado em seu melt, o ângulo de contato sólido-líquido (α), for maior que α_0 , o valor de equilíbrio (fig. 5-3a) existirá uma força resultante para cima que tentará elevar o líquido até α se igualar a α_0 (fig. 5-3b), quando terá desaparecido a força resultante. Se começarmos a elevar (puxar) o sólido α se manterá igual a α_0 até a linha de junção das três fases chegar a aresta inferior do cilindro; agora a face inferior entrará no equilíbrio como está indicado no lado direito da figura (5-3c). Enquanto φ for maior que α_0 existirá uma força resultante que tenta empurrar o líquido para fora, radialmente. Na superfície lateral, por outro lado, α será menor que α_0 e existirá uma resultante para baixo que será máxima quando $\alpha = 0$; a partir deste valor a superfície lateral cessa de participar do equilíbrio.

À medida que continuarmos a elevar o cristal, o ângulo φ diminuirá e a força resultante para "fora" também. Quando $\varphi = \alpha_0$ a força será nula; (fig. 5-3f) a partir deste ponto ela começaria a estar dirigida para dentro e portanto a coluna líquida se desligará do sólido. A altura máxima será então

$$h_{\max}^2 = \frac{2\sigma_L}{\rho_L g} (1 + \cos \alpha_0)$$

Goujon chega a este resultado usando também argumentos mais quantitativos sobre a variação da energia livre total do sistema. Fica implícito neste tipo de esquema que não há troca de moléculas entre o sólido e o líquido. Quando se admitir esta transferência, que na realidade sempre acontece, é necessário considerar a variação do potencial químico das moléculas dentro da coluna, o que ele faz chegando a:

$$dF'' = - 2\pi R_0 (\sigma_S - \sigma_L \cos \alpha) dh + \Delta\mu dn \quad (5-4)$$

onde F'' = energia livre associada com a elevação do melt na coluna líquida

α = ângulo entre as tangentes às superfícies livres do sólido e do líquido

dn = número de moléculas contidas numa fatia de líquido com dh de espessura

$\Delta\mu$ = supersaturação por molécula

O equilíbrio se dá quando:

$$dF''/dh = 0$$

ou seja:

$$\Delta\mu = 2\pi R_o (\sigma_S - \sigma_L \cos\alpha) \frac{dh}{dn} \quad (5-5)$$

Quando $\alpha = 0$ temos o valor mínimo de $\Delta\mu$ que ainda permite o equilíbrio entre a coluna líquida e o sólido; abaixo deste valor as duas fases se separam.

Graficando F'' em função de h obtêm-se a curva da figura (5-4) onde a curva a corresponde ao caso de $\Delta\mu_{\min}$.

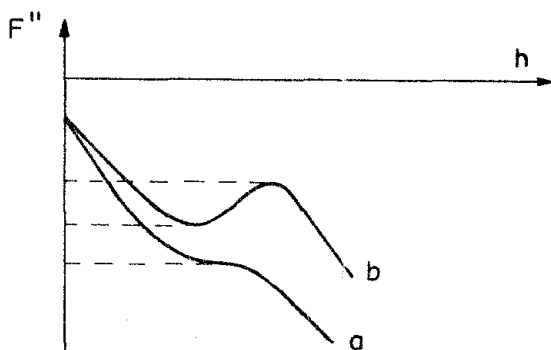


figura 5-4

Vemos que quando $\alpha = 0$ ($\Delta\mu = \Delta\mu_{\min}$) existe apenas uma altura muito bem definida para a qual o melt está em equilíbrio com o cristal, mas que quando $\alpha > 0$ existe uma certa gama de h^s para os quais o sistema espontaneamente procura o mínimo relativo F''^* .

Tomando agora um certo $\Delta\mu = \Delta\mu^*$

onde

$$\Delta\mu^* = 2\pi R_o \sigma_{SL} \frac{dh}{dn} \quad (5-6)$$

que será maior que $\Delta\mu_{\min}$, e substituindo na equação (5-4) obtemos:

$$\frac{dF''}{dh} = - 2\pi R_o (\sigma_S - \sigma_L \cos \alpha - \sigma_{SL})$$

mas como

$$\sigma_{SL} = \sigma_S - \sigma_L \cos \alpha_o$$

$$\frac{df''}{dh} = - 2\pi R_o \sigma_L (\cos \alpha_o - \cos \alpha) \quad (5-7)$$

Evidentemente quando $\alpha = \alpha_o$, $dF''/dh = 0$ e podemos calcular o h correspondente obtendo altura h_{eq} com $\Delta\mu^*$ uma espécie de "supersaturação" de equilíbrio.

Se h for aumentado acima de h_{eq} por um agente externo, por exemplo ao se iniciar o puxamento, α tenderá a diminuir e o equilíbrio ocorreria para uma supersaturação menor do que $\Delta\mu^*$ que temos e portanto o cristal crescerá. A supersaturação efetiva necessária para o crescimento será portanto

$$\Delta\mu_{ef} = \Delta\mu^* - \Delta\mu$$

que pode ser obtido a partir das equações (5-5) e (5-6)

$$\Delta\mu_{ef} = 2\pi R_o \frac{dh}{dn} (\sigma_{SL} - \sigma_S - \sigma_L \cos \alpha)$$

$$\Delta\mu_{ef} = 2\pi R_o (\cos \alpha - \cos \alpha_o) \frac{dh}{dn}$$

Comparando este resultado com a equação (5-7) vemos que $\Delta\mu_{ef}$ é igual ao ganho de energia livre por molécula devido à elevação forçada da coluna líquida.

Consideremos agora a transição de um cristal

prismático a um cilíndrico. Goujon [73] mostrou experimentalmente que com pequenas alterações da temperatura do melt um cristal que está crescendo prismático pode passar o crescer cilíndrico e vice-versa. Parece improvável que esta transição, no caso dos halogenetos alcalinos, indique uma mudança de mecanismo de crescimento, uma vez que o aumento da supersaturação é bastante pequeno.

Podemos explicar, pelo menos qualitativamente esta transição lembrando a eq. (3-1). Ficava claro lá que na idealização de um cristal cilíndrico, quanto menor o raio do cristal R_0 menor seria a altura de equilíbrio. Por outro lado da figura (5-4) vimos que para alturas acima de h_{eq} , α se tornava menor que α_0 .

Num cristal prismático (figura 5-6a) pode-se observar que nos cantos o raio de curvatura é muito pequeno enquanto que nas faces laterais ele tende a infinito. Isto significa que quando as faces laterais estiverem em equilíbrio com o melt os cantos (arestas) já poderão estar acima do correspondente h_{eq} , o que leva a um estado instável. O sistema tentará reestabelecer o equilíbrio aumentando o raio de curvatura dos cantos como indicado na figura (5-6b). O raio máximo será $R_{max} = L/2$, ora quando este é alcançado, o cristal será completamente cilíndrico.

A altura da coluna é função da temperatura do melt, do gradiente térmico na coluna e da velocidade de retirada do cristal. O seu máximo será aquele correspondente ao máximo relativo de F indicado na figura (5-4).

É interessante notar que se o cristal estiver crescendo com forma prismática a temperatura do melt não pode estar muito acima da temperatura de fusão do sólido, e

ainda, como a altura da coluna líquida não pode ser muito grande, a supersaturação não é também grande, ou seja, não se está muito longe do equilíbrio.

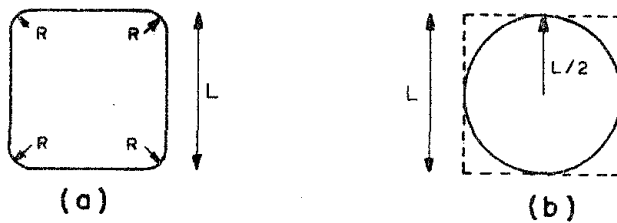


figura 5-6

5-3 - Técnica Experimental

Existem muito poucas opções para o experimentador que se propõe a estudar uma interface cristal-melt. Conhecer a energia livre interfacial por métodos diretos é praticamente impossível como mostramos no capítulo III.

Um dos poucos dados a que se tem acesso direto é o ângulo de contato cristal-melt, do qual se pode tentar fazer inferências sobre σ_{SL} através da equação de Young. Conhecendo o ângulo de contato α_0 podemos também calcular a energia de adesão β , a qual nos permitiria fazer comparações qualitativas com trabalhos tipo Zell [30].

Para medir α_0 usaremos uma adaptação do "método da bolha" proposto por Vaughan e Robinson [27] e adaptado por Grange e Mutaftschiev [28] para o estudo do ângulo de contato e morfologia fina da interface.

A idéia é injetar uma bolha de um gás inerte pré-aquecido à temperatura do melt, sob a interface de um cristal que cresce pelo método Czochralski.

A bolha, aderindo à interface, será incorporada ao cristal à medida que este cresce. Posteriormente um pequeno cubo contendo a bolha poderá ser separado do cristal por clivagem, para medição do ângulo de contato e eventualmente para observar a região da interface de crescimento, da qual o choque da bolha retirou o melt.

O equipamento para o crescimento dos cristais e colocação de bolhas constava de uma câmara de alto vácuo munida de um forno a resistência, mecanismo de puxamento e sistema para injeção de bolhas.

A câmara de vácuo era bastante convencional consistindo de um colar com oito passantes, apoiado diretamente sobre uma bomba difusora de quatro polegadas da qual podia ser isolada por uma válvula borboleta.

Sobre o colar apoiava-se um tubo de pirex com 30 cm de diâmetro e 50 cm de altura.

Completando a câmara existia uma placa de inox resfriada com água também munida de passantes, um dos quais usado para o mecanismo de puxamento e outro para o sistema de injeção de bolhas.

O forno propriamente dito consistia de um resistor de fio Kantal enrolado sobre uma forma usinada de stumatite, circundada por três blindagens cilíndricas de aço inoxidável concêntricas com o forno; estes eram por sua vez envoltas por uma camisa d'água. (figura 5-7)

Este tipo de forno, desenvolvido para um trabalho de Rantsordas et al [45], dada à sua ótima simetria, permite

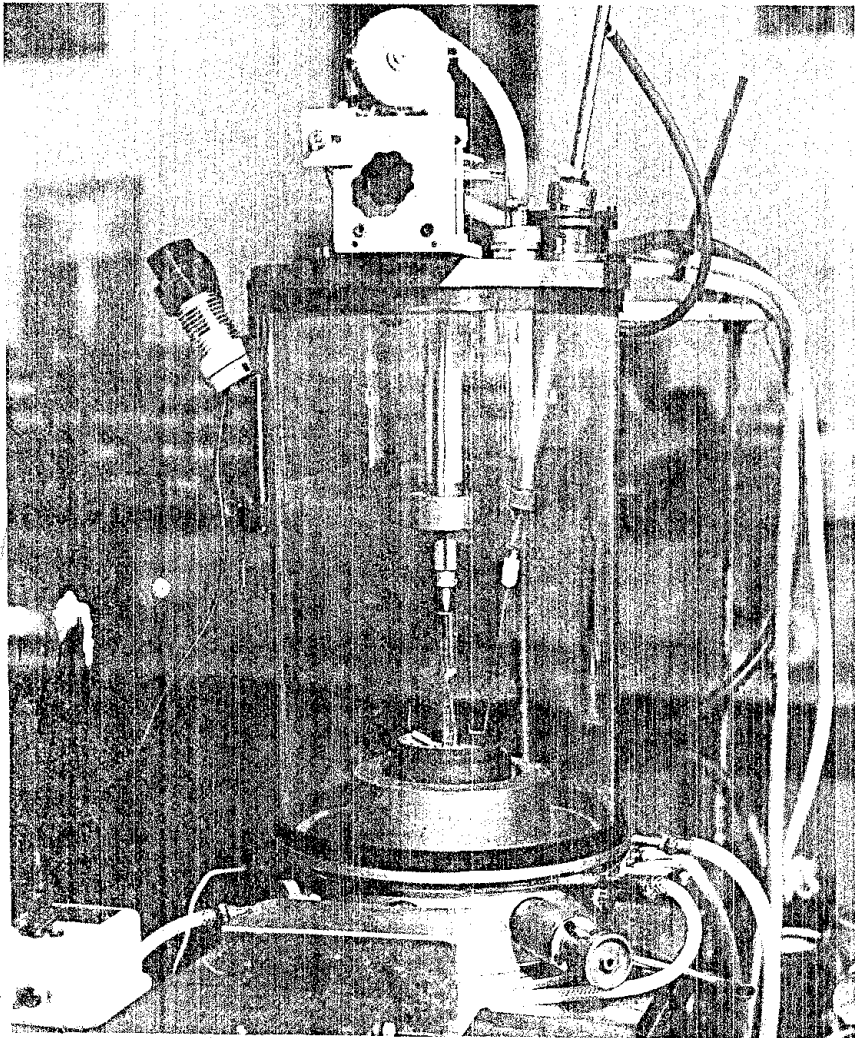
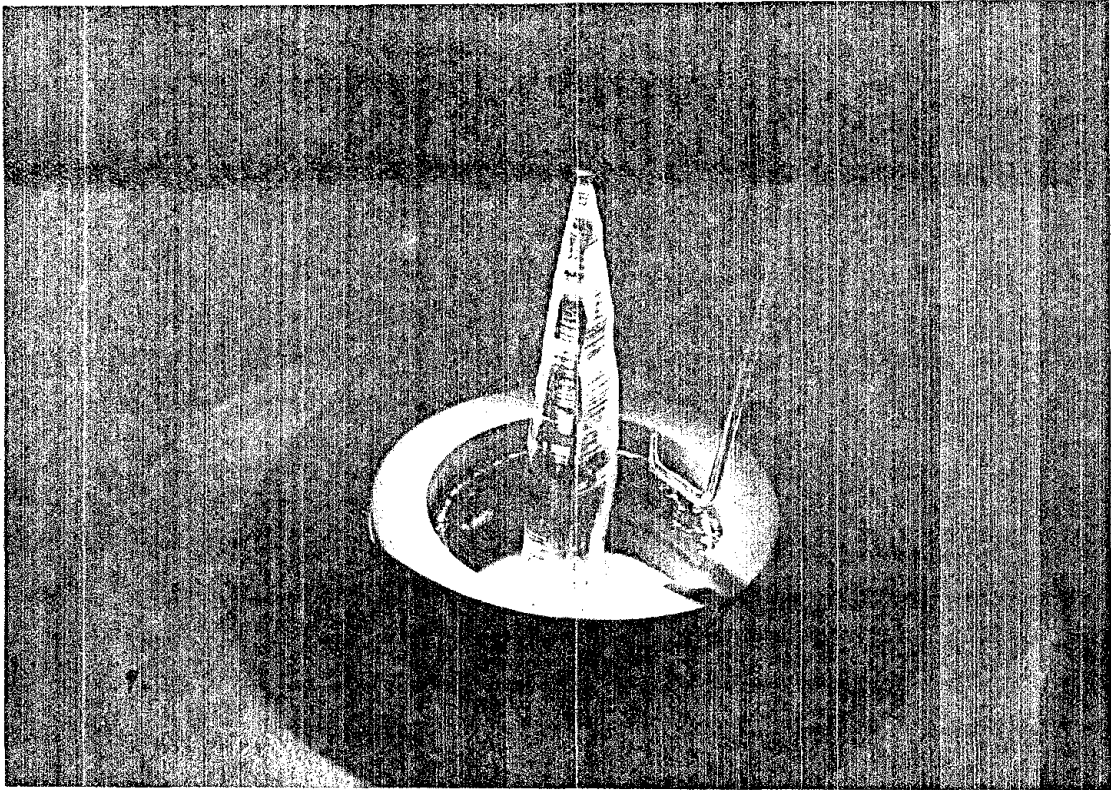


FIGURA - 5 - 7

o crescimento de cristais completamente simétricos sem a necessidade de se girar a semente ou o cadinho.

O mecanismo de puxamento permitia variar a velocidade de retirada desde zero a várias dezenas de milímetros por hora.

Para a injeção das bolhas usou-se um capilar de sílica fixado à extremidade de uma seringa de pirex cujo acionamento se dava através de um parafuso micrométrico. Esta maneira de acionamento se mostrou essencial pois é necessário produzir uma bolha de cada vez para que elas não se superponham.

O capilar era dobrado na forma de um cabo de guarda-chuvas (destes antigos) e a extremidade afinada até ter um diâmetro de 0,1 mm. As bolhas quando liberadas a uns 5 mm da interface tenham da ordem de 1,5 mm de diâmetro. Todo o conjunto (capilar, seringa e parafuso) podia ser girado, movido lateralmente (x,y) e para cima e para baixo (z).

A escolha do tamanho das bolhas foi ditada por um compromisso entre: ter bolhas pequenas, que alcançariam sua forma de equilíbrio rapidamente em relação à velocidade de crescimento, teriam uma relação volume interno contra área, pequena e estariam sujeitas a pequenos gradientes térmicos. Ou ter bolhas maiores que facilitariam a determinação da direção da interface e desnudariam grandes áreas da interface para o estudo de sua morfologia fina.

O tamanho finalmente escolhido foi um milímetro e meio uma vez que as interfaces produzidas teriam aproximadamente um milímetro de diâmetro, menor valor com que se poderia trabalhar comodamente.

O crescimento dos cristais era feito sempre com

velocidade de retirada igual a 28 mm/H, numa atmosfera de argônio com pressão pouco superior a uma atmosfera. Mantinha-se a secção reta do cristal o mais poligonal possível, ajustando-se a temperatura convenientemente. Desta maneira tinha-se certeza de não estar muito longe do equilíbrio termodinâmico.

Antes de fundir o sal este era degasado em alto vácuo (10^{-5} torr) por pelo menos três horas a aproximadamente 500°C . Não se podia aquecê-lo mais pois a esta temperatura tanto o NaCl como KCl já sublimam bastante.

Quando se tratava de uma mistura de sais, estes eram pesados numa balança analítica e pulverizada num almofariz de pîrex.

A carga usual do forno era em torno de 60 gramas, sendo o melt contido num cadinho de grafite usinado ou num de grafite vitrificado. O primeiro era usado para KCl ou ligas nele ricas e o segundo para NaCl e suas ligas.

Muito cuidado teve que ser dispensado no alinhamento da semente pois quando se tratava de uma interface {100} uma ligeira inclinação da semente implicava em igual inclinação da interface impossibilitando a fixação das bolhas que escapavam para a superfície livre do líquido. No caso de se estar puxando em outra direção, por exemplo $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$, a interface é bem rugosa e este problema não se apresentava.

A introdução de bolhas era iniciado quando o cristal atingia aproximadamente 10 mm de "diâmetro" sendo deixado 10 mm entre bolhas.

No caso de misturas era necessário resfriar o cristal muito lentamente para evitar clivagens espontaneas causadas por tensões internas muito grandes geradas pela demixagem que ocorre a baixas temperaturas. (ver diagrama de fa

se figura 5-7)

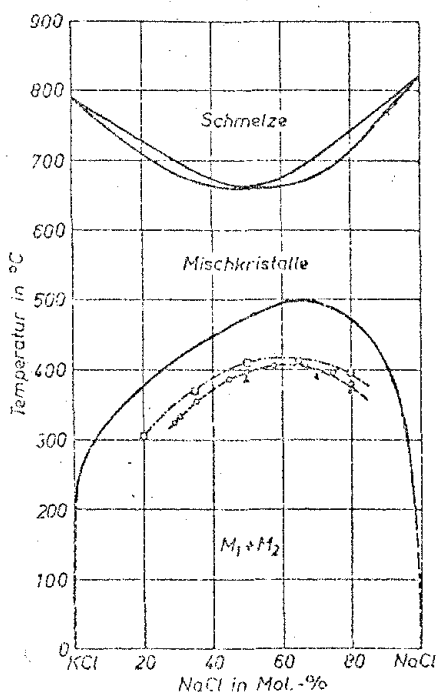


figura 5-7 de [74]

Uma vez resfriado à temperatura ambiente o cristal era clivado formando-se pequenos paralelepípedos ao redor das bolhas, figura (5-8).

Quando a direção de puxamento era $\langle 100 \rangle$ tanto a interface quanto as faces laterais das bolhas podiam ser observadas diretamente com um microscópio óptico sendo então fotografadas nas direções $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ para a posterior medida do ângulo de contato.

Quando a direção de puxamento era diferente da direção $\langle 100 \rangle$ a interface não mais era paralela a um plano declivagem sendo necessário submergir o cubinho num líquido com mesmo índice de refração para poder observar a interface- (fig. 6-10)

A medida do ângulo de contato foi efetuado ampliando-se as fotografias laterais das bolhas. (fig. 6-1) Determinava-se a normal à tangente da face lateral da bolha

no ponto de intersecção com a interface usando um espelho (gira-se o espelho até que a imagem e a curva se apresentem - contínuas). Pode-se então medir a complementar de α_0 . Segundo [42] e [43] este procedimento produz erros sistemáticos menores que um grau.

Algumas bolhas não eram completamente simétricas devido à inclinação da interface; estas não foram usadas.

A interface foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto dada a impossibilidade de observar amostras espessas com TEM usamos o método de replicação - com carbono, decorando anteriormente a interface com ouro. Neste método evapora-se pequena quantidade de ouro sobre a interface cobrindo-a com uma camada de carbono amorfo. Esta camada com as partículas de ouro incrustadas é retirado do cristal dissolvendo o mesmo em água destilada. São estas películas - que são observadas no TEM.

A fim de evitar qualquer contaminação da interface, especialmente com a umidade ambiental, a bolha era clivada em alto vácuo (10^{-6} torr) imediatamente antes de sua decoração. A decoração propriamente dita foi efetuada a temperatura ambiente, evaporando lentamente de uma tira de tungstênio 7,5 mg de ouro com uma distância de 10 cm entre o evaporador e o cristal. O carbono deve ser evaporado rapidamente.

Uma vez completada a decoração separamos as diversas partes da bolha por clivagem sob um microscópio estereoscópico de tal maneira a se poder saber com certeza qual a parte da mesma que estávamos observando no TEM; isto é, a interface propriamente dita, parte arredondada ou mesmo por vezes uma face lateral.

Uma vez que estamos interessados na estrutura a

nível atômico, limpeza absoluta é necessário em todos os passos, pois, mesmo diminutas quantidades de impureza contêm um número muito grande de átomos!

Fizemos ensaios com KCl e NaCl puros e com ligas destes dois compostos. Como veremos no capítulo referente a resultados, as ligas seriam talvez melhor descritas como um dos compostos dopados com o outro do que uma liga propriamente dita. As concentrações do segundo composto acima de alguns por cento molecular os cristais se tornam instáveis à temperatura ambiente dado ao fenômeno de demixagem.

Com o intuito de ilustrar melhor o método, daremos a seguir uma descrição detalhada de sua aplicação ao caso específico do cloreto de potássio, material este que iniciou nosso trabalho sobre os halogenetos alcalinos. [75]

Cloreto de Potássio tem estrutura FCC e constante de rede igual a $6,29\text{\AA}$ (distância interatômico $3,14\text{\AA}$). É transparente, ligeiramente hidrocópico e cliva segundo planos $\{100\}$.

Como já dissemos, foi usado um cadinho de grafite usinado com fundo semi-esférico e capacidade para 60 gr. de sal.

O sal era finamente pulverizado num almorafiz de pirex a fim de facilitar o seu degase. Uma vez colocado no forno este sempre sofria lavagem com argônio de alta pureza (99.99%). O degase se processava em alto vácuo aquecendo-se lentamente até atingir uma temperatura da ordem de 500°C , onde era mantido por 3 horas. É curioso notar que os grãos de sais expostos apenas brevemente à ação da umidade atmosférica se não triturados suficientemente tendem a explodir ao atingirem entre 200° e 300°C , espalhando sal por todo o forno. Uma

vez terminado o degase admitia-se Argônio até uma pressão um pouco acima da atmosférica e procedia-se à fusão. Durante todo o processo de aquecimento a semente era posicionada bem próxima da carga a fim de ser aquecida lentamente não sofrendo portanto choques térmicos violentos.

O crescimento, como já descrevemos, era bem convencional usando-se como velocidade de puxamento 28 mm/H e a temperatura ajustada de tal maneira que o cristal fosse o mais prismático possível.

Quando o diâmetro chegar a 10 mm iniciava-se a injeção de bolhas, deslocando o capilar no plano horizontal até se encontrar uma posição onde a bolha pudesse se fixar à interface. Deixávamos 10 mm entre bolhas no mínimo para facilitar a posterior clivagem do cristal.

A clivagem do cristal em pequenos paralelepípedos em torno de cada bolha produzia superfícies planas através das quais se podia observar o perfil da bolha sem distorções. Usou-se um microscópio óptico com iluminação por transmissão nestas observações ampliando-se a imagem das bolhas até que estas ocupassem inteiramente uma chapa 9x6 cm; isto dava em média algo próximo a 30x. Nestas condições fotografou-se cada bolha segundo as direções $|010|$ e $|001|$ (direção de puxamento $\langle 100 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 310 \rangle$).

Procedíamos então à medição do ângulo de contato e a decoração da interface como descrito anteriormente.

5.4 - Validade do método

A medida do ângulo entre a interface e a parte arredondada da bolha pode ser efetuada com razoável precisão,

muito maior por exemplo que medidas sobre a coluna subelevada, onde além das condições puramente ópticas serem longes das - ideais, não se pode conhecer a direção exata da interface. Nos so método entretanto apresenta alguns eventuais problemas:

i - Poderemos realmente identificar o ângulo por nós medido com o ângulo cristal-melt de equilíbrio α_0 ?

ii - Os efeitos de poligonização observado na parte inferior da bolha, figura 6-2, não teriam modificado o α medido?

iii - O gás utilizado influiria de alguma maneira no equilíbrio?

iv - Seria a interface desnudada a interface real de crescimento, isto é, não teria restado sobre ela uma cama da "líquida" como querem alguns autores [76]?

Alguns destes pontos serão esclarecidos com o estudo da interface com microscopia eletrônica; outros, a escolha dos parâmetros da experiência foi feita de tal maneira a minimizá-los e finalmente em alguns casos podemos fazer experimentos complementares que os esclareça.

Tomemos a primeira dúvida, se o ângulo α medido for algum ângulo de contato "dinâmico", ao modificarmos as condições dinâmicas da experiência ele deveria também apresentar variação. Tanto Grange [28] trabalhando com NaCl como posteriormente nós com KCl e Dupuis [77] com LiCl tentamos introduzir bolhas enquanto o cristal era retirado com velocidades diferentes. Em nenhum caso observou-se variação do valor do ângulo medido. Certamente em arranjos onde os cristais pudessem ser crescidos a realmente altas razões de puxamento - isto não seria o caso mas também estariam longe das condições

de equilíbrio o que não era nosso caso.

Podemos portanto, pelo menos com relação a eventuais efeitos dinâmicos nos assegurar que estamos realmente medindo α_0 .

A poligonização da bolha em sua parte inferior deixa de ser preocupação quando a mesma é observada segundo a direção de puxamento, de cima para baixo. A interface se apresenta completamente circular figura (6-1D) por exemplo. Uma prova mais contundente é a medida de α de várias direções perpendiculares ao eixo de puxamento. Isto se realiza submergindo o cubinho contendo a bolha num líquido apropriado, isto é que tenha o mesmo índice de refração. Quando não existem faces {100} formando pequeno ângulo com a interface, α era independente da direção em que era medido. Nos casos onde existissem planos {100} próximos, a interface já não mais se apresentava circular e o referido plano era facilmente observável, figura (6-1B). Evidentemente não media-se o ângulo de contato para estas direções.

O problema do efeito do gás foi facilmente resolvido colocando bolhas com diferentes gases. Usamos Ar, N₂ e CO₂ sempre encontrando valores semelhantes para α_0 . Ohring e Tai [78] que se interessavam com a relação $\gamma_{[100]}/\gamma_{[110]}$ para KCl, também observaram pequenas bolhas destes gases e constataram formatos diferentes para cada gás. Frente a nossos ensaios parece improvável que esta variação na forma influencie de maneira perceptível o ângulo de contato.

A última pergunta talvez seja a mais difícil de ser respondida, uma análise cuidadosa a nível atômico das interfaces obtidas, mesmo que não a resposta de maneira absoluta nos dá entretanto certa segurança em decidir quando restou

ou não uma camada "líquida".

Em contra posição a estes eventuais problemas o "método da bolha" apresenta várias vantagens sobre outro processo de observação de uma interface de crescimento cristal-melt. Aliás, as observações destas superfícies são muito raras e geralmente apenas a nível de microscopia óptica [79].

Em primeiro lugar uma vez que o gás é libertado dentro do melt a bolha terá uma temperatura muito próxima da do mesmo; portanto sua chegada à interface não causará o congelamento rápido do líquido que se retira, como acontece nas experiências de decantação. Evita-se também o choque térmico associado a este último tipo de experimento.

A mais importante talvez seja o fato da bolha in capsular efetivamente a interface, uma vez que mesmo pequenas exposições à umidade atmosférica pode causar modificações que a tornariam irreconhecível. Ainda os átomos de Argônio vão ter uma ação bloqueadora sobre moléculas de KCl no estado gasoso que eventualmente tentassem se transferir de uma parte da bolha a outra. A este respeito foram feitas uma série de experiências [80] submetendo bolhas de NaCl a um gradiente térmico de tal maneira a manter a parte inferior das bolhas alguns graus abaixo da temperatura de fusão do NaCl e a parte superior (interface) alguns graus ainda mais baixo, isto é durante várias centenas de horas. Micrografias de interfaces assim tratadas não apresentaram diferenças com as interfaces teste além de pequenas reacomodações de átomos devido a difusão superficial esperada [81,82]. Esta reacomodação também ocorre durante o crescimento do cristal e seu resfriamento mas podemos verificar a sua magnitude estudando a intersecção de "slip lines" com frentes de crescimento. O efeito é bastante

pequeno. (figura 6-11)

Mesmo quando constatamos a existência de uma camada líquida deixada durante a retirada do melt, pode-se tirar algumas informações mesmo que estas não sejam a nível atômico. A existência desta camada é detetável pela grande densidade de degraus de retirada reconhecíveis em parte por sua independência das direções cristalográficas, em parte pela sua distribuição, principalmente em torno de obstáculos, além de geralmente terem altura biatômica.

Quando a interface é muito rugosa temos o que denominamos uma superfície "líquida" isto é uma sem estrutura - detetável por decoração, provavelmente devida ao congelamento de uma camada relativamente espessa do líquido durante sua retirada.

Nestas condições apenas os aspectos quase macroscópicas poderão ser observados. Devemos observar que mesmo estas camadas "líquidas" são cristalinas, como pudemos constatar evaporando pequeno número de átomos de suas superfícies, antes de se fazer réplicas, ver figura (6-23).

Parece-nos que não seria demais enfatizar que o método da bolha é um dos poucos, talvez o único meio de se obter uma porção da interface encapsulada por um meio inerte e isto por si só já é razão para o desenvolvimento e utilização do processo.

No próximo capítulo veremos quais os resultados do estudo das interfaces de cristais de NaCl, KCl e suas ligas.

6 - Resultados

6.1 - Introdução

Nosso trabalho se dividiu basicamente em duas partes:

i - A medida do ângulo de contato entre cristais de KCl, NaCl e ligas compostas destes dois materiais com seus respectivos melts e o cálculo a partir destes ângulos das energias livres específicas interfaciais destes sistemas.

ii - Estudo microscópico das interfaces de crescimento nos mesmos sistemas.

6.2 - Medidas dos ângulos de contato

6.2.1 - Cloreto de potássio puro

Tentou-se medir o ângulo de contato para cristais de KCl crescidos ao longo das direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 310 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ [83].

a - Cristais $\langle 100 \rangle$ - Foram feitas várias dezenas de medidas a partir de perfis fotográficos como as da figura (6-1a) obtidos por sua vez fotografando as bolhas, segundo as direções $[010]$ e $[001]$, desta maneira pode-se, para cada bolha, medir o ângulo de contato em quatro posições diferentes da interface. Nos casos onde a interface estava sensivelmente inclinada em relação à direção de puxamento, ou seja, não era um plano $\{100\}$, e também quando a mesma se apresentava macroscopicamente rugosa, medidas não eram efetuadas.

Obtivemos:

$$\alpha_{\text{KCl}}\langle 100 \rangle = (49,7 \pm 0,5^\circ)$$

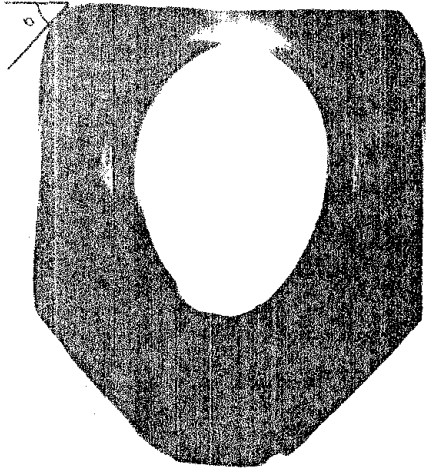
b - Cristais $\langle 110 \rangle$ e $\langle 310 \rangle$. - Quando os cristais eram retirados na direção $\langle 110 \rangle$ as bolhas eram visivelmente assimétricas, dado à existência de duas faces $\{100\}$ adjacentes à interface. Na figura (6-1b) vemos um perfil de uma bolha deste tipo, segundo a direção $[100]$. Não há sentido em medir o ângulo de contato neste caso pois não seria o α de equilíbrio. Estas bolhas no entanto quando examinadas na direção $[1\bar{1}0]$, figura (6-1c) apresentam um ângulo de contato medível.

As interfaces $\{110\}$ são bastante planas macroscopicamente e bem circulares, figura (6-1d).

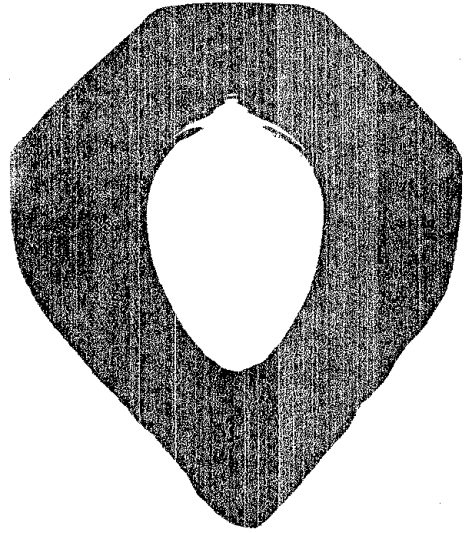
Devemos observar que as medidas de α nestes cristais foi bastante difícil; por ser o ângulo muito pequeno não ficava bem determinado o ponto de intersecção do líquido com o sólido, e ainda houve grande dispersão dos valores medidos estando estes entre 3° e 17° . O valor médio foi:

$$\alpha_{\text{KCl}}\langle 110 \rangle / [1\bar{1}0] = 7^\circ$$

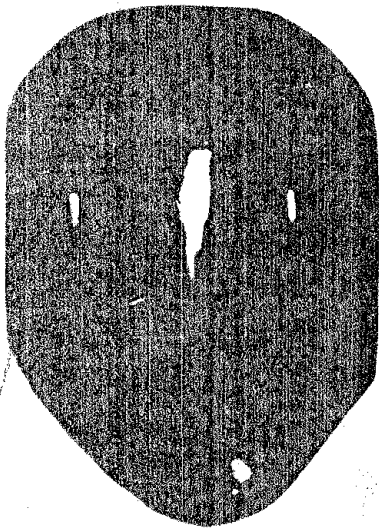
Nos cristais $\langle 310 \rangle$ as interfaces, figura (6-2a) não mais eram macroscopicamente lisas, sendo compostas de uma série de estrias paralelas a uma direção $[100]$. Tem-se também uma face $\{100\}$ adjacente à interface. As figuras (6-2b) e (6-2c) são perfis típicos segundo as direções $[100]$ e $[1\bar{3}0]$ respectivamente. Na figura b, a face $\{100\}$ adjacente à interface está indicada com a letra p enquanto que a interface propriamente dita com i. O ângulo entre a interface e o líquido teve como valor médio



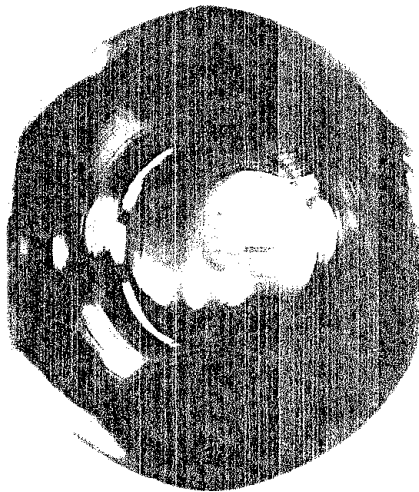
A



B

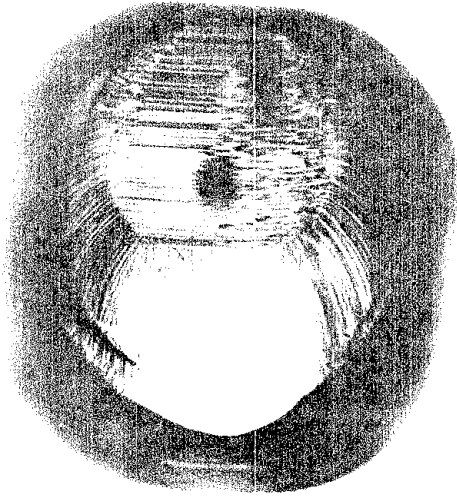


C

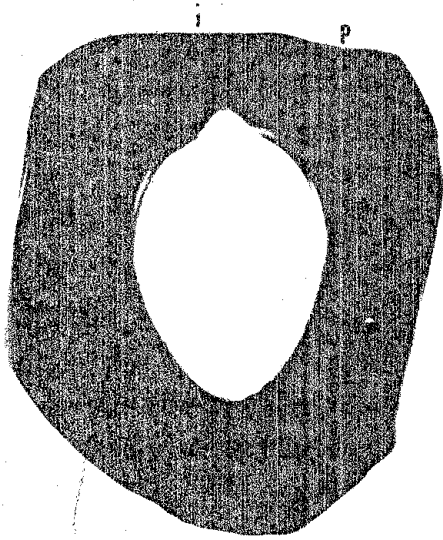


D

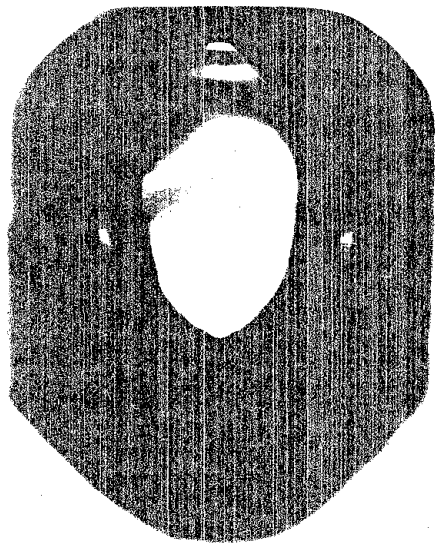
FIGURA - 6 - 1



A



B



C

FIGURA - 6 - 2

$$\alpha_{KCl} [310]/[100] = 20^\circ$$

É interessante notar que o ângulo entre o líquido e a face $\{100\}$ adjacente é da ordem de 48° não muito longe do valor $49,7^\circ$ encontrado anteriormente.

Da figura (6-2c) pode-se determinar outro valor para $\alpha_{[310]}$, agora com valor médio:

$$\alpha_{KCl} [310]/[1\bar{3}0] = 33^\circ$$

A idéia de ângulo de contato não fica muito clara quando se tem uma superfície estriada, uma vez que por definição seria o ângulo contido num plano normal à linha de junção sólido-líquido-gás que não está definido neste caso.

Consideremos a figura (6-3) onde representamos uma estria com faces $\{100\}$ contendo uma gota líquida. O ângulo de contato com cada face só será constante se a gota não "tranbordar" a estria.

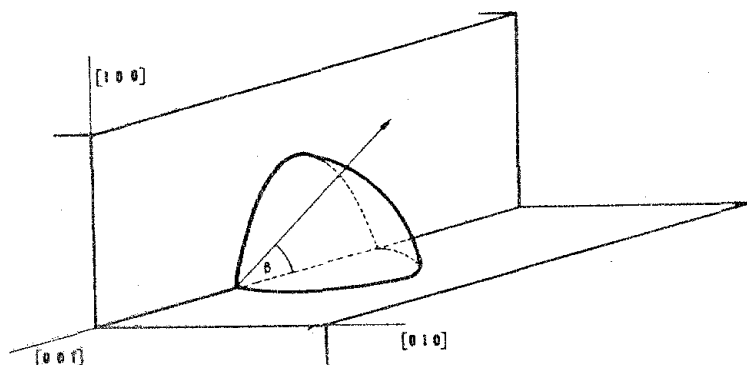


figura 6-3

Podemos calcular o valor do ângulo β contido no plano $(1\bar{1}0)$ mediatriz da estria, supondo a gota com forma esférica. Tomamos um corte num plano 001 pelo meio da gota, fig. (6.4a) e a seguir um corte segundo um plano (001) fig. 6-4b.

Quando α for igual a 45° , β será nulo ou seja o líquido molhará perfeitamente a "quina côncava"* fazendo com que este se espalhe ao longo de toda a estria.

Se $\alpha < 45^\circ$ nossa dedução para β perde sentido, mas podemos qualitativamente ver pela curva de β em função de α , figura (6-5), que β será menor do que zero, ou seja o molhamento será mais do que perfeito no fundo da estria.

No caso específico do método da bolha é evidente que o líquido "transborda" a estria. Neste caso deveremos ter o ângulo de contato de equilíbrio α na parte lateral e o ângulo β no fundo da estria. Por outro lado o líquido tende a minimizar sua energia livre total tomando uma forma conveniente. O ângulo macroscópico medido estará então entre os valores de α e β , isto quando estamos vendo a interface numa direção $[1\bar{1}0]$ (perpendicularmente à estria). Seu valor dependerá entre outras coisas da profundidade da estria e do número delas por unidade de comprimento, ou seja, a orientação média da face.

Para o cloreto de potássio $\alpha_{[100]} = 49,7^\circ$ o que levaria a $\beta = 23,8^\circ$ não muito diferente do valor $\alpha_{[310]/[100]} = 20^\circ$ mas bem longe de $\alpha_{[110]/[1\bar{1}0]} = 7^\circ$, devemos lembrar entretanto a precariedade desta última medida. Veremos mais tarde que o molhamento perfeito do fundo da estria dificulta a retirada do melt desta parte da interface.

Quando se mede o ângulo de contato numa direção

* Usaremos "quina côncava" para indicar o fundo de um sulco na face do cristal ou seja algo como a linha $[001]$ da figura (6-3).

[100], no caso $\alpha_{[310]/[100]}$, é fácil ver que também neste caso seu valor depende da profundidade das estrias bem como da densidade linear das mesmas.

c - Cristais [111] - os cristais de KCl puro puxador ao longo de um eixo [111] apresentam suas interfaces compostas de regiões relativamente grandes {100} e outras regiões com orientação bem indefinidas, ver figura (6-31). Pareceu-nos que neste caso ainda mais do que no caso das interfaces estriadas, - não faz sentido medir o ângulo de contato. Existem ainda três planos {100} adjacentes à interface que impossibilitam medidas confiáveis.

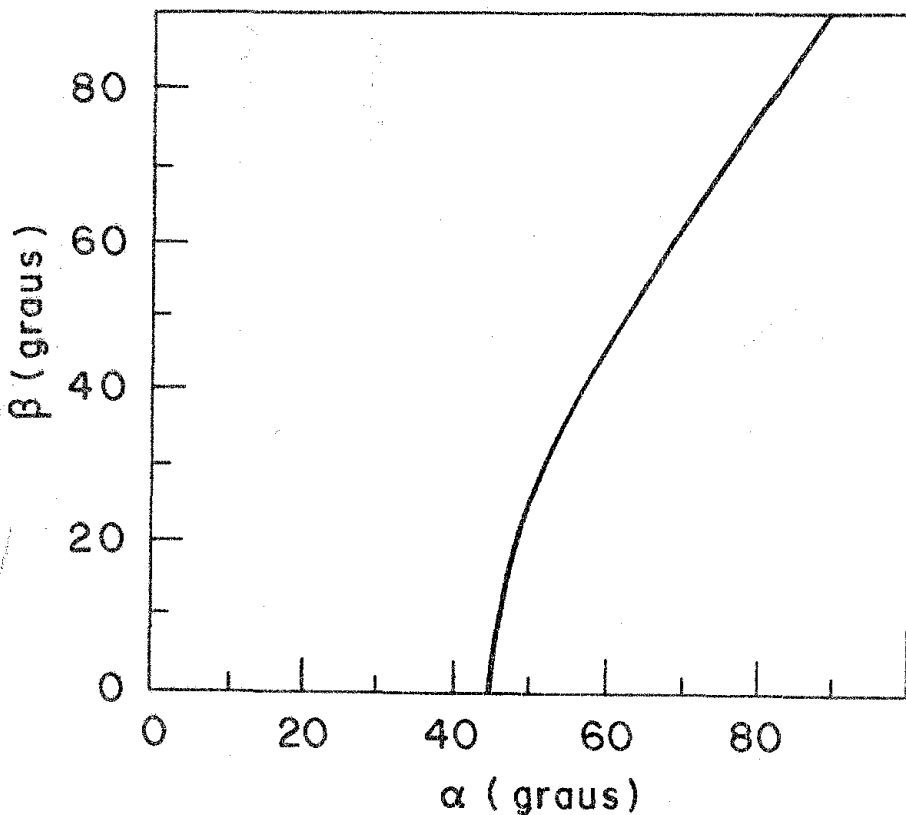


figura 6-5

6.2.2 - Cloreto de sódio puro

Grange e Mutaftschiev [28] mediram o ângulo de contato para NaCl puro usando bolhas de argônio. Nós repetimos estas medidas usando CO_2 , um gás tri-atômico cujo calor de adsorção sobre KCl é duas vezes maior do que a do Argônio. Chring e Tai [78] mostram sensível diferença na forma macroscópica de pequenas bolhas em KCl destes dois gases. Esperar-se-ia portanto que eventuais influências do gás ficaria aparente. Em [28] obtiveram.

$$\alpha_{\text{NaCl}[100]} = (48,1^\circ \pm 1,1^\circ) \quad (\text{Argônio})$$

enquanto nossas medidas resultaram em:

$$\alpha_{\text{NaCl}[100]} = (48,6^\circ \pm 2,4^\circ) \quad (\text{Gás-carbônico})$$

Ou seja, a diferença está dentro do erro experimental. Eviden-

temente esta invariância só é esperada se o gás for completamente inerte com relação ao material em estudo.

6.2.3 - Misturas de Cloreto de Potássio e Cloreto de Sódio

Por razão da demixagem à baixa temperatura, só foi possível fazer medidas de α em regiões de concentração relativamente pequenas, tanto na extremidade rica em KCl quanto na rica em NaCl. A maior concentração de KCl que se conseguiu adicionar ao NaCl e ainda obter cristais foi 1,5% molar e a de NaCl adicionado a cristais de KCl foi 2,5% molar. As concentrações foram medidas em três posições ao longo do cristal, - uma perto da semente outra na extremidade inferior e a última aproximadamente no centro do cristal, fazendo-se então a média aritmética. Vale a pena notar que o melt continha concentrações bem maiores do que aquelas verificadas no sólido.

Além do problema de demixagem, a adição do outro íon, fazia a interface de crescimento tornar-se macroscopicamente rugosa para concentrações da ordem indicada. As medidas de α nestas condições são então bastante suspeitas.

Os ângulos medidos são apresentados na figura (6-6). Pode-se verificar que tanto o NaCl como KCl quando impurezas, são tensio ativas, como era de se esperar uma vez que a mistura KCl, NaCl forma um eutético (fig. 5-7) não sendo portanto uma solução ideal.

O ângulo de contato inicialmente decresce rapidamente mas para concentrações maiores do íon minoritário parece tender a um valor quase constante. É importante notar que já as concentrações bem pequenas α será menor do que 45° o que significa, como vimos em 6-2-3, que as eventuais quinas cõnca

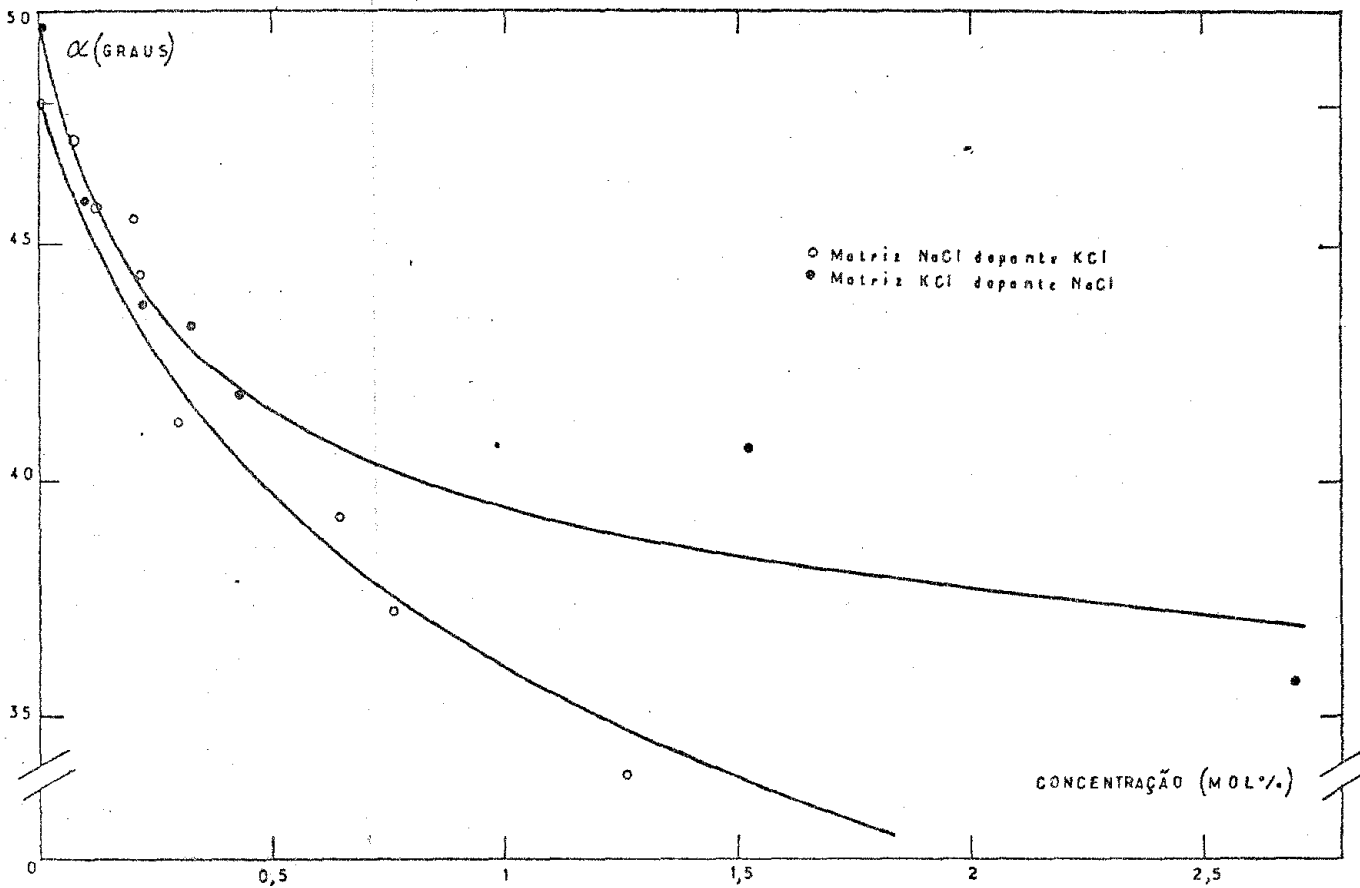


figura 6-6

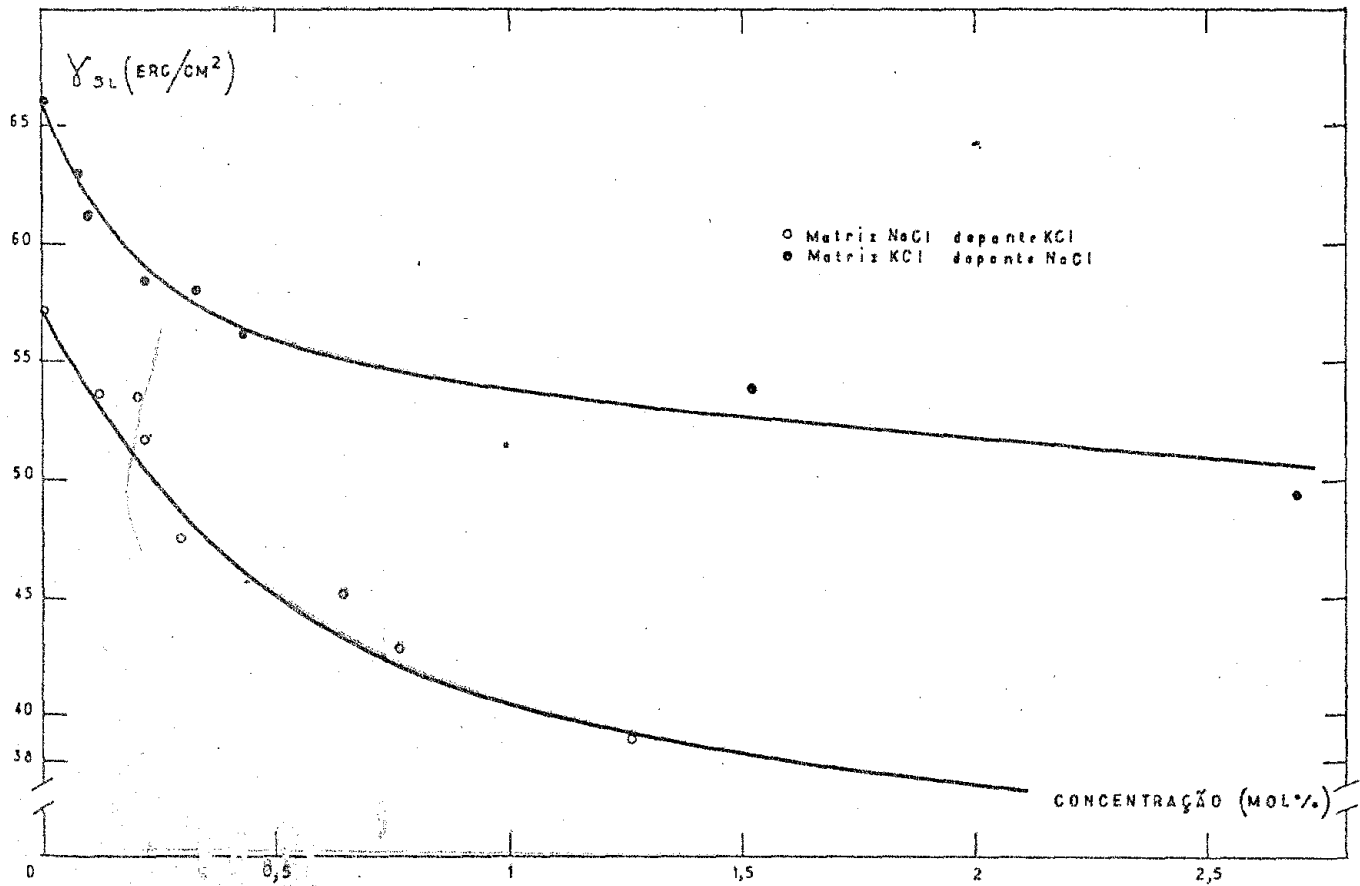


figura 6-7

vas da interface serão completamente molhadas pelo melt imosibilitando a retirada do mesmo.

6.3 - Energia Livre Específica da Interface Cristal-Melt

6.3-1 - Cloreto de Potássio e Cloreto de Sódio Puros

A equação de Young nos fornece uma maneira de calcular energias livres interfaciais se conhecermos a energia superficial do sólido, do líquido e o ângulo de contato, todos na temperatura em que se quer conhecer γ_{SL} .

Nosso interesse é por fenômenos de quase equilíbrio ou seja, o melt praticamente em equilíbrio térmico com o sólido, portanto devemos ter γ_L , γ_S e α na temperatura de fusão.

O método da bolha nos fornece α de equilíbrio pela própria natureza do método.

A energia livre superficial para os melts de NaCl e KCl (γ_L) obtivemos extrapolando os valores experimentais de Jarger [84] e Duke [85], obtendo:

$$\gamma_{L_{NaCl}} = 116,5 \pm 0,5 \text{ erg/cm}^2$$

$$\gamma_{L_{KCl}} = 100,2 \pm 0,6 \text{ erg/cm}^2$$

O conhecimento de γ_S na temperatura de fusão é bem mais difícil; pode-se calcular esta grandeza para temperaturas baixas com certo grau de precisão, a partir das forças inter-iônicas, mas à temperaturas mais altas fatores entrópicos começam a ter importância e não se tem ainda meios de calculá-los com qualquer grau de certeza.

Existem algumas determinações experimentais a partir da forma de uma gota metálica apoiada sobre suportes iônicos [86]. Usaremos estes valores apesar do método não ter um apoio teórico muito sólido. Os valores extrapolados para a temperatura de fusão dos sais são:

$$\gamma_{S_{NaCl}} = 135 \pm 2 \text{ erg/cm}^2$$

$$\gamma_{S_{KCl}} = 131 \pm 2 \text{ erg/cm}^2$$

Juntando estes dados na equação de Young, obtemos:

$$\gamma_{SL_{NaCl}} = 57 \pm 5 \text{ erg/cm}^2$$

$$\gamma_{SL_{KCl}} = 66 \pm 3 \text{ erg/cm}^2$$

6.3.2 - Mistura de NaCl e KCl

Os problemas associados com a obtenção de γ_{SL} para a mistura de NaCl e KCl são mais complexos. Em primeiro lugar como o coeficiente de partição para os íons impureza são bem menores do que um, é praticamente impossível saber a composição do melt na região da interface e isto por sua vez dificulta o conhecimento exato do líquido nesta região. Outro fator grave é a falta de dados sobre γ_S para a mistura.

Os resultados de Duke e Dahl [85] mostram que γ_L varia quase linearmente com a concentração e que na faixa de composição em que temos dados sobre o ângulo de contato a variação será menor que 0,5% na extremidade rica em NaCl e 2% na rica em KCl. Se usarmos portanto os valores de γ_L dos sais

puros o erro cometido não será apreciável.

Quanto ao valor de γ_S para as misturas usaremos - igualmente os valores das energias superficiais dos sólidos - puros determinados por Hellwig [76]. Deve-se estar precavido entretanto que os valores reais de γ_S são menores, o que faz com que nossos valores para γ_{SL} sejam um limite superior.

A variação da energia livre interfacial com a composição está apresentada na figura (6-7).

6.4 - Discussão

A primeira coisa que pode-se apontar é a evidência que o ângulo de contato cristal-melt para as substâncias estudadas é bem longe de zero, contrariamente à suposição frequentemente encontrada na literatura de que um melt sempre molha perfeitamente as faces do cristal correspondente.[18][20]

Se esta hipótese fosse verdadeira, usando os mesmos valores para γ_S e γ_L obteríamos para os sais puros:

$$\gamma_{SL_{NaCl}}^0 = 19 \text{ erg/cm}^2$$

$$\gamma_{SL_{KCl}}^0 = 31 \text{ erg/cm}^2$$

Valores menores aos que calculamos anteriormente por um fator superior a dois.

Muitas vezes também encontramos γ_{SL} calculado - usando uma equação tipo (2-22) e valores da entalpia de fusão; neste caso obter-se-ia:

$$\gamma'_{SL_{NaCl}} = 53 \text{ erg/cm}^2$$

$$\gamma'_{SL_{KCl}} = 38 \text{ erg/cm}^2$$

A grande diferença entre estes valores mostra claramente a grande falta de conhecimentos que existe com relação à interface sólido-melt o que impõe a necessidade de grande prudência na formulação de hipóteses sobre o crescimento de cristais.

Parece no entanto seguro dizer que o melt não molha muito bem as faces planas $\{100\}$ mas que o fundo de quinas côncavas serão molhadas mais do que perfeitamente quando α for menor do que 45° . Isto ocorre com a adição de quantidades bem pequenas do ion minoritário. Vale a pena lembrar que quando a molhabilidade é mais que perfeita as moléculas do líquido aderem melhor ao sólido do que às próprias moléculas do líquido (a energia de adesão é maior do que a de coesão) o que impossibilitará a retirada destas moléculas da superfície sólida.

Outra observação importante seria que de uma maneira geral espera-se que as interfaces de cristais com energia livre pequenas serão mais rugosas do que aquelas com γ_{SL} grandes. (em se tratando de interfaces com mesma orientação)

Destes dois fatos pode-se concluir que é possível que com o aumento da concentração do dopante a interface se torne mais rugosa, ou seja, tenha maior densidade de degraus e que como o ângulo de contato também decresce abaixo de 45° será impossível retirar completamente o melt da interface ou pelo menos das partes rugosas da mesma.

6.5 - Estudo da interface de crescimento de cristais de KCl e cristais mistos de KCl e NaCl

6.5.1 - Introdução

Inicialmente foi realizado um estudo das interfaces de cristais de KCl [83] crescidos segundo vários eixos cristalográficos, mais especificamente as direções $[100]$, $[110]$, $[310]$ e $[111]$.

Numa segunda etapa examinou-se cristais mistos de NaCl e KCl, com as mesmas concentrações indicadas em 6.2.1 e ainda com a composição do eutético do sistema, todos agora puxados na direção $[100]$.

Alguns comentários iniciais de caráter geral ajudarão a manter em perspectiva as observações a serem apresentadas mais adiante.

a - Quando se observa uma "interface" ao microscópio eletrônico está se vendo o resultado de três fenômenos bem distintos: o primeiro refere-se ao crescimento do cristal propriamente dito, o segundo aos efeitos da chegada da bolha e a conseqüente retirada do líquido e por último eventuais modificações ocorridas durante o resfriamento do sólido.

O grande problema deste tipo de experimento é identificar a morfologia devida a cada um destes efeitos, em especial, entre a devida aos dois primeiros.

b - A velocidade de retirada do líquido com a chegada da bolha será maior no centro da região de impacto, diminuindo a medida que o líquido toma sua posição de equilíbrio, ou seja nas bordas da "interface". A relação entre a velocidade com que as camadas cristalinas crescem lateralmente relati

va à velocidade de retirada do líquido irá em grande parte de terminar até que ponto a morfologia observada reflete esta retirada ou o crescimento propriamente dito. Evidentemente a energia de adesão entre a superfície cristalina e o melt também é um fator dos mais importantes. Nos casos onde o molhamento não é perfeito podemos estimar de maneira aproximada estas velocidades. Isto nos dará uma idéia se existe a possibilidade de observar a interface real.

Tomemos primeiramente a velocidade de crescimento lateral. Quando a velocidade de puxamento for da ordem de 30 mm/H, como em nosso ensaio ($8,3 \times 10^{-3}$ mm/seg) e a espessura de uma camada monoatômica for ao redor de 3Å (é 2,81Å para NaCl e 3,14Å para KCl) devemos ter em média uma camada monoatômica passando por cada ponto da superfície cada $3,6 \times 10^{-5}$ segundos.

Se ainda o crescimento for imaginado como um trem de camadas monoatômicas equidistantes avançando uniformemente, bastará saber a distância entre frentes de crescimento para calcular a velocidade de avanço. Apesar de não se ter dados precisos, parece-nos que 1000Å não estaria muito longe da realidade de nossos experimentos.

A velocidade aproximada de espalhamento das camadas será então:

$$v_c = \frac{1000 \times 10^{-8}}{3.6 \times 10^{-5}} \text{ cm/seg} = 0,28 \text{ cm/seg}$$

Se a distância entre degraus de crescimento fosse maior, digamos 1 μm , o que é um valor bastante improvável levando em conta as observações que iremos apresentar mais adiante, a velocidade aumentaria para apenas $v_c = 2,8$ cm/seg.

A velocidade de retirada do líquido é extremamente difícil de calcular de maneira exata mas ela poderá ser estimada com relativa facilidade fazendo algumas simplificações. Primeiramente vamos supor que a forma da bolha é sempre a de uma esfera ou de uma porção de esfera; a seguir assumimos que o líquido não interage com o sólido, que se comporta como um plano matemático. Deveremos ainda assumir que a velocidade de ascensão da bolha não varie muito nos estágios iniciais do seu choque com a superfície.

O movimento de um corpo esférico num meio viscoso sujeito apenas à força de gravidade é regido por uma equação do tipo:

$$m_C \frac{d^2 x}{dt^2} = m_C g - m_L g - \sigma \pi \eta a \frac{dx}{dt}$$

onde:

m_C = massa do corpo, no caso a massa do gás contido na bolha

m_L = massa do líquido deslocado

a = o raio do corpo (bolha)

η = coeficiente de viscosidade do líquido

Reescrevendo vem

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + B \frac{dx}{dt} - A = 0$$

cuja solução será do tipo:

$$x = \frac{A}{B^2} (\lambda^{-Bt} - 1 + Bt)$$

Derivando:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{B} (1 - e^{-Bt})$$

onde:

$$A = \left(\frac{m_C - m_L}{m_C} \right) g$$

$$B = \frac{\sigma \pi \eta a}{m_C} = \frac{18 \pi \eta a}{4 \pi a^3 d_C} = \frac{9 \eta}{2 a^2 d_C}$$

Calculando a velocidade limite num melt de KCl para bolhas com 0,1 cm de diâmetro contendo argônio à pressão normal obtemos: ($d_L = 1,52 \text{ g/cm}^3$ e $\eta_{\text{KCl}}(840^\circ\text{C}) = 0,014 \text{ cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ [87])

$$V_{\text{lim}} = \frac{A}{B} = \left(\frac{6,095 \times 10^{-4} - 1,52}{6,095 \times 10^{-4}} \right) \cdot 980 \cdot \frac{2(0,05)^2 \cdot 6,095 \times 10^{-4}}{9 \times 0,014}$$

$$V_{\text{lim}} = - 5,9 \times 10^1 \text{ cm/seg}$$

Podemos notar de passagem que em menos de um milissegundo a bolha já atinge sua velocidade limite.

Consideremos agora o esquema na figura 6-8A da bolha se chocando com a superfície sólida.

A velocidade com que \underline{O} , o centro da posição esférica que representa a bolha, se aproxima da superfície, será dada por:

$$V_{\perp} = - \frac{dOC}{dt} = - \frac{d(R \cos \alpha)}{dt} = R \operatorname{sen} \alpha \frac{d\alpha}{dt} - \cos \alpha \frac{dR}{dt} \quad (6-4)$$

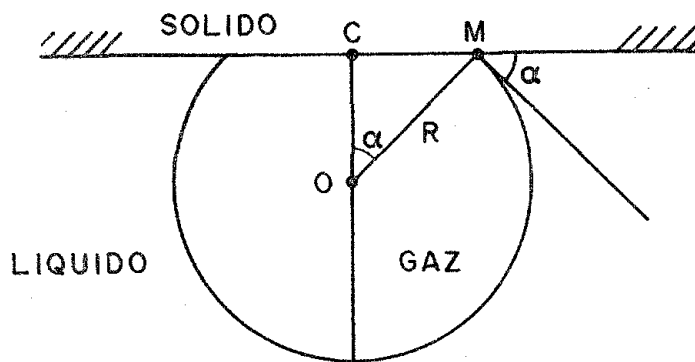


figura 6-8A

Por outro lado a velocidade com que o líquido retrai, ou seja aquela com que M se afasta de C será dada por:

$$V_{//} = \frac{dCM}{dt} = \frac{d(R \operatorname{sen} \alpha)}{dt} = R \cos \alpha \frac{d\alpha}{dt} + \operatorname{sen} \alpha \frac{dR}{dt} \quad (6-5)$$

Da constância do volume interno da bolha teremos que:

$$4R_0^3 = R^3 (2 + 2 \cos \alpha + \cos \alpha \operatorname{sen}^2 \alpha)$$

cuja derivada resulta em

$$0 = R^2 (2 + 2 \cos \alpha + \cos \alpha \operatorname{sen}^2 \alpha) \frac{dR}{dt} - R^3 \operatorname{sen}^3 \alpha \frac{d\alpha}{dt}$$

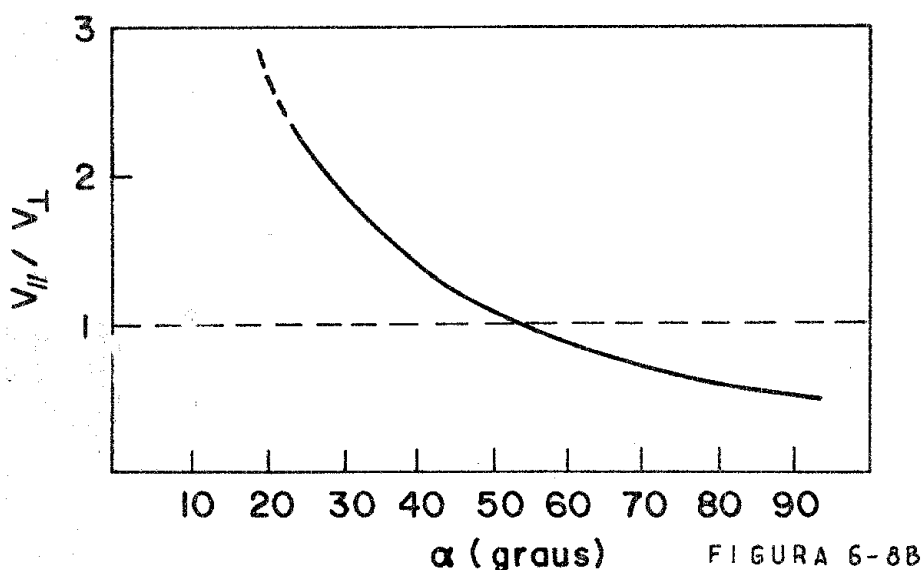
ou ainda

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left[\frac{2}{\operatorname{sen}^3 \alpha} + \frac{2 \cos \alpha}{\operatorname{sen}^3 \alpha} + \frac{\cos \alpha}{\operatorname{sen} \alpha} \right] \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \quad (6-6)$$

A relação entre $V_{//}$ e V_{\perp} obtida de (6-4), (6-5) e (6-6) será:

$$\frac{V_{\parallel}}{V_{\perp}} = \frac{1}{2} \frac{[\cos \alpha + 1]}{\sin \alpha} \quad (6-7)$$

Desta relação vemos que $V_{\parallel} > V_{\perp}$ para os ângulos α menores que 53° ou seja se o ângulo de contato de equilíbrio, que será o α máximo, for menor que 53° , durante todo o choque $V_{\parallel} > V_{\perp}$. Se tomarmos V_{\perp} nos estágios iniciais igual à velocidade de ascensão limite constatamos que $V_{\parallel} > 59$ cm/seg neste período. Podemos mesmo afirmar que $V_{\parallel} \geq 59$ cm/seg como é fácil verificar pela figura 6-8B.



Evidentemente esta é apenas uma estimativa; certamente na realidade V_{\parallel} será algo menor (especialmente quando a superfície do sólido for rugosa), mas mesmo assim provavelmente será bem maior do que a velocidade de propagação de camadas cristalinas por crescimento lateral (estimado em 0,3 cm/seg) na parte central da interface descoberta.

c - Usualmente em cristais iônicos "slip-lines"*

* Slip-line - quando se decora com ouro uma superfície $\{100\}$ de cristais iônicos todos os degraus aparecem como alinhamentos de núcleos de ouro. "Slip-line" seria o alinhamento associado ao degrau resultante de um "slip".

são o resultado de uma deslocação com vetor de burguer $a/2$ resultando portanto num degrau de altura monoatômica. Como são muito raros "slip-lines" com alturas diferentes iremos considerar neste trabalho todos como sendo realmente monoatômicos.

d - De uma maneira geral apenas as faces $\{100\}$ dos cristais iônicos cúbicos são decorados com ouro assim possibilitando sua imediata identificação.

6.5.2 - Morfologia microscópica não devida ao crescimento

Como dissemos no ítem anterior existe grande dificuldade em distinguir entre os diversos fenômenos que estão retratados nas réplicas das interfaces. Pode-se entretanto identificar dois tipos de figuras que aparecem na grande maioria das réplicas. Uma relacionada com a retirada do melt e outras com slip-lines. Consideremos inicialmente estas últimas.

6.5.2.1 - "Slip-lines"

O caso mais comum de slip em cristais de KCl e NaCl (e outros com a mesma estrutura) ocorre num plano $\{110\}$ e numa direção $\langle 100 \rangle$, o que resulta numa mudança relativa de altura de $a/2$. Como slip-lines são geralmente retas que atravessam eventuais perfis da superfície sem mudança de direção podem ser identificadas. Uma vez identificadas servem para determinar alturas de degraus, ou a declividade média de partes da interface inclinadas com relação ao plano $\{100\}$ por elas cruzadas.

a - Degraus monoatômicos, figura (6-9a) que são cruzados por slip-lines produzidos a alta temperatura tendem

a diminuir a energia livre do degrau complexo resultante transferindo átomos da "esquina" convexa A para a cônica B, figura (6-9b). Produz-se então algo como aquilo esquematizado na figura (6-9c).

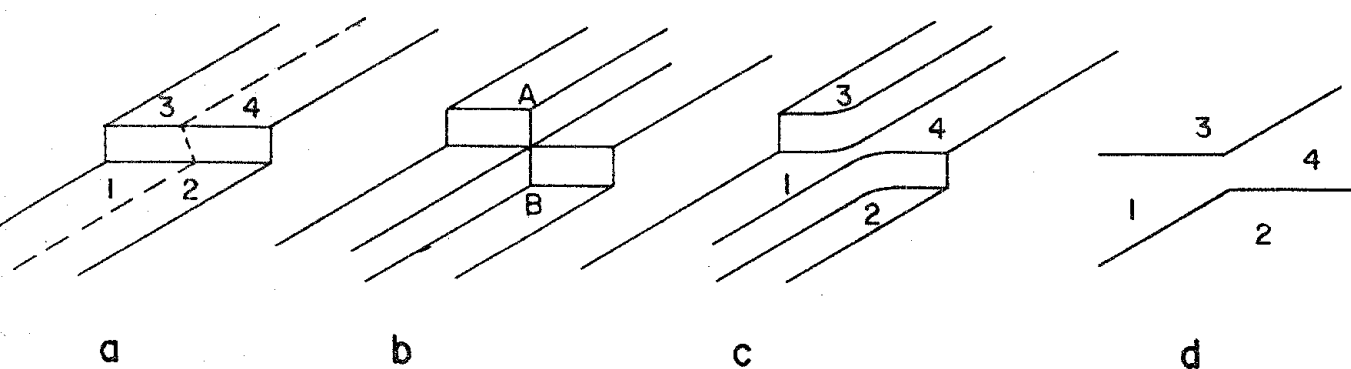


figura 6-9

Pode-se notar que enquanto inicialmente 1 e 2 estavam no nível inferior e 3 e 4 no superior, depois de ocorrer o slip, como o degrau era monoatômico, 1 passou a ter o mesmo nível que 4. Na figura (6-9d) vemos a projeção do sistema de C sobre o plano horizontal. A decoração de uma estrutura deste tipo produz uma imagem como a indicada por A na figura (6-11).

Se o degrau original fosse poliatômico, biatômico por exemplo, teríamos uma estrutura como a da figura (6-10) onde (6-10c) é novamente a projeção horizontal; a letra B na figura (6-11) indica um caso deste tipo.

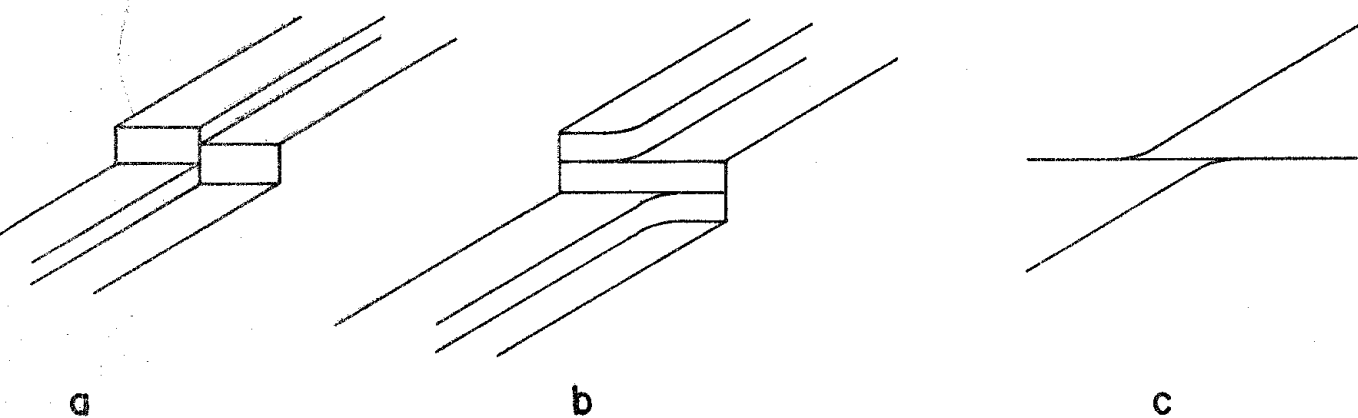


figura 6-10

No primeiro caso, degrau monoatômico, as linhas de decoração são interrompidas ao passo que, se o degrau for mais alto, não sofrerão esta interrupção. É então imediata a identificação de degraus monoatômicos.

b - Degraus altos - quando os degraus forem altos, isto é, tiverem várias dezenas de angstrons de altura, poderemos usar o fato do slip ocorrer num plano $\{110\}$ para determinar sua altura como esquematizado na figura (6-12) a, b e c, onde x é medido diretamente da respectiva micrografia.

Nas figuras 6-12 d e e vemos como calcular a declividade média de uma face inclinada com relação ao plano $\{100\}$. Agora além do x devemos também medir d sobre a micrografia. A figura (6-13) mostra uma micrografia real de um desnível deste tipo cuja inclinação vale $55,5^\circ$.

c - A redistribuição de átomos a que nos referimos nas figuras (6-9c) e (6-10b) nem sempre acontece. Nos casos em que ela está ausente o slip muito provavelmente ocorreu a baixa temperatura quando os átomos já não tem mobilidade suficiente para se redistribuírem.

d - Observa-se principalmente em cristais com pequenas dopagens que alguns slip lines se desviam subitamente de $\pi/2$ (fig. 6-14) com a sua direção original, chegando mesmo a formar verdadeiros zig-zags. Isto ocorre provavelmente porque a dislocação que está produzindo o slip foi bloqueada pelas impurezas. Coerente com esta suposição está o fato de que com o aumento da concentração dos dopantes cessam os slips.

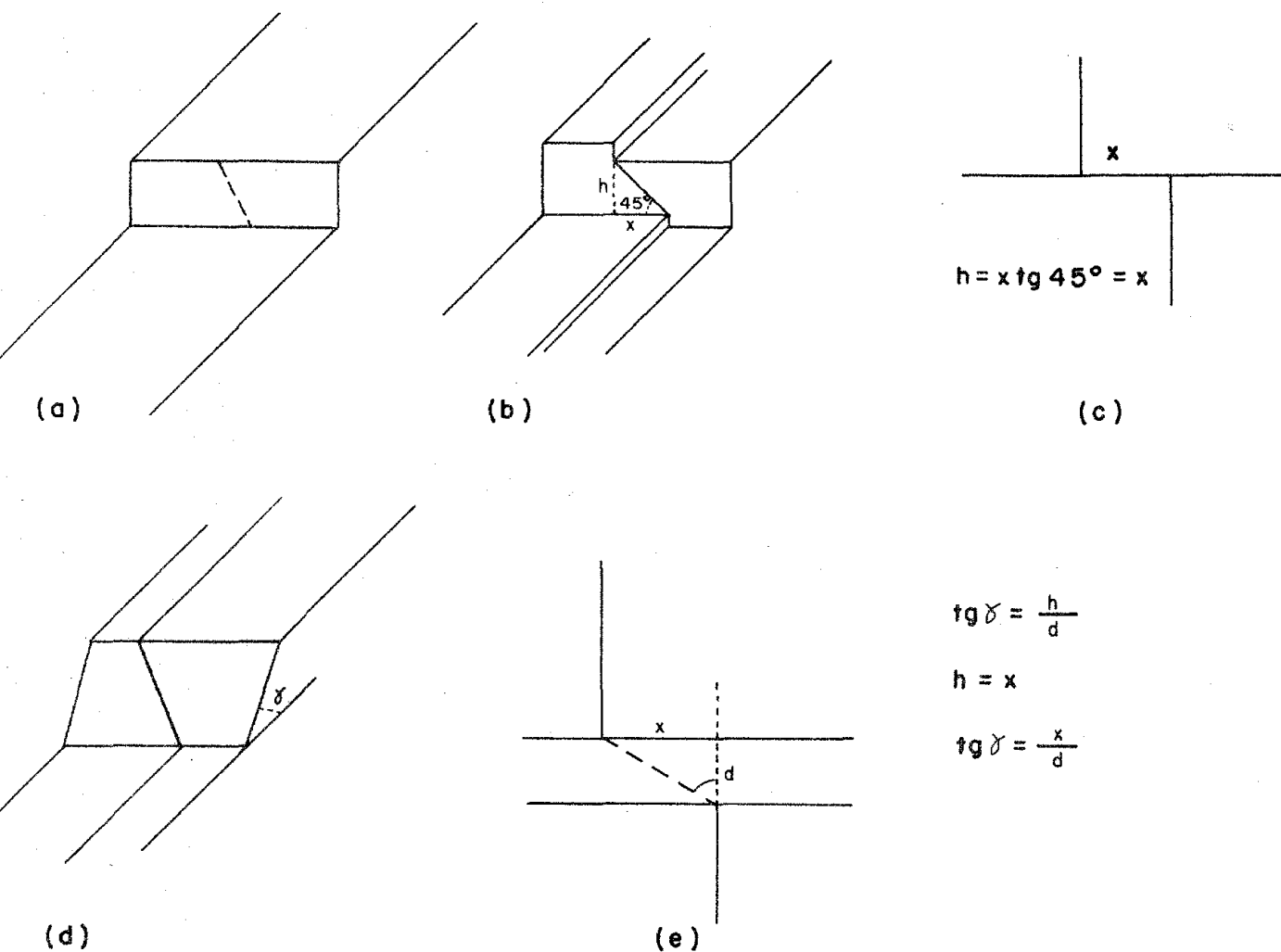


figura 6-12

6.5.2.2 - Frentes deixadas pela retirada do líquido.

Grandes regiões das interfaces são caracterizadas

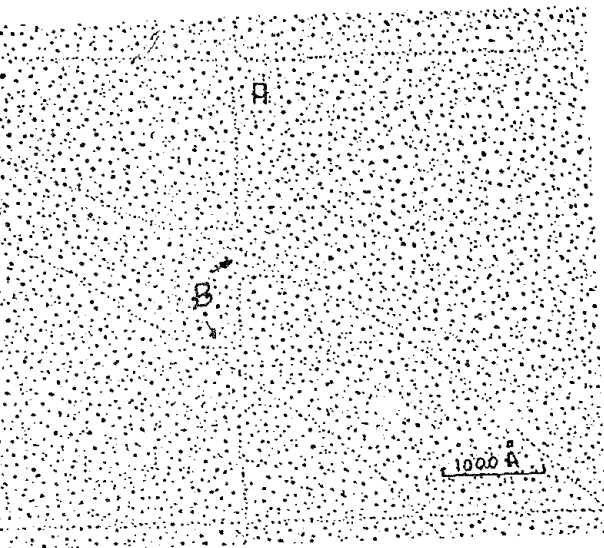


FIGURA - 6 - 11

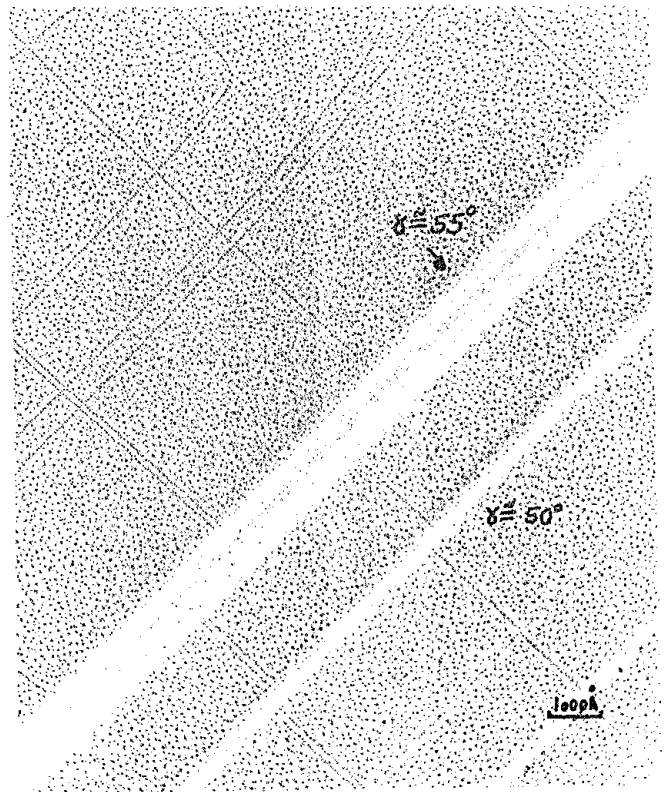


FIGURA - 6 - 13

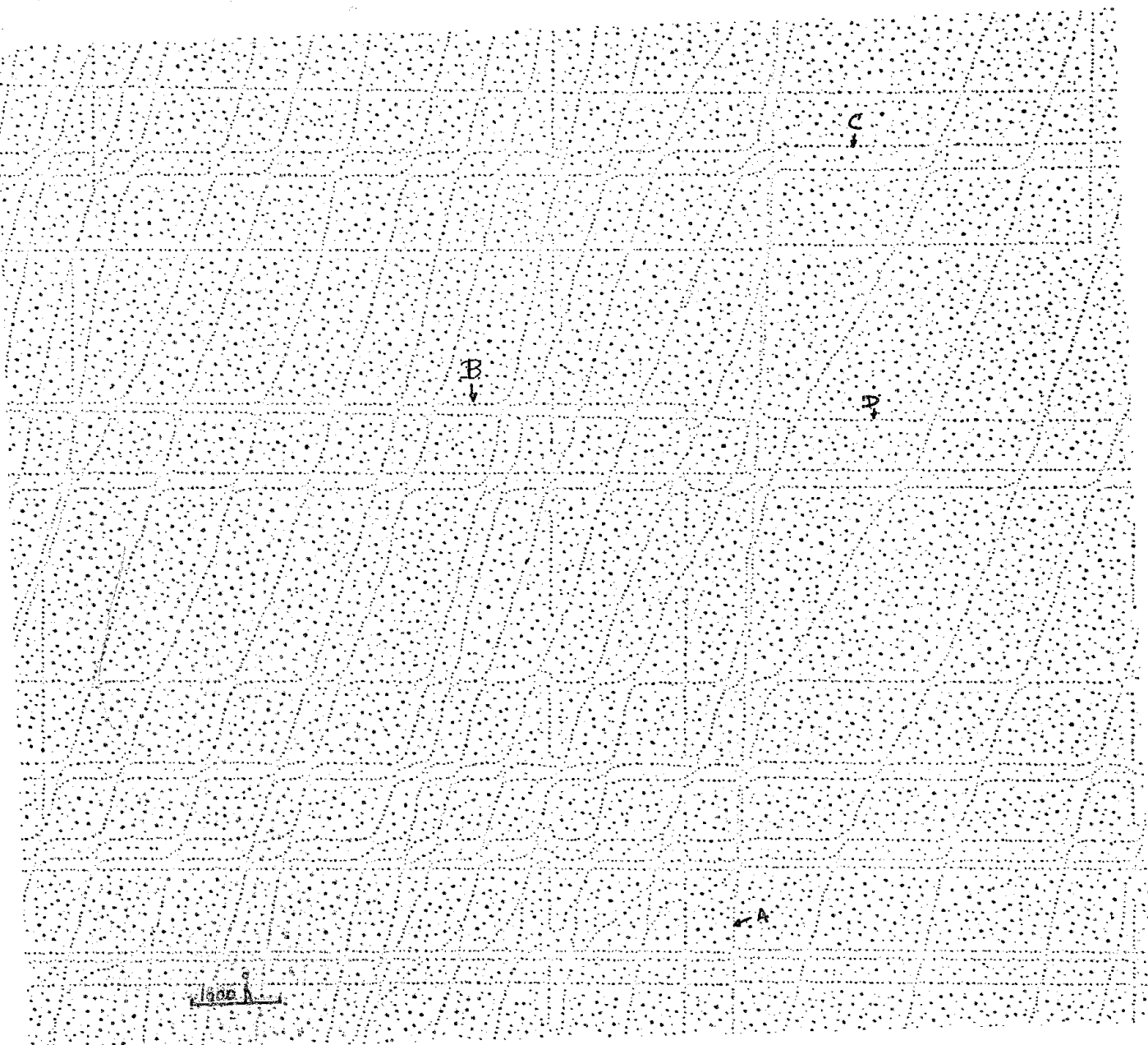


FIGURA - 6 - 14

por degraus curvos com espaçamentos quase periódicos e sem orientação preferencial.

Acreditamos que são o resultado da solidificação de camadas do melt a medida em que este vai se retirando empurrado pelo impacto da bolha. Vimos que nos estágios iniciais do impacto a velocidade de retirada do líquido seria várias ordens de grandeza superior a com que camadas cristalinas crescem em condições normais. É evidente entretanto que a medida que a bolha atem sua forma de equilíbrio e α se aproxima de α_0 , a velocidade de varredura (V_R) diminui, por outro lado o gás dentro da bolha tem condutividade térmica menor e menor quantidade de calor é conduzido do interior do líquido para a interface o que por sua vez produz um superresfriamento maior nesta região. Nestas condições a velocidade de espalhamento de camadas cristalinas (V_C) tende a aumentar. Pode-se chegar mesmo a ter $V_C > V_R$.

Imagina-se a formação dos degraus de retirada como está esquematizado na figura 6-15. A borda da frente líquida será a região de máximo supercooling o que leva a nucleação de uma camada cristalina ao longo desta frente, b e c, como o líquido molha melhor este degrau do que a superfície plana original, então a retirada pára momentaneamente; a camada cristalina no entanto cresce continuamente para dentro do líquido com $V_C > V_R$. A força exercida pelo gás aumenta até que mesmo o melhor molhamento não consegue deter a retirada do líquido a qual continuará até que nova camada nucleie e o processo se repita deixando uma série de degraus ascendentes "para dentro do líquido" e com espaçamento quase periódico.

A altura destes degraus é biatômico ou seja 6,28Å para o KCl e 5,62 Å para o NaCl pelo menos na maioria dos

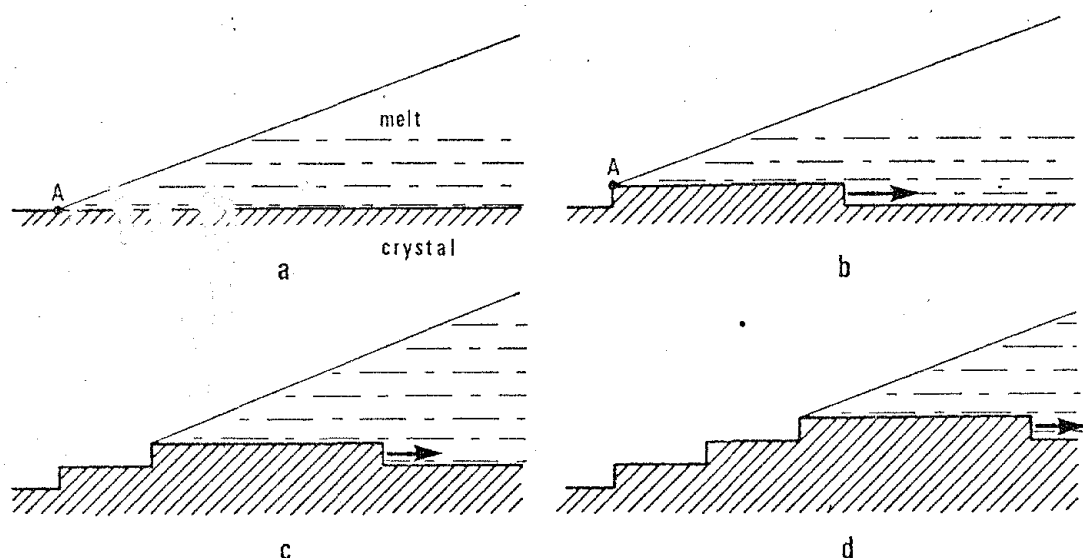


figura 6-15

casos. Na figura 6-24 temos um sistema de frentes de retirada cruzada por vários slip lines. O degrau relativamente alto A permite identificar alguns destes slip lines como sendo resultados de slips no plano $\{110\}$, B e C por exemplo, enquanto que outros no plano $\{100\}$, D e E por exemplo.

Slip lines tipo $\{100\}$ não são deslocados ao cruzarem degraus como ocorre com os $\{110\}$. Podemos então medir o deslocamento total causado por um número grande de frentes o que quando dividido pela quantidade das mesmas fornece a altura média de cada uma. Foi obtido o valor de $6,2\text{\AA}$ não muito longe de $6,28\text{\AA}$ de um degrau biatômico.

Em alguns casos estas frentes se decompõem por curta distância em degraus monoatômicos, figura 6-30, cuja altura pode ser determinada por sua interação com o slip line.

Eventualmente poderíamos ter frentes poliatômicas, mas isto parece improvável visto à grande dificuldade de formação de degraus triatômicos posto em evidência em [87]. Em regiões onde existem impecilhos para a retirada do líquido po

dem aparecer degraus mais altos, mas estes tendem a se decompor, uma vez ultrapassado o obstáculo.

De uma maneira geral a morfologia fina da interface de crescimento é perdida em regiões onde camadas líquidas são detetadas. As estruturas finas eventualmente existentes - entre frentes de retirada certamente foram produzidas no intervalo de tempo entre a formação das frentes e portanto não refletem as condições de crescimento da interface como um todo.

6.5.2.3 - Interação de frentes de retirada com perfis de crescimento

Como dissemos, de uma maneira geral as frentes de retirada mascaram completamente a morfologia fina de crescimento, mas de vez em quando é possível recompor esta morfologia das irregularidades das frentes.

Um exemplo típico deste tipo de indução pode ser visto na figura (6-16) onde vemos uma parte de um sistema extenso de zig-zags quase periódicos.

Acreditamos que tenha resultado da interação do líquido retirante com um degrau monoatômico de crescimento. A figura (6-17) esquematiza o mecanismo imaginado.

Enquanto a frente líquida pausa segundo o mecanismo de 6.3.2.1 a porção ainda imersa do degrau S_1 , continua a crescer da direita para a esquerda, mas ao mesmo tempo uma frente biatômica de retirada está se propagando quase ortogonalmente à frente líquida. O resultado será uma pequena porção quase perpendicular a S_1 com altura triatômica. Quando a frente líquida sofrer nova retirada, descobrirá nova porção do degrau monoatômico S_1 , fig. 6-17C e assim sucessivamente.

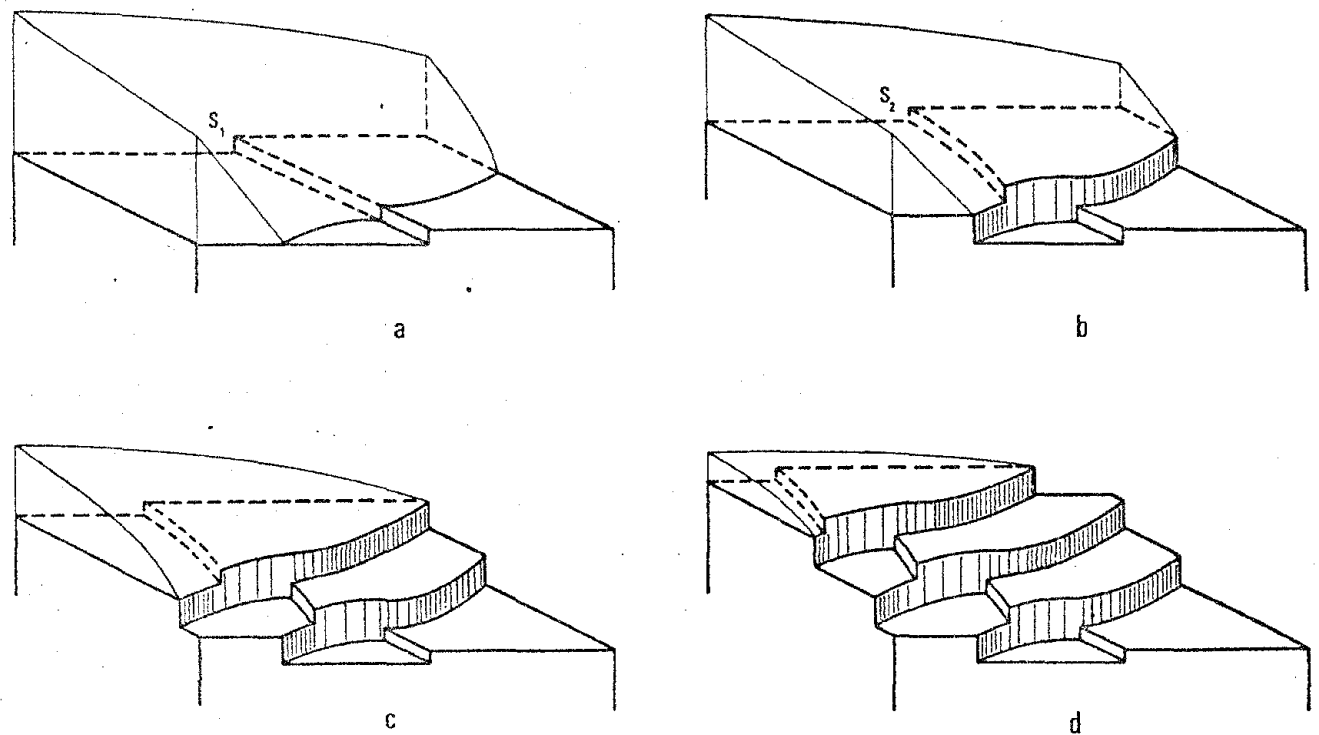


figura 6-17

Convenientemente existem algumas linhas de slip que atravessam o sistema. Em B da figura (6-16) vemos a interação completa de uma destas linhas com a parte monoatômica - do sistema segundo o mecanismo da figura 6-9, em A a interação com a frente biatômica segue a figura (6-10) e em C temos um degrau triatômico sendo cortado pelo slip-line; sua interação é quase não perceptível.

Do ângulo entre o sistema zig-zag com a direção $\langle 100 \rangle$ podemos calcular a relação entre a velocidade média de retirada e a do crescimento lateral. É fácil ver que $V_{\text{lateral}} = V_R \sin \alpha$. α no caso vale 45° e portanto $V_L = 0,7 V_R$. A velocidade de crescimento das frentes de retirada biatômica deve ser maior que a velocidade de retirada do líquido pois o sistema de degraus deixado é sempre ascendente, esperar-se-ia que um degrau monoatômico crescesse mais rapidamente que um biatô

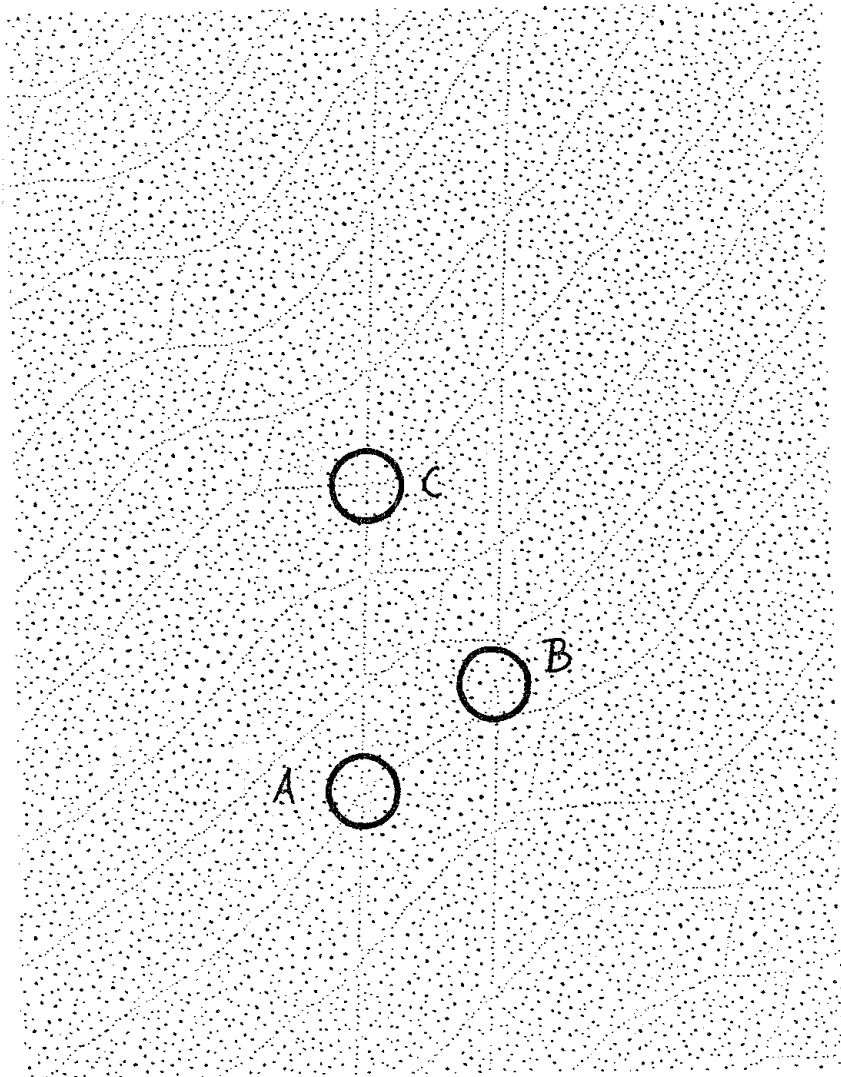


FIGURA - 6 - 16

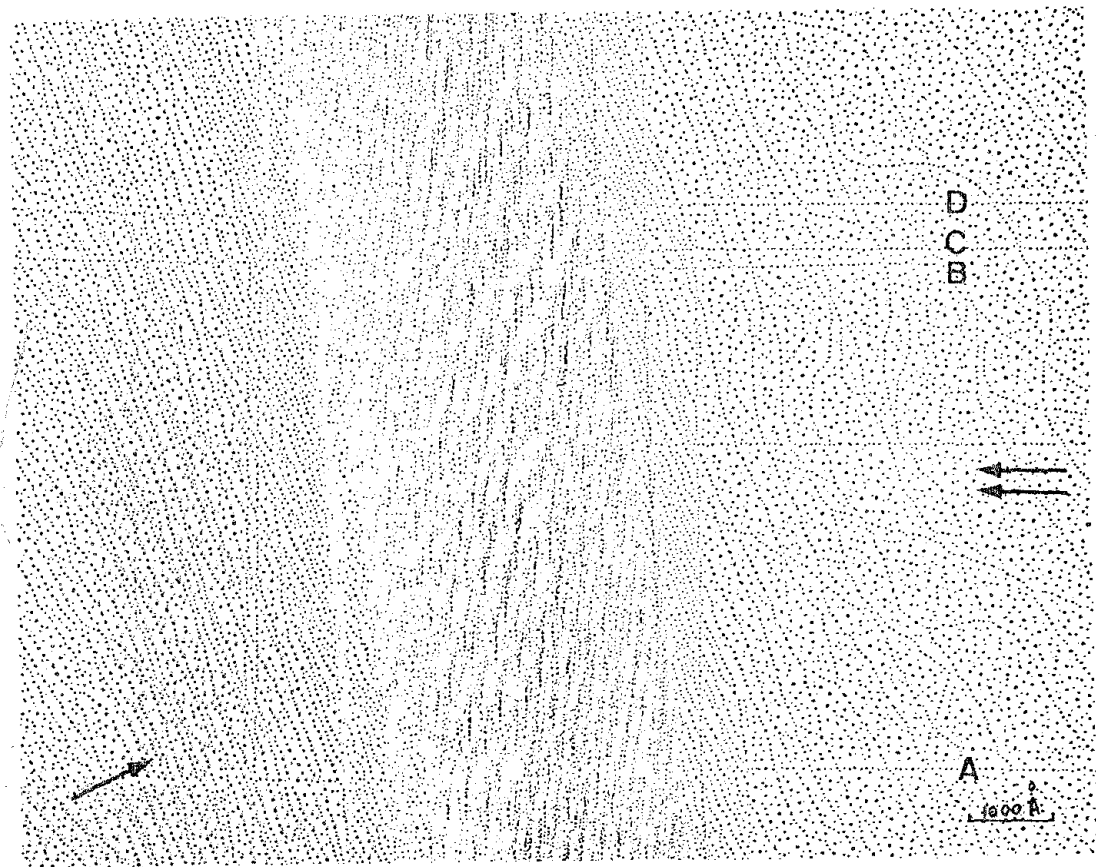


FIGURA - 6 - 18

mico, o baixo valor da velocidade de crescimento de S_1 provavelmente está ligado ao efeito inibidor das junções dos degraus.

Até agora discutimos regiões da interface onde a velocidade de retirada do líquido já era menor do que a velocidade de crescimento lateral das frentes biatômicas. Tem-se observado entretanto que quando o líquido em alta velocidade encontra degraus altos os traços deixados sobre a superfície serão fortemente influenciados pelo ângulo entre a direção de retirada e o degrau ou sistema de degraus.

A figura 6-18 mostra o perfil deixado pela retirada do melt de um degrau segundo pequeno ângulo. A seta singular indica a direção de retirada. O número de frentes vai aumentando à medida que a velocidade de retirada é diminuída pela ação inibidora do degrau, chegando a formar uma superfície ascendente quase sem estrutura; mesmo quando o topo do degrau é atingido o bom molhamento da superfície retarda a partida do líquido; chega-se entretanto a um momento quando o líquido se desprende abruptamente do degrau acelerando rapidamente. Como nesta parte da interface $V_R > V_C$ as frentes formadas durante a ação retardadora não tem tempo para se propagar, restando assim sobre o cume do degrau uma parte convexa como pode ser observado por uma visão rasante da micrografia ao longo da linha de slip A.

Quando o líquido se retira ao longo de degraus altas com faces $[100]$ o perfil resultante dependerá essencialmente da velocidade de retirada e do ângulo de contato entre o sólido e o melt. Se o ângulo de contato for menor que 45° como é o caso em cristais mistos. $KCl + NaCl$ já vimos que não será possível retirar o líquido, independentemente da ra-

pidez da retirada.

Por outro lado em cristais de KCl puro podemos ter desde a retirada total, figura 6-19 onde nenhum traço do líquido é visível, até sistemas onde o líquido praticamente recobre os degraus, fig. 6-20D. A série de figuras 6-20 é muito interessante pois foi feita seguindo-se um sistema de degraus na interface de um cristal $\langle 110 \rangle$ desde a parte central onde o líquido se retira com velocidade maior e portanto deixava poucos traços fig. 6-20A passando por estágios intermediários, fig. 6-20B e 6-20C até o quase desaparecimento dos degraus fig. 6-20D. A alta velocidade de retirada do líquido na região da fig. 6-20A fica comprovado pela baixa densidade de frentes na região a. Podemos estimar a altura média dos degraus na região c como sendo 189\AA e os da região b, 79\AA .

6.5.2.4 - Molhamento microscópico da interface pelo melt

É observado, que independentemente do ângulo que as frentes de retirada fazem com um obstáculo qualquer, elas se deformam tomando a direção aproximadamente $\langle 100 \rangle$ nas vizinhanças do mesmo. Podemos explicar este fato lembrando que degraus $\langle 100 \rangle$ são os que crescem mais lentamente e que provavelmente o obstáculo nucleia camadas mais rapidamente que a própria frente líquida. As novas camadas assim nucleadas dentro do líquido crescerão limitadas por degraus $\langle 100 \rangle$ que uma vez atingidos pela frente líquida retirante serão rapidamente descobertos. Por outro lado as porções dos degraus não $\langle 100 \rangle$ que são bastante rugosas e portanto melhor molhados reterão o líquido até que o ângulo de contato decrescer o suficiente conforme o mecanismo esboçado na fig. 6-15 quando então o lí-

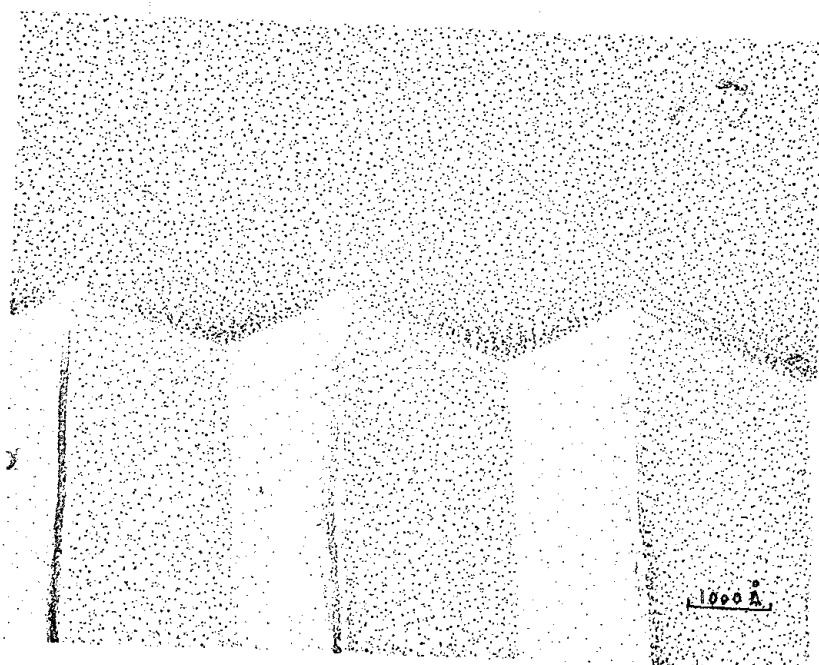


FIGURA - 6 - 19

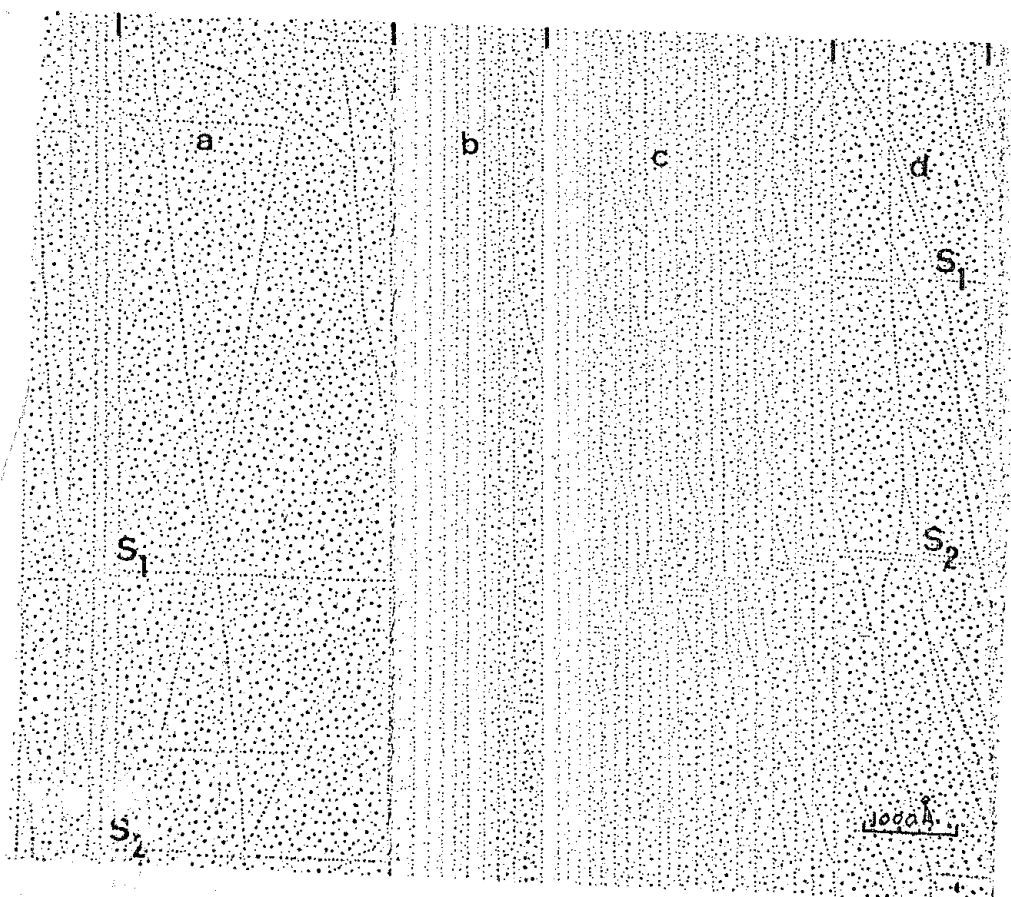


FIGURA - 6 - 20 A

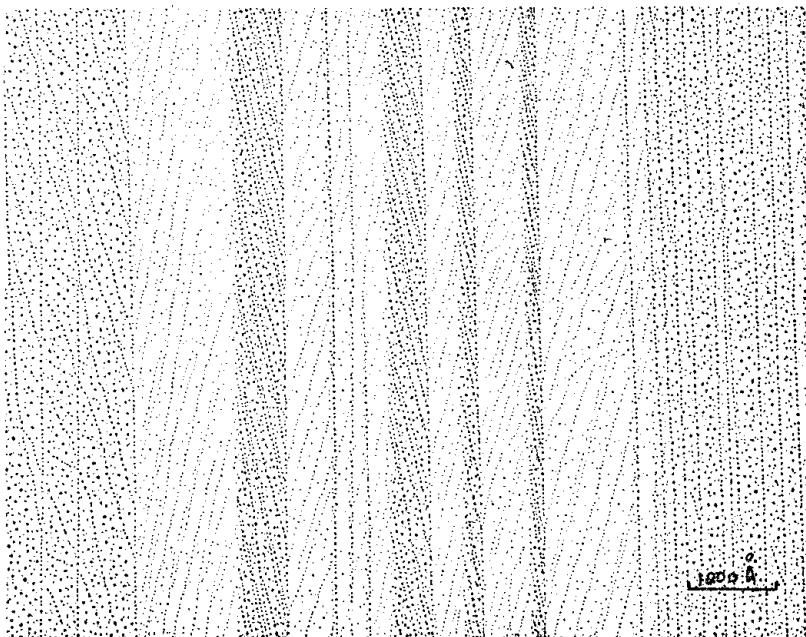


FIGURA
6 - 20 B

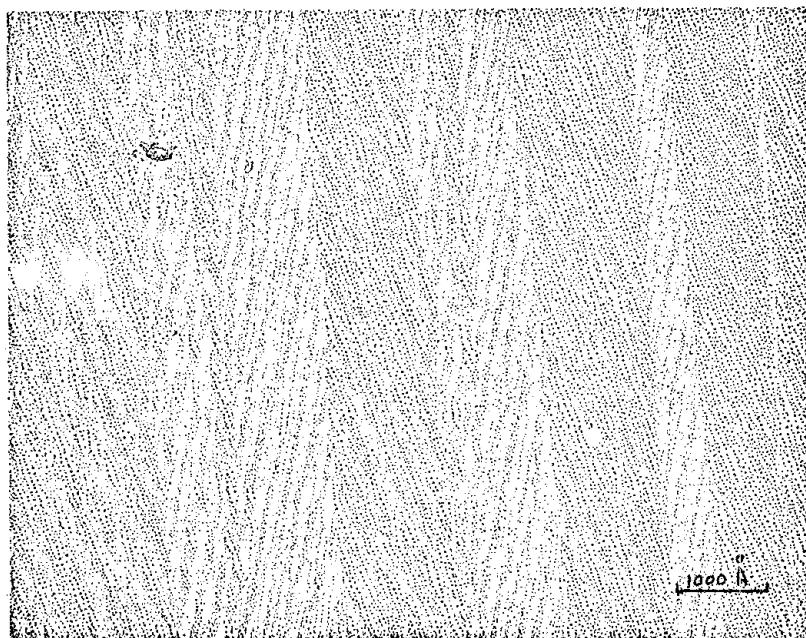


FIGURA
6 - 20 C



FIGURA
6 - 20 D

quido se retira subitamente deixando um grande degrau.

Na figura 6-21 onde temos duas partículas de natureza desconhecida interagindo com o líquido enquanto este retrocedia na direção da seta, podemos observar estes mecanismos.

A partícula pequena A simplesmente deformou as frentes deixando largos patamares onde os degraus tem direção quase $\langle 110 \rangle$. Do lado esquerdo da partícula maior temos exemplos onde isto fica mais evidente. A direita desta mesma partícula observamos uma estrutura em forma de pirâmide truncada de base quadrada resultante da separação de uma gota líquida da frente quando esta se retirou rapidamente. A gota ao se solidificar põe em evidência a baixa molhabilidade dos degraus $\langle 100 \rangle$ em relação aos $\langle 110 \rangle$.

É interessante notar que a pirâmide tem então 40\AA e 80\AA de altura o que daria uma inclinação na parte $\langle 100 \rangle$ entre $3,5^\circ$ e 7° muito longe do valor do ângulo de contato de equilíbrio ($\sim 50^\circ$) de tanto o KCl quanto o NaCl, mesmo levando em conta a variação do volume da gota com a solidificação. Isto tende a indicar que o ângulo de contato dinâmico entre o melt e o cristal é bem menor do que o α de equilíbrio.

Como os degraus $\langle 100 \rangle$, as faces cristalinas planas $\{100\}$ também são mal molhadas e como já dissemos, pode-se delas retirar completamente o melt. Já vimos também que faces acidentadas tendem ser bem molhadas ficando sempre uma camada de líquido que solidifica deixando uma superfície que denominamos, talvez erroneamente, "superfície líquida" dado a completa falta de estrutura da decoração de tais regiões como mostra a figura 6-22 (indicada pela letra B). Esta micrografia mostra uma região muito acidentada, mas mostra ao mesmo tempo

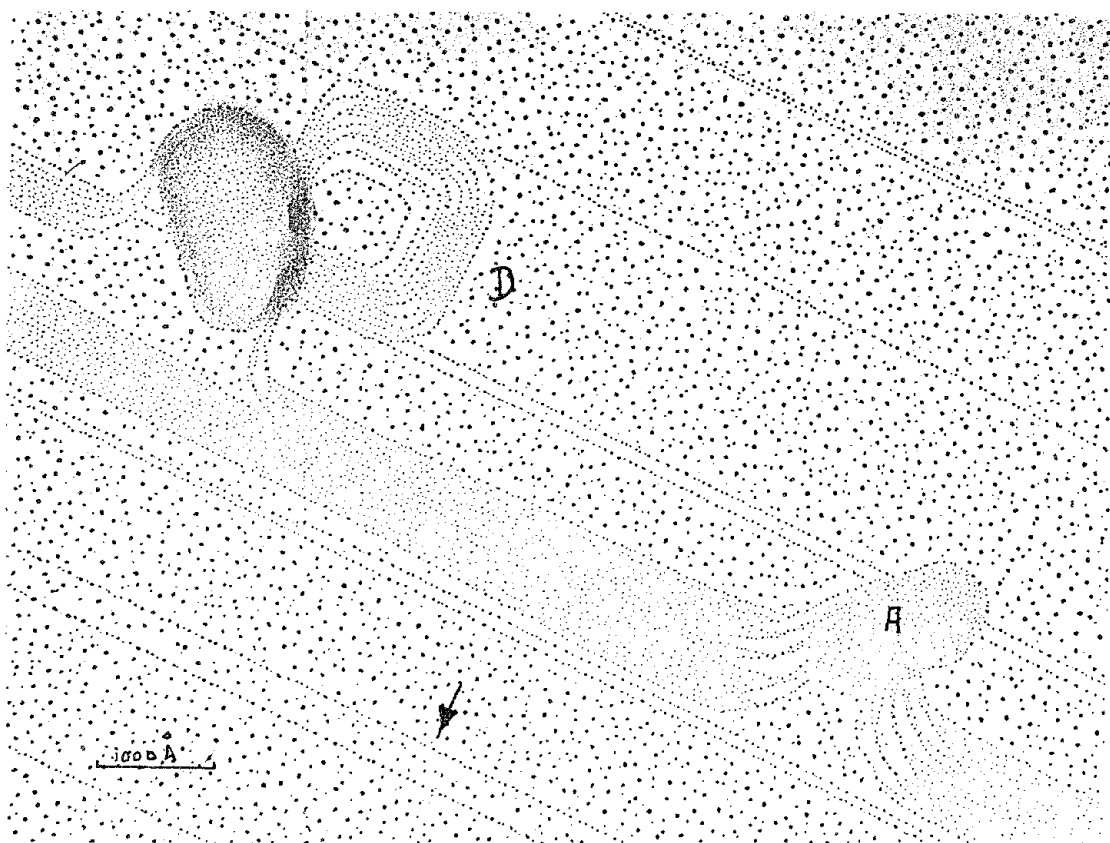


FIGURA - 6 - 21

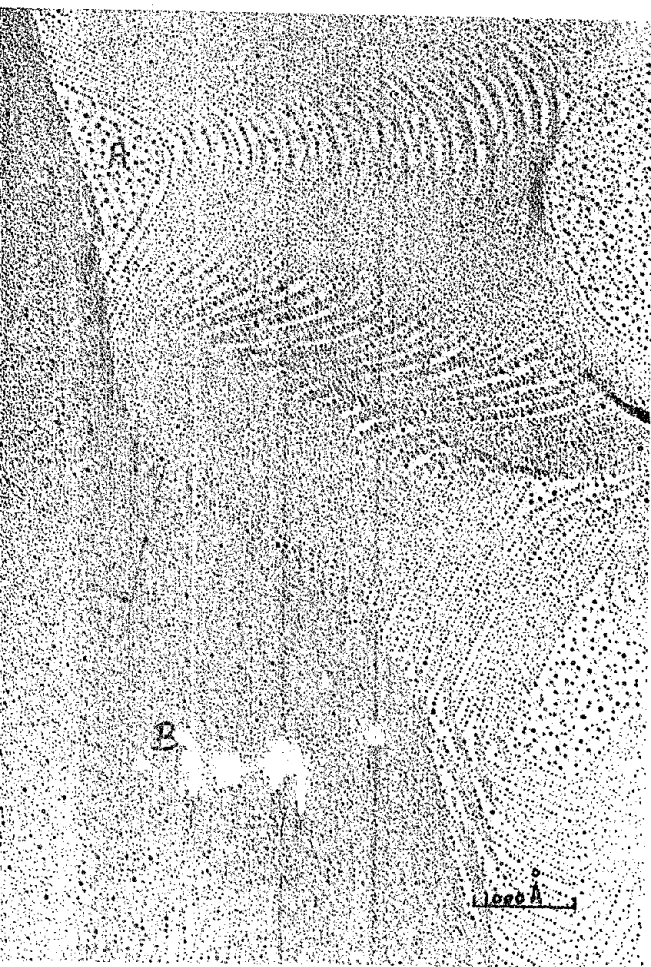


FIGURA - 6 - 22

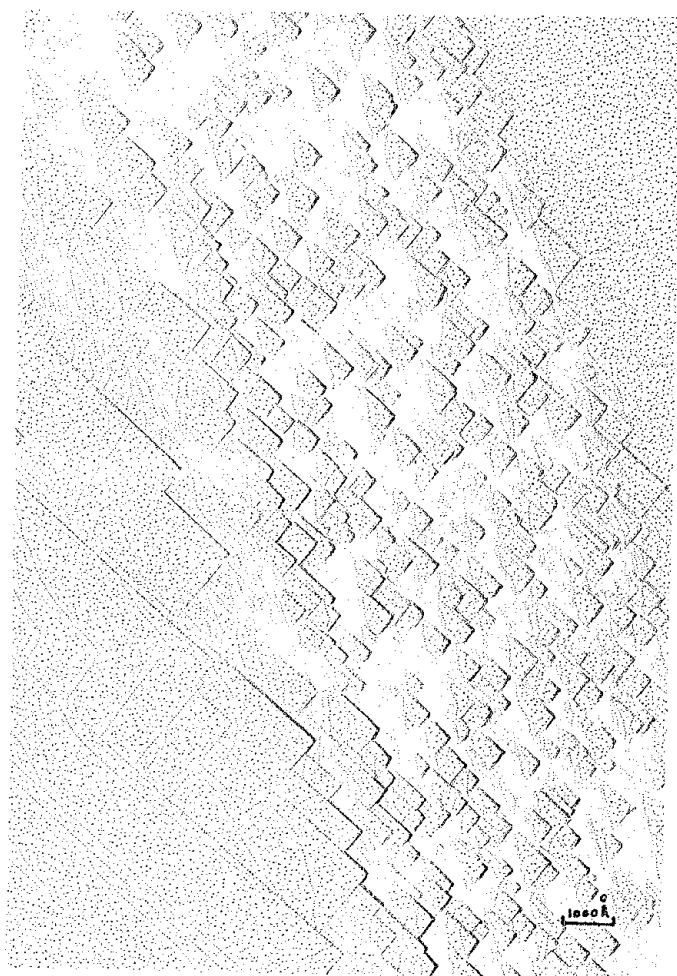


FIGURA - 6 - 23

a má molhabilidade das faces $\{100\}$ (A).

É importante entretanto dizer que esta aparente - amorficidade não reflete a estrutura interna do sólido depois de solidificado, que é cristalina como mostra a fig. 6-23, onde apresentamos uma interface semelhante após a evaporação em alto vácuo de algumas camadas, revelando planos cristalinos - $\{100\}$.

Até agora sempre falamos de faces $\{100\}$ ou de regiões sem orientação definida. Aparecem entretanto em cristais altamente dopados como veremos mais adiante porções de interface planas com orientação bem definidas, usualmente - $\{110\}$ ou $\{111\}$ como mostra a figura 6-24. Apesar de sua decoração não mostrar qualquer estrutura ela se apresenta completamente uniforme. O fato das faces $\{110\}$ não apresentarem - qualquer vestígio de alinhamentos [30] provavelmente indica - que restou sobre elas uma camada de líquido fino é uniforme.

Podemos observar também que faces $\{100\}$ sempre se apresentam, nas réplicas, contornadas por alinhamentos de núcleos de ouro indicando uma descontinuidade na superfície, ao passo que faces com outras orientações parecem se fundir com as camadas líquidas de maneira contínua, indicando a boa molhabilidade das mesmas.

6.5.2.5 - Campos de tensão

Vimos que às vezes aparecem sobre a interface partículas de natureza desconhecidas, fig. (6-21), aliás são bastante raras. Observamos entretanto em dois ou três casos que partículas relativamente grandes (5000Å) podem causar tensões na rede em sua vizinhança (3000Å), produzindo um sistema de

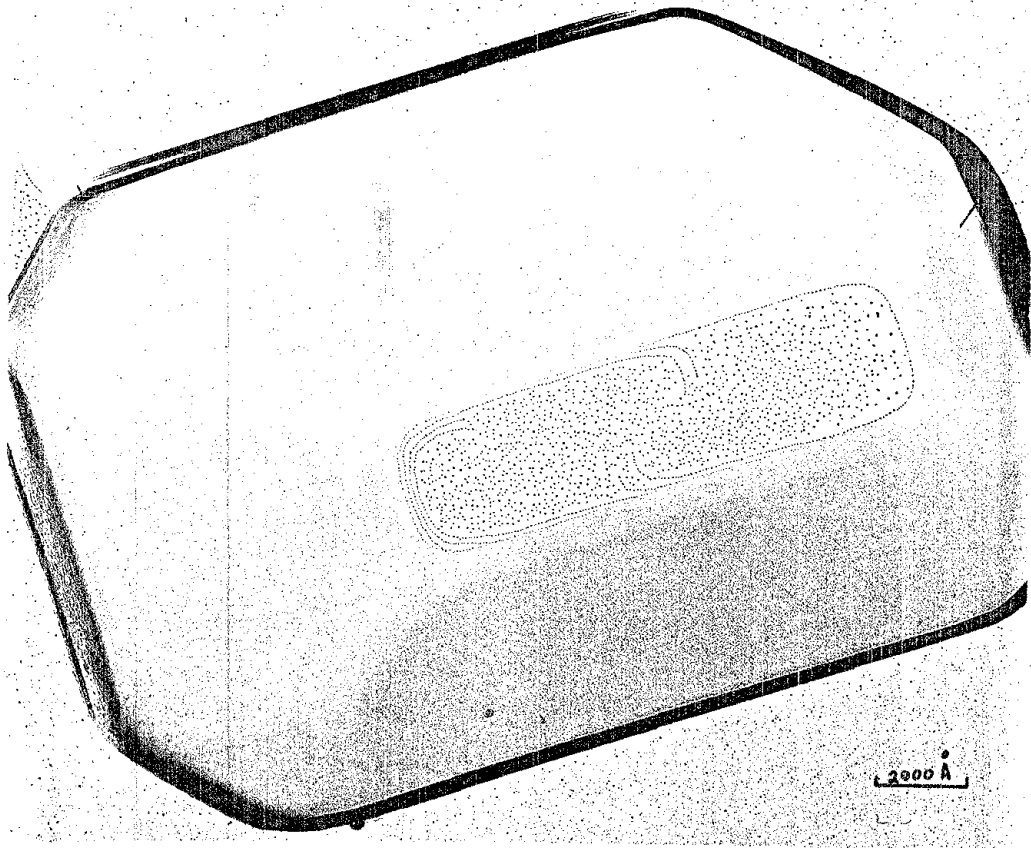


FIGURA - 6 - 24

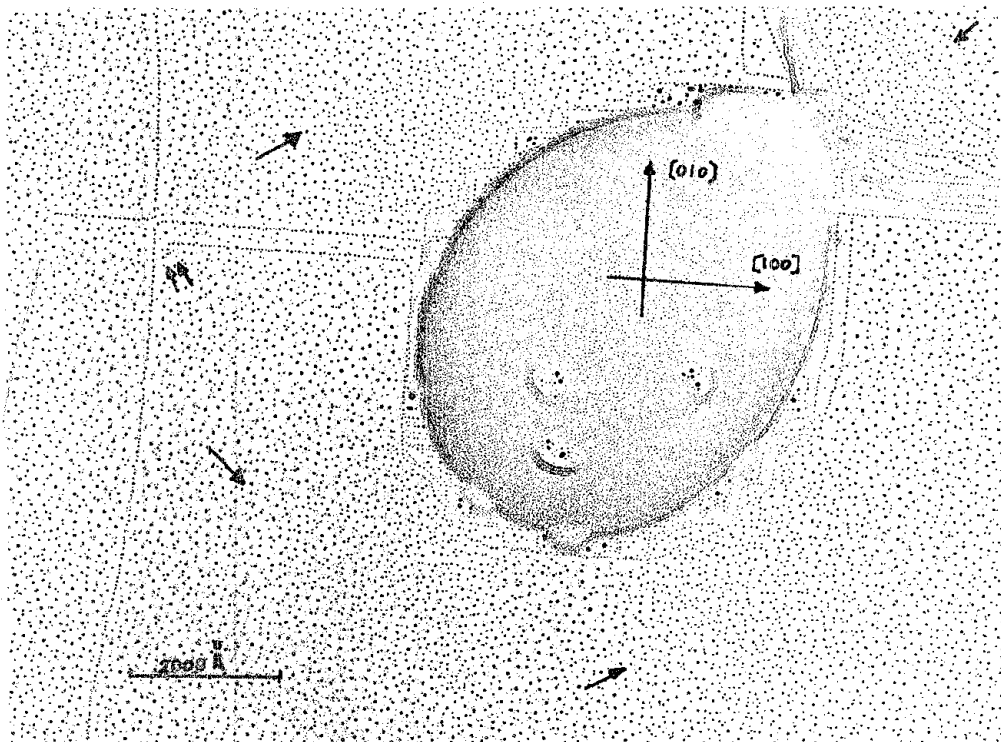


FIGURA - 6 - 26

dislocações parecido com aquele causado por uma indentação. Predvoditelev [88], mostra que uma carga localizada produzirá inicialmente "loops" de dislocações nos planos (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$, fig. 6-25a, e com cargas maiores nos planos (101) , $(\bar{1}0\bar{1})$, $(0\bar{1}\bar{1})$ e $(01\bar{1})$, fig. 6-25b, estes últimos interceptam a superfície (100) segundo direções $[100]$ e $[010]$.

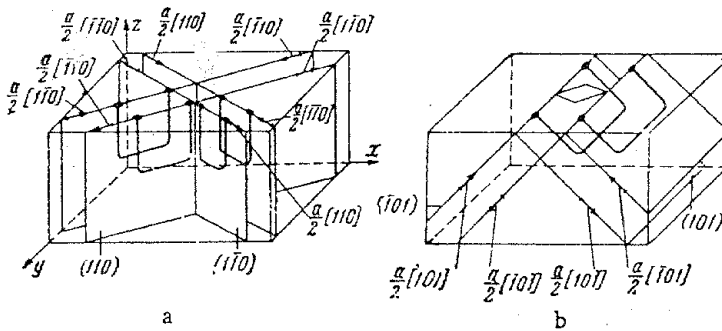


figura 6-25 de [88]

Na figura 6-26 temos uma micrografia de uma destas partículas. As setas singelas indicam regiões onde a densidade de núcleos de ouro é muito maior indicando menor mobilidade dos átomos de ouro sobre a superfície do cristal provavelmente causada pela presença de dislocações "edge". Estas produzem regiões carregadas eletricamente em cristais iônicos. Como previsto no esquema de [88] estas dislocações estão concentradas em quatro lóbulos alinhados segundo as direções (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$. Podemos também observar duas dislocações screw, indicadas pela seta dupla, numa direção $[100]$ em concordância com [88].

6.5.3 - Morfologia das interfaces de crescimento

6.5.3.1 - Introdução

Até agora vimos perfis que não estão diretamente

relacionados com o crescimento; passaremos agora a estudar as réplicas onde as interfaces de crescimento propriamente ditas podem ser identificadas ou em último caso suas estruturas induzidas.

Como o papel dos íons minoritários nas modificações dos mecanismos de crescimento não estão completamente claras nos contentaremos em apresentar as características das interfaces para cada concentração.

6.5.3.2 - Morfologia fina de interfaces de crescimento em cristais de KCl puro

Foram estudados interfaces com orientação média $\{100\}$, $\{110\}$, $\{310\}$ e $\{111\}$.

A interface $\{100\}$ apresentam extensas regiões planas mesmo ao microscópio ótico, fig. 6-27. Microscopia eletrônica de transmissão revela também regiões quase planas contendo além de slip-lines, degraus altos (centenas de angstroms), germes bidimensionais com altura monoatômica ($3,14\text{\AA}$) e frentes de crescimento.

A figura 6-28 mostra uma porção de uma destas interfaces onde estão indicadas com setas simples alguns núcleos bidimensionais e com seta dupla um degrau com aproximadamente 300\AA de altura. A seta na figura 6-29 mostra a interação de um núcleo bidimensional com um "slip line", confirmando que sua altura é $3,14\text{\AA}$.

A medida que nos afastamos do centro da bolha começam a aparecer frentes deixadas pela retirada do líquido sobre as quais já falamos, a figura 6-30 é um exemplo típico. Podemos apenas afirmar que a interface era praticamente plana -

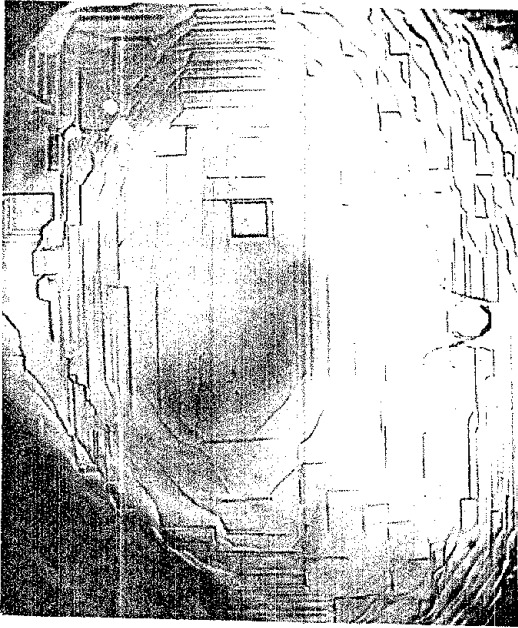


FIGURA - 6 - 27

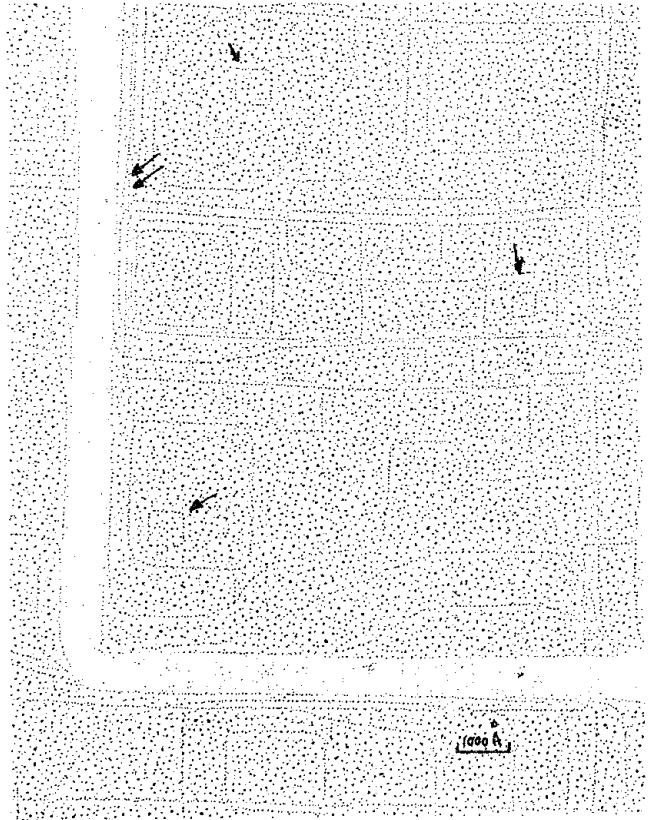


FIGURA - 6 - 28

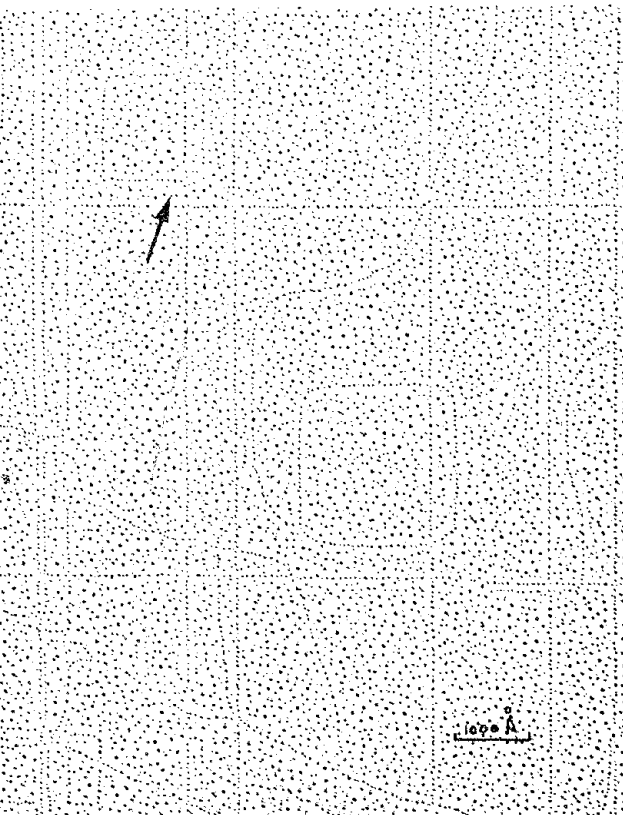


FIGURA - 6 - 29

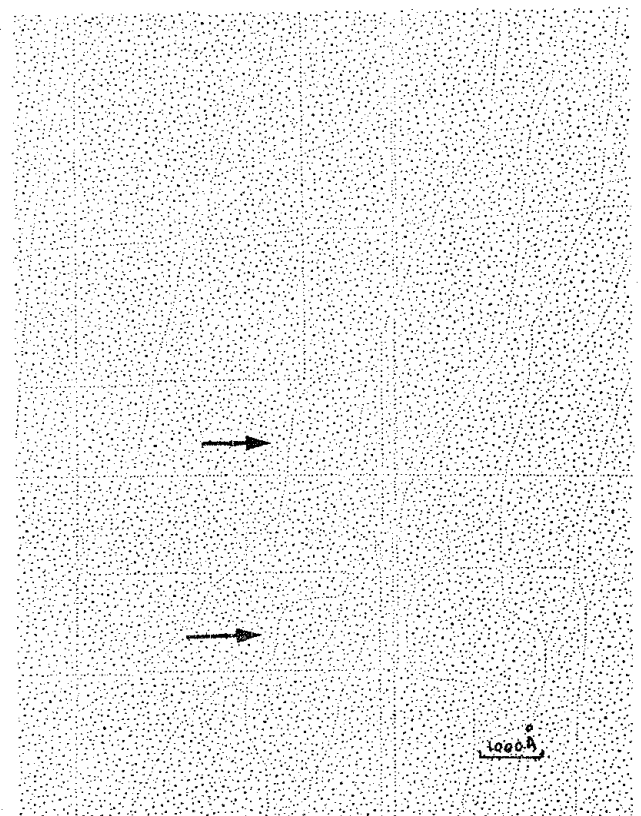


FIGURA - 6 - 30

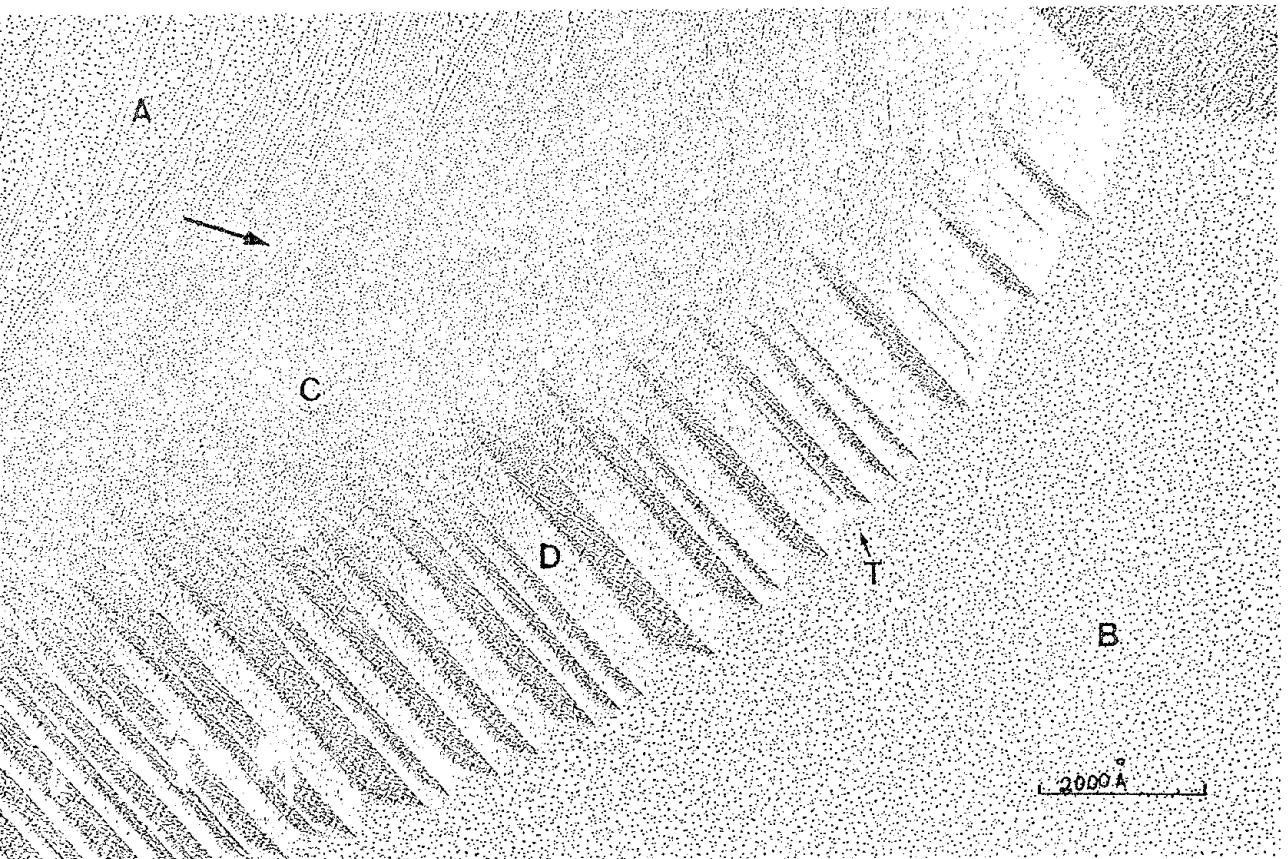


FIGURA - 6 - 31

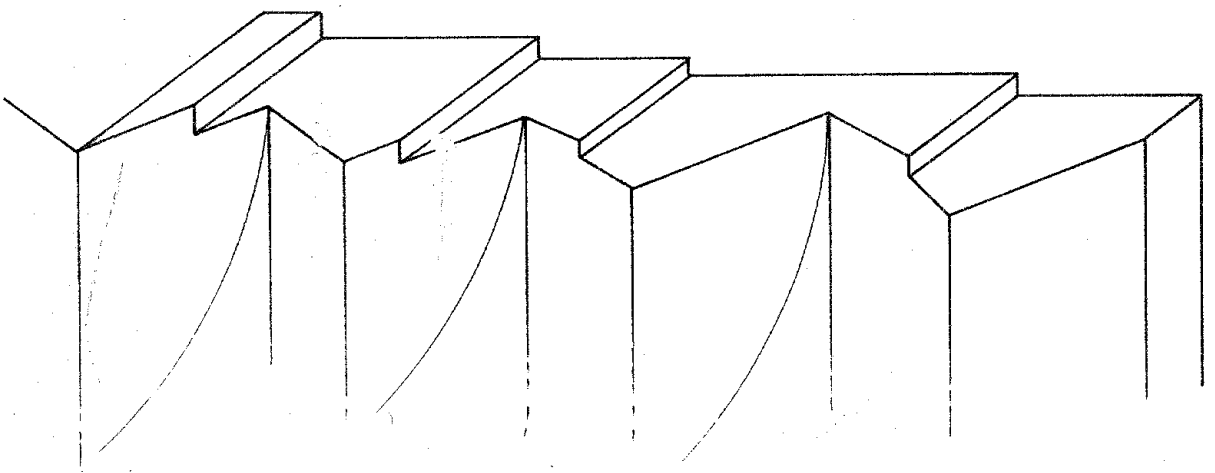


FIGURA - 6 - 32

nesta região.

As interfaces $\{110\}$ e $\{310\}$ apresentaram sistemas de degraus com faces $\{100\}$ frequentemente com traços de líquido, as figuras 6-18 e 6-19 são exemplos.

Quando o cristal era puxado na direção $[111]$ a interface se mostrava formada principalmente por regiões $\{100\}$ ortogonais quase perfeitas, sendo frequentemente completamente variadas de líquido, fig. 6-19. Outras vezes, foram observadas regiões não muito extensas livres de líquido, limitadas por sistemas de degraus bem molhados. Na figura 6-31 vemos um exemplo típico cujo perfil provavelmente antes da chegada da bolha era algo como o esquema na fig. 6-32. O líquido ao se retirar na direção da seta deixa uma camada espessa na região dos "cumes" da fig. 6-32. Isto seria na parte indicada pela letra C em 6-31. Nos cantos T, também em 6-31 restou uma pequena quantidade de líquido formando as superfícies triangulares, o que mostra serem estes cantos côncavos e portanto a superfície A mais "alta" que a B. Nos degraus D observamos a formação de estruturas tipo chevron descrita em 6.5.2.2.

A figura 6-33 (também de uma interface de um cristal $\langle 111 \rangle$), apresenta grande variedade de aspectos. Primeiramente confirma a má molhabilidade de faces $\{100\}$ apresentando os cantos A e B, cujos lados são faces $\{100\}$ completamente varridos de melt, enquanto os cantos C cujas faces E não são mais planos $\{100\}$ retiveram líquido. O plano G se apresenta inteiramente livre do líquido demonstrando a possibilidade de retirar o melt de regiões com perfil complexo. Vemos também a confirmação da suposição que a estrutura da figura 6-16 era resultante da interação de frentes de retirada com um degrau

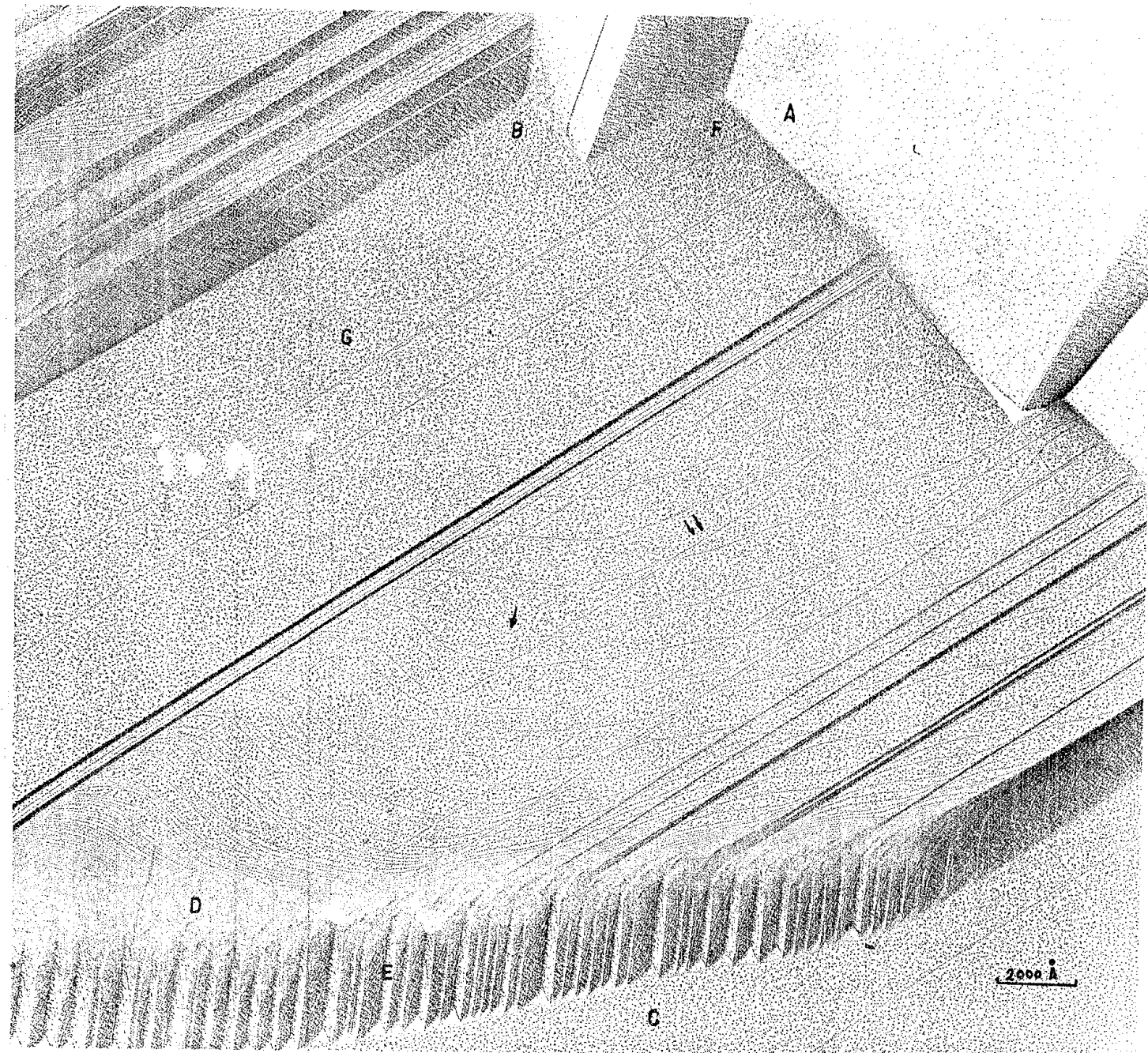


FIGURA - 6 - 33

de crescimento. A seta indica um degrau de crescimento que na sua extremidade à direita interagiu com frentes de retirada. Podemos desta interação ver que o líquido se retirou na direção aproximada da seta pois caso contrário a frente de crescimento original, que avançava segundo a seta dupla, teria sua extremidade esquerda deslocada na direção desta seta e não a extremidade direita como ocorre. (ver esquema 6-34).

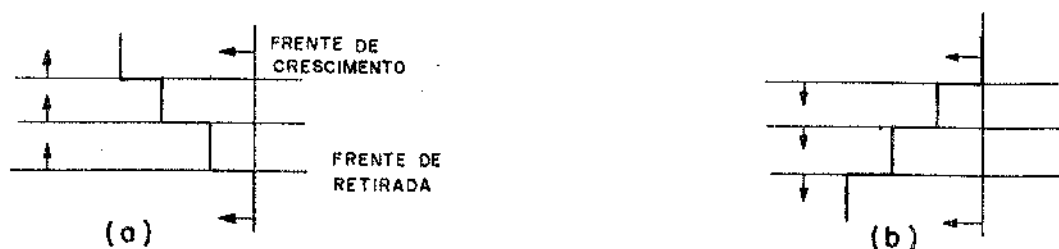


figura 6-34

Vemos ainda dois núcleos bidimensionais, tem-se, entretanto, a impressão que o crescimento ocorre pelo avanço de degraus mais altos, possivelmente nucleados nas quinas. A diferença de nível entre o plano G e a superfície C é provavelmente da ordem de 2000Å sendo o alto degrau responsável por 1500Å . (as medidas são bastante prejudicadas pela deformação da réplica de carbono)

Antes de passarmos a discutir interfaces de cristais dopados é interessante dizer que o que mais se destacou de todo este estudo foi a completa ausência de espirais de crescimento nas interfaces de KCl puro. Não foram também vistos qualquer indício de deslocamentos screw interceptando estas interfaces.

6.5.3.3 - Morfologia de interfaces de cristais de KCl contendo pequenas quantidades de NaCl

a - Os cristais crescidos de melts contendo 0,15% molecula d NaCl apresentavam em média concentrações de apenas 0,07% molec. deste sal. Mesmo assim suas interfaces já apresentavam algumas características notavelmente diferentes.

A primeira foi o aparecimento de deslocações screw ancoradas na superfície, frequentemente associadas a linhas de slip que mudavam de direção. Na fig. 6-35 podemos ver várias destas. Não acreditamos que estejam relacionadas com o crescimento propriamente dito mas sim com a mudança de direção das linhas de slip. Gilman [89] sugere um mecanismo onde um slip $[110]$ num plano $\{10\}$ pode se transformar num slip $[110]\{100\}$ quando a dislocação for do tipo screw e a linha da dislocação for encurtada com esta mudança. (ver fig. 6-36)

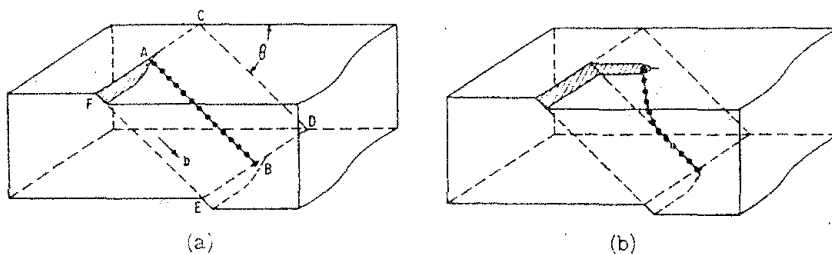


figura 6-36

Apesar de terem sido observadas estas mudanças de direção nos cristais puros, eram bastante raras e nunca terminadas em screw dislocation como os da figura 6-36. Provavelmente isto nunca ocorria porque a maior mobilidade das dislocações nos cristais de grande pureza permitia que estas "saíssem" dos mesmos. A mobilidade diminui a tal ponto com o aumento da dopagem que em cristais com 0,33% molec. de NaCl já não aparecem slip lines nas interfaces.

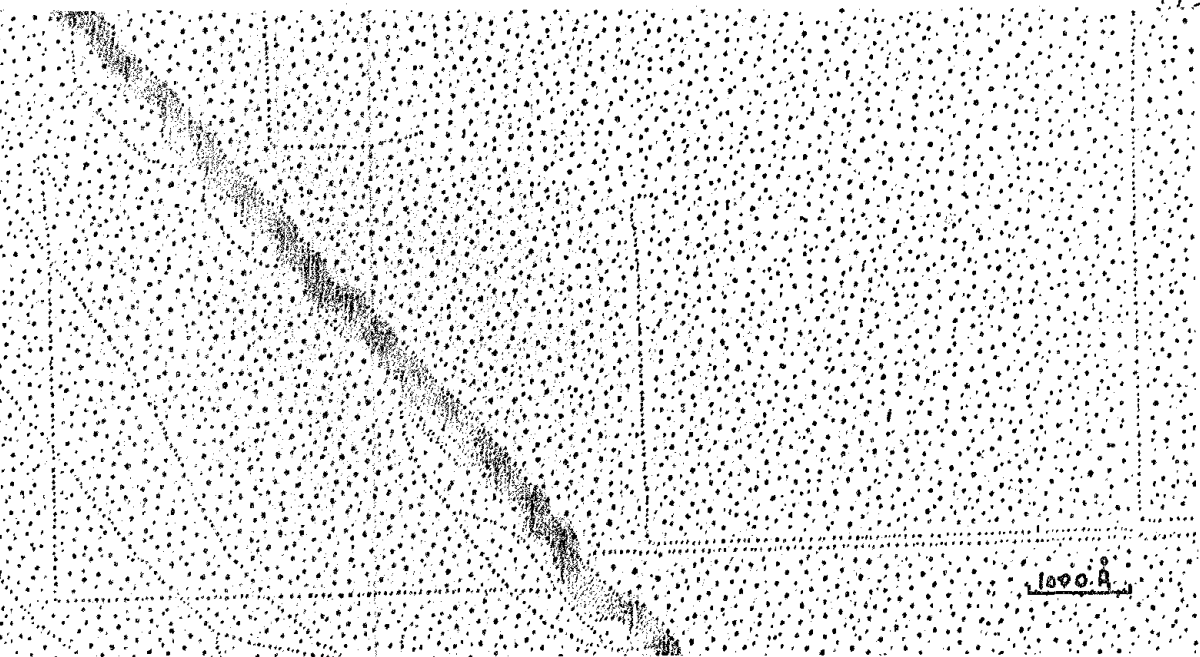


FIGURA - 6 - 35

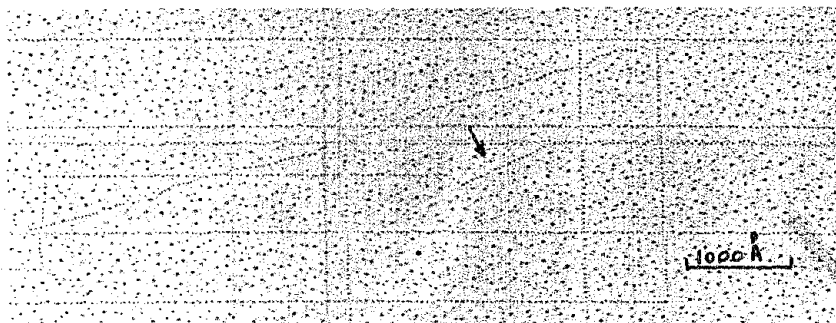


FIGURA - 6 - 37

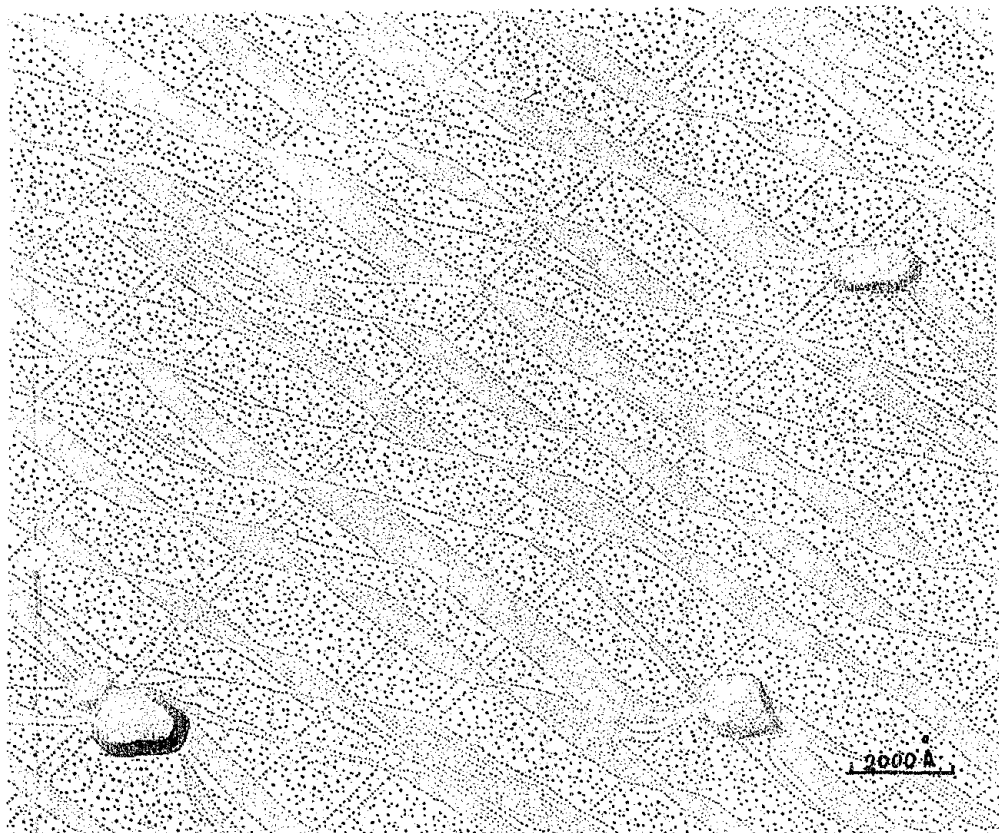


FIGURA - 6 - 38

Detetamos também nestas interfaces de baixa concentração evidências, fig. 6-37, de slip num sistema diferente - dos dois já mencionados. A intersecção deste plano de slip com a interface $\{100\}$ se apresenta como um degrau formando um ângulo em torno de 26° com a direção $[100]$, possivelmente a direção $[210]$. O plano de slip seria então do tipo $[21\bar{1}]$.

Em concentrações um pouco maiores, 0,095% molec., começaram a aparecer partículas de natureza desconhecidas mas com orientação bem definidas, sobre a interface; por exemplo a fig. (6-38). Esta mesma micrografia apresenta um sistema - quase periódico de regiões com alta densidade de degraus, provavelmente o aspecto deslocado dos sistemas ocorreu com a retirada do líquido, seguindo um mecanismo como o esquematizado na figura 6-39.

Em 6-39a temos um corte do conjunto que cresce da direita para a esquerda. O esquema b mostra uma projeção sobre o plano $\{100\}$ num instante t tendo o líquido já se retirado da região I recobrando ainda a parte II. Nesta parte os degraus continuam a crescer como indicado em c, agora já num instante $t + \Delta t_1$. Repentinamente o líquido se retira perpendicularmente a L, voltando a estacionar em $L_1(d)$, onde o processo se repete deixando o sistema de e. É interessante notar que sempre que forma observados estes sistemas o ângulo β se situava em torno de 26° o que daria uma direção $\langle 210 \rangle$ para L em relação a $\langle 100 \rangle$. A inclinação γ não era constante.

Em outros sistemas observados em interfaces com esta concentração, fig. 6-40, apesar das partículas sobre a interface serem bastante parecidas, os degraus propriamente ditos apresentam agora uma decoração completamente amorfa e ainda uma certa constância de inclinação em relação ao plano

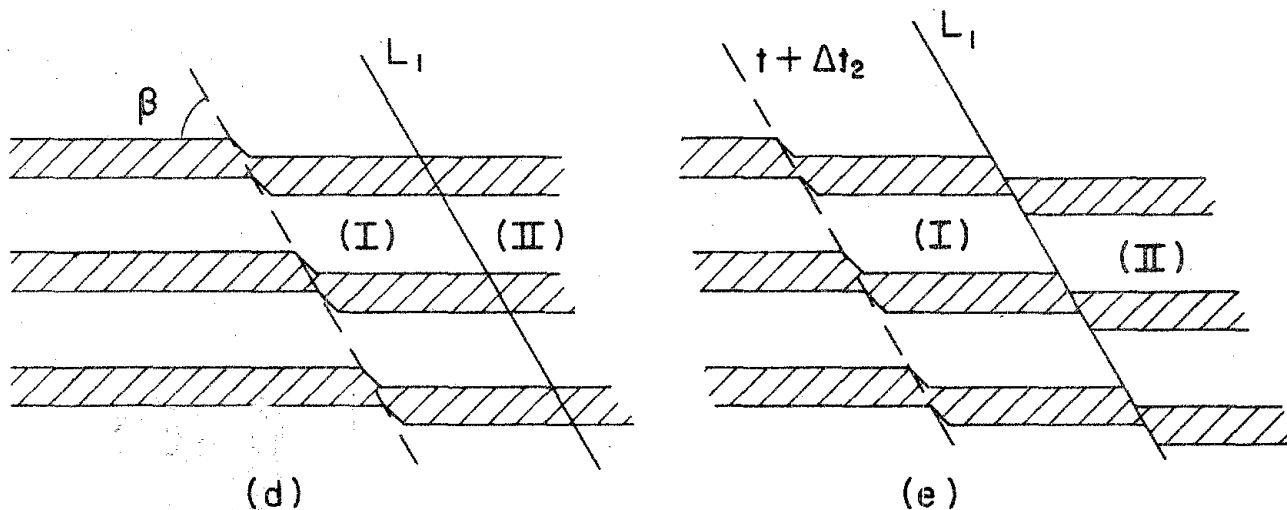
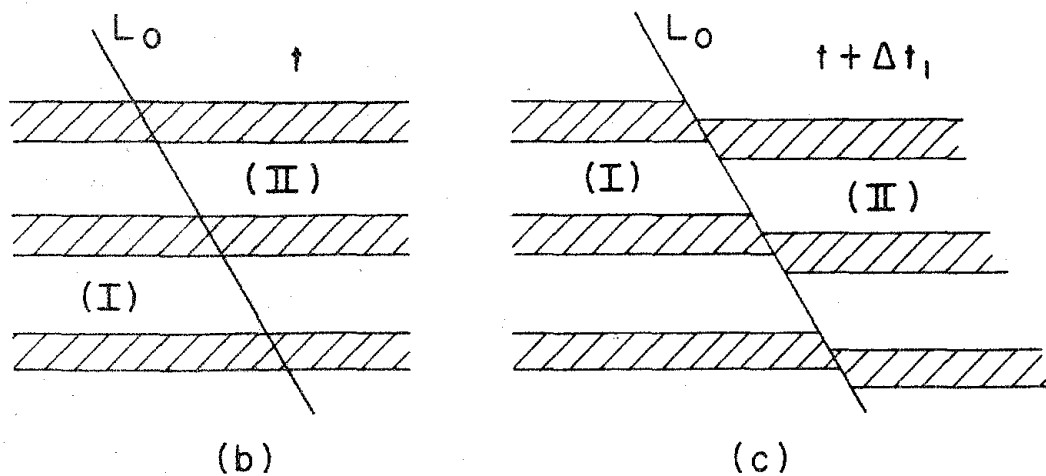
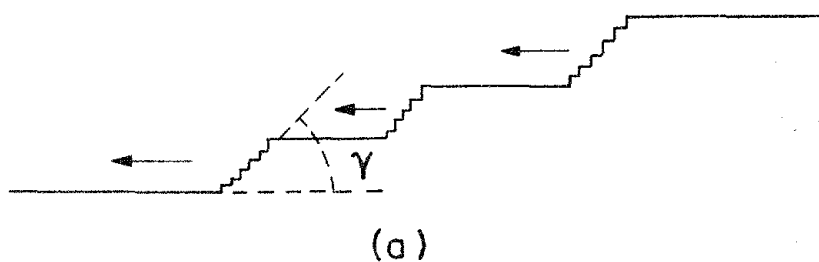


figura 6-38

{100} situado em torno de $26,9^\circ$, o que equivaleria aproximadamente a um plano {210}.

Não fica claro porque o ângulo β da fig. 6-38 e a inclinação de $26,9^\circ$ são constantes. No primeiro caso poderíamos argumentar que esta era a direção da frente de retirada do líquido na região estudada, mas neste caso seria de se es-

perar que em outras regiões teríamos coisas semelhantes o que não foi observado. O segundo caso é talvez mais intrigante uma vez que aparentemente não haveria razão para que o mecanismo do esquema 6-39 não se aplique também nesta situação, uma vez que o ângulo entre frentes de retirada e a direção $\langle 100 \rangle$ está entre 20° e 45° . Poderíamos talvez pensar que as velocidades de retirada nos dois casos fossem diferentes, maiores no segundo, mas as micrografias tendem a mostrar o inverso, apresentando maior número de frentes entre os sistemas de degraus nas situações tipo 6-40.

Aumentos maiores da concentração de NaCl parecem não causar outras modificações na interface a não ser o completo desaparecimento dos slip lines em torno de 0.33% molec. como já mencionado.

É interessante lembrar aqui que é exatamente neste intervalo de concentrações que o ângulo de contato e a energia livre interfacial sofre sua variação mais brusca, ficando claro quão grande é o efeito de pequenas quantidades de dopantes na interface.

Apesar da diminuição progressiva do ângulo de contato (o correspondente aumento da energia de adesão) são observadas regiões de onde todo o melt foi retirado.

6.5.3.4 - Interface de cristais de KCl contendo concentrações de NaCl acima de 1,5% molar

Foram estudados cristais que continham 1,5%, 2,7%, 3,9% e 5,0% molecular de NaCl; retirados de melts que continham respectivamente 3,7%, 6,0%, 8,0% e 10% molecular sendo que na maior concentração foi estudado apenas uma bolha e por

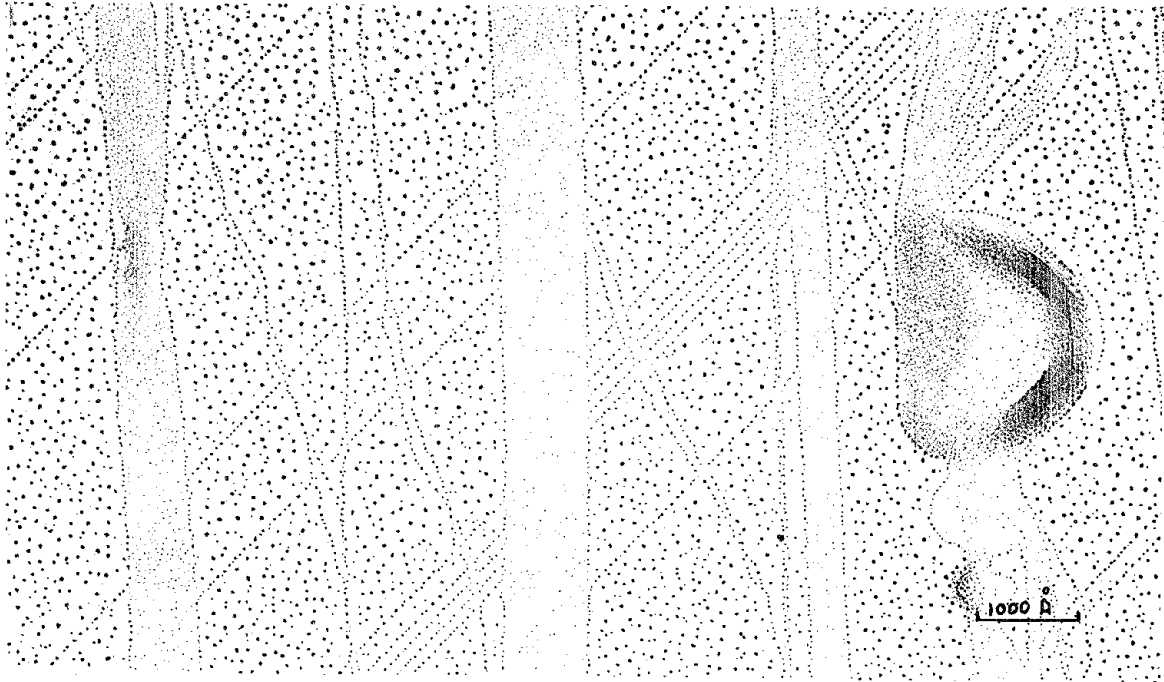


FIGURA
6 - 40

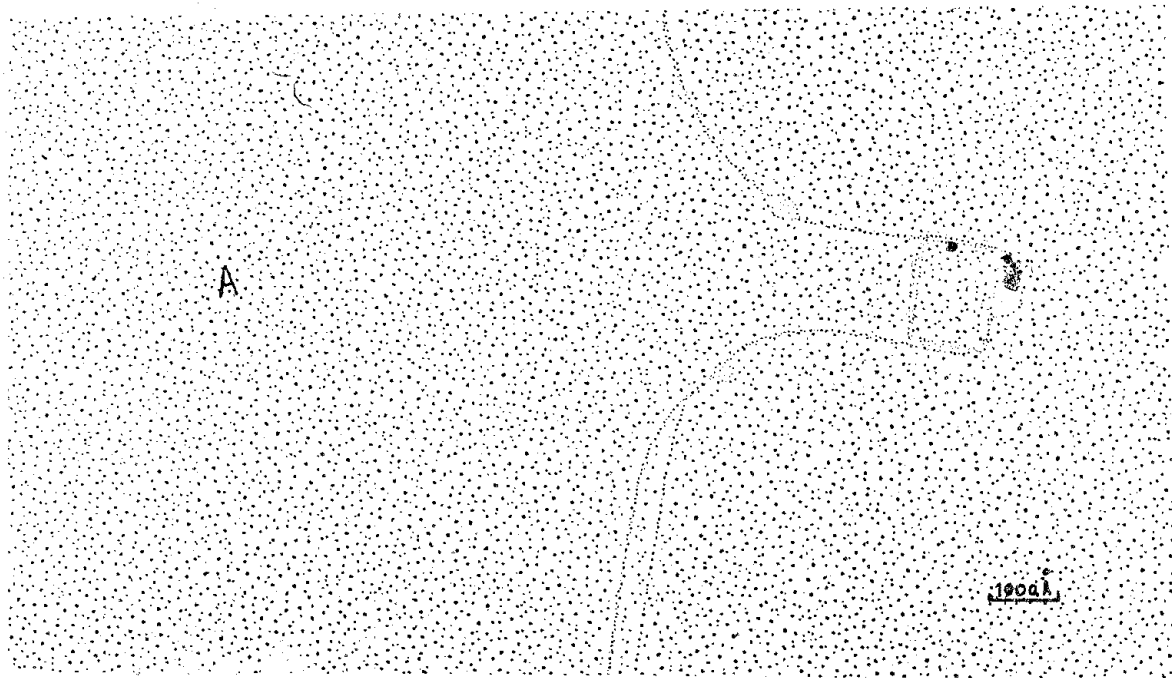


FIGURA
6 - 41

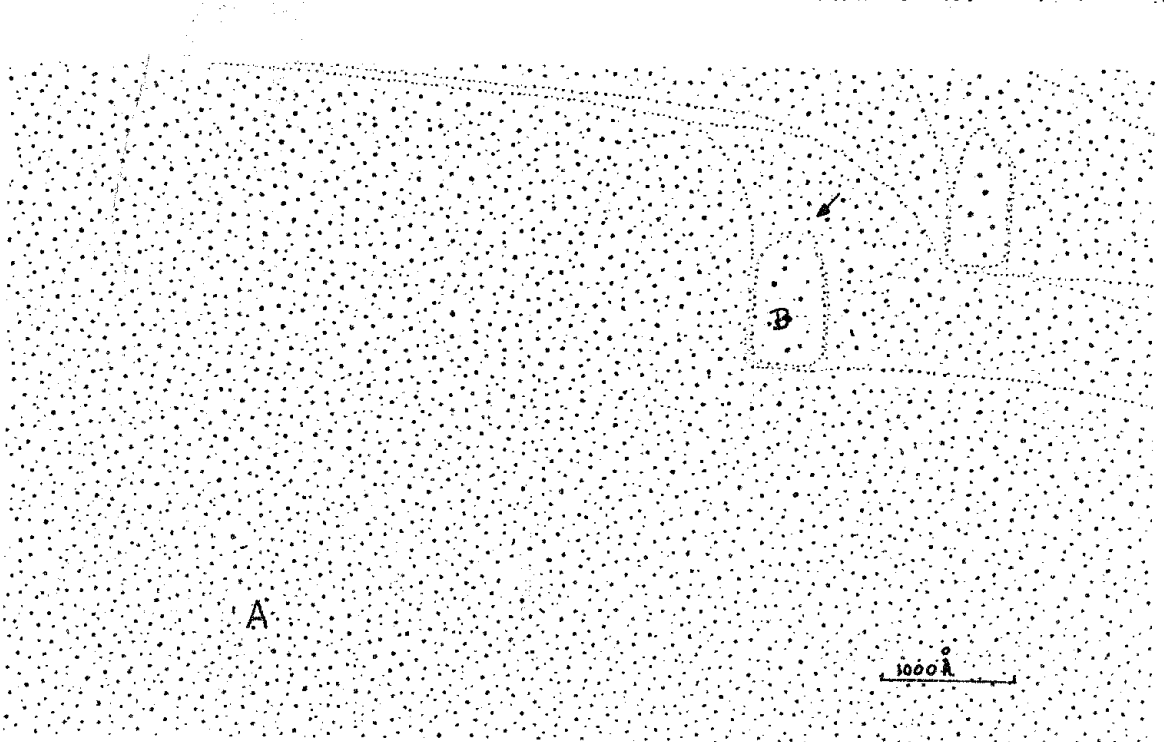


FIGURA
6 - 42

tanto não poderemos considerá-la como necessariamente representativa.

De uma maneira geral as interfaces apresentavam - grandes regiões inteiramente planas e frequentemente completamente destituídas de traços de líquido como mostram as figuras (6-41) (cristal com 1,5% molec. de NaCl) e (6-42) (cristal com 3,9% molec. de NaCl). A região a de cada micrografia se estende por vários milhares de angstroms sem um degrau sequer. Os pequenos cristalitos que aparecem são de espessura muito pequena, especialmente os da fig. 6-42 que dificilmente tem mais do que algumas camadas atômicas como pode ser visto pela quase fusão da superfície superior da partícula b com o plano da interface. (ver seta)

É conhecido que superfícies de composição diferentes decoradas em exatamente nas mesmas condições apresentam densidades de núcleos de ouro diferentes [91],[92]. Na fig. 6-42 é bem aparente a menor densidade de núcleos sobre os cristalitos; na fig. 6-41 por outro lado esta densidade é ligeiramente maior do que a das superfícies adjacentes. Isto indica muito provavelmente que a composição destas partículas é diferente do da matriz.

A partir de concentrações de 2,7% molec. começamos a observar nas regiões perturbadas da interface, extensas superfícies líquidas de onde emergiam partículas multi-facetadas, frequentemente apresentando dislocações screw ou os degraus concêntricos associados com dislocações edge [93]. Tome inicialmente as partes perturbadas das interfaces de cristais com 2,7% molec. de NaCl.

Dois tipos básicos de estruturas se apresentam. O primeiro com bandas irregulares de faces {100} separadas por

superfícies líquidas. Sobrepondo esta estrutura encontrávamos protuberâncias com quinas $\{100\}$ bem definidas, fig. 6-43, contendo muitos defeitos e com densidade de núcleos de ouro menor do que as bandas $\{100\}$ adjacentes, fig. 6-43b. Às vezes, este tipo de protuberância apresentava o que parecia uma face $\{111\}$ incipiente.

O outro tipo de estrutura, que sempre aparecia - sobreposto à superfícies líquidas apresentava-se como partículas multifacetadas, fig. 6-44. Como se pode ver, estas partículas também estão perfeitamente orientadas, pelo menos entre si e muito provavelmente com a matriz cristalina como um todo.

O que realmente é notável neste tipo de estrutura é o aparecimento de várias faces planas com orientações bem diferentes da $\{100\}$. Podemos identificar com plena certeza - apenas a $\{110\}$ (seta singela) e possivelmente a $\{111\}$ (seta - dupla).

É impossível dizer se estes cristalitos são partes integrantes da interface de crescimento ou se foram depositados sobre ela já como partículas sólidas vindo do melt, entretanto esta última hipótese parece bastante improvável - vista a alta supersaturação necessária para a nucleação de partículas no interior do melt.

Infelizmente não se pode comparar a densidade de núcleos de ouro das partes $\{100\}$ das partículas com a da matriz porque esta estava sempre recoberta por uma cama líquida, nestas regiões. Não pudemos portanto fazer especulações sobre a composição das partículas.

Nas interfaces de cristais com 3,9% moléculas de NaCl foram observadas perfis semelhantes às com 2,7% molec., passando entretanto a aparecerem faces $\{111\}$ muito bem desen-



FIGURA - 6 - 43 A

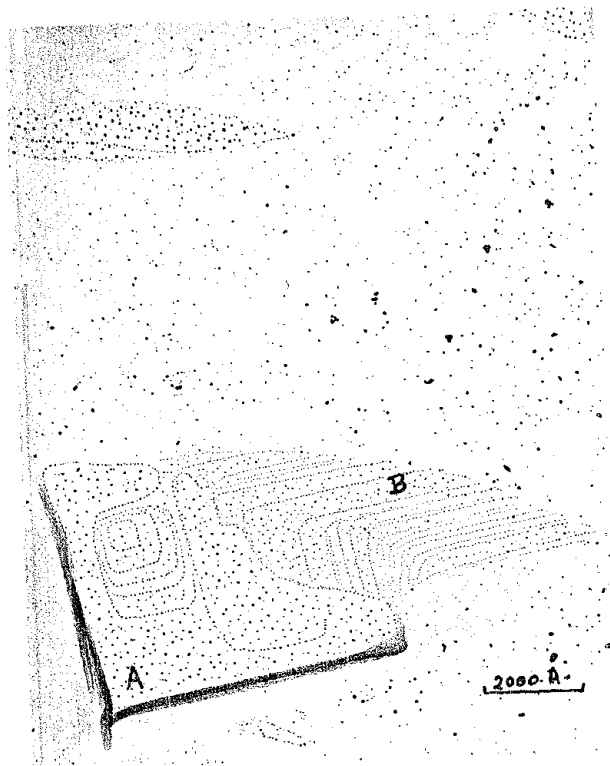


FIGURA - 6 - 43 B

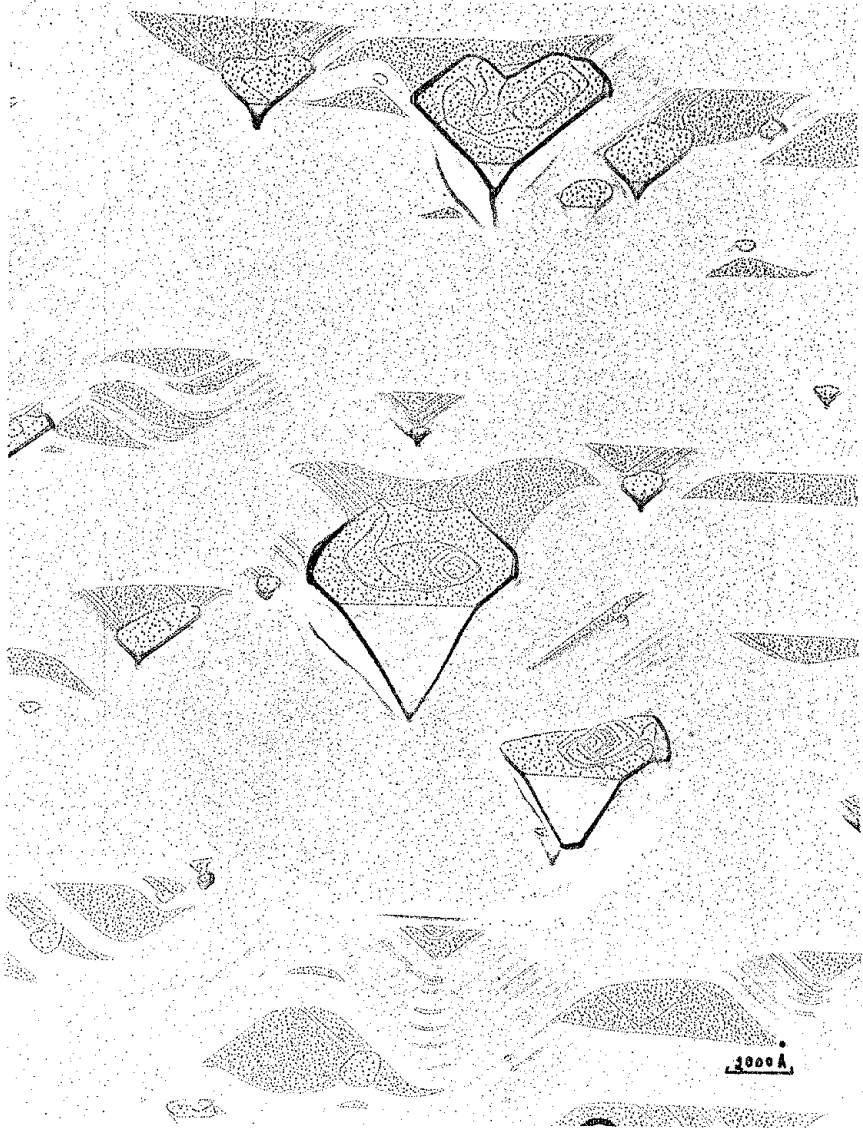


FIGURA - 6 - 45

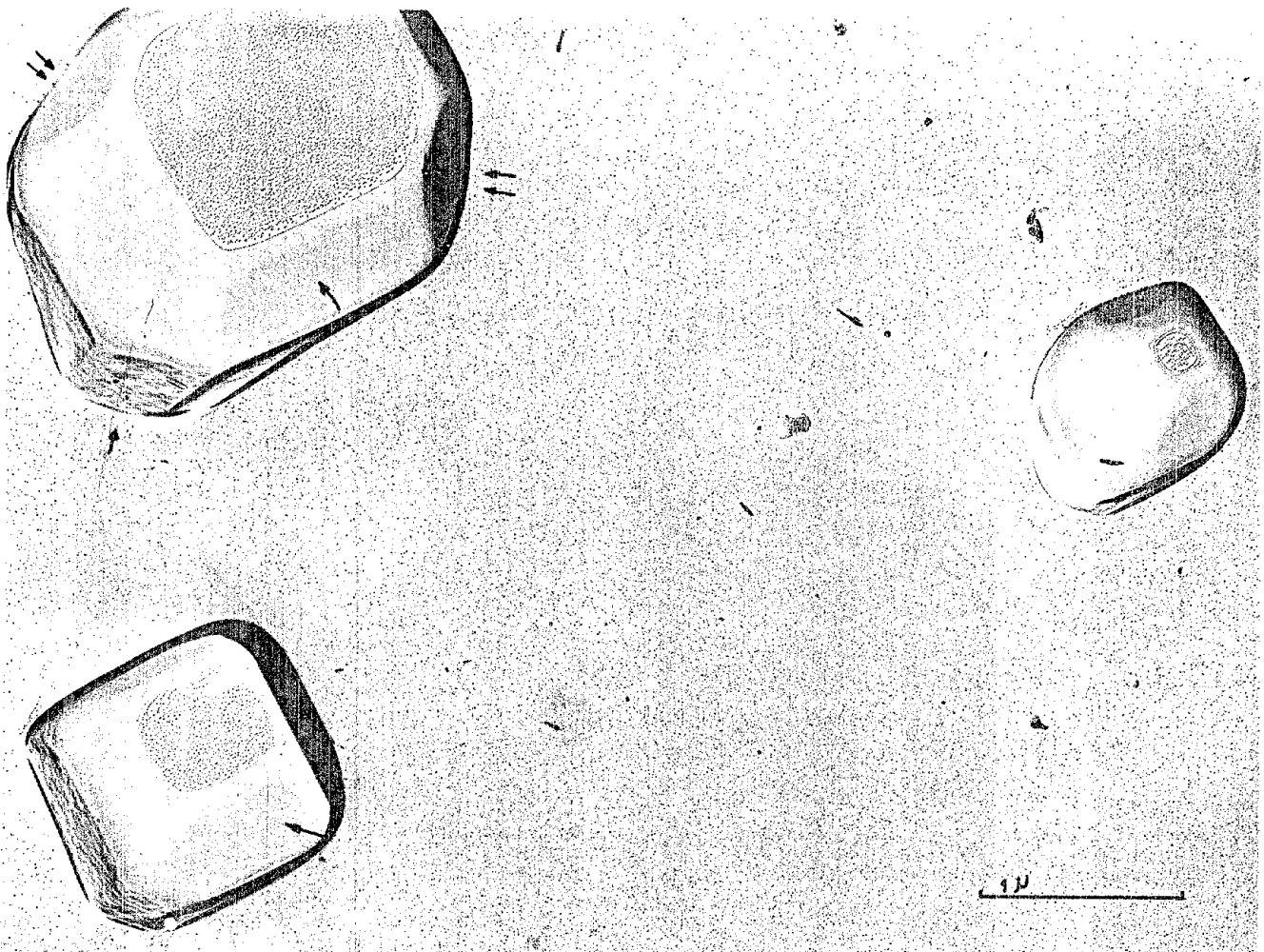


FIGURA - 6 - 44

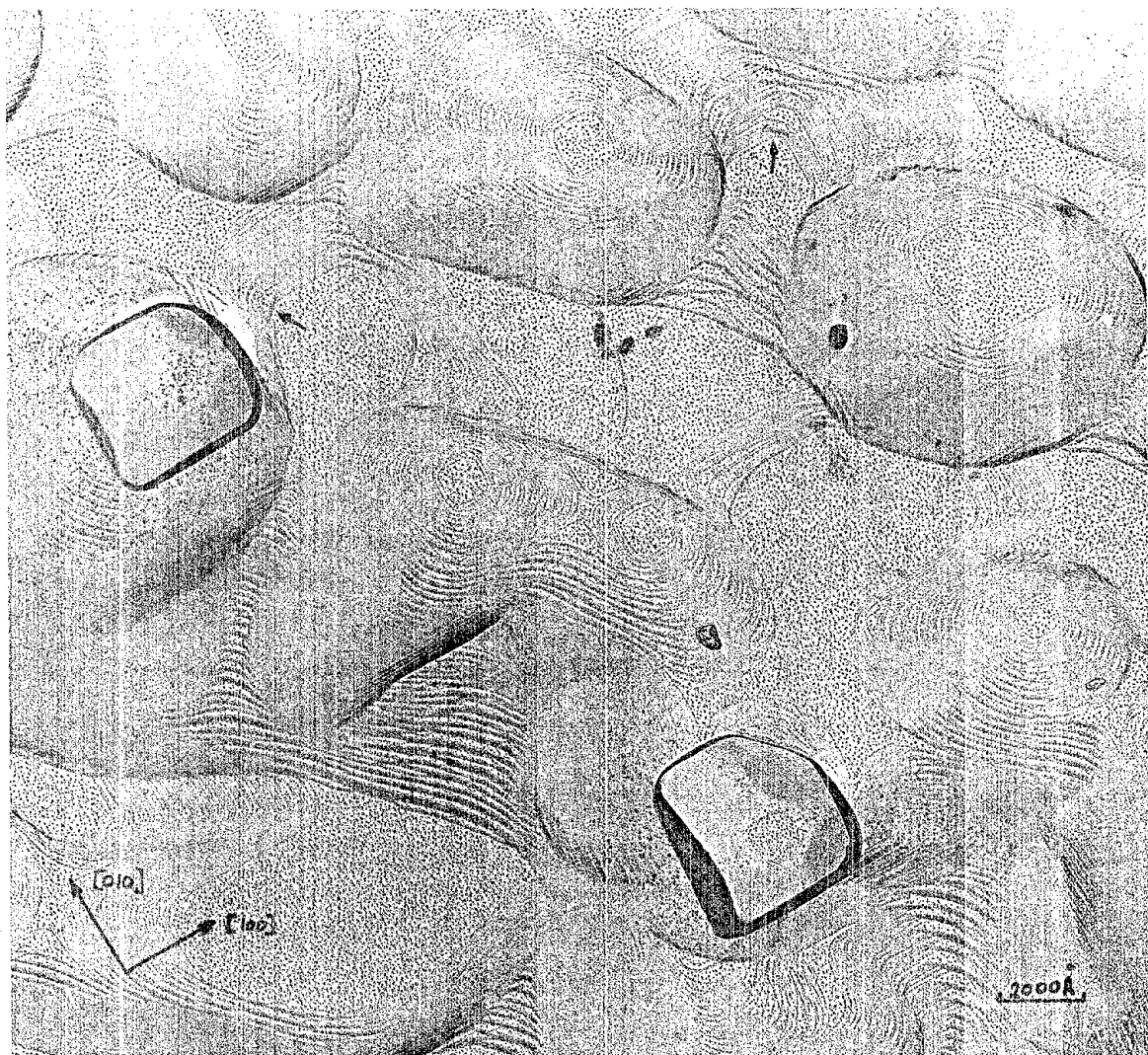


FIGURA - 6 - 46

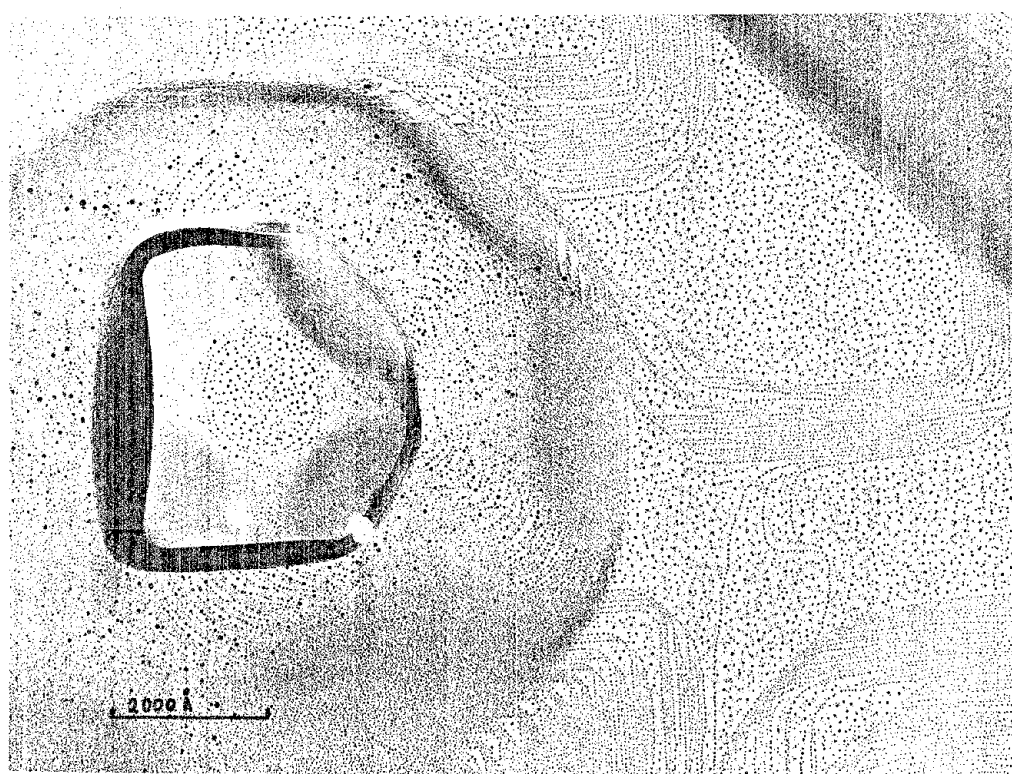


FIGURA - 6 - 47

volvidas nas estruturas do primeiro tipo como pode ser visto na figura 6-45. Fica bem claro nesta figura a diferença de densidade de núcleos de ouro entre as partes $\{100\}$ das partículas e da matriz adjacente. É interessante também notar a aparente má molhabilidade das faces $\{111\}$ demonstrada pelas quinas abruptas que elas tem em todo seu contorno.

Aparecem adicionalmente, fig. 6-46, uma série de estruturas convexas alinhadas aproximadamente segundo eixos $[110]$ com faces laterais $\{1k0\}$ e $\{11l\}$ provavelmente $\{110\}$ e $\{111\}$ bem desenvolvidas mas interligadas por regiões arredondadas. Os topos que são $\{100\}$ não apresentam sinais da retirada do líquido, o mesmo acontecendo com o fundo dos "vales", - também $\{100\}$.

Frequentemente sobre os cumes de tais estruturas encontramos partículas com faces $\{111\}$ muito bem desenvolvidas e uma pequena face $\{100\}$ circular (fig. 6-47) paralelas aos fundos dos "vales". À medida que o cristal cresce incorporando os cristalitos, a face $\{100\}$ aumenta de tamanho em relação as $\{111\}$ até que nos estágios finais só se pode observar faces $\{100\}$.

Não devemos esquecer entretanto que existem grandes regiões planas em todas estas interfaces onde apenas são encontradas pequenas partículas do tipo das figuras 6-41 e 6-42. Isto coloca o problema de, porque os cristalitos com faces $\{111\}$ nunca se colocam nestas regiões planas, se é que elas foram realmente formadas no melt, pois é difícil imaginar que o mesmo possa ter inhomogeneidades de composição ao longo da interface.

O cristal com 5% molec. de NaCl apresentou interface com regiões bem planas, separadas por sistemas de de-

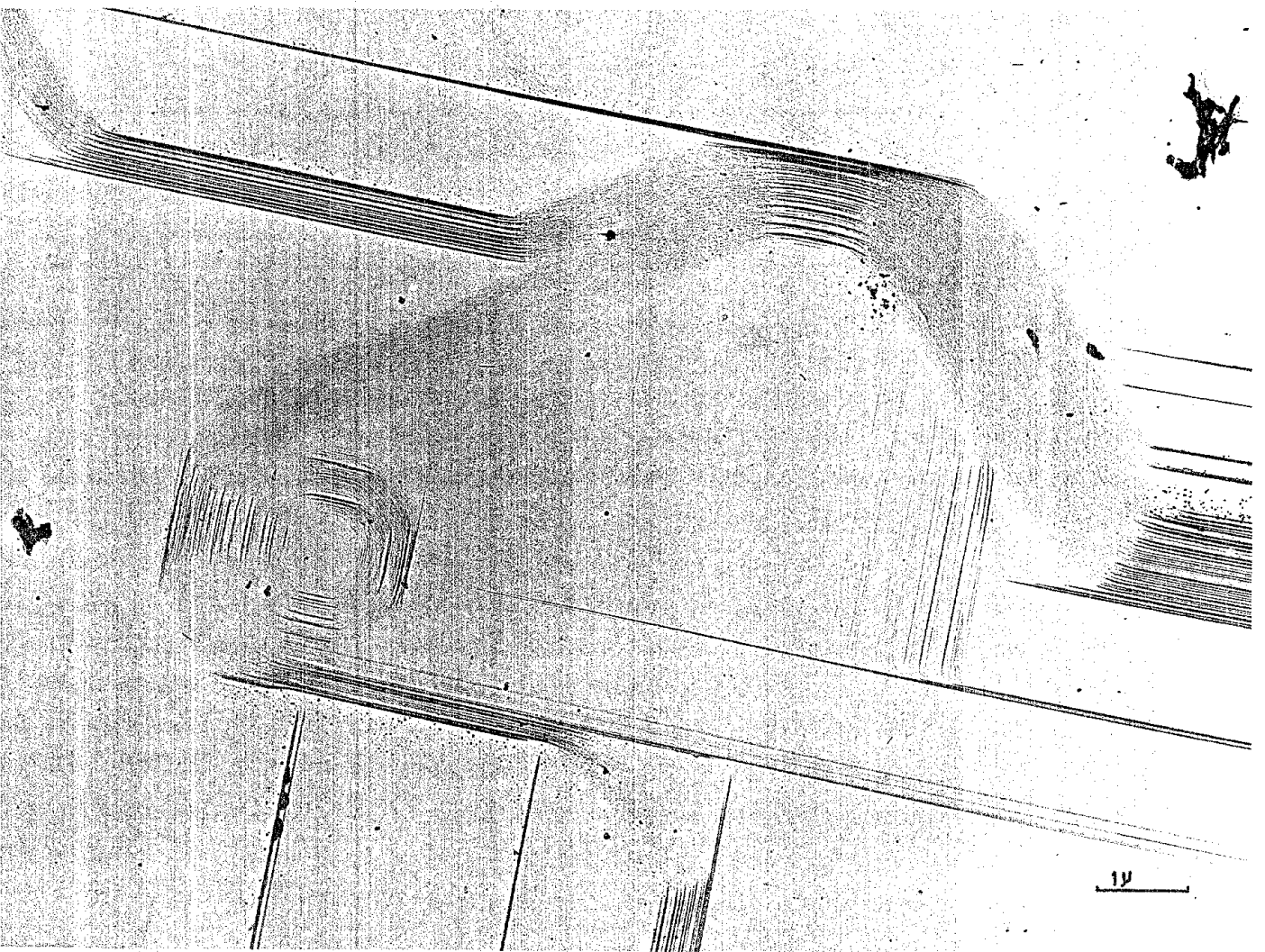


FIGURA - 6 - 48

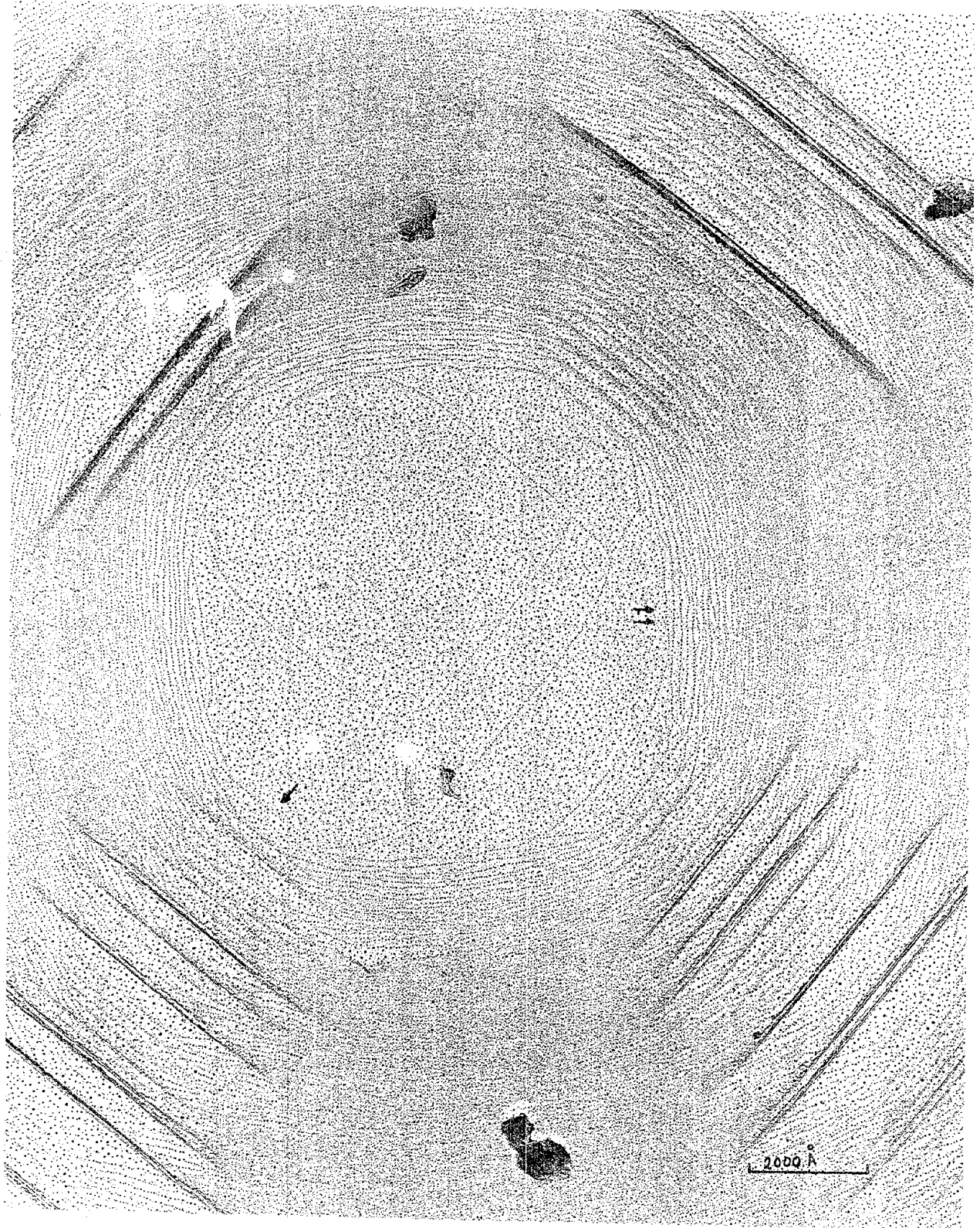


FIGURA - 6 -49

graus $\{100\}$ como mostra a figura 6-48. Aparentemente o líquido não se retirou dos cantos côncavos entre dois sistemas de degraus $\{100\}$ ortogonais. O "pico" (b) apresenta em seu topo uma série de "lamelae" muito parecidos com os da figura de [87] mas não tão regulares. É curioso notar que ao contrário do que acontece por exemplo na figura 6-46 onde os degraus com orientação média $\langle 110 \rangle$ são mais altos e portanto mais largos, (ver seta), os degraus $\langle 100 \rangle$ na fig. 6-49 são agora os mais largos (seta singela) enquanto os $\langle 110 \rangle$ tem largura muito pequena (seta dupla). Não fica claro a razão desta inversão mas possivelmente os degraus neste último caso sejam de crescimento e os do caso anterior criados durante a retirada do líquido.

6.5.3.5 - Interface de cristais mistos KCl, NaCl com a composição do eutético

Cristais crescidos com esta composição apresentavam uma forma geométrica externa bastante prismática, e tornavam-se opacos à medida em que eram retirados do melt. Isto dificultou bastante a colocação de bolhas e também a localização das mesmas para posterior estudo. Não foi feito por esta razão um estudo muito detalhado, limitando-nos a algumas interfaces.

O diagrama de fase indica a existência de solução sólida que sofre demixagem a temperaturas inferiores a 460°C nesta composição.

As interfaces mostram dois tipos de estruturas; uma com sua direção $[100]$ paralela à direção de puxamento e a outra com a direção $[110]$, fig. 6-50.

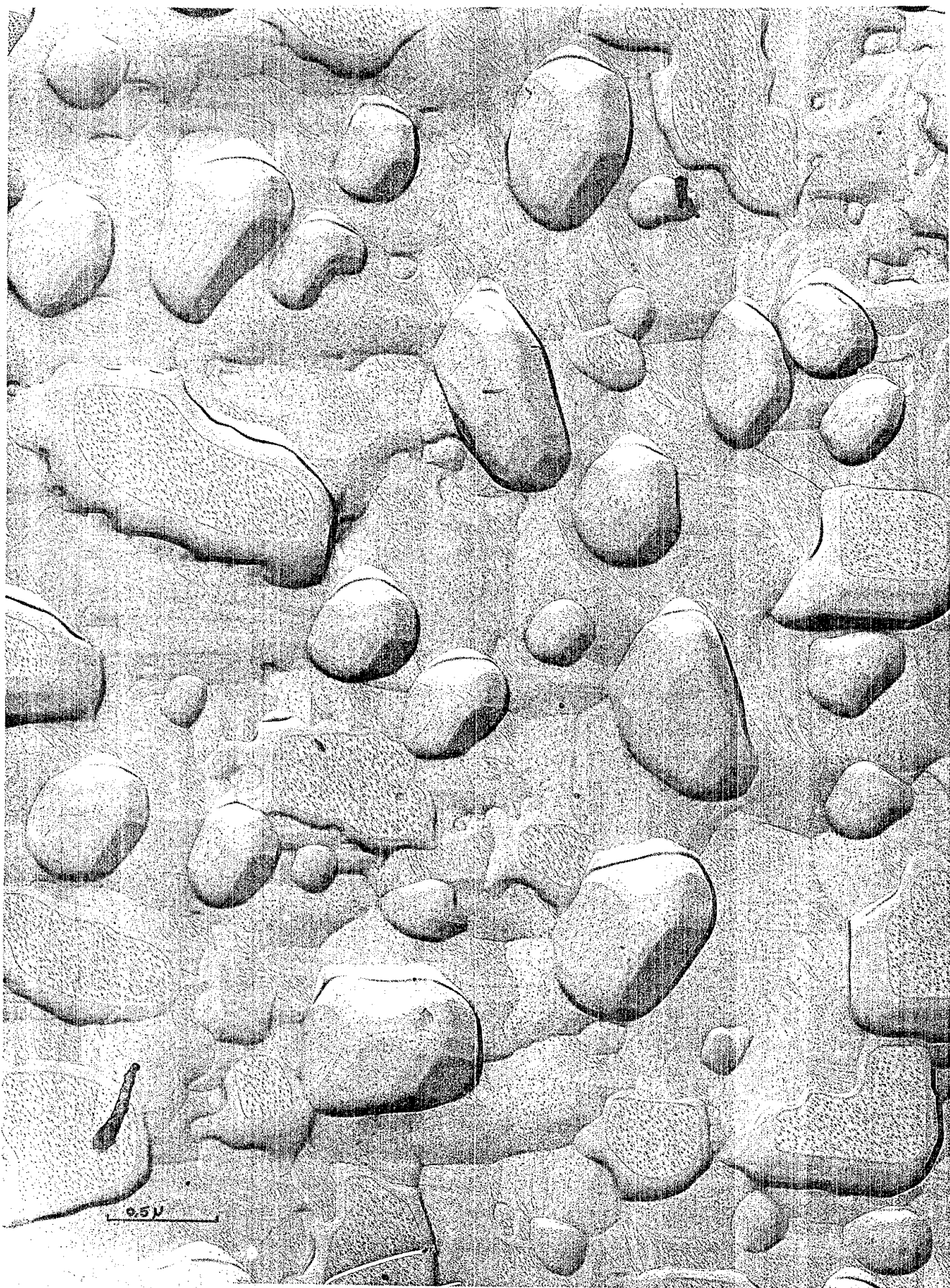


FIGURA - 6 - 50

À primeira vista, tem-se a impressão que restou - grande quantidade de líquido ancorado pela extrema rugosidade, mas observações mais cuidadosas mostram que são raramente - observadas frentes de retirada e que em muitos casos temos quinas bem determinadas entre partes arredondadas. A figura 6-51a mostra alguns exemplos. Em 6-5b mostramos qualitativa - mente como imaginamos um corte entre A e B.

Foram observadas além de planos $\{100\}$ facetas - $\{1k0\}$ mas nunca $\{111\}$. Aparecem também muitas regiões arredondadas como da fig. 6-51a.

Tem-se a impressão que os dois tipos de orienta - ção crescem concomitantemente uma vez que mesmo quando duas faces $\{100\}$ deslocadas de $\pi/4$ se tocam quando não se nota qualquer indício de tensões.

6.5.3.6 - Cristais de NaCl contendo pequenas quantidades de KCl

As interfaces de cristais de NaCl dopados com KCl se mostraram de uma maneira geral bastante parecidos com os de KCl dopados com NaCl. Podemos apontar duas pequenas dife - renças:

1 - Os slip-lines nos cristais de KCl ocorrem até aproximadamente 0,33% molec. de NaCl enquanto que nos de NaCl já não aparecem a 0,64% molec. de KCl.

2 - As interfaces se apresentam de um modo geral mais planas e com menos frentes líquidas. Isto apesar do ângu - lo de contato decair mais rapidamente com a concentração do que no lado KCl.

A demixagem a baixa temperatura impossibilitou o

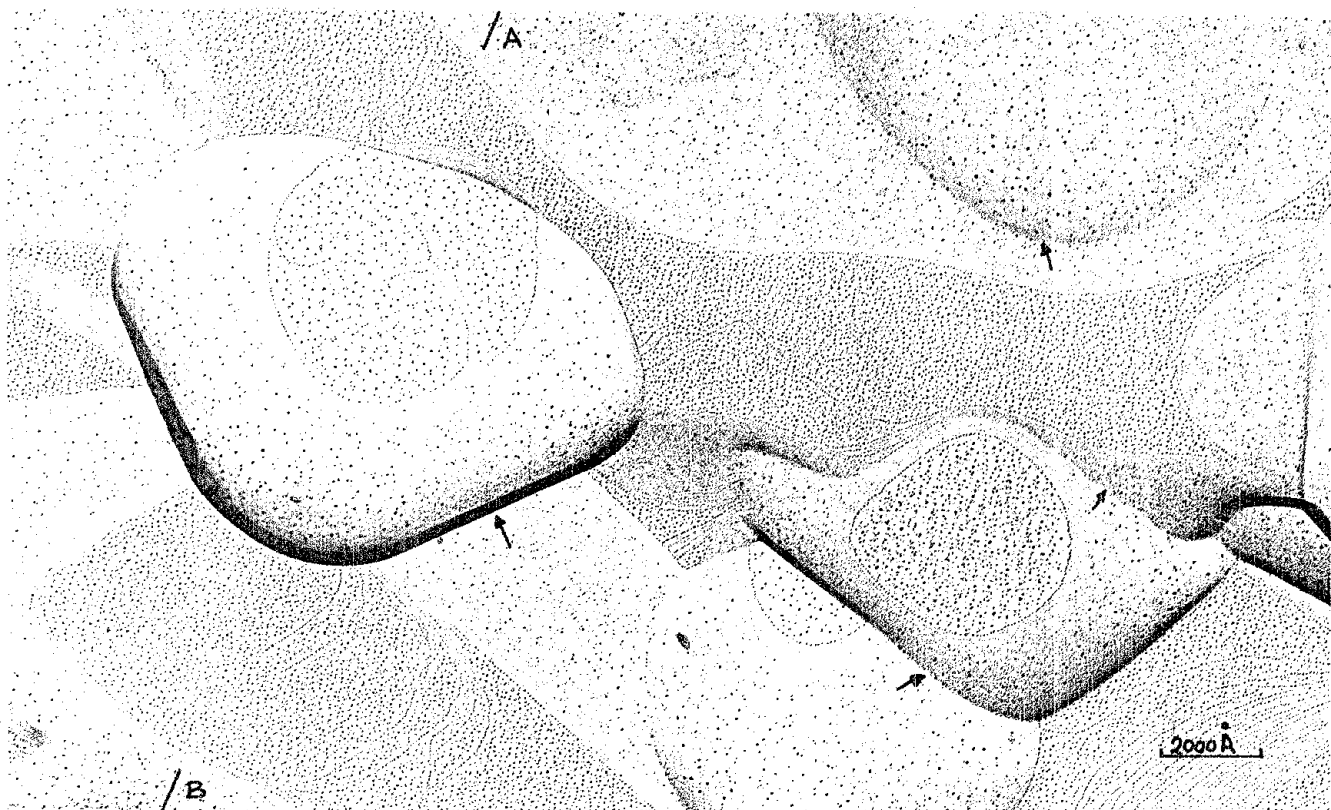


FIGURA - 6 - 51 A

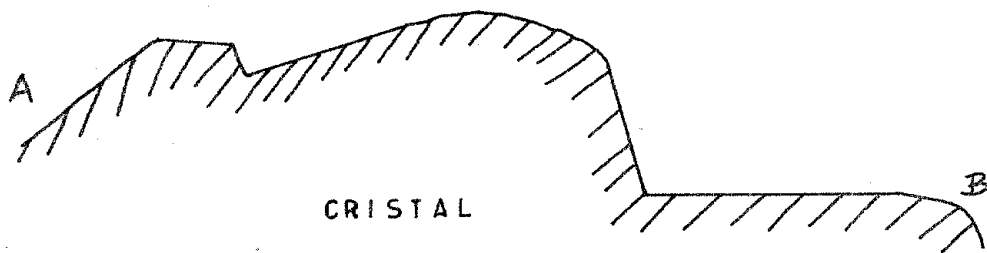


FIGURA - 6 - 51 B

estudo de cristais com mais do que 1,5% molec. de KCl isto dá um intervalo bem menor do que o da outra extremidade. Isto já era esperado dada a assimetria da curva de demixagem em torno do eutético.

6.6 - Conclusões

Na primeira parte do trabalho foi mostrada a possibilidade de se medir o ângulo de contato entre o melt e o cristal, pelo menos em relação às faces {100} do cristal.

Os ângulos obtidos se mostraram bastante diferentes de zero em oposição à crença de que todo sólido é perfeitamente molhado por seu próprio melt.

Utilizando valores publicados para as tensões superficiais do líquido, e o do sólido, foi calculada a partir dos ângulos de contato o valor da energia livre específica interfacial sólido-líquido.

Apesar da precisão relativamente boa da medida do ângulo de contato, a falta de dados precisos para a tensão superficial dos sólidos a alta temperatura não permite total - confiabilidade dos valores de γ_{SL} . No caso dos cristais mistos um problema adicional seria a impossibilidade de conhecer a composição do melt na vizinhança imediata da interface. Pode-se mesmo assim concluir que há um decréscimo brusco de γ_{SL} em ambas as extremidades da gama de concentrações. Concluímos portanto que os íons minoritários N_a^+ e K^+ são tenso-ativos - quando usados na dopagem de KCl e NaCl respectivamente.

Com relação ao estudo das interfaces microscopicamente, foi comprovada a possibilidade de se observar perfis - de crescimento em escala atômica, além de poder-se estudar o

molhamento dinâmico da superfície cristalina pelo seu melt.

Alguns pontos se sobressairam:

a - Cristais de halogenetos alcalinos crescem do melt por nucleação bidimensional e o espalhamento de camadas lateralmente e não por um mecanismo de dislocação screw e respectivo espiral com, é normalmente aceito.

b - Tanto cloreto de potássio quanto cloreto de sódio puros crescem sempre limitados por faces $\{100\}$.

c - O aparecimento de faces não $\{100\}$ em cristais dopados tende a mostrar que estas faces, as quais provavelmente cresciam por mecanismos contínuos, passaram a crescer com um mecanismo lateral.

d - As interfaces de crescimento de KCl e NaCl são praticamente livres de dislocações na temperatura de crescimento. A alta densidade destes defeitos a temperatura ambiente nestes dois cristais provavelmente são produzidas durante o resfriamento à temperatura ambiente.

e - Mesmo em casos onde não é possível retirar completamente o melt, o método da bolha permite obter informações valiosas sobre a interface de crescimento.

Do ponto de vista mais geral é ainda difícil associar nossas observações aos modelos teóricos de interfaces. Em parte pela impossibilidade de introduzir muitos parâmetros nestes modelos e em parte por não conhecermos experimentalmente uma série destes mesmos parâmetros.

Acreditamos que seria extremamente interessante aplicar as técnicas desenvolvidas a algum material simples, um semiconductor por exemplo, que apesar da sofisticação instrumental necessária, traria resultados possivelmente de interpretação mais acessível e talvez de aplicação comercial quase imediata.

Bibliografia

- 1 - I.N. Stranski, *Naturwissenschaften*, Dtsch. 30, 425 (1942).
- 2 - M. Volmer e O. Schmidt, *Z. Phys. Chem.*, Leipzig 467 (1937).
- 3 - D.H. Rasmussen e C.R. Lopes, Jr., *Acta Met.* 23, 1215 (1975).
- 4 - D. Turnbull e J.C. Fisher, *J. of Chem. Phys.* 17, 71 (1949).
- 5 - D. Turnbull, *J. of Applied Phys.* 21, 1022 (1950).
- 6 - D. Turnbull, *J. of Chem. Phys.* 18, 198 (1950).
- 7 - R.S. Bradley, *Quarterly Reviews of the Chem. Soc.* 5, 315 (1951).
- 8 - D. Turnbull, *Transactions AIME* 188, 1144 (1950).
- 9 - D. Turnbull e R.E. Cech, *J. of Appl. Phys.* 21, 804 (1950).
- 10 - D. Turnbull, *J. of Chem. Phys.* 20, 411 (1952).
- 11 - Yasuto Miyzawa e G.M. Pound, *J. of Crystal Growth* 23, 45 (1974).
- 12 - E.R. Buckle e A.R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. A261*, 197 (1961).
- 13 - J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 29, 1192 (1958).
- 14 - J. Lothe e G.M. Pound, *J. of Chem. Phys.* 36, 2080 (1962).
- 15 - E.R. Buckle e A.R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. A 259*, 325 (1960).
- 16 - E.R. Buckle, *Proc. Roy. Soc. A 26*, 189 (1961).
- 17 - R.E. Powell, T.S. Gilman e J.H. Hildebrand, *J. of the Amer. Chem. Soc.* 73, 2525 (1951).
- 18 - J. Zell e B. Mutaftschiev, *J. of Crystal Growth* 34, 535 (1968).
- 19 - R. Kaischew e B. Mutaftschiev, *Bull. Inst. Physico-Chimie Acad. Bulg. Sci.* 2, 5 (1962).
- 20 - A.S. Skapski, *Acta Met.* 4, 576 (1956).
- 21 - A.S. Skapski, *J. of Chem. Phys.* 16, 389 (1948).

- 22 - K.A. Jackson, Liquid Metal and Solidification, Am. Soc. Metals, Cleveland, p. 174 (1958).
- 23 - D.E. Temkin, Crystallization Process, Consultant Bureau N.Y. pg. 15 (1966).
- 24 - B. Mutaftschiev, Adsorption et Croissance Cristalline CNRS Paris, pg. 235 (1965).
- 25 - J.W. Cahn, Acta Met. 8, 554 (1960).
- 26 - K.A. Jackson, D.R. Uhlmann e J.D. Hunt, J. of Crystal Growth 1, 1 (1967).
- 27 - G.A. Chadwick, Acta Met. 10, 1 (1962).
- 28 - G. Goujon, C. Chapon e B. Mutaftschiev, J. of Crystal Growth 5, 317 (1969).
- 29 - W.H. Vaughan e J.N. Robinson, J. of Crystal Growth 5, 259 (1969).
- 30 - G. Grange e B. Mutaftschiev, Surface Sci. 47, 723 (1975).
- 31 - J. Zell, Tese Universite d'Aix-Marseille III 1972.
- 32 - W.L. Winterbottom, Structure and Properties of Metal Surfaces. Honda Memorial Series on Materials Sciences N° 1 1973.
- 33 - G.A. Somorjai - Principles of Surface Chemistry, Prentice Hall 1972.
- 34 - B. Mutaftschiev - Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallog. 92, 558 (1969).
- 35 - J.D. Bernal, Royal Soc. of London Proc. A 280, 299 (1964). (Bakerion Lecture de 1962).
- 36 - R.H. Ewing, J. of Crystal Growth 11, 221 (1971).
- 37 - J. Zell e B. Mutaftschiev, J. of Crystal Growth 13/14, 231 (1972).
- 38 - B. Mutaftschiev e J. Zell, Surface Sci. 12, 317 (1968).
- 39 - Frans Spaepen, Acta Met. 23, 729 (1975).

- 40 - Frans Spaepen e R.B. Meyer, Scripta Metallurgica 10, 257 (1976).
- 41 - A. Bonissent e B. Mutaftschiev, Phil. Mag. 35, 65 (1977).
- 42 - B. Mutaftschiev e J. Zell, Surface Science 12, 317 (1968).
- 43 - P.I. Antonov, Sb. R. st. Kristallov 6, 158 (1965) - traduzido pelo Consultant Bureau, Growth of Crystals 145 (1968).
- 44 - H. Wenzl, A. Fattah e W. Uelhoff, J. of Crystal Growth 36, 319 (1976).
- 45 - H. Wenzl, A. Fattah e W. Uelhoff, J. of Crystal Growth 43, 607 (1978).
- 46 - S. Rantsordas - Tese - Universit  de Provence 1971.
- 47 - S. Rantsordas e B. Mutaftschiev, Surf. Science 42, 331 (1974).
- 48 - G. Grange e B. Mutaftschiev, Surf. Science 47, 723 (1975).
- 49 - F.K. Gorskii e A.S. Mikulich, Crystallization Processes pg. 3 Consultants Bureau N.Y. 1966.
- 50 - T. Surek e B. Chalmers, J. of Crystal Growth 29, 1 (1975).
- 51 - M.E. Glicksman e C.L. Vold, Acta Met. 17, 1 (1969).
- 52 - M.E. Glicksman e C.L. Vold, Acta Met. 15, 1409 (1967).
- 53 - G.E. Nash e M.E. Glicksman, Phil. Mag. 24, 577 (1971).
- 54 - D.R.H. Jones, Physl. Mag. 27, 569 (1973).
- 55 - N. Eustathopoulos, L. Coudurier, J.C. Joud e P. Desr , J. de Chimie Physique 71, 1465 (1974).
- 56 - N. Eustathopoulos, L. Coudurier, J.C. Joud e P. Desr , J. of Crystal Growth 33, 105 (1976).
- 57 - A. Passerone, N. Eustathopoulos e P. Desr , J. of the Less Common Metals 52, 37 (1977).
- 58 - N. Eustathopoulos, J.C. Joud e P. Desr , J. de Chimie Physique 71, 777 (1974).
- 59 - F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill Book Company.

- 60 - C. Van Leeuwen, *J. of Crystal Growth* 46, 91 (1979).
- 61 - P. Hartman e W.G. Perdok, *Acta Cryst.* 8, 49 (1955).
- 62 - W.K. Burton, N. Cabrera e F.C. Frank, *Phil. Trans. Royal Soc.* 243A, 299 (1951).
- 63 - R.F. Strickland-Constable - *Kinetics and Mechanisms of Crystallisation*, Academic Press (1968).
- 64 - F.C. Frank, *Disc. Faraday Soc.* 5, 48 (1949).
- 65 - J.W. Cahn, W.B. Hillig e G.W. Sears, *Acta Met.* 12, 421 (1964).
- 66 - P. Bennema e G.H. Gilmer em *Crystal Growth: an Introduction* ed. P. Hartman, North-Holland pg. 263 (1973).
- 67 - C. Herring, *Physical Review* 82, 87 (1951).
- 68 - P. Bennema em *Crystal Growth: an Introduction* ed. P. Hartman, North Holland pg. 343 (1973).
- 69 - R.S. Nelson, D.J. Mazey e R.S. Barnes, *Phil. Mag.* 11, 91 (1965).
- 70 - B. Mutaftschiev em *C.R.C. Critical Reviews in Solid State Sciences*, 4, pg. 169 (1976).
- 71 - B. Mutaftschiev, *C.R. Acad. Sc. Paris* 259, 572 (1964).
- 72 - R.A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall 1970.
- 73 - G.G. Goujon - Tese. Université D'Aix - Marseille 1969.
- 74 - E. Scheil e H. Stadelmaier, *Zeitschrift fur Metallkunde* 43, 227 (1952).
- 75 - G. Grange, R. Landers e B. Mutaftschiev, *Surf. Science* 54, 445 (1976).
- 76 - F. Weinberg, *Trans. AIME* 224, 628 (1962).
- 77 - M.M. Dupuis, Tese, Université de Droit, D'Economie et des Sciences D'Aix - Marseille - 1979.
- 78 - M. Ohring e K.L. Tai, *J. of the American Ceramic Society* 52, 559 (1969).

- 79 - K. Jackson e J.D. Hunt, Acta Met. 13, 1213 (1965).
- 80 - G. Grange, dados não publicados, comunicação particular.
- 81 - H. Hoche e H. Bethge, J. of Crystal Growth, 33, 246 (1976).
- 82 - H. Hoche, J. of Crystal Growth, 33, 255 (1976).
- 83 - B. Mutaftschiev, comunicação particular.
- 84 - F.M. Jaeger, Optical Activity and High Temperature Measurements, McGraw Hill Book Company, NY 1930.
- 85 - J.L. Dahl e F.R. Duke, US Atomic Energy Comission ISC 923 Report (1958).
- 86 - G.E.H. Hellwig, "VI Internationalen Kongress fur Grenzflachemactive Stoffe" Carl Acnsen, Verlag-Munchen 55 (1973).
- 87 - R. Landers, M.M. Dupuis, G. Grange, B. Mutaftschiev, J. Crystal Growth 43, 655 (1978).
- 88 - A.A. Predvoditelev, V.N. Rozhanskii, Soviet Physics Crystalogr. 7, 330 (1962).
- 89 - J.J. Gilman - Phil. Mag. 6, 159 (1961).
- 90 - C. Chapon, G. Goujon e B. Mutaftschiev, Philos. Mag. 28, 933 (1973).
- 91 - G.A. Bassett e M.J. Yacaman, Thin Solid Films 31, 375 (9.6).
- 92 - V. Marinkovic e P. Gspon, Thin Solid Films 18, L9 (1976).
- 93 - H. Bethge, Surf. Science 3, 33 (1964).