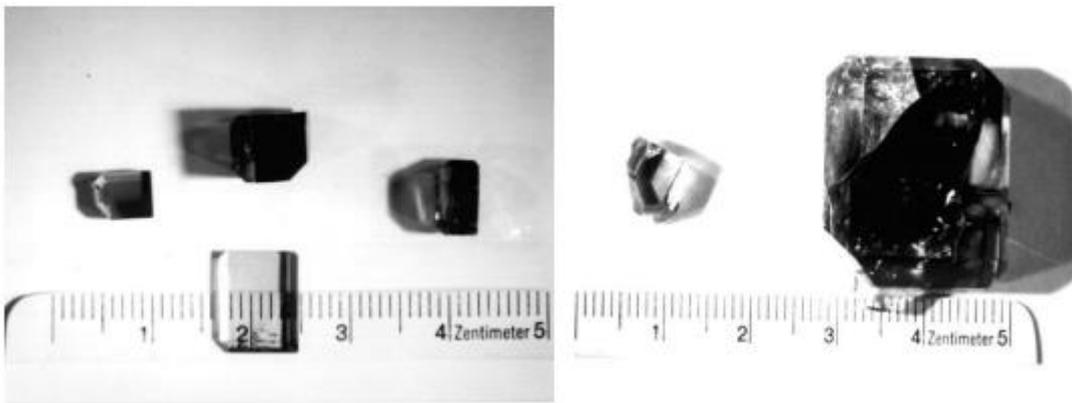
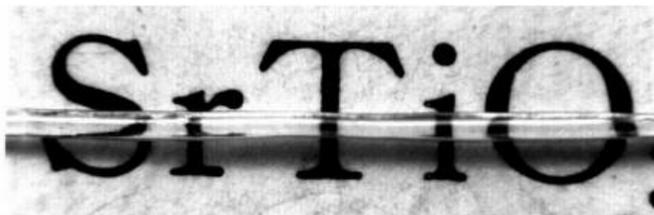
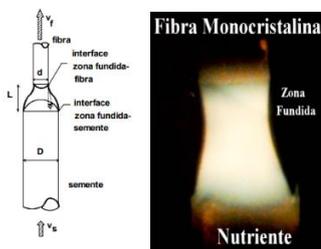
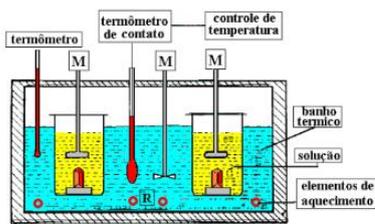
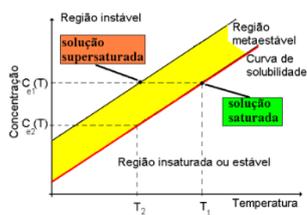


# Cristalização



## Teoria e Prática



Prof. José Pedro Andreetta

# **CRISTALIZAÇÃO**

## **Teoria e Prática**

**José Pedro Andreeta**

edição revisada

**Departamento de Física e Ciência dos Materiais**

**Instituto de Física de São Carlos**

**São Carlos**

**2022**

Universidade de São Paulo

Reitor : Prof. Dr. Carlos Gilberto Carlotti Junior

Vice Reitora: Profa Dra Maria Arminda do Nascimento Arruda

Instituto de Física de São Carlos

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Diretor do IFSC

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

548.5      Andreetta, José Pedro  
A558c      Cristalização: teoria e prática. edição revisada. São Carlos: Instituto  
de Física de São Carlos, 2022.  
259 p.

1. Cristais: crescimento. 2. Preparação de cristais. 3. Diagramas de  
fases. 4. Processos termodinâmicos. I. Título.

ISBN: 978-65-993449-4-7 .    DOI: 10.11606/9786599344947



Esta obra é de acesso aberto. É permitida a reprodução parcial ou total dessa obra, desde que citada a fonte e autoria e respeitando a Licença Creative Commons indicada.

# Prefácio

O rápido desenvolvimento de novos materiais e a sua importância tecnológica levou a maioria das universidades e institutos de pesquisa à criação de uma nova área de conhecimento denominada "ciência dos materiais". Essa nova área congrega atualmente, em todo o mundo, físicos, químicos, engenheiros e tecnólogos das mais diversas formações, com o objetivo de se obter novos materiais, bem como o de aprimorar as propriedades dos materiais conhecidos cujos requisitos para as novas aplicações tecnológicas são crescentes.

Os fenômenos de cristalização, que abrangem os processos de nucleação e de crescimento de cristais, constituem uma área relativamente pequena, entretanto, importante, na ciência dos materiais. É claramente muito mais difícil preparar um monocristal do que um material policristalino (cerâmicas, por exemplo) e esse esforço só será justificado se o monocristal apresentar vantagens relevantes para as suas aplicações tecnológicas. Essas vantagens dos monocristais estão, principalmente, relacionadas com a sua anisotropia, a uniformidade na composição e na ausência dos contornos de grãos, inevitavelmente presentes nas formas policristalinas dos compostos, que alteram muitas de suas propriedades físicas, como a sua absorção ótica ou espalhamento, aprisionamento de elétrons de condução, etc.. Os contornos de grãos também estão ausentes nos compostos amorfos como os vidros, mas a ausência de uma estrutura ordenada de longo alcance restringe suas aplicações tecnológicas. Desse modo, diversas aplicações tecnológicas só são possíveis com a utilização de monocristais e estes possuem fundamental importância para o entendimento e determinação das propriedades dos compostos.

Didaticamente, podemos resumir a importância dos monocristais em:

**a) Científica:**

**- Estudo dos processos de crescimento:**

- transporte de massa e calor;
- estabilidade de crescimento;
- cinética de adsorção;
- segregação de impurezas;
- etc..

**- Estudo dos monocristais:**

- determinação da estrutura cristalina;
- determinação da posição dos elementos na rede cristalina;
- determinação de defeitos estruturais e de composição e suas densidades;
- determinação das interações rede-impurezas;
- determinação de suas propriedades físicas e químicas;
- etc..

**b) Tecnológicas:**

*A importância tecnológica dos monocristais está estreitamente relacionada com suas aplicações imediatas, como:*

- **Circuitos Integrados eletrônicos: Si; Ge; GaAs; etc.;**
- **Circuitos Integrados óticos: LiNbO<sub>3</sub>; LiTaO<sub>3</sub>; etc.;**
- **Memórias Óticas: LiNbO<sub>3</sub>; Fe;**
- **Lasers de Estado Sólido: GaAs; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr; Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd; YLiF<sub>4</sub>:Nd; etc.;**
- **Defletores Óticos e Guias de Onda: LiNbO<sub>3</sub>;**
- **Detetores de Radiação: Visível e IV:TGS; LiTaO<sub>3</sub>; InSb; Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te; etc. Gama e X : NaI:Tl; Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; BaF<sub>2</sub>, etc.;**
- **Supercondutores: Y-Ba-Cu-O; Bi-Sr-Ca-Cu-O, etc.;**
- **Janelas para IV: KCl; NaCl; KBr; KRS-5; etc.;**
- **Ferramentas para Corte e Usinagem de Refratários: Diamante (C);**
- **Gemas: Safira- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**
  - Rubí - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr**
  - Alexandrita- BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr**
  - Esmeralda- Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>**
  - Topázio- Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>):F**
  - Ametista- SiO<sub>2</sub>**
  - etc..**

Para a grande maioria das aplicações tecnológicas são necessários monocristais homogêneos, de alta perfeição estrutural e a ausência de contaminações por impurezas incorporadas durante o processo de preparação. Esses requisitos mínimos, dificilmente são encontrados em monocristais naturais, onde o ambiente, a temperatura e outros importantes parâmetros do processo não são controlados. Dessa forma, a área de crescimento de cristais, é a responsável pela preparação de monocristais artificiais, onde os principais parâmetros envolvidos no processo são controlados. Este campo de pesquisa se reveste, portanto, de uma enorme importância para o desenvolvimento científico-tecnológico em todos os setores onde a matéria está presente em seu estado sólido.

Outra forma importante de materiais cristalinos são as fibras. As pesquisas direcionadas aos processos de preparação, bem como, nas determinações das suas propriedades físicas possuem grande importância devido as suas potencialidades na substituição dos dispositivos e sensores óticos, acústicos e eletrônicos, atualmente planares, construídos sobre substratos monocristalinos onde circuitos integrados são depositados ou guias de ondas são confeccionadas através dos processos convencionais de difusão. As fibras monocristalinas estão, recentemente, possibilitando uma nova geometria para esses componentes e essa substituição se torna conveniente devido à rapidez dos processos de preparação (as fibras são preparadas em processos 60 vezes mais rápidos que os convencionais dos monocristais), o seu baixo peso e custo, a sua forma geométrica (tornando-as flexíveis para pequenos diâmetros) conveniente para a utilização em guias de onda, geração de segundo harmônicos, produção de componentes ativos de minilasers de estado sólido, dispositivos elétrico e acústico-óticos, fibras supercondutoras de altas temperaturas críticas, etc.. Além das vantagens descritas, as fibras monocristalinas podem ser transformadas, a exemplo das fibras de sílica, em *fibras óticas monocristalinas* através de processos de difusão com a consequente formação das regiões de "clad" e "core" e possuem um acoplamento compatível com as fibras óticas convencionais, que são normalmente utilizadas como veículos de transporte de sinais óticos e ou acústicos.

Neste contexto, acredita-se que as fibras monocristalinas possuem enormes potencialidades de aplicações, principalmente, nas seguintes áreas:

#### **a) Telecomunicações**

A implantação de sistemas de comunicação através de fibras óticas convencionais é crescente em todo o mundo, o que provoca um aumento da demanda de dispositivos ativos de processamento de sinais de alta eficiência, chaveamentos óticos múltiplos e rápidos, geradores de harmônicos, etc.. As fibras monocristalinas, em futuro próximo, devido as suas propriedades já descritas, bem como a sua facilidade de

acoplamento com as fibras óticas convencionais, são fortes candidatas para essas aplicações.

### **b) Sensores**

Os sensores integrados estão se tornando praticamente obrigatórios nos processos industriais. Os sensores desenvolvidos com fibras monocristalinas são compactos, leves e potencialmente baratos, o que preenche praticamente todos os requisitos nessa tecnologia. Desde que diversas fibras monocristalinas possuam a propriedade de guiar com baixas perdas tanto as ondas óticas quanto as acústicas, dispositivos de imagens, por exemplo, especialmente para aplicações médicas podem ser desenvolvidos.

### **c) Microlasers de estado sólido, holografias e outras aplicações**

As fibras monocristalinas podem ser aplicadas nos mais diversos ramos da tecnologia. Diversos dispositivos estão presentemente em desenvolvimento nas mais diversas áreas. Microlasers sintonizáveis de estado sólido, onde o elemento ativo ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ) possui um diâmetro de 660  $\mu\text{m}$  e um comprimento de 1,2 cm, gravações holográficas em fibras de  $\text{LiNbO}_3$  dopadas com  $\text{Fe}^{+3}$  para aplicações em memórias óticas, estão, juntamente com outros dispositivos, em desenvolvimento tornando praticamente impossível avaliar a priori todas as suas potencialidades.

O autor.

## **Recomendações importantes ao leitor**

Depois de mais de trinta anos trabalhando em pesquisas no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC – hoje Grupo Naca – e termos preparados - pelos mais diferentes métodos - centenas de monocristais e de fibras monocristalinas estamos compartilhando essas nossas experiências neste livro que está fundamentado na nossa Tese de Livre Docência. Ele se destina, portanto, a ser o primeiro passo nesse campo de atividade aos iniciantes na área de preparação de monocristais pelos métodos mais difundidos.

Simplificadamente a preparação ou crescimento de cristais é um processo científico de empilhamento de átomos - dispersos desordenadamente em um meio conveniente - em seus lugares naturais em uma rede cristalina. Para isso cada átomo ou molécula devem ser transportados até interface cristalinas e posteriormente adsorvidos no cristal. Nesses dois processos principais, estão envolvidos os fenômenos de transportes de massa e calor e as leis da termodinâmica. E apesar de ser um processo de quase equilíbrio entre fases fluidas e sólidas, a utilização da termodinâmica de equilíbrio tem se mostrado suficiente para o entendimento da maioria desses processos, uma vez que são processos extremamente lentos.

Nesse contexto, o entendimento dos fundamentos da termodinâmica de equilíbrio de fase se mostra fundamental nesses processos. Como nem sempre o iniciante tem o domínio completo dessa termodinâmica envolvida e dos diagramas de fases, resumos simplificados e inteligíveis são disponibilizados nos primeiros capítulos. Os diagramas de fases, como poderá notar o leitor, são fundamentais para planejar cada um dos experimentos, para a escolha do método de crescimento, como também para compreender os resultados obtidos.

Evidentemente com a evolução de suas pesquisas e para um melhor entendimento da Teoria de Crescimento, um aprimoramento desses conceitos é recomendado em livros ou em trabalhos específicos.

O autor



## LISTA DE SÍMBOLOS UTILIZADOS NESTE LIVRO

$A$  = área de um elemento de volume normal ao fluxo

$A^s$  = área superficial

$A_s$  = área da fase sólida

$A_c$  = área de contato

$A_{ss}$  = solução sólida do composto A

$a_s$  = atividade da solução saturada

$a_{ss}$  = atividade da solução supersaturada

$Bi_{conv}$  = número de Biot para a convecção

$Bi_{rad}$  = número de Biot para a radiação

$C_s$  = concentração na fase sólida

$C_i$  = concentração na interface sólido-líquido

$C_f$  = concentração da fase líquida

$C_{sn}$  = Concentração da solução

$C_e$  = concentração de equilíbrio

$C_s^{sn}$  = concentração de uma solução saturada

$C_{ss}^{sn}$  = concentração de uma solução supersaturada

$C_s^\lambda$  = concentração de superfície local

$C_{se}$  = concentração de superfície de equilíbrio

$c_p$  = calor específico a pressão constante

$D$  = coeficiente de difusão

$D_s$  = coeficiente de difusão de superfície

$D_T$  = coeficiente de difusão térmica

$E_i$  = energia de interação entre os elementos de uma rede cristalina

$E_{AB}$  = energia de interação entre os componentes A e B

$f_p$  = taxa de puxamento

$g^M$  = energia livre molar de mistura

$g^{sn}$  = energia livre molar de dissolução

$h$  = altura correspondente a uma unidade de crescimento

$j_s^a$  = coeficiente de atividade de uma solução saturada

$j_{ss}^a$  = coeficiente de atividade de uma solução supersaturada

$j_s$  = fluxo de superfície

$j_v$  = fluxo líquido de partículas

$J$  = densidade de corrente

$J_{con}$  = fluxo de calor por condução

$J_{rad}$  = fluxo de calor por radiação

$J_{rad, cond}$  = fluxo misto de calor

$k$  = constante de Boltzmann

$K$  = condutividade térmica

$k_{ef}$  = coeficiente de segregação efetivo

$k_o$  = coeficiente de segregação de equilíbrio

$\lambda$  = comprimento do núcleo ou da fase sólida

$L_v$  = calor latente de condensação

$L_f$  = calor latente de fusão

$M$  = peso molecular

$m^0$  = massa inicial do soluto ou do dopante

$N$  = número de posições disponíveis em uma superfície

$N_A$  = número de átomos ou moléculas

$N_{sc}$  = número de Schmidt

$n$  = número de moles

$P_t$  = número de Péclet

$P_{ki}$  = probabilidade de encontrar o átomo  $k$  vizinho a  $I$

$q_{diss}$  = calor total dissipado

$Q_{rad}$  = calor dissipado por radiação

$Q_{conv}$  = calor dissipado por convecção

$Q_{cond}$  = calor dissipado por condução

$R$  = constante universal dos gases

$Re$  = número de Reynolds

$r$  = raio do cristal ou de uma fibra monocristalina

$r_c$  = raio do cadinho ou raio crítico

$r_A$  = raio da espiral de Arquimedes

$\mathfrak{R}$  = velocidade de crescimento

$T$  = temperatura

$T_c$  = temperatura crítica

$u$  = velocidade do fluido

$V$  = volume

$V_{st}$  = velocidade de um “step”

$V_{sn}^o$  = volume inicial da solução

$v_f$  = velocidade de puxamento de fibras monocristalinas

$v_n$  = velocidade do nutriente

$X_s$  = concentração (razão molar) da fase sólida

$X_{sn}$  = concentração (razão molar) da solução

$y_o$  = distância entre dois “steps”

$Z$  = número de coordenação

$\nabla T$  = gradiente de temperatura

$\alpha_j$  = fator de Jackson

$\beta_g$  = fator geométrico

$$\beta_\mu = \frac{\Delta\mu}{kT}$$

$\beta_s$  =  $\psi$  dividido pela supersaturação relativa da solução

$\chi$  = constante de resfriamento

$\Delta G$  = variação da energia livre de Gibbs

$\Delta G_s$  = variação da energia livre de Gibbs de superfície

$\Delta G_v$  = variação da energia livre de Gibbs volumétrica

$\Delta S$  = variação da entropia

$\Delta S_{mix}$  = variação da entropia de dissolução

$\Delta U$  = variação da energia interna

$\Delta H_{mix}$  = calor de mistura

$\Delta H_f$  = calor de fusão

$\Delta T$  = variação de temperatura

$\delta_h$  = camada de contorno hidrodinâmica

$\delta_m$  = camada de contorno de difusão

$\varepsilon$  = energia de interação entre dois átomos vizinhos

$\varepsilon_m$  = emissividade

$\gamma_R$  = incremento de velocidade de crescimento

$\gamma$  = tensão superficial ou energia livre de superfície

$\gamma_e$  = energia livre de superfície por unidade de comprimento

$\gamma_m$  = energia livre de superfície por unidade de crescimento

$\eta$  = viscosidade

$\lambda_s$  = caminho médio de uma partícula na superfície

$\Lambda$  = coeficiente de transferência de calor

$\mu_e$  = potencial químico de equilíbrio

$\mu_s$  = potencial químico de uma solução saturada

$\mu_{ss}$  = potencial químico de uma solução supersaturada

$\mu^\alpha$  = potencial químico da fase  $\alpha$

$\mu^\beta$  = potencial químico da fase  $\beta$

$\nu$  = viscosidade cinemática

$\rho$  = densidade

$\rho_f$  = densidade da fase líquida

$\rho_s$  = densidade do sólido

$\rho_{sn}$  = densidade da solução

$\sigma$  = supersaturação relativa

$\sigma_s$  = supersaturação relativa de superfície

$\sigma_B$  = constante de Stefan-Boltzmann

$\tau$  = tempo de vida média de uma partícula na superfície

$\omega$  = velocidade angular

$\psi$  = diferença entre as supersaturações relativas da solução e de superfície

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>REVISÃO DOS FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA.....</b>	<b>19</b>
1.1	Fundamentos Básicos.....	19
1.2	Tipos de variáveis e condições de equilíbrio .....	20
1.3	Processos Termodinâmicos.....	21
1.4	Leis da Termodinâmica .....	21
1.4.1	Lei zero da Termodinâmica .....	21
1.4.2	Primeira Lei da Termodinâmica.....	25
1.4.3	A Segunda Lei da Termodinâmica.....	29
1.4.4	Funções Termodinâmicas Auxiliares .....	34
1.4.5	A Terceira Lei da Termodinâmica.....	39
1.5	O potencial químico .....	43
1.5.1	Potencial Químico de Sistemas Ideais .....	45
1.5.2	Fugacidade de Sistemas Não Ideais .....	47
1.6	Comentários finais sobre a revisão da termodinâmica .....	48
<b>2</b>	<b>DIAGRAMAS DE FASES - PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS .....</b>	<b>49</b>
2.1	Introdução.....	49
2.2	Equilíbrios de fases e o potencial químico .....	50
2.3	Aplicação da equação de Gibbs-Duhem em transições de fases .....	52
2.4	Equilíbrio de fases de sistemas monocomponentes .....	55
2.5	Equilíbrio de fases de sistemas binários .....	57
2.6	Evolução de um diagrama de fase de um sistema binário .....	59
2.7	Tipos de diagramas de fases binários e os processos reais de crescimento de cristais.....	65
2.7.1	Diagramas de fase binários com solubilidade total na fase sólida .....	65
2.7.2	Diagramas de fase com solubilidade parcial na fase sólida .....	69
2.7.3	Diagramas de fase binários com insolubilidade total na fase sólida.....	70
2.8	Exemplos de informações que podem ser obtidas em diagramas de fases reais .....	71
2.8.1	Nas preparações de cristais de compostos não estequiométrico .....	71
2.8.2	Na preparação de cristais de compostos não congrue.....	73
<b>3</b>	<b>OS DIAGRAMAS DE FASES E OS PROCESSOS REAIS .....</b>	<b>75</b>
3.1	Limitações das informações contidas nos diagramas de fases para a descrição de processos reais de preparação de um composto cristalino .....	75

3.2	A condição de equilíbrio e os processos de cristalização .....	76
3.3	A aparente insolubilidade nos diagramas de fases .....	77
3.4	Efeitos da pressão externa e da capilaridade no equilíbrio termodinâmico .....	80
3.4.1	A termodinâmica de interfaces .....	80
3.4.2	Efeito da pressão nos processos reais de cristalização .....	86
3.4.3	Efeito da capilaridade .....	89
3.5	A teoria de Burton, Prim e Slichter e os diagramas de fases .....	92
3.5.1	A camada de contorno de difusão .....	93
3.5.2	A teoria de Burton, Prim e Slichter .....	95
3.6	Influência da perda de massa por evaporação .....	97
3.7	Influência de campos elétricos nos perfis de concentração dos cristais .....	100
3.8	Efeitos da Forma Geométrica da Interface Sólido-líquido .....	102
3.9	Efeitos de variações geométricas dos cristais.....	103
3.10	Efeitos de Nucleações Secundárias.....	106
4	O FENÔMENO DA NUCLEAÇÃO .....	109
4.1	Introdução .....	109
4.2	Nucleações homogêneas espontâneas .....	109
4.2.1	Nucleações espontâneas isotérmicas .....	111
4.2.2	Nucleações espontâneas adiabáticas .....	115
4.3	Nucleações espontâneas heterogêneas.....	122
4.4	Controle da nucleação .....	124
4.4.1	Nucleações induzidas .....	124
4.4.2	Controle da taxa de nucleação .....	126
5	TEORIA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	129
5.1	A interface entre o cristal e o fluido .....	129
5.1.1	Introdução .....	129
5.1.2	Desenvolvimento da teoria de Temkin.....	131
5.1.3	Generalização do modelo de Temkin .....	137
5.1.4	Comentários finais sobre o modelo de Temkin .....	142
5.2	A teoria de Burton, Cabrera e Franck.....	142
5.2.1	Introdução.....	142
5.2.2	Movimento de uma camada sobre uma superfície cristalina.....	144
5.2.3	A equação diferencial de BCF .....	149
5.2.4	Solução da equação diferencial de BCF .....	152
5.2.5	O fator $\beta$ de retardamento para $\lambda_s \gg x_0$ .....	157

5.2.6	A velocidade de avanço das camadas .....	158
5.2.7	Velocidade de crescimento de um cristal real.....	160
5.3	A estabilidade de crescimento .....	170
5.3.1	Introdução .....	170
5.3.2	Relevância do transporte de massa e calor .....	171
5.3.3	A camada de contorno e a velocidade máxima de crescimento estável .....	173
5.3.4	Regimes hidrodinâmicos dos processos de crescimento.....	180
5.3.4.1	Regime de difusão pura .....	180
5.3.4.2	Regime de convecção natural .....	181
5.3.4.3	Regime de convecção de Marangoni .....	183
5.3.4.4	Regime de convecção mista .....	184
5.3.5	A camada de contorno hidrodinâmica.....	185
5.3.6	Primeiro efeito da rotação - controle das camadas de contornos .....	188
5.3.7	Segundo efeito da rotação - a homogeneização da solução .....	189
5.3.8	Terceiro efeito da rotação - o controle da homogeneidade .....	191
5.3.9	A influência do super-resfriamento constitucional .....	193
6	MÉTODOS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE CRISTAIS .....	199
6.1	Introdução.....	199
6.2	O método de fusão.....	200
6.2.1	A técnica de Czochralski .....	201
6.2.2	A técnica de Bridgmann .....	207
6.2.3	Outras técnicas.....	212
6.3	O método de solução .....	214
6.3.1	Introdução.....	214
6.3.2	As técnicas em baixas temperaturas .....	215
6.3.3	As técnicas em altas temperaturas .....	221
6.3.3.1	A técnica de fluxo ou HTS .....	221
6.3.3.2	A técnica de "Top Seeded Solution Growth" – TSSG .....	224
6.4	Método de crescimento da fase de vapor .....	226
6.4.1	A técnica de sublimação .....	226
6.4.2	A técnica de CTRT .....	228
7	PREPARAÇÃO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS .....	231
7.1	Introdução.....	231
7.2	A técnica LHPG na preparação de fibras monocristalinas .....	231
7.3	Aspectos teóricos associados a técnica .....	233
7.3.1	A conservação de massa .....	233

<b>7.3.2</b>	<b>A estabilidade da forma .....</b>	<b>234</b>
<b>7.3.3</b>	<b>A conservação da energia .....</b>	<b>235</b>
<b>7.4</b>	<b>A técnica de preparação de fibras monocristalinas.....</b>	<b>240</b>
<b>7.4.1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>240</b>
<b>7.4.2</b>	<b>Preparação do material de partida - o nutriente.....</b>	<b>242</b>
<b>7.4.3</b>	<b>Preparação de fibras monocristalinas.....</b>	<b>246</b>
<b>7.4.4</b>	<b>Homogeneidade, uniformidade e segregação .....</b>	<b>249</b>
	<b>APÊNDICE A - O cristal de Kossel .....</b>	<b>253</b>
	<b>APÊNDICE B - Transporte de calor em processos de crescimento de fibras monocristalinas .....</b>	<b>255</b>

# 1 REVISÃO DOS FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA

## 1.1 Fundamentos Básicos

Termodinâmica é uma ciência experimental baseada em um pequeno número de princípios que são generalizações das experiências. Ela está preocupada somente com os aspectos macroscópicos das propriedades da matéria e não faz hipóteses sobre a sua estrutura microscópica. Ela procura tornar compreensível as consequências macroscópicas de um número muito grande (da ordem de  $10^{24}$ ) de coordenadas atômicas e as suas variações no tempo, as quais, devido à média estatística, não aparecem explicitamente na descrição do sistema.

Exemplo:

Um gás de  $N$  partículas - Se  $N$  for grande, temos:

- $3N$  componentes do momento se reduzem a um único parâmetro - a Pressão;

- $3N$  coordenadas de posição se reduzem a um único parâmetro - o Volume.

No sentido termodinâmico, um grande número de graus de liberdade não é diretamente observável. No entanto, é possível transferir energia a todos os graus de liberdade.

A energia transferida aos graus de liberdade que não observáveis macroscopicamente é denominada de calor.

As leis da termodinâmica impõem restrições na maneira em que esta energia (calor) pode ser transferida em sistemas físicos.

## 1.2 Tipos de variáveis e condições de equilíbrio

Os processos de preparação de compostos cristalinos podem ser vistos como a mudança de estados de equilíbrios de um sistema. Uma solução saturada homogênea que está em um estado de equilíbrio pode ser induzida a mudar de estado através de um processo de precipitação dando origem a uma fase cristalina. Para que essa cristalização se realize devemos modificar alguns parâmetros termodinâmicos do sistema, normalmente a temperatura ou a concentração, fazendo com que haja uma mudança espontânea para o novo estado de equilíbrio constituído de uma solução heterogênea, onde coexistem a solução saturada e os cristais precipitados. Nos estados de equilíbrio sempre uma grandeza física é minimizada. Por exemplo:

**Na mecânica clássica** - Força, deslocamento.

Condição de equilíbrio - Minimizar a Energia

**No Eletromagnetismo** - Campos

Condição de Equilíbrio - Minimizar a Energia de Campos

**Na Elasticidade** - Campos de deformações, campos de tensões.

Condição de Equilíbrio - Minimizar a Energia Elástica

Nesses casos o equilíbrio é sempre obtido minimizando a energia, uma vez que a entropia permanece constante.

**Na Termodinâmica** -Variáveis Intensivas - $p$ ,  $T$ ,  $\mu$ , etc.

-Variáveis Extensivas-  $V$ ,  $U$ ,  $S$ , etc.

Condições de Equilíbrio - Maximiza a entropia, ou minimizar a energia (interna), ou minimizar as funções auxiliares ( $F$ ,  $G$ , etc.)

### **1.3 Processos Termodinâmicos**

A termodinâmica estuda estados de equilíbrio. Os processos termodinâmicos são analisados em termos dos estados (de equilíbrio) iniciais e finais.

Os processos se classificam em:

-Quasiestático - a mudança de estado se processo numa sucessão de estados de equilíbrio;

-Reversível - é um processo quasiestático ideal - depois do sistema voltar ao seu estado inicial permanece nesse estado.

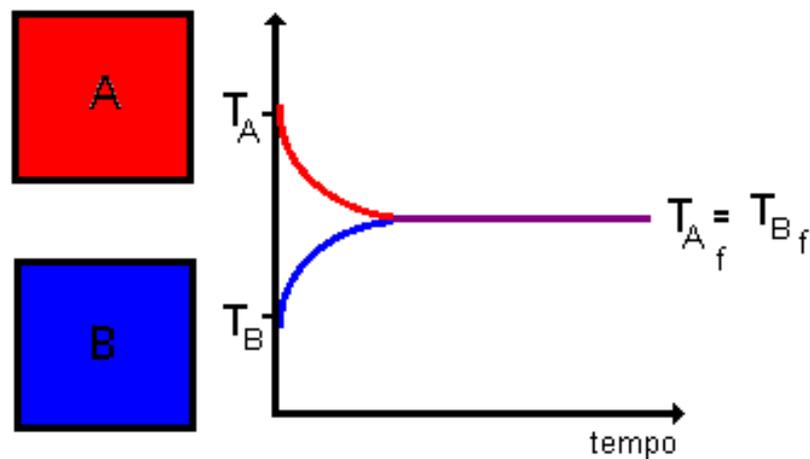
### **1.4 Leis da Termodinâmica**

#### **1.4.1 Lei zero da Termodinâmica**

O conceito de temperatura na termodinâmica - como o da força na mecânica - se originou devido aos sentidos de percepção do homem. Do mesmo modo de que a força nós podemos relacionar com o esforço muscular para descrever o puxar ou empurrar, a temperatura pode ser relacionada com as sensações de calor e frio. Mas o sentido de temperatura do homem, do mesmo modo que o seu sentido de força, é impreciso e restrito a um determinado intervalo apenas. Além dos conceitos primitivos relativos ao quente e ao frio tem sido desenvolvida uma ciência objetiva de termometria, com o único objetivo de definir e medir essa nova grandeza mais precisamente.

O primeiro passo de um processo objetivo de medida de temperatura está relacionado com o conceito de temperaturas iguais. Consideremos dois blocos de metal A e B, de um mesmo material, e

suponhamos que o nosso senso de temperatura nos informa que A está mais quente que B. Se colocarmos A e B em contato isoladamente, nós notamos que, após um determinado tempo, os dois corpos aparentam ter a mesma temperatura. Outras propriedades dos corpos, no entanto, só eventualmente possuem esse comportamento.



**Figura 1** - Corpos em contato - tendência de equilíbrio térmico com o tempo.

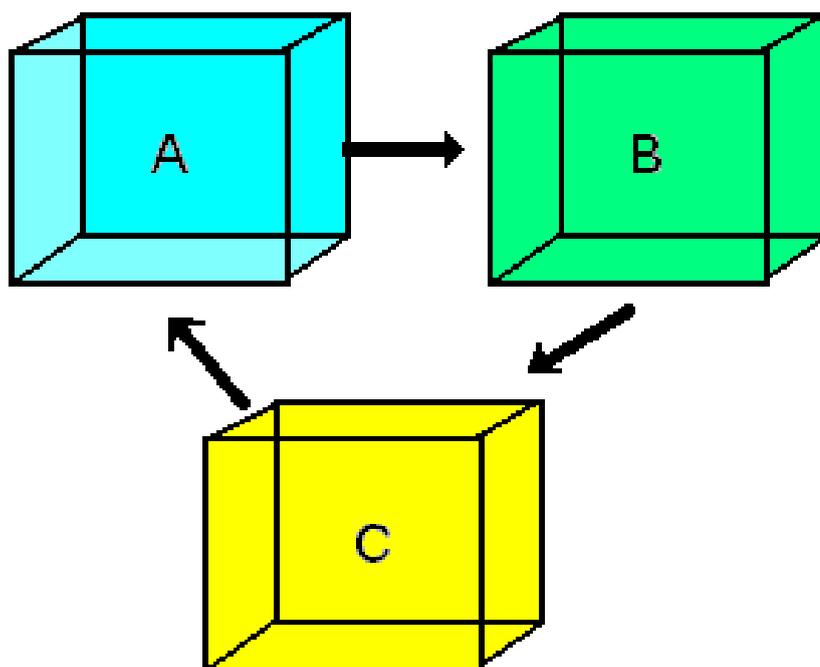
Suponhamos, agora, que dois corpos de diferentes materiais, tais como um bloco de metal e um bloco de madeira, estão em contato térmico. Nós, novamente, observamos que após um determinado tempo, as propriedades mensuráveis desses corpos, tais como seus volumes, cessam de se modificarem. Entretanto, os corpos não nos parecem igualmente quentes quando os tocamos, como foi evidenciado no caso anterior. Esse efeito está relacionado a diferentes condutividades térmicas e evidencia a imprecisão de nossos sentidos na determinação de temperaturas.

O fato comum nesses dois exemplos, podendo os corpos ser de mesmo material ou não, é que no estado final que eventualmente tenham chegado não se observa mais mudanças em suas propriedades mensuráveis. Esse estado é então definido como *estado de equilíbrio térmico*.

Observações tais como as descritas leva-nos a inferir que todos os objetos ordinários possuem uma propriedade física que determina se está ou não em equilíbrio térmico quando é colocado em contato com outros objetos. Essa propriedade é denominada de *temperatura*. Se dois corpos estão em equilíbrio térmico quando colocados em contato eles terão a mesma temperatura. Por outro lado, se as temperaturas de dois corpos são iguais, eles estão em equilíbrio térmico quando colocados em contato. Um estado de equilíbrio térmico pode ser descrito somente quando a temperatura de um sistema é a mesma em todos os seus pontos.

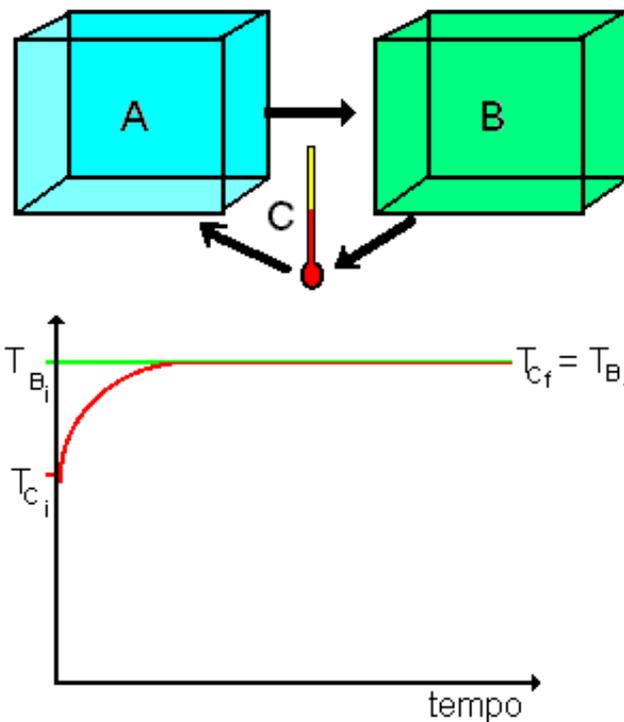
Suponhamos que o corpo A, por exemplo, um bloco de metal, está em equilíbrio térmico com outro bloco B, também de metal. A temperatura de B é, portanto, a mesma de A. Suponhamos ainda que o corpo B esteja também em equilíbrio térmico com o corpo C, um bloco de madeira, então as temperaturas de C e de B são iguais. Isso implica que as temperaturas de C e A são iguais. Essa implicação é confirmada pela experiência, e ela mostra que C está em equilíbrio térmico com A. Os resultados experimentais podem ser descritos como a *lei zero da termodinâmica*:

*“Quando dois corpos quaisquer estão separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro, eles estão em equilíbrio entre si”.*



**Figura 2** - Exemplificação esquemática da lei zero da termodinâmica.

A lei zero da termodinâmica possui uma grande importância prática. Ela permite, por exemplo, o desenvolvimento do termômetro. Conforme é mostrado na figura 3, o corpo C da figura 2 é substituído convenientemente por um corpo de pequena massa, mas que possua alta sensibilidade com a temperatura (grande coeficiente de dilatação, por exemplo). Desse modo, o corpo C, não altera significativamente as temperaturas dos corpos nos processos de medida. Esse fato, além de permitir a padronização das escalas de temperaturas, permite ainda a medida direta de temperatura de corpos distantes.

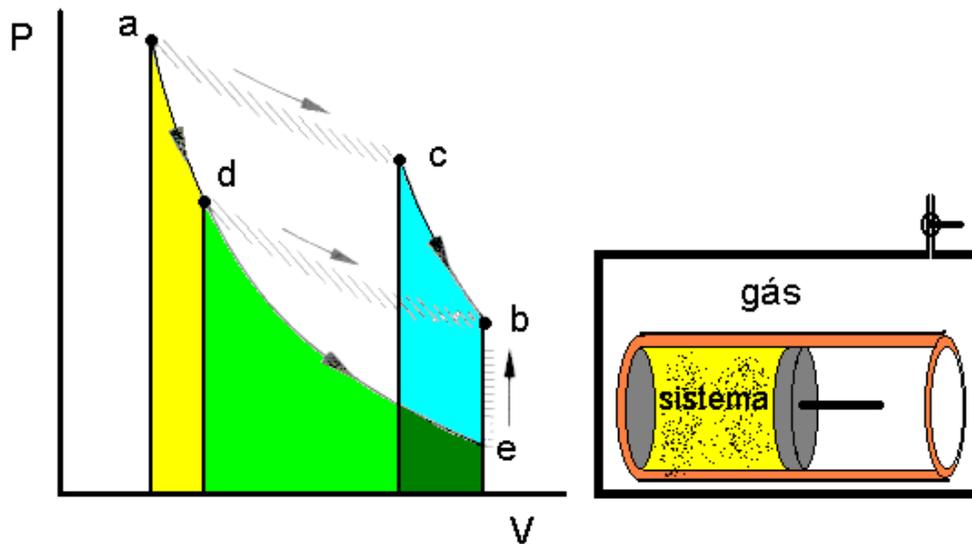


**Figura 3** - A lei zero da termodinâmica e a medida de temperatura.

### 1.4.2 Primeira Lei da Termodinâmica

Existem muitos processos diferentes pelos quais um sistema pode ser levado de um estado de equilíbrio para outro e, em geral o trabalho realizado pelo sistema é diferente em diferentes processos. Entre todos os processos possíveis vamos examinar o processo adiabático. Nesse processo, o sistema é fechado adiabaticamente e sua temperatura é independente do meio. As paredes adiabáticas não necessitam ser rígidas de modo que a configuração pode realizar trabalho sobre o sistema e vice-versa. Nós devemos assumir também que trabalhos dissipativos podem ser realizados sobre o sistema e que não haja alterações de suas energias cinéticas e potenciais.

Ainda que consideremos somente os processos adiabáticos, muitos outros processos são possíveis entre os dois estados a e b.



**Figura 4** - Exemplos de processos termodinâmicos.

Alguns dos processos possíveis são:

- O sistema está inicialmente no estado a, realiza primeiramente uma expansão livre de a para c com trabalho nulo e, posteriormente se expande em um processo adiabático e reversível até o estado b, realizando um trabalho que é a área delimitada pela curva c-b. Esse é o trabalho total nesse processo.

- O sistema está inicialmente no estado a, se expande em um processo reversível adiabático de a para d, realizando um trabalho relativo a área delimitada pela curva a-d e, posteriormente se expande em uma expansão livre de d para b. O trabalho total desse processo se resume ao trabalho da expansão a-d.

Embora os processos sejam diferentes, a experiência mostra que os trabalhos são os mesmos.

- O terceiro processo possível, é a expansão adiabática reversível do estado a ao estado e. O estado e possui o mesmo volume do

estado b, mas a pressão não é a mesma. Para levar o sistema até o estado final desejado b, um trabalho dissipativo deve ser realizado no sistema fechado (como por exemplo, a introdução de um agitador mecânico) ou devemos abrir o sistema e fornecer calor, até que o estado final seja b.

### **Formalismo matemático da primeira Lei da Termodinâmica**

O trabalho total realizado pelo sistema no processo a-e-b é igual ao realizado no processo a-e, menos o trabalho (ou o calor) dissipativo realizado no sistema durante o processo e-b. Desse modo o trabalho total realizado é o mesmo em todos os processos, isto é:

$$W_{c-b} = W_{a-d} = (W_{a-e} - W_{e-b}) \quad (1.1)$$

Notar ainda que  $W_{e-b} = W_{d-e}$  e, alternativamente:

$$W_{c-b} = W_{a-d} = (W_{a-e} - Q_{e-b}) \quad (1.2)$$

Desse modo, chegamos a uma lei de conservação da energia que pode ser enunciada como a primeira lei da termodinâmica:

*“O trabalho total de trabalhos adiabáticos entre dois estados de equilíbrio são sempre iguais”*

OBS - Os estados de equilíbrio devem possuir a mesma energia cinética e potencial.

Quando o sistema realiza um trabalho reversível adiabático ele perde energia no processo. Como em todos os processos o sistema despende a mesma energia (realiza o mesmo trabalho), a variação da energia interna do sistema deve ser a mesma para qualquer processo termodinâmico cujos estados de equilíbrio sejam a e b. Isto é, a variação da energia interna só depende dos estados inicial e final dos processos, isto é:

$$\oint dU = 0 \quad (1.3)$$

Se a energia se conserva, devemos ter:

$$\Delta U_{a-b} = -W_{a-d} \quad (1.4)$$

ou

$$\Delta U_{a-b} = -(W_{a-e} - Q_{e-b}) \quad (1.5)$$

Portanto, devemos ter:

$$\Delta U_{a-b} = Q_{e-b} - W_{a-e} \quad (1.6)$$

Generalizando essa expressão, podemos escrever:

$$\Delta U_{\alpha-\beta} = \Delta Q_{\alpha-\beta} - \Delta W_{\alpha-\beta} \quad (1.7)$$

ou, na forma diferencial:

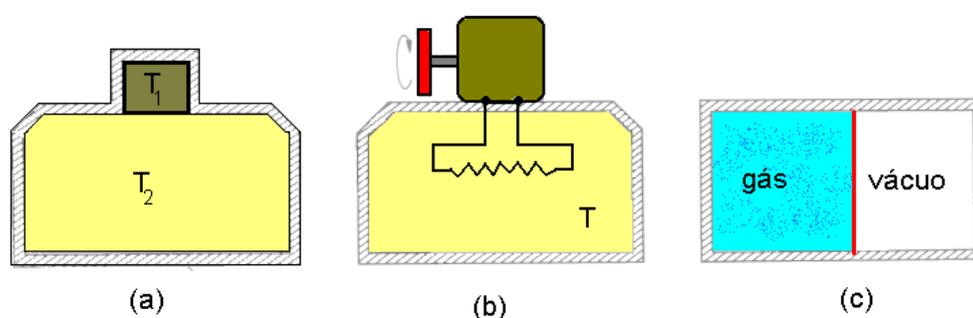
$$dU = dQ - dW \quad (1.8)$$

Alternativamente, a primeira lei da termodinâmica pode ser enunciada como:

*“A energia em forma de calor fornecida a um sistema em equilíbrio é utilizada para o aumento de sua energia interna ou na realização de trabalho”.*

### 1.4.3 A Segunda Lei da Termodinâmica

Imaginemos três sistemas diferentes, todos fechados rígidos e adiabaticamente. No primeiro, um corpo a temperatura  $T_1$  faz um contato térmico com um grande banho térmico que está a uma temperatura maior  $T_2$ . No segundo, um gerador produz uma certa corrente que passa em um resistor imerso num reservatório térmico. O terceiro é constituído de um gás confinado numa região de um contêiner através de um diafragma separando-o de uma região evacuada.



**Figura 5** - Exemplo de sistemas fechados que realizam processos adiabáticos.

Nós sabemos da experiência que, no primeiro experimento, haverá um fluxo de calor do reservatório para o corpo e que este estará, depois de algum tempo, em equilíbrio térmico com o reservatório. No segundo experimento, a energia cinética da polia do gerador produzirá um trabalho dissipativo na resistência e haverá um fluxo de calor para o reservatório, de igual magnitude da energia cinética da polia. No terceiro experimento, se o diafragma for perfurado, o gás realizará um processo de expansão livre na região evacuada e o novo estado de equilíbrio terá um volume maior e uma pressão menor. Em cada um desses processos, a energia total dos sistemas, incluindo a energia cinética da polia, permanece constante.

Imagine agora que os três experimentos nos estados finais e os processos possuam o sentido inverso. O fluxo de calor possui a direção da menor temperatura para a maior, o trabalho dissipativo é transformado em energia cinética de rotação da polia e o gás de auto-comprima na região delimitada pelo diafragma. Esses processos não violam o princípio da conservação da energia e, conseqüentemente, a primeira lei da termodinâmica.

Esses são alguns exemplos de processos impossíveis na natureza. O que eles possuem em comum? Dado dois estados de um sistema isolado, nos quais a energia é a mesma, podemos encontrar um critério que determina qual é o estado inicial possível e qual é o estado final possível de um processo de um determinado sistema? Quais são as condições sob as quais nenhum processo pode ocorrer e nas quais o sistema está em equilíbrio? Essas questões podem ser respondidas se existir alguma propriedade do sistema, isto é, alguma função de estado de um sistema, que possui diferentes valores no início e no fim dos processos possíveis. Essa função não deve ser a energia uma vez que ela é constante. Uma função que possui essa desejada propriedade pode ser encontrada, entretanto. Ela foi denominada por Clausius de entropia do sistema. Do mesmo modo que a energia ela é uma função de estado e, permanece constante ou aumenta em todos os processos possíveis em sistemas isolados. Em termos da entropia, a segunda lei da termodinâmica pode ser escrita como:

*“Os processos em que a entropia de um sistema isolado decresce não pode ocorrer” ou “em todos os processos efetuados em sistemas isolados a entropia do sistema cresce ou permanece constante”*

Se um sistema isolado está em um estado onde a sua entropia é máxima, qualquer mudança neste estado envolve um decréscimo da entropia e, portanto ele não ocorrerá. Logo, condição de equilíbrio é um estado de máxima entropia.

## Formalismo matemático da segunda lei da termodinâmica:

Para introduzir o formalismo matemático da segunda lei da termodinâmica, é interessante discutir o ciclo de Carnot:

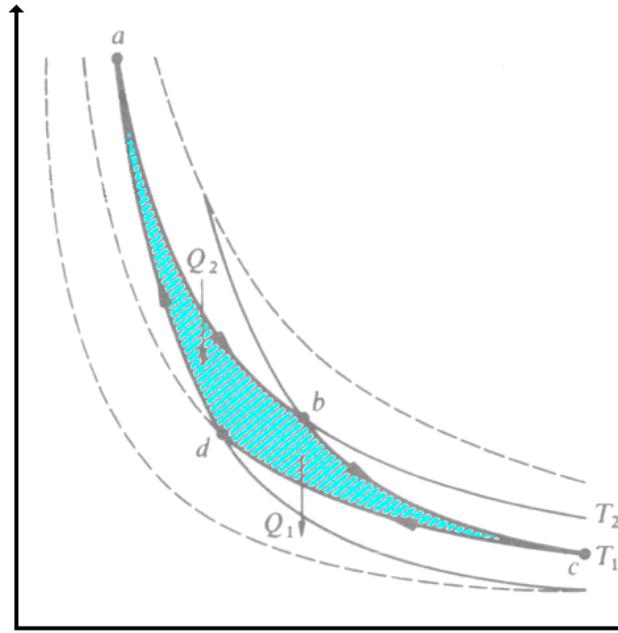


Figura 6 - Processos termodinâmicos de um ciclo de Carnot.

-Características principais do ciclo:

- O ciclo expansões e compressões de um gás ideal em processos isotérmicos e adiabáticos;
- Como a energia interna é uma função exclusiva da temperatura as isotermas são consideradas isoenergéticas,

Portanto,

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (1.9)$$

e

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_d} \quad (1.10)$$

-Nos processos adiabáticos, temos:

$$T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1} \quad (1.11)$$

e

$$T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_d^{\gamma-1} \quad (1.12)$$

-Dessas equações obtemos as relações:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad (1.13)$$

e

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.14)$$

Portanto, para um gás ideal, a razão entre os calores 1 e 2 depende somente das temperaturas das isotermas. Como  $Q_2$  é o fluxo de calor que entra no sistema e  $Q_1$  é o fluxo de calor que sai do sistema, devemos ter pela convenção de sinais:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.15)$$

ou

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1.16)$$

E, generalizando, em ciclos constituídos de processos reversíveis, temos:

$$\Delta S = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \quad (1.17)$$

e em irreversíveis

$$\Delta S > 0 \quad (1.18)$$

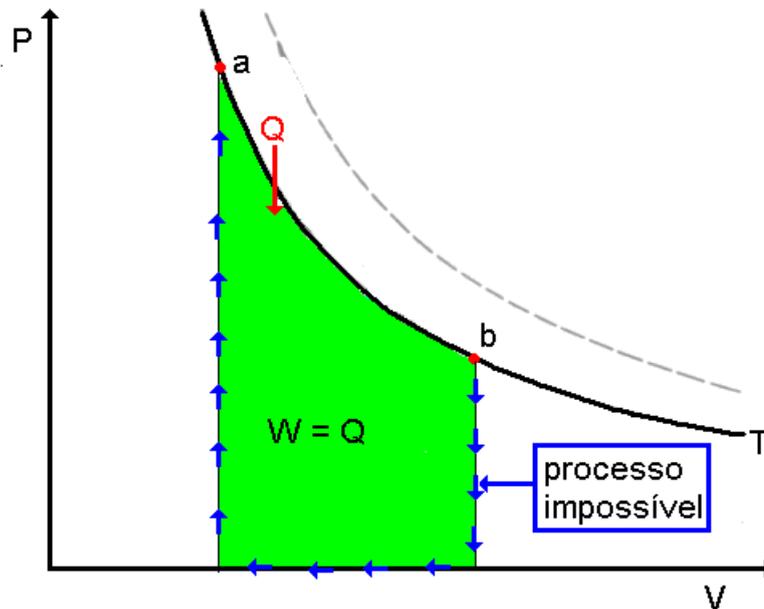
Portanto não existem na natureza processos em que:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} > 0 \quad (1.19)$$

Suponhamos, por exemplo, que tenhamos um sistema que possa realizar um processo cíclico no qual retire calor de um recipiente de temperatura T e o converta totalmente em trabalho. Nesse caso temos que:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{Q}{T} > 0 \quad (1.20)$$

-No diagrama PV, teríamos:



**Figura 7** - Exemplo de um processo impossível de acordo com a segunda lei.

Portanto, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, esse processo não ocorre na natureza.

#### 1.4.4 Funções Termodinâmicas Auxiliares

A utilização das leis da termodinâmica como formuladas anteriormente nem sempre é a mais conveniente. Desse modo, é usual o emprego de funções auxiliares para a resolução de problemas e para o entendimento dos processos de mudança de estado. As expressões analisadas anteriormente são combinações da primeira e segunda lei da termodinâmica, onde a energia interna do sistema é uma função da entropia  $S$  e do volume  $V$ . Em experimentos de laboratório, o uso dessas expressões apresenta, entretanto, algumas dificuldades, uma vez que, os parâmetros experimentais

usuais são a pressão, o volume, a temperatura e a composição. Esses fatores limitam as suas aplicações práticas devido a:

- a variação da entropia é uma grandeza difícil de medir;
- a expressão só é válida para sistemas fechados;
- a expressão leva somente em conta o trabalho devido à variação de volume do sistema enquanto que outros tipos de trabalho são possíveis.

### **As energias livres**

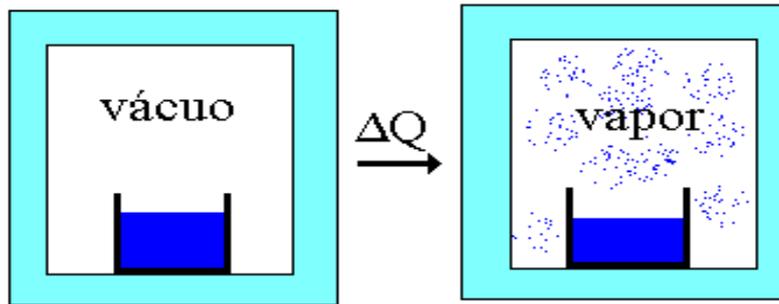
A energia livre de Helmholtz é uma função de estado apropriada para a descrição de processos efetuados a volume e temperatura constantes. Essa função é definida como:

$$F = E - TS \quad (1.21)$$

Ou como a energia livre de Helmholtz, podemos escrever:

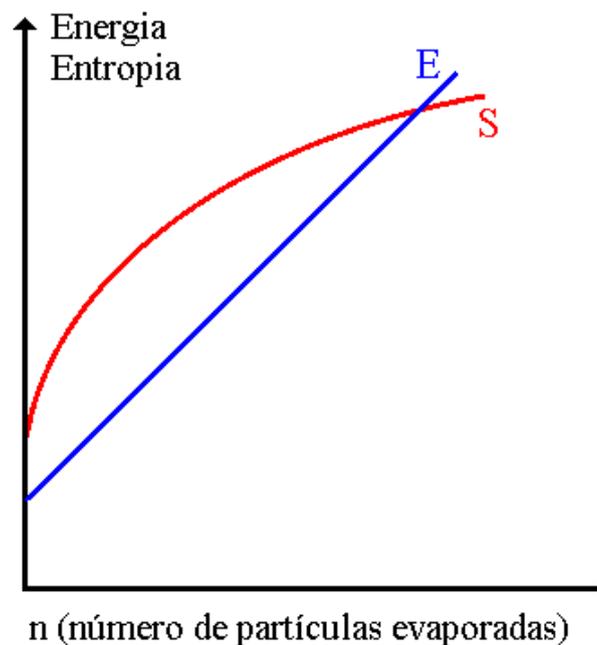
$$dF = dE - TdS \quad (1.22)$$

O critério de equilíbrio, usando a função de estado de Helmholtz, pode ser ilustrado por um sistema que possui uma transição de fase (por exemplo, evaporação) a temperatura  $T$ . Seja um líquido contido em um recipiente de volume  $V$ , em sua temperatura de transição de fase, conforme é mostrado na figura 8.



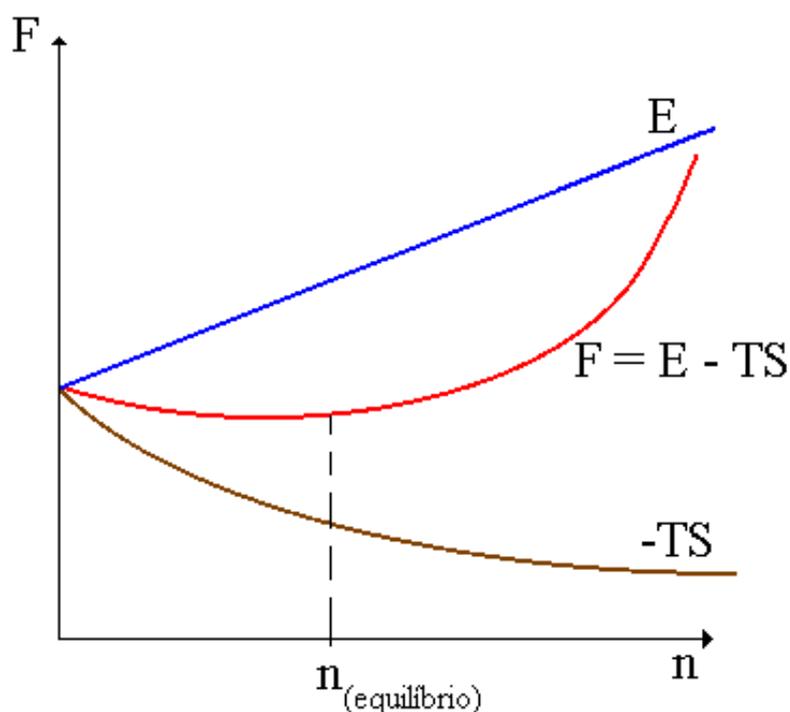
**Figura 8** - Mudança de fase parcial de um líquido homogêneo a temperatura constante.

Inicialmente o sistema é constituído por uma única fase líquida. Com o fornecimento de calor provoca-se a evaporação de  $n$  partículas à temperatura constante. Na condição de equilíbrio a energia livre de Helmholtz deve ser mínima, isto é, o processo deve provocar pequenas variações na energia  $E$  ou grandes variações na entropia  $S$  do sistema. A variação da energia interna e da entropia devido à evaporação, à temperatura e volume constantes, é representada esquematicamente no gráfico mostrado na figura 9.



**Figura 9** - Variação da energia interna e da entropia em função do número de partículas evaporadas.

O gráfico nos mostra que a energia é mínima para  $n=0$ , isto é, o sistema é constituído por uma única fase: a fase líquida. Entretanto a entropia é máxima quando  $n$  é máximo, isto é, quando o sistema for constituído por outra fase: a fase gasosa. Através dessa análise notamos que há um compromisso entre esses parâmetros no estado de equilíbrio, conforme demonstrado no gráfico mostrado na figura 10. De acordo com o exemplo, podemos notar que uma quantidade de calor fornecida provoca uma transição de fase parcial do sistema, onde um número bem determinado de moléculas  $n_{eq}$  deixa o estado líquido por evaporação e permanece no estado gasoso a menos que outros parâmetros do sistema sejam alterados.



**Figura 10** - Compromisso entre a mínima energia e a máxima entropia e a condição de equilíbrio.

Um tratamento análogo pode ser efetuado com a energia livre de Gibbs. Essa energia livre é uma função de estado mais conveniente para ser utilizada

nos experimentos de laboratório e para os estudos termodinâmicos nos processos de transição de fase, uma vez que, para os sistemas fechados, é função somente da temperatura e da pressão. Essa função é definida como:

$$G = H - TS \quad (1.23)$$

ou

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.24)$$

Para sistemas abertos, isto é, sistemas onde a composição é variável, a energia livre de Gibbs é uma função também da composição. Nessas condições podemos escrever:

$$G = f(T; P; n_1, \dots, n_k) \quad (1.25)$$

onde  $n_1, \dots, n_k$  são os números de moles dos constituintes do sistema.

A energia livre de Gibbs, portanto, de uma forma geral, pode ser escrita como:

$$dG = \left( \frac{\Delta G}{\Delta T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\Delta G}{\Delta P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\Delta G}{\Delta n} \right)_{T,p,n} dn_i \quad (1.26)$$

e

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.27)$$

Por comparação, obtemos que:

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta T}\right)_{p,n} = -S(\textit{entropia}) \quad (1.28)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta P}\right)_{T,n} = V(\textit{volume}) \quad (1.29)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta n}\right)_{T,p,n} = \mu_i(\textit{potencial} - \textit{quimico}) \quad (1.30)$$

#### 1.4.5 A Terceira Lei da Termodinâmica

O princípio conhecido com a terceira lei da termodinâmica governa o comportamento de sistemas, que estão em equilíbrio interno, quando a sua temperatura se aproxima do zero absoluto. Sua história provem de mais de uma centena de anos, tendo a sua origem na tentativa de determinar a propriedade de um sistema que determina a direção de uma reação química e, de igual importância, encontrar o que determina quando uma reação não se efetua e quando um sistema está em equilíbrio químico bem como em equilíbrio térmico e mecânico.

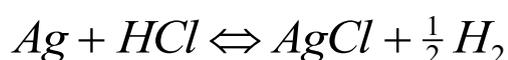
Para uma completa discussão desses problemas deveremos entrar profundamente na termodinâmica química. As ideias básicas são as seguintes:

Suponhamos que uma reação química ocorra em um contêiner à pressão constante, e o contêiner entre em contato com um reservatório a temperatura T. Se a temperatura do sistema aumenta como um resultado da reação, haverá um fluxo de calor para o reservatório até que a temperatura do sistema seja reduzida à temperatura original T. Para um processo a

pressão constante o fluxo de calor é igual à variação da entalpia do sistema. Se os subscritos 1 e 2 se referem aos estados inicial e final do sistema, antes e após a reação, teremos que:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = -Q \quad (1.31)$$

onde -Q é o calor da reação. Os componentes e os produtos da reação serão evidentemente diferentes substâncias químicas. Consequentemente se a reação é



logo  $H_1$  é a entalpia da prata e do ácido clorídrico e  $H_2$  a entalpia do cloreto de prata e o hidrogênio.

Antes do desenvolvimento da segunda lei da termodinâmica tudo estava bem entendido. Assumia-se que todo o calor gerado num processo químico poderia ser utilizado na produção de trabalho. Todos os processos espontâneos se realizariam em uma direção então calor flui para o reservatório e a velocidade da reação dependeria do calor de reação. Muitos experimentos foram efetuados por Thomsen e Berthelot. Eles encontraram alguns processos espontâneos que absorvem calor durante a reação. Consequentemente o calor de reação não pode ser sempre utilizado para determinar a direção em que o processo ocorre.

Baseada na segunda lei da termodinâmica mostramos que um processo espontâneo pode ocorrer em um sistema à pressão constante em contato com um reservatório a temperatura T se a função de Gibbs decresce e não a entalpia. A variação da função de Gibbs pode ser relacionada com a entalpia por:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (1.32)$$

Consequentemente a variação da entalpia e da energia livre de Gibbs, são iguais somente quando  $T\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_p$  se aproxima de zero.

Nernst notou através dos resultados dos experimentos de Thomsen e Berthelot e de outros experimentos cuidadosos com células galvânicas, que na reação  $\Delta G$  geralmente se aproximava de  $\Delta H$  quando a temperatura era reduzida, mesmo em altas temperaturas. Em 1906, ele propôs como um princípio geral que quando a temperatura se aproxima de zero, não somente  $\Delta G$  e  $\Delta H$  se aproximam igualmente, como suas taxas de variação com a temperatura se aproxima de zero. Isto é:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (1.33)$$

e

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (1.34)$$

Em termos geométricos é mostrado na figura:

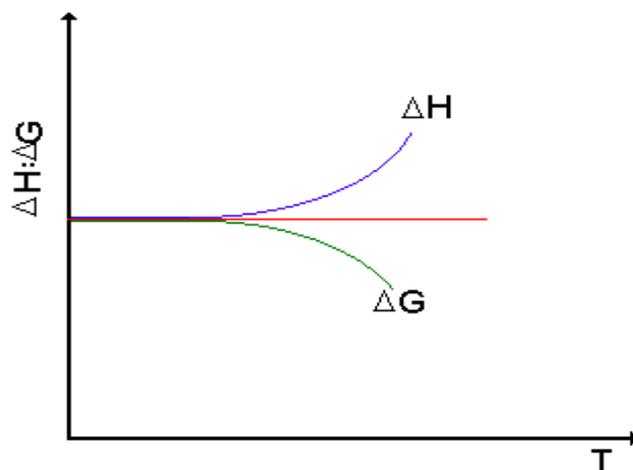


Figura 11 - Comportamento da entalpia e entropia a baixas temperaturas.

Dessa relação obtemos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p \right] = 0 \quad (1.35)$$

ou

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_1 - S_2) = 0 \quad (1.36)$$

Isto é:

*“nas vizinhanças do zero absoluto, todas as reações em um líquido ou vapor em equilíbrio interno se efetua sem alterações na entropia”.*

Planck, em 1911, fez uma hipótese a mais, que não somente a diferença de entropia tende a zero para  $T \rightarrow 0$ , mas que:

“a entropia de todas as substâncias sólidas ou líquidas em equilíbrio interno no zero absoluto é nula”

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (1.37)$$

Essa relação é conhecida como a *terceira lei da termodinâmica*.

**-Implicações da terceira lei da termodinâmica:**

*-É possível obter o valor absoluto da entropia:*

$$S(V, T) = \int_0^T C_V(T) \frac{dT}{T} \quad (1.38)$$

ou

$$S(P, T) = \int_0^T C_P(T) \frac{dT}{T} \quad (1.39)$$

*-Os calores específicos das substâncias são nulos para  $T \rightarrow 0$ ;*

*-É impossível reduzir a temperatura de um sistema a zero absoluto através de um número finito de operações.*

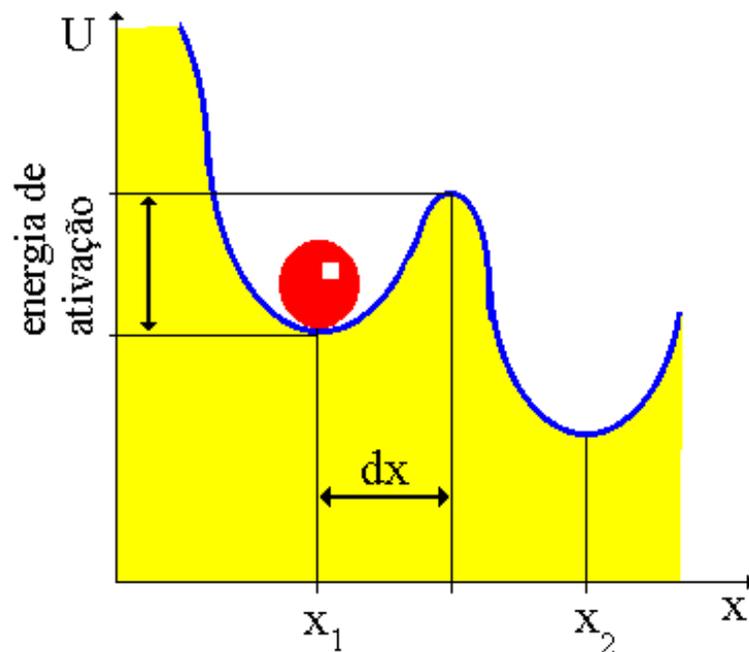
## 1.5 O potencial químico

O conceito de potencial químico é de fundamental importância para o estudo dos estados de equilíbrio termodinâmicos. Para o entendimento das condições de equilíbrio termodinâmico uma analogia com as condições de equilíbrio da mecânica é ilustrativa. Estas condições de equilíbrio podem ser resumidas como:

a)  $\sum \vec{F} = \vec{0}$  (a resultante das forças que atuam no sistema deve ser nula).

b)  $\sum \vec{M} = \vec{0}$  (a resultante dos momentos que atuam no sistema deve ser nula).

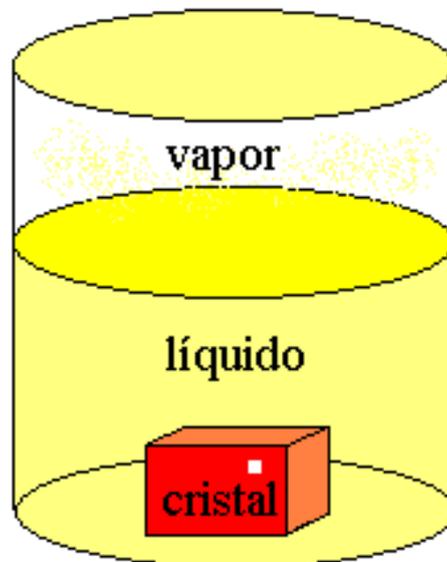
Como vimos anteriormente, diversos tipos de equilíbrio são possíveis. Na figura 12 estão esquematizadas as condições de equilíbrio metaestável (posição  $X_1$ ) e equilíbrio estável (posição  $X_2$ ). Podemos notar que na condição de equilíbrio metaestável um deslocamento infinitesimal  $dx$  (evidentemente acompanhado por uma energia de ativação) provocará uma mudança de estado de equilíbrio para a posição  $X_2$ . Nessa nova condição de equilíbrio o corpo pode somente oscilar em torno de um ponto de mínima energia sem que os possíveis deslocamentos infinitesimais possam alterar o seu estado final.



**Figura 12** - Esquematização das condições de equilíbrio metaestável e estável.

Tomemos agora como exemplo um sistema termodinâmico constituído de três fases em equilíbrio: sólida (cristal), líquida e vapor, conforme

esquemático na figura 13. Podemos afirmar que, sob condições de equilíbrio, que as tendências de escape dos elementos que constituem o sistema, em cada fase, são iguais, isto é, há um equilíbrio de forças que atuam nos elementos de cada fase, fazendo com que, em média, as quantidades dos constituintes do sistema em cada fase permaneçam constantes. Flutuações podem modificar essas condições. Entretanto, como o equilíbrio é estável, esses deslocamentos não transicionam o sistema, uma vez que, a sua posição já é a de equilíbrio. Nessas condições podemos afirmar que o fluxo de massa sólido-líquido é igual ao líquido-sólido e que o fluxo vapor-líquido é igual ao líquido-vapor, em média.



**Figura 13** - Equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida, líquida e gasosa.

### 1.5.1 Potencial Químico de Sistemas Ideais

Os potenciais químicos são, em última análise para sistemas heterogêneos, uma medida da tendência de escape dos elementos que compõem cada fase separadamente. Essa tendência de escape (denominada

de fugacidade), é para um sistema gasoso ideal igual a sua pressão. Em uma mudança de estado desse sistema gasoso ideal, a relação entre suas pressões de seu estado inicial e final é denominada de atividade. Para determinar o potencial químico em função da atividade utiliza-se a variação da energia livre de Gibbs para um sistema monocomponente, em uma mudança de estado. A variação da energia livre pode ser escrita como:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (1.40)$$

Para uma mudança de estado à temperatura constante e composição fixa, a expressão se reduz:

$$dG = Vdp \quad (1.41)$$

Podemos ainda escrever o volume em função da pressão, como:

$$V = \frac{nRT}{p} \quad (1.42)$$

logo, obtemos:

$$dG = \left(\frac{nRT}{p}\right) dp \quad (1.43)$$

Integrando a expressão acima no intervalo de pressão  $p_1$  e  $p_2$ , obtemos a variação da energia livre de Gibbs em função das pressões dos estados 1 e 2:

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_i}\right) \quad (1.44)$$

Dessa última expressão da energia livre de Gibbs podemos obter o potencial químico em função da atividade de sistemas ideais, considerando que o potencial químico é a derivada parcial da energia livre em relação ao número de moles dos componentes que constituem as fases:

$$\Delta\mu = RT \ln a \quad (1.45)$$

ou

$$\mu - \mu_o = RT \ln a \quad (1.46)$$

### 1.5.2 Fugacidade de Sistemas Não Ideais

Para sistemas não ideais a expressão da fugacidade e, conseqüentemente, da atividade, é muito mais complexa do que no tratamento anterior. Para sistemas não ideais a fugacidade pode ser escrita como:

$$f = \frac{p^2}{p_i} \quad (1.47)$$

onde  $p$  é a pressão real do sistema e  $p_i$  é a pressão do sistema se seu comportamento fosse ideal ( $p_i = nRT/V$ ). Para esse sistema o potencial químico pode ser escrito como:

$$\mu = \mu_o + RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (1.48)$$

### **1.6 Comentários finais sobre a revisão da termodinâmica**

A introdução termodinâmica aqui exposta é evidentemente uma revisão resumida dos conceitos de um curso de Termodinâmica Química que são indispensáveis para o entendimento dos processos de crescimento de cristais. Uma análise profunda desses conceitos está fora do escopo desse livro. É, entretanto, recomendável que o estudante faça uma profunda revisão desses conceitos nos livros de termodinâmica e de mecânica estatística em nível de graduação.

## 2 DIAGRAMAS DE FASES - PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS

### 2.1 Introdução

Os diferentes compostos não possuem os mesmos comportamentos nos processos de cristalização. Os seus estados de equilíbrios são, portanto, diferentes para os mesmos parâmetros termodinâmicos como a pressão, a temperatura e a composição. Nos processos de nucleação e de crescimento dos cristais o pesquisador induz uma mudança de estado conveniente, onde uma fase inicialmente homogênea se transforma espontaneamente numa fase heterogênea constituída de duas ou mais fases e, entre elas a fase cristalina desejada. Para que essa mudança de estado de equilíbrio seja obtida o pesquisador modifica os parâmetros termodinâmicos do sistema, como por exemplo, a temperatura ou a composição, levando-o a uma condição de equilíbrio metaestável e, através do fornecimento de uma energia de ativação suficiente, permite que se processe lentamente a transição para o novo estado de equilíbrio, originando a fase cristalina.

Existe, portanto, uma grande importância em se conhecer previamente os estados de equilíbrio de um composto específico para que as transições de fases possam ser planejadas. Essas informações podem ser obtidas dos diagramas de fases. Eles nos fornecem um mapa dos estados de equilíbrio de um determinado composto em função da pressão, a temperatura e da composição. É por isso que as técnicas de preparações de cristais são consideradas, em um sentido amplo, como *a ciência e a tecnologia de controle de transição de fase, com o objetivo de se obter um monocristal*.

As informações obtidas desses diagramas, apesar de não serem suficientes, suprem, parcialmente, a ausência de uma teoria completa para o entendimento desses processos e são de enorme importância no planejamento de novos experimentos. As transições de fase que possuem interesse para essa finalidade, podem ser classificadas como:

**a) Solidificação - vapor  $\Rightarrow$  sólido**

- líquido  $\Rightarrow$  sólido

- solução  $\Rightarrow$  sólido (precipitação)

**b) Transição - sólido  $\Rightarrow$  sólido**

## 2.2 Equilíbrios de fases e o potencial químico

As fases que constituem os sistemas heterogêneos não possuem, necessariamente, a mesma composição. Nos sistemas binários, ao contrário, a possibilidade de se obter, em equilíbrio, duas fases com a mesma composição se restringe a condições muito especiais. Desse modo, o estudo das condições de equilíbrio de sistemas com fases onde as composições possam sofrer alterações devido a mudança de estado ou flutuações de seus parâmetros, possui grande importância.

Se um sistema de duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  é multicomponente e se uma quantidade infinitesimal de massa  $dm$  da fase  $\beta$  é transferida para a fase  $\alpha$  é possível determinar, termodinamicamente, as variações das energias livres de Gibbs de cada fase. A variação da energia livre de Gibbs da fase  $\alpha$ , será:

$$dG^\alpha = \sum \left( \frac{\Delta G}{\Delta n_i} \right)^\alpha dn_i = \sum \mu_i^\alpha dn_i \quad (2.1)$$

Para a fase  $\beta$  teremos uma expressão análoga:

$$dG^\beta = - \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)^\beta dn_i = - \sum \mu_i^\beta dn_i \quad (2.2)$$

Logo, o potencial químico  $\mu_i$  é a taxa de variação da energia livre de Gibbs das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em relação ao  $i$ ésimo constituinte do sistema, quando a temperatura e a pressão são mantidas constantes (os processos de mudança

de fase são, normalmente, isotérmicos e isobáricos). Se somente o constituinte  $i$  do sistema é transferido da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ , as variações das energias livres de Gibbs de cada fase se reduzem a:

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i \quad (2.3)$$

e

$$dG^\beta = -\mu_i^\beta dn_i \quad (2.4)$$

A variação da energia livre de Gibbs do sistema que contém as fases  $\alpha$  e  $\beta$  é dada pela soma das variações das energias livres de cada fase:

$$dG_s = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i \quad (2.5)$$

Se essa transferência infinitesimal do constituinte  $i$  da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$  é efetuada sob condições de quase equilíbrio, isto é, a transferência do constituinte  $i$  é devido a uma pequena flutuação dos parâmetros de equilíbrio do sistema, a variação de sua energia livre de Gibbs, em média, deve ser nula. Essa condição implica que, no equilíbrio de fase, a seguinte igualdade deve ser satisfeita:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.6)$$

Como  $i$  é um constituinte genérico das fases em equilíbrio, pode-se afirmar, baseados nos fundamentos da termodinâmica clássica, que:

*"no equilíbrio de fase, os constituintes individuais devem possuir o mesmo potencial químico"*

### 2.3 Aplicação da equação de Gibbs-Duhem em transições de fases

Para que se processe uma transição de fase é necessário que o equilíbrio seja rompido. Para se obter uma fase desejada em detrimento de outra, como por exemplo nos processos de crescimento de cristais, deve-se fazer com que a fase desejada possua o potencial químico menor comparativamente com a fase original. A variação do potencial químico em função da temperatura e da pressão, pode ser escritas através da equação de Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (2.7)$$

Nos processos de transição de fase onde a pressão é mantida constante (como nos processos usuais de preparação de monocristais), a variação dos potenciais químicos é uma função somente da temperatura. Um sistema constituído de duas fases de um composto puro, como no método de fusão, as variações dos potenciais químicos das fases denominadas de  $\alpha$  e  $\beta$ , podem ser escritas como:

$$d\mu^\alpha = -s^\alpha dT \quad (2.8)$$

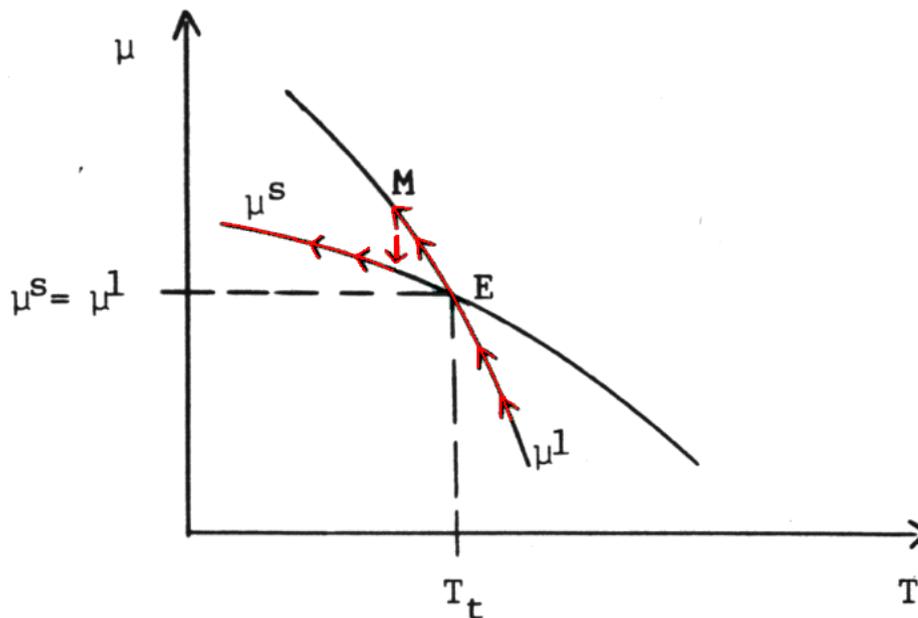
$$d\mu^\beta = -s^\beta dT \quad (2.9)$$

integrando obtém-se:

$$\mu^\alpha = -s^\alpha T + C \quad (2.10)$$

$$\mu^\beta = -s^\beta T + C \quad (2.11)$$

Um processo onde o sistema, inicialmente na fase líquida sofre uma transição para a fase sólida à pressão constante, é ilustrado no gráfico do potencial químico em função da temperatura na figura 2.1. Como as entropias molares das fases são diferentes, sempre haverá um ponto de interseção entre as curvas dos potenciais químicos das fases, o que determina a temperatura de transição de fase do sistema.



**Figura 2.1** - Ilustração de transição de fase com a variação da temperatura do sistema.

Se as fases forem constituídas de  $k$  componentes, as relações dos potenciais químicos deverão ser escritas como:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha = -s^\alpha T + C \quad (2.12)$$

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^\beta = -s^\beta T + C' \quad (2.13)$$

Para as transições de fase de compostos puros a temperatura constante, onde os processos são efetuados pela variação das pressões das fases, pode-se, analogamente, escrever:

$$d \mu^\alpha = v^\alpha dp \quad (2.14)$$

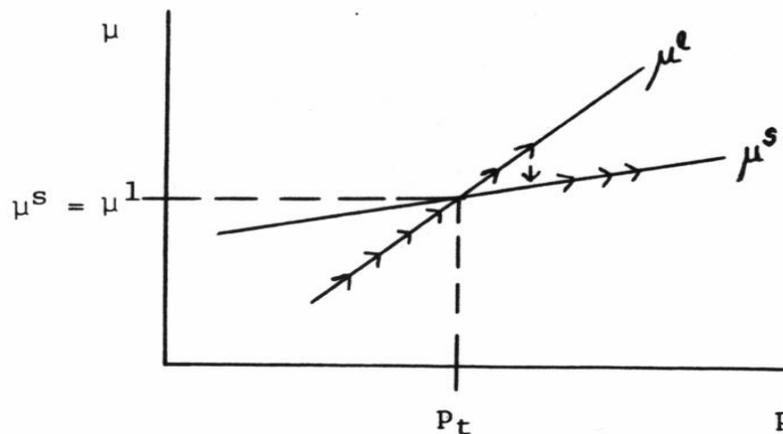
$$d \mu^\beta = v^\beta dp \quad (2.15)$$

novamente integrando:

$$\mu^\alpha = v^\alpha p + C \quad (2.16)$$

$$\mu^\beta = v^\beta p + C' \quad (2.17)$$

Do mesmo modo, as curvas dos potenciais químicos das fases, agora em função da pressão, determinam a pressão de transição de fase no ponto de intersecção das curvas, como ilustrado no gráfico da figura 2.2, para um sistema líquido-sólido.



**Figura 2.2** - Ilustração de uma transição de fase provocada pela alteração da pressão do sistema.

Para as fases constituídas de k componentes tem-se novamente:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha = v^\alpha p + C \quad (2.18)$$

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^\beta = v^\beta p + C' \quad (2.19)$$

É importante notar, nesse tratamento, que as transições de fase a pressão constante só se realizam com facilidade para sistemas fechados onde existem fases com entropia significativamente diferentes. Nos processos a temperatura constante, o sistema somente transicionará, se a diferença de densidades entre as fases for relevante, como é usual nos experimentos de crescimento de cristais pelo método hidrotérmico.

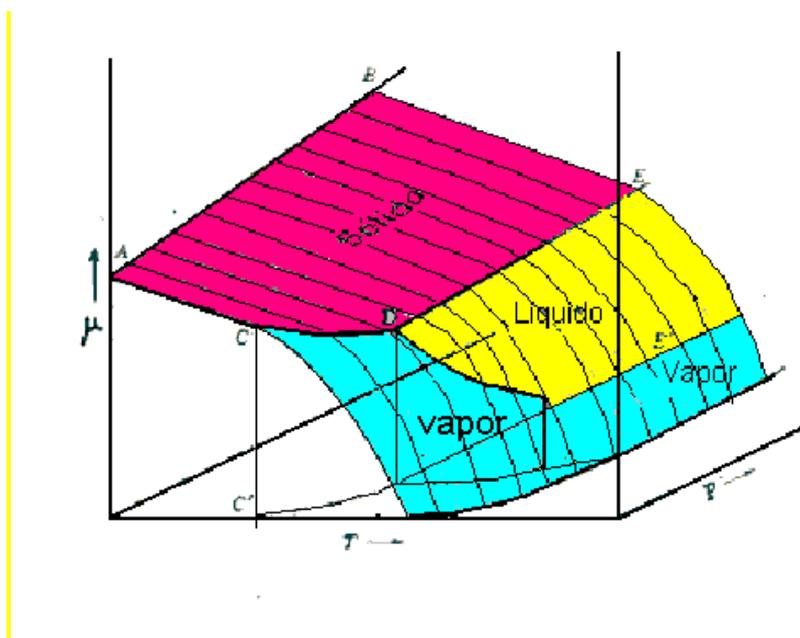
Nos gráficos são mostrados ainda os processos isobárico e isotérmico de solidificação de um composto puro. Em ambos os processos, a solidificação é precedida por um estado metaestável do sistema (ponto M no gráfico). Essa condição de metaestabilidade é devida à barreira de nucleação da transição de fase. Com o decréscimo da temperatura ou o aumento da pressão, a condição de metaestabilidade torna-se insustentável pelo sistema no estado líquido dando origem a nova fase: o sólido. Pode-se verificar que, para temperaturas menores que  $T_t$  e pressões maiores que  $p_t$ , o potencial químico da fase sólida é sempre menor que o potencial químico da fase líquida e, nessas condições, prevalece a formação da fase sólida sobre o sistema líquido homogêneo.

## 2.4 Equilíbrio de fases de sistemas monocomponentes

O equilíbrio de fase de um sistema monocomponente, deve satisfazer a regra geral de equilíbrio discutida anteriormente. Para um sistema constituído de duas fases em equilíbrio, pode-se escrever:

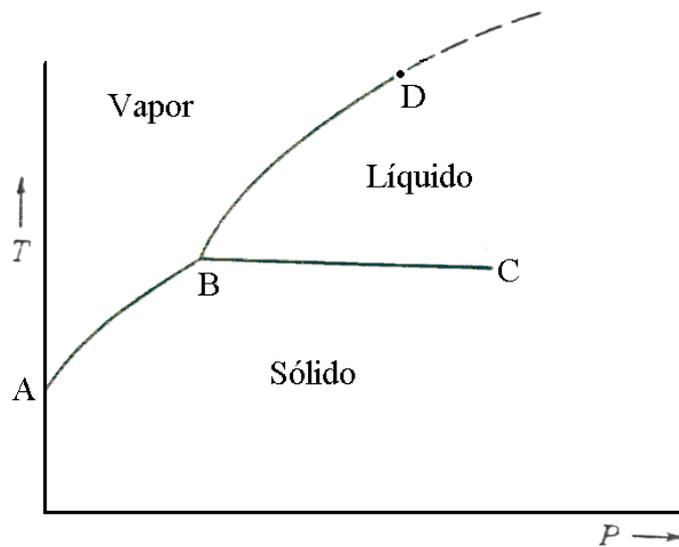
$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad (2.20)$$

onde os potenciais químicos, segundo a equação de Gibbs-Duhem, são funções da temperatura e da pressão. Na figura 2.3 é representada, esquematicamente, a função  $\mu = f(T,p)$ .



**Figura 2.3** - Diagrama de fase monocomponente - representação esquemática tridimensional.

Projetando as linhas de coexistência entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  no plano  $p \times T$ , obtém-se o diagrama clássico de equilíbrio de fases para um sistema monocomponente.



**Figura 2.4** - Projeção das linhas de coexistência de fases no plano  $p \times T$ .

O segmento AB representa a variação da temperatura de sublimação com a pressão, o segmento BD, a variação da temperatura de ebulição com a pressão e BC, a variação da temperatura de fusão com a pressão. As inclinações das curvas podem ser calculadas pela equação de Clausius-Clapeyron. É importante notar que, como era de se esperar, no equilíbrio entre as fases sólida e líquida, a pressão exerce pequena influência o que não acontece com os equilíbrios sólido-vapor e líquido-vapor. Esses fatores são de grande relevância na escolha do método para a preparação de alguns monocristais.

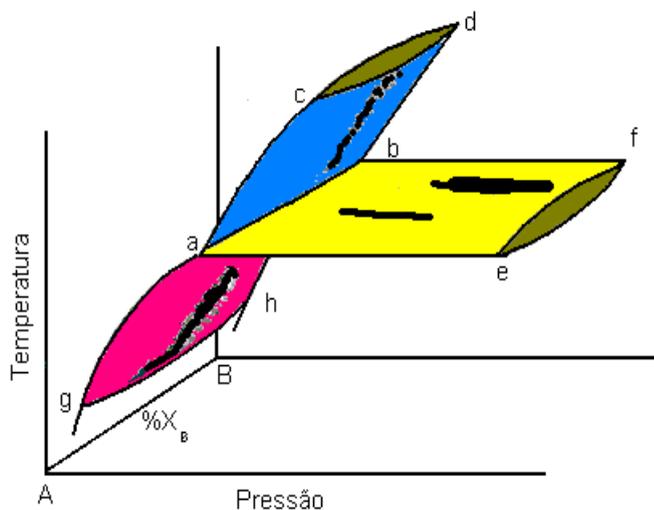
## 2.5 Equilíbrio de fases de sistemas binários

No equilíbrio de fases de sistemas binários o potencial químico é uma função da temperatura, da pressão e da composição das fases.

Novamente, a condição de equilíbrio entre duas fases em um sistema binário pode, sinteticamente, ser escrita como:

$$\mu_{i,j}^{\alpha} (T, p, X) = \mu_{i,j}^{\beta} (T, p, X) \quad (2.21)$$

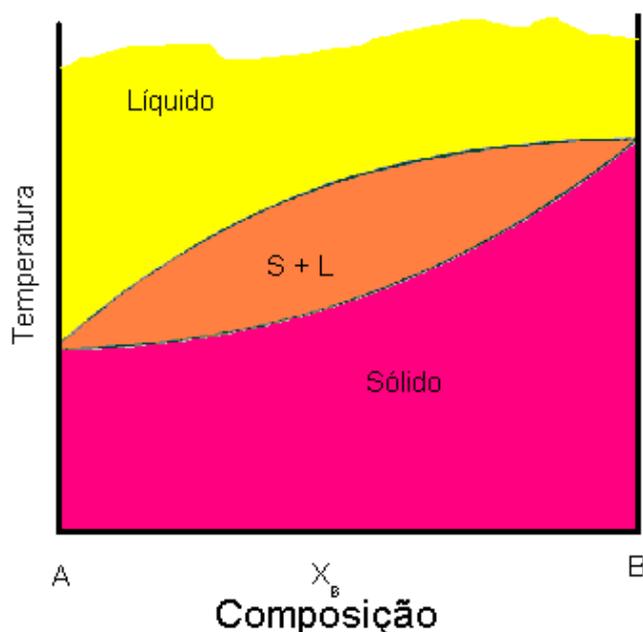
A representação dos potenciais químicos das fases e no diagrama  $p \times X \times T$  os seus possíveis valores relativos a cada fase constituem uma figura geométrica tridimensional, conforme mostra a figura 2.5. As condições de equilíbrio entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  somente são satisfeitas pelos valores dos potenciais químicos contidos na superfície definida pela intersecção dessas figuras tridimensionais, conforme é estabelecido pela equação (2.6).



**Figura 2.5** - Representação tridimensional de um diagrama de fase para um sistema binário.

Novamente, nota-se que a influência da pressão no equilíbrio sólido-líquido, em sistemas constituídos de compostos não voláteis, é muito pequena, quando comparada com os outros parâmetros envolvidos como a temperatura e a composição. É usual, portanto, desprezar esse efeito no equilíbrio de fases condensadas.

O equilíbrio de fase pode ser representado em um diagrama bidimensional, onde a pressão é considerada constante e igual a uma atmosfera. Nesse diagrama, mostrado na figura 2.6, que apresenta uma solubilidade total entre os compostos A e B na fase sólida, pode-se notar uma região onde as fases sólida e líquida coexistem e duas regiões onde somente uma fase pode existir em equilíbrio. Os parâmetros que determinam as condições de equilíbrio de fases do sistema são, respectivamente, a composição (abscissa em percentagem molar) e a temperatura (ordenada em graus Celsius).



**Figura 2.6** - Diagrama de fase bidimensional de um sistema binário ideal.

## 2.6 Evolução de um diagrama de fase de um sistema binário

Os sistemas binários apresentam diagramas de fase de diversos tipos os quais estão relacionados com as energias de interação dos elementos que os constituem. Para uma solução ideal a energia de interação entre os componentes A e B ( $E_{AB}$ ) é aproximadamente igual a energia de interação entre

si ( $E_{AA}$ ) ou ( $E_{BB}$ ). Nesse caso pode-se escrever:

$$\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} = E_{AB} \quad (2.22)$$

O diagrama de fase desse sistema apresenta, conforme descrito anteriormente, uma solubilidade total nas fases sólida e líquida e possui a forma de uma lente uniforme. Os sistemas em que, entretanto, a relação (2.22) toma a forma:

$$\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} > E_{AB} \quad (2.23)$$

E apresenta desvios positivos da idealidade. Nessas condições sempre haverá uma tendência de separação de fases já que, a energia de interação entre os diferentes constituintes (soluto e solvente) é menor que a média das energias de interação dos mesmos constituintes.

Os sistemas em que a relação (2.22) é da forma:

$$\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} < E_{AB} \quad (2.24)$$

Apresenta desvios negativos da idealidade. Nessas condições sempre haverá uma tendência de formação de novos compostos, uma vez que, a energia de interação entre os constituintes diferentes é maior que a média das energias de interações dos mesmos constituintes.

Para aplicação desses conceitos microscópicos (na escala atômica) na evolução de um diagrama de fase, pode-se supor que as energias de interação entre os constituintes de um sistema binário sofram alterações, partindo da condição de uma solução ideal para grandes desvios positivos e negativos da idealidade. Desse modo duas possibilidades são possíveis:

**a) partindo de solução ideal para desvios positivos;**

Nessa análise, o composto que hipoteticamente sofre alterações em suas energias de interações entre os seus constituintes, se comporta inicialmente de acordo com a equação (2.22), uma solução ideal, e posteriormente, de acordo com a inequação (2.24):

$$\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \ll E_{AB} \quad (2.25)$$

A figura 2.7 mostra, esquematicamente, a evolução de um sistema binário quando as energias de interação são modificadas passando do comportamento ideal para desvios positivos extremamente fortes:



a) solução ideal: há solubilidade total na fase sólida e não existem singularidades



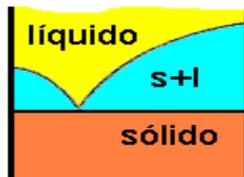
b) pequenos desvios da idealidade: há formação de um ponto de congruência na mínima temperatura de fusão.



c) desvios positivos médios da idealidade: há o aparecimento de um "gap" de solubilidade na fase sólida.



d) desvios positivos fortes da idealidade: há a separação de fases em duas soluções sólidas.



e) desvios positivos extremamente fortes da idealidade: há separação de fases nos dois compostos puros A e B.

**Figura 2.7** - Evolução de um diagrama de fase binário do comportamento ideal para desvios extremamente positivos da idealidade.

**b) partindo de solução ideal para desvios negativos;**

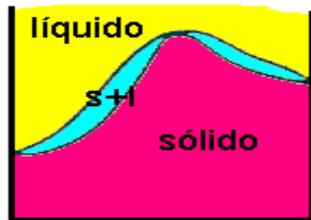
A equação inicial será a mesma enquanto que os desvios fortemente negativos serão representados pela inequação (2.26).

$$\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \gg E_{AB} \quad (2.26)$$

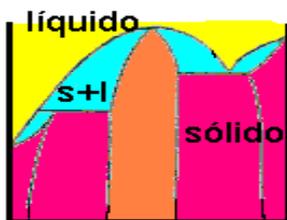
A figura 2.8 mostra, esquematicamente, a evolução do diagrama de fase de um sistema binário, quando as energias de interação são modificadas passando do comportamento ideal até a desvios negativos extremamente fortes:



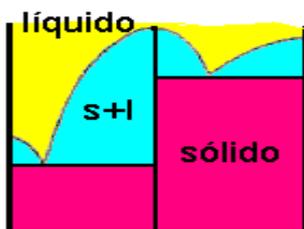
a) solução ideal: há solubilidade total na fase sólida e não existem singularidades.



b) pequenos desvios negativos da idealidade: há formação de um ponto de congruência na temperatura máxima de fusão.



c) fortes desvios negativos da idealidade: há formação de um novo composto de ligações fracas e de composição não estequiométrica.



d) desvios extremamente fortes da idealidade: há formação de compostos estequiométricos e congruentes.

**Figura 2.8** - Evolução de um diagrama de fase binário do comportamento ideal para desvios extremamente negativos da idealidade.

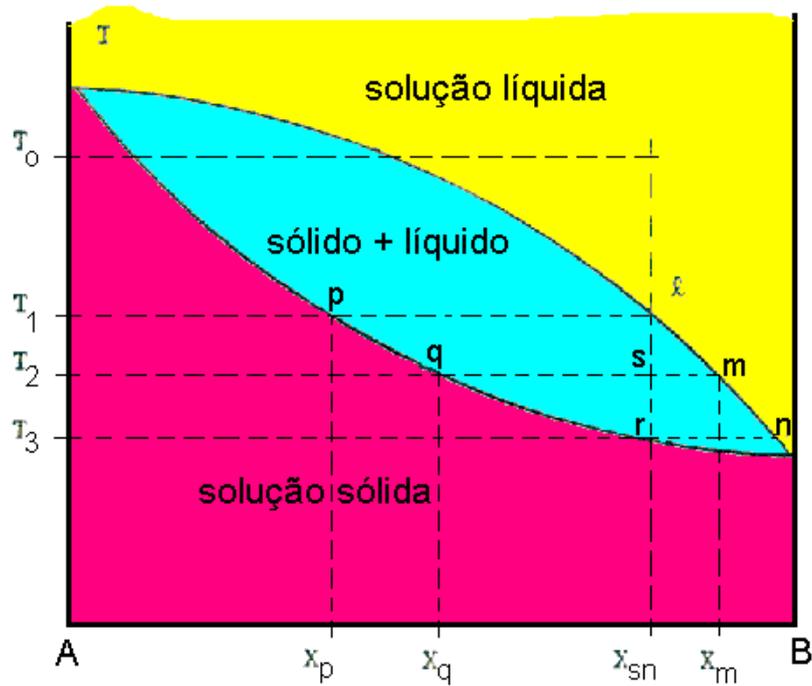
A maior importância no tratamento em escala atômica dos diagramas de fases na preparação de materiais monocristalinos está no fato de que ele permite, quando são conhecidas as afinidades químicas dos elementos envolvidos nos processos, prever teoricamente o comportamento do sistema quando um desses elementos é substituído. Pode-se, por exemplo, teoricamente afirmar que se a substituição de um elemento provoca um desvio positivo da idealidade, o sistema tende à insolubilidade e, ao contrário, se a substituição de um elemento provoca um desvio negativo da idealidade, o sistema tende à formação de um novo composto. Essa análise possui grande relevância para avaliar o coeficiente de segregação nas preparações das soluções sólidas.

## **2.7 Tipos de diagramas de fases binários e os processos reais de crescimento de cristais**

Como foi visto no item anterior, os diagramas de fase binários são, fundamentalmente, classificados em 3 tipos, de acordo com as energias de interações entre os seus constituintes: solubilidade total, insolubilidade total e solubilidade parcial dos compostos na fase sólida. Cada tipo de diagrama apresenta características próprias do comportamento dos compostos fornecendo importantes informações para o planejamento e análise dos resultados dos processos de crescimento de monocristais.

### **2.7.1 Diagramas de fase binários com solubilidade total na fase sólida**

Nos sistemas binários que apresentam esse tipo de diagrama de fase é sempre possível obter a fase sólida em todo o intervalo de concentração. Nos processos de crescimento de cristais o sistema permite que se obtenham monocristais mistos, isto é,  $A_{(1-x)}B_x$  para  $x$  variando de 0 a 1. Esse fato implica que os compostos devem possuir a mesma estrutura cristalina. Esse tipo de diagrama é mostrado na figura 2.9.



**Figura 2.9** - Diagrama de fase de um sistema binário com solubilidade total na fase sólida.

Conforme o diagrama mostra, um processo de solidificação no equilíbrio dará origem a uma solução sólida dos compostos A e B da forma  $A_{(1-x)}B_x$ . Se o processo de solidificação tem início de uma solução líquida de composição inicial  $X_{sn}$  e uma temperatura inicial  $T_0$ , a solução sólida monocristalina evolui com o decréscimo da temperatura da seguinte forma:

- a) solução líquida homogênea - Concentração inicial  $X_{sn}$  - Temperatura inicial  $T_0$ ;
- b) equilíbrio de fases sólido-líquido a  $T_1$  - Concentrações: fase líquida  $X_s$  e fase sólida  $X_p$  (inicial);
- c) equilíbrio de fases sólido-líquido a  $T_2$  - Concentrações: fase líquida  $X_m$  e fase sólida  $X_q$ .

É possível ainda obter do diagrama de fase a uma determinada temperatura a razão entre as quantidades que constituem as fases através da relação:

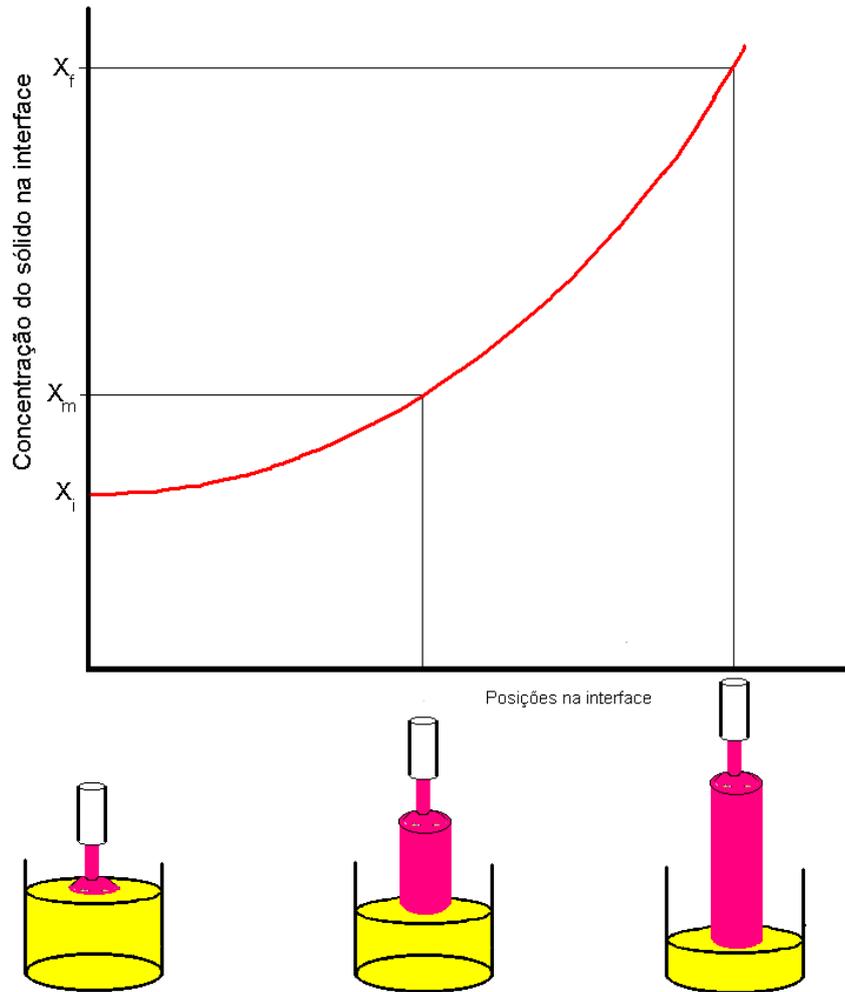
$$\frac{\textit{quantidade do soluto}}{\textit{quantidade do liquido}} = \frac{sm}{sq} \quad (2.27)$$

e o coeficiente de segregação de equilíbrio:

$$k_0 = \frac{X_s}{X_{sn}} \quad (2.28)$$

onde  $X_s$  e  $X_{sn}$  são as concentrações (razão molar) da fase sólida e líquida, respectivamente.

No final do processo o sistema se tornará novamente homogêneo, isto é, constituído de uma única fase sólida de mesma composição uma vez que o soluto se distribuirá homogeneamente por toda a fase sólida através de processos de difusão. Nos sistemas reais, entretanto, os processos de difusão na fase sólida são desprezados por serem lentos em relação aos da fase líquida. Desse modo o critério de homogeneidade na fase sólida não é completamente satisfeito, uma vez que, nessas condições a composição de equilíbrio é a da interface de crescimento do sólido com a da camada de contorno de difusão do líquido e não a do sólido como um todo. O perfil de concentração de equilíbrio da fase sólida é mostrado na figura 2.10, onde foi suposto que os processos de difusão sejam instantâneos na fase líquida e desprezíveis na fase sólida.

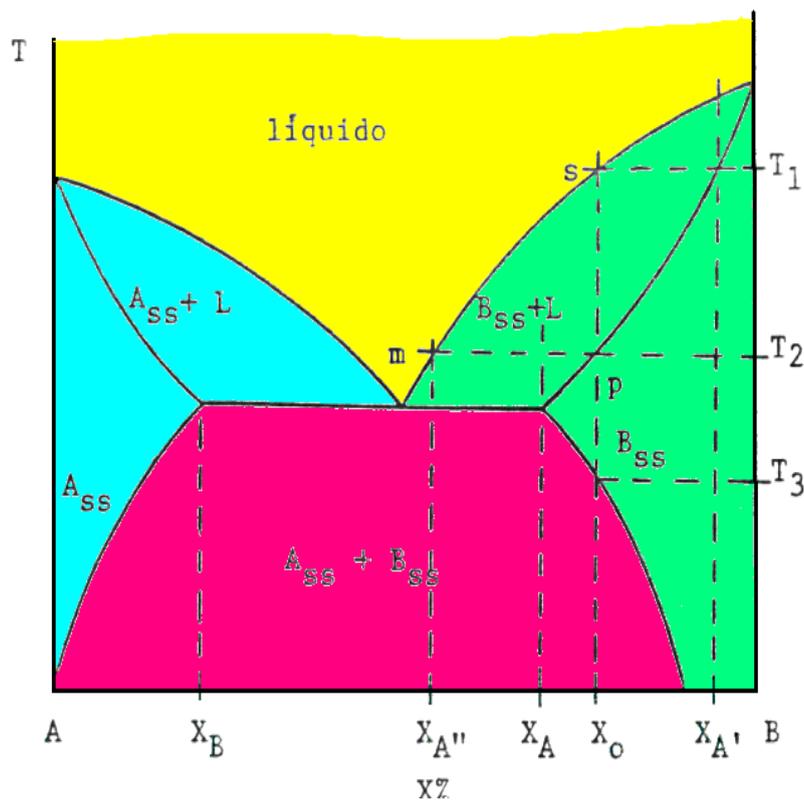


**Figura 2.10** - Perfil de concentração de um sólido após um processo de cristalização de acordo com o previsto no diagrama de fase.

O perfil de concentração na fase sólida é inerente aos processos reais de solidificação e, normalmente, é igual à curva denominada de sólidos (curva que delimita as regiões constituídas pelas fases sólida e sólida+líquido do diagrama de fase). Essa variação de concentração da fase sólida é provocada pela variação de composição da fase líquida, conforme mostra a curva líquidas (curva que delimita as regiões constituídas pelas fases líquida e líquida+sólida do diagrama de fase). Essa não homogeneidade da fase sólida provoca o aparecimento do problema da “*conservação de massa*” do soluto nos diagramas de fases nos processos reais de crescimento.

## 2.7.2 Diagramas de fase com solubilidade parcial na fase sólida

Nos diagramas de fase que possuem solubilidade parcial na fase sólida, a curva dos solidus tende a desviar-se da linha vertical do composto puro, formando regiões relativas às soluções sólidas e que são limitadas em intervalos restritos de concentrações. Esses diagramas possuem essencialmente as regiões mostradas na figura 2.11.



**Figura 2.11** - Diagrama de fase de um sistema binário com solubilidade parcial na fase sólida.

Pode-se notar que a máxima concentração do composto B na fase sólida do composto A é dada por  $X_B$  e a máxima concentração do composto A na fase sólida de B é dada por  $X_A$ .

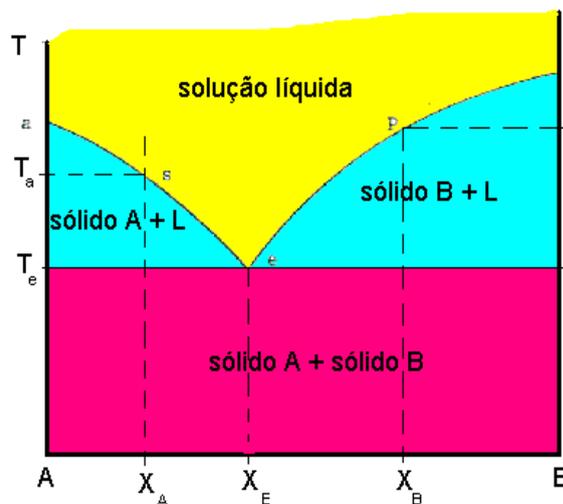
Um sistema líquido de composição inicial  $X_O$ , quando resfriado vagorosamente (quase equilíbrio), dá origem a uma fase sólida do composto B

inicialmente de composição  $X'_A$ . A fase sólida obtida nesse processo terá as seguintes características:

- a) solução líquida de composição  $X_0$  e temperatura  $T_1$  em equilíbrio com  $B_{ss}$  de composição  $X'_A$ ;
- b) solução líquida de composição  $X''_A$  e temperatura  $T_2$  em equilíbrio com  $B_{ss}$  de composição  $X_0$ ;
- c) solução sólida  $B_{ss}$  de composição  $X_0$  e temperatura  $T_3$  em equilíbrio com a solução sólida  $A_{ss}$  (precipitado).

### 2.7.3 Diagramas de fase binários com insolubilidade total na fase sólida

O outro extremo dos diagramas de fase binários discutido no item anterior são os diagramas de compostos que possuem insolubilidade total na fase sólida. Nesse caso as curvas dos solidus coincidem com a linha vertical dos diagramas, conforme é mostrado na figura 2.13.



**Figura 2.13** - Diagrama de fase de um sistema binário com insolubilidade total na fase sólida.

Novamente pode-se notar que, em altas temperaturas o sistema é homogêneo, onde somente uma fase subsiste: a solução líquida. É importante observar que os compostos são miscíveis nessa fase. A imiscibilidade só está

presente na fase sólida. Desse modo, o composto A "puro" pode ser obtido através do decréscimo da temperatura da fase líquida de composição inicial  $X_A$  e  $T > T_a$  ou o composto B "puro" da fase líquida de composição inicial  $X_B$  e  $T > T_b$ .

Examinando detalhadamente o processo de solidificação do composto A, verifica-se que, à temperatura  $T_a$ , tem início o aparecimento da nova fase no sistema. O novo estado de equilíbrio é esquematizado abaixo:

a) Equilíbrio de fases a  $T_a$  sólido A e solução de composição  $X_A$ ;

No intervalo de temperatura de  $T_a$  a  $T_e + dT$ , há o crescimento da fase sólida A e a composição da solução líquida varia de  $X_A$  para  $X_E$ . A nova condição de equilíbrio é esquematizada abaixo:

b) Equilíbrio de fases a  $T_e + dT$  temperatura limite onde subsistem em equilíbrio sólido A e a solução líquida;

Na temperatura  $T_e$  (temperatura do ponto eutético) o sistema passa a ser constituído de três fases: sólido A, sólido B e solução líquida. Para a temperatura  $T_e - dT$  somente subsistem duas fases sólidas: sólido A e sólido B, conforme ilustrado abaixo:

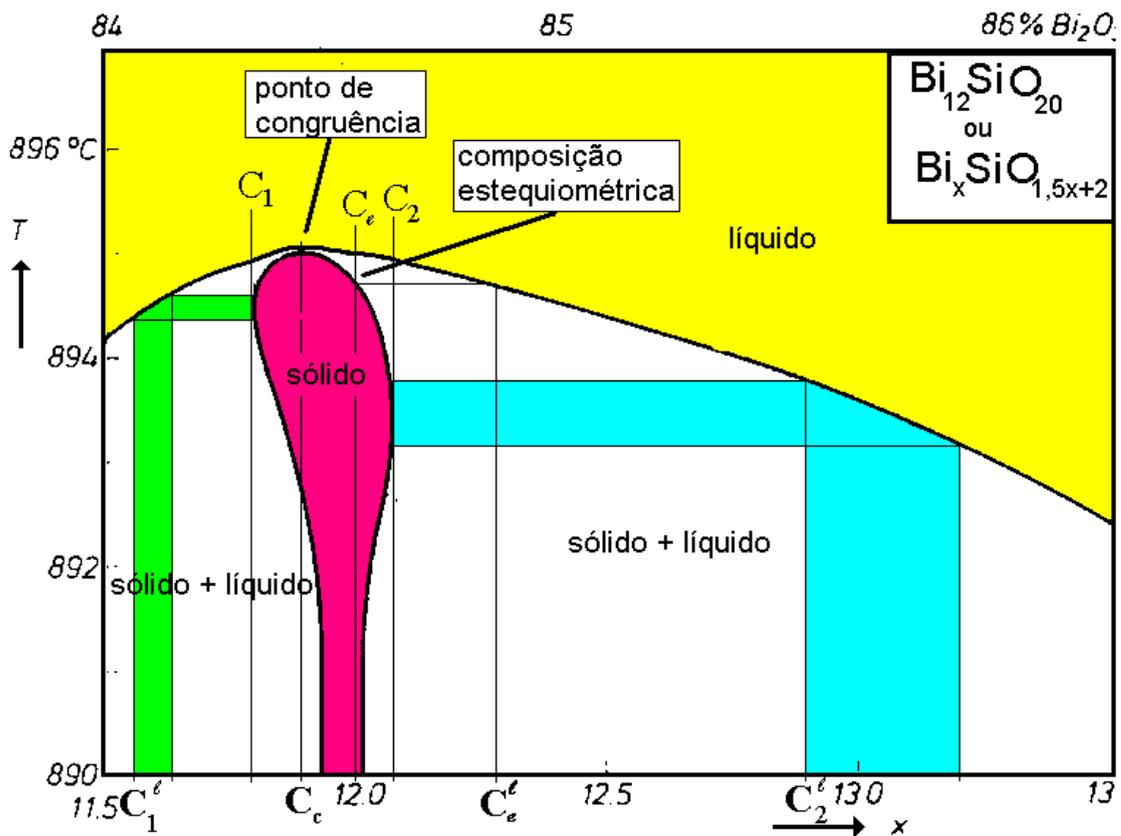
c) Equilíbrio de fases a  $T_e - dT$  sólido A e mistura do sólido B com o sólido A.

## **2.8 Exemplos de informações que podem ser obtidas em diagramas de fases reais**

### **2.8.1 Nas preparações de cristais de compostos não estequiométrico**

Os compostos não estequiométricos mostram nos diagramas de fases um intervalo de composição em que pode ser obtido os cristais. Nesses compostos as propriedades físicas dos cristais possuem uma grande influência

desses desvios de composição que dependem fortemente do processo de crescimento. Compostos não estequiométricos como, por exemplo, o  $\text{LiNbO}_3$  apresentam uma forte dependência das suas propriedades óticas em função da razão  $\text{Li/Nb}$  dos cristais, isto é, o  $\text{LiNbO}_3$  rico em lítio ou rico em nióbio possuem propriedades divergentes. A figura 2.14 mostra uma parte ampliada do diagrama de fase entre os compostos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.14** - Vista parcial do diagrama de fases dos compostos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e as informações termodinâmicas para obtenção de cristais com diversas composições.

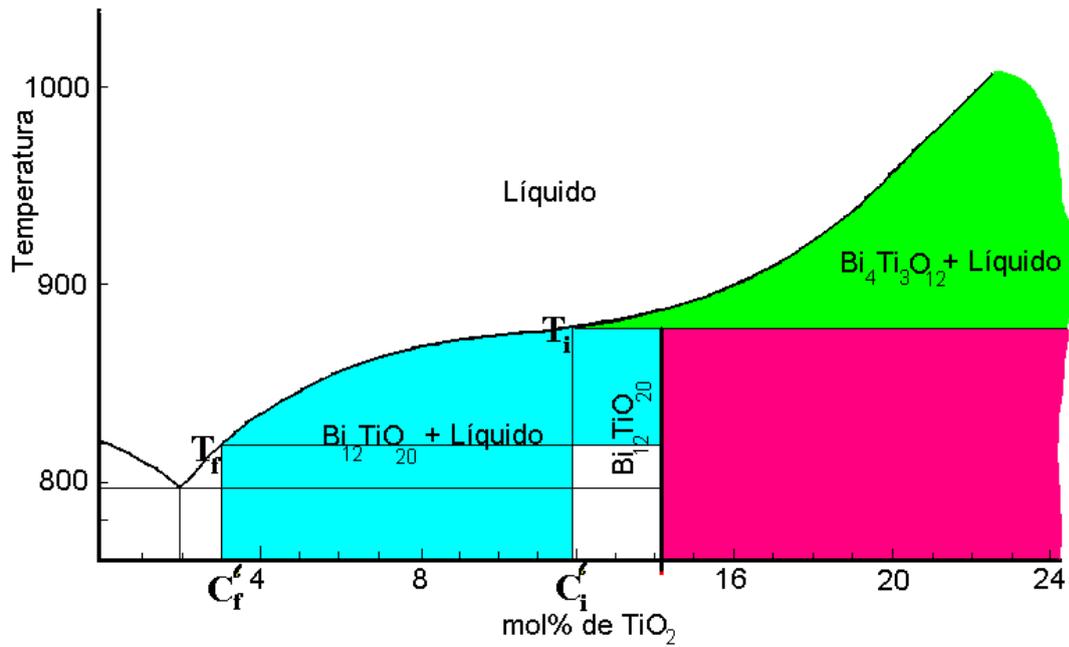
O diagrama nos mostra que o composto  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) pode ser obtido com diversas composições e, portanto, com diferentes propriedades físicas. Em  $C_1$  podemos obtê-lo em uma composição rica em Si e como a composição dos estados de equilíbrio do sólido é, praticamente, constante no intervalo de temperatura de crescimento, segundo o diagrama de fase, o cristal terá uma composição homogênea. Para obter os cristais nessa composição devemos iniciar o processo com a composição  $C_1^\lambda$  na fase líquida. Em  $C_2$  podemos obtê-

lo em uma composição homogênea rica em Bi, pois a composição do sólido se mantém constante no intervalo de temperatura de crescimento. Devemos, nesse caso, iniciar o processo com a composição de fase líquida. O diagrama nos mostra ainda que é possível obter os cristais onde as composições é a estequiométrica ou é a congruente. No entanto, somente uma pequena região dos cristais pode ter composição estequiométrica uma vez que a composição do sólido varia no intervalo de temperatura de crescimento. Essa composição somente será obtida quando a fase líquida possuir a composição. Na composição de congruência as fases em equilíbrio possuem a mesma composição o que possibilita a preparação de cristais completamente homogêneos ainda que as razões estequiométricas não sejam obedecidas.

### **2.8.2 Na preparação de cristais de compostos não congruentes**

Quando trocamos o Si pelo Ti no composto discutido no item anterior, obtemos um composto de mesma estequiometria conhecido como BTO ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ). No entanto os estados de equilíbrios termodinâmicos representado em seu diagrama de fase  $\text{TiO}_2 \times \text{Bi}_2\text{O}_3$  são completamente diferentes. Na visão parcial desse diagrama mostrado na figura 2.15, podemos notar que esse composto é estequiométrico, isto é, ele possui uma única concentração e é representado por uma linha vertical. Só essa composição é possível para esse composto. No entanto, podemos notar que, nesta composição, não existe uma temperatura de fusão, isto é, o composto decompõe em temperaturas inferiores a sua temperatura de fusão. Os compostos que possuem esse comportamento são denominados de incongruentes.

A fusão incongruente de um composto limita enormemente os processos de preparação desde que podem somente serem preparados de suas soluções. Nessas técnicas a fase líquida possui composições que diferem grandemente do composto a ser cristalizado, fazendo com que os processos de transporte de massa e a cinética de adsorção (que serão discutidas mais adiante) tornem os processos extremamente lentos.



**Figura 2.15** - Informações importantes que podem ser obtidas do diagrama de fase parcial entre os compostos TiO<sub>2</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No diagrama de fase da figura 2.15 são mostrados os intervalos de composição da fase líquida (solução) e de temperatura que é possível obter o composto estequiométrico Bi<sub>12</sub>Ti<sub>20</sub>O<sub>20</sub>.

### **3 OS DIAGRAMAS DE FASES E OS PROCESSOS REAIS**

#### **3.1 Limitações das informações contidas nos diagramas de fases para a descrição de processos reais de preparação de um composto cristalino**

Como vimos no capítulo anterior, os diagramas de fases descrevem os estados de equilíbrios de um sistema determinado sistema em função de seus parâmetros termodinâmicos. Eles contêm, portanto, uma fonte importante de informações para o planejamento de processos cristalização. Estão descritos nesses diagramas quais as técnicas possíveis de preparação que podem ser utilizadas, o intervalo de temperatura e de concentração mais conveniente para a obtenção de cristais homogêneos e de altas perfeições estruturais. Vimos ainda que se um diagrama de fase mostra que um determinado composto possui fusão incongruente somente através do método de solução é possível realizar o processo de cristalização, no entanto se o diagrama mostra que o composto possui fusão congruente, mas é não estequiométrico ele, em princípio, pode ser preparado por diversas técnicas e métodos e com concentrações diferentes. Nesse último é possível otimizar as suas propriedades físicas para uma determinada aplicação científico-tecnológica através dos intervalos de concentração e temperatura descritos no diagrama de fase.

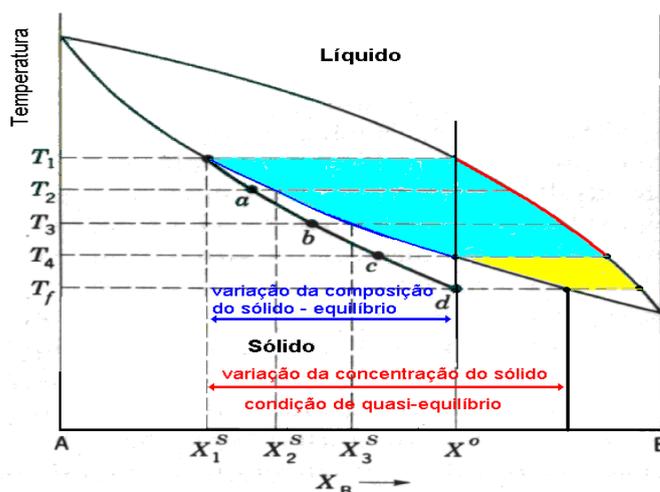
Os diagramas de fases possuem grande importância, portanto, para o planejamento de novos processos de preparação de compostos cristalinos, mas, no entanto, as informações ali contidas, uma sucessão de estados de equilíbrios termodinâmicos, não podem descrever corretamente um processo de cristalização (1), uma vez que a realização de um processo por um sistema implica em desequilíbrio. Além disso outros fatores importantes dos processos reais de nucleação e de crescimento, como veremos posteriormente, não estão incluídos nesses diagramas. É de grande importância, portanto, fazer uma análise das limitações principais das informações contidas nos diagramas de fases quando aplicadas aos processos de cristalização.

### 3.2 A condição de equilíbrio e os processos de cristalização

Os processos de crescimento de cristais são, evidentemente, efetuados fora da condição de equilíbrio onde a fase sólida deve possuir um potencial químico menor do que os das fases precursoras. Esse desvio do equilíbrio na maioria dos casos reais de crescimento, entretanto, é extremamente pequeno e os sistemas podem ser considerados em condições de “quase equilíbrio” sem que haja relevantes distorções que possam ser atribuídas ao uso desse modelo.

A adoção das condições de quase equilíbrio na interpretação das informações obtidas dos diagramas de fases, entretanto, não deixa de apresentar relevantes limitações para o entendimento dos resultados de um experimento real de crescimento de um monocristal de um determinado composto. Essas limitações estão relacionadas com algumas aproximações das condições de equilíbrio de sistemas que, na realidade, estão em “equilíbrio meta estável” relacionados principalmente com a distribuição não homogênea de impurezas na matriz cristalinas.

A figura 3.1, mostra esquematicamente, o efeito de uma solidificação fora das condições de equilíbrio prevista em um diagrama de fase binário.



**Figura 3.1** - Diagrama de fase de um sistema binário e um processo real de solidificação de uma solução sólida.

Pode-se notar através desse diagrama que o perfil de concentração real de impurezas no monocristal não é o previsto pela curva “solidus” do diagrama de fase no intervalo de temperatura de solidificação (de  $T_1$  ao  $T_4$ ) como seria o caso de um processo de solidificação em condições de equilíbrio onde não existem gradientes de concentração na fase sólida. Nessas condições o sólido que deve se homogeneizar através dos mecanismos de difusão. Os pontos **a**, **b**, **c** e **d** mostrados no diagrama representam as concentrações médias do sólido. O perfil real de concentração do sólido, para que haja a conservação de massa do soluto, é previsto pela curva “sólidus” até a concentração relacionada com a temperatura  $T_f$  que representa a temperatura final de solidificação. Nos sistemas reais de crescimento existe ainda um gradiente de concentração na fase líquida relacionado com os mecanismos de segregação inerente aos processos de solidificação. A concentração da fase líquida que é relacionada pelo diagrama de fase com a fase sólida, deve ser considerada como a concentração da interface.

### **3.3 A aparente insolubilidade nos diagramas de fases**

As soluções sólidas monocristalinas possuem grande interesse devido ao enorme gama de aplicações tecnológicas. Invariavelmente as suas propriedades físicas podem ser otimizadas para aplicações específicas através de sua composição. É usual, portanto, nos processos de crescimento de monocristais adicionarem ao sistema uma pequena quantidade de impureza (dopante) para que esta se distribua “uniformemente” na matriz cristalina ou substituindo os constituintes da rede, ou ocupando os interstícios. Segundos alguns diagramas de fase, como o do tipo descrito no item anterior, existem compostos que são “completamente” insolúveis na fase sólida. Em experimentos reais de crescimento de soluções sólidas, entretanto, pequenas concentrações do dopante, foram introduzidas em matrizes cristalinas sob essas condições de insolubilidade dos diagramas como, por exemplo, os sistemas KCl dopado com  $\text{CaCl}_2$ , com  $\text{CoCl}_2$  e muitos outros.

Analisando as energias livres de Gibbs do sistema, pode-se mostrar que é sempre possível obter soluções sólidas monocristalinas com

baixas concentrações do dopante, ainda que, o diagrama de fase indique a insolubilidade dos compostos. Essa aparente contradição vem do fato de que, os diagramas de fases convencionais não são precisos para soluções sólidas com pequenas concentrações dos dopantes que são rotineiramente preparadas pelos pesquisadores da área de crescimento de cristais. A energia livre de Gibbs para uma mistura mecânica de dois compostos A e B pode ser escrita como:

$$G_A = X_A H_A - X_A T S_A \quad (3.1)$$

$$G_B = X_B H_B - X_B T S_B \quad (3.2)$$

A energia livre molar de Gibbs total do sistema é simplesmente a soma das energias livres dos compostos individuais:

$$G^M = X_A H_A + X_B H_B - (X_A S_A + X_B S_B) \quad (3.3)$$

onde  $X_A$  e  $X_B$  são as frações molares dos compostos A e B na mistura e  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $S_A$  e  $S_B$  são as entalpias e entropias dos compostos puros. Se os compostos são solúveis entre si, então a energia livre molar de Gibbs se torna:

$$G^{sn} = X_A \overline{H}_A + X_B \overline{H}_B - T(X_A \overline{S}_A + X_B \overline{S}_B) - T\Delta S_{mix} \quad (3.4)$$

onde

$$\overline{H}_A = \frac{\partial H_A}{\partial n_A}, \overline{S}_A = \frac{\partial S_A}{\partial n_A}, \overline{H}_B = \frac{\partial H_B}{\partial n_B}, \overline{S}_B = \frac{\partial S_B}{\partial n_B} \quad (3.5)$$

e

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (3.6)$$

são as entalpias e entropias parciais molares dos compostos A e B e a entropia de dissolução, respectivamente.

Para a verificação do comportamento do sistema, suposto inicialmente constituído do composto A puro com adição do composto B, deriva-se parcialmente a energia livre de Gibbs da solução em relação a razão molar  $X_B$ :

$$\frac{\partial G^{sn}}{\partial X_B} = (\overline{H}_B - \overline{H}_A) - T(\overline{S}_B - \overline{S}_A) + RT \ln \frac{X_B}{1-X_B} \quad (3.7)$$

onde  $X_A$  foi substituído por  $1 - X_B$ , pois

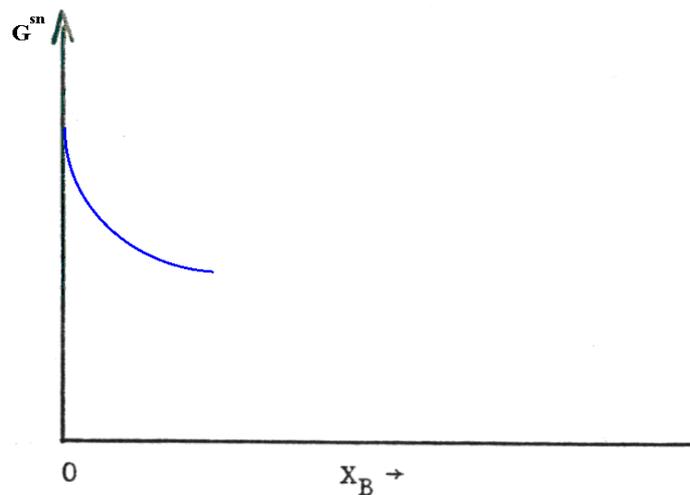
$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (3.8)$$

Na equação (3.7) pode-se verificar que:

-para  $X_B \Rightarrow 0$ , o  $\ln(X_B / 1-X_B) \Rightarrow -\infty$  o que implica em

$$(\partial G^{sn}) / (\partial X_B) \Rightarrow -\infty.$$

A figura 3.2 mostra a variação da energia livre de Gibbs para pequenas concentrações da impureza B:



**Figura 3.2** - Variação da energia livre em função da composição para pequenas concentrações.

Na figura 3.2, notamos que a adição de impurezas em baixas concentrações sempre provoca um decréscimo na energia livre do sistema que é extremamente drástico quando a concentração tende a zero. Podemos concluir, portanto, que “um composto completamente puro é termodinamicamente instável” fato esse que possibilita a preparação de soluções sólidas a baixa concentração de compostos aparentemente insolúveis na fase sólida dos diagramas. Esse fato representa também uma grave limitação nos processos de crescimento de cristais onde a pureza é um requisito primordial de suas propriedades físicas para aplicações específicas.

### **3.4 Efeitos da pressão externa e da capilaridade no equilíbrio termodinâmico**

#### **3.4.1 A termodinâmica de interfaces**

Para o entendimento dos efeitos da pressão externa e da capilaridade nas condições de quase equilíbrio termodinâmico de um sistema nos processos de cristalização é necessário o conhecimento prévio da termodinâmica de interfaces, cujos fundamentos são descritos a seguir, utilizando um sistema simples em equilíbrio. Existe entre as fases líquida e o seu vapor uma superfície, uma camada superficial, constituída de algumas moléculas de espessura, onde as propriedades termodinâmicas são diferentes quando comparadas com as internas do líquido.

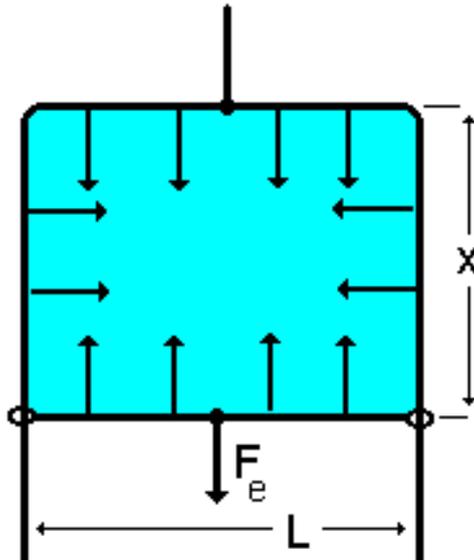


**Figura 3.3** - Camada superficial entre duas fases - líquido e vapor.

Termodinamicamente o filme superficial e o líquido (interno) podem ser considerados como duas fases distintas em equilíbrio. Quando a forma geométrica de um líquido é modificada de tal modo que a camada superficial cresce, há uma transferência de massa do líquido para a superfície, do mesmo modo que um líquido transfere massa para o estado de vapor quando o volume aumenta.

É conhecido o fato de que, para manter a temperatura constante quando a área da superfície cresce uma certa quantidade de calor deve ser fornecida. Podemos definir uma grandeza  $\lambda$  análoga ao calor latente de vaporização, como o calor que deve ser fornecido ao sistema, por unidade de aumento de área, a temperatura constante:

$$dQ = \lambda dA \quad (3.9)$$



**Figura 3.4** - Trabalho realizado no aumento de uma superfície.

Se um filme de um líquido é formado em uma armação de arame, forças direcionadas internamente aparecem nas bordas da camada como se estivessem em estado de tensão. A força por unidade do contorno da camada é denominada de tensão superficial  $\gamma$ , e quando a parte móvel da armação se desloca a uma distância elementar  $dx$  e a área cresce de uma quantidade  $dA$ , o trabalho realizado será:

$$dW = -\gamma dA \quad (3.10)$$

Embora a área do filme cresça a força relativa à tensão superficial, permanece constante, se a temperatura for mantida constante. Isto é, a tensão superficial  $\gamma$  não depende da área, mas somente da temperatura consequentemente não atua como uma membrana elástica, onde a força é diretamente proporcional a área. Quando a parte móvel se desloca aumentando a área, moléculas do líquido são transferidas para o filme. O processo do aumento da área não aumenta a sua deformação, mas cria uma área adicional cujas propriedades só dependem da temperatura.

Se a temperatura do sistema é modificada, entretanto, a tensão superficial se altera conseqüentemente a tensão superficial é análoga à pressão de vapor, permanecendo constante para duas fases em equilíbrio se a temperatura for constante, mas modificando com a mudança da temperatura. No entanto, a tensão superficial diminui de valor quando a temperatura aumenta e é nula na temperatura crítica onde não há diferença entre as fases líquida e de vapor.

Consideremos um processo isotérmico no qual a área de um filme de uma superfície cresce de  $dA$ . O fluxo de calor para o filme é dado por  $dQ = \lambda dA$ , o trabalho será  $dW = -\gamma dA$  e, conseqüentemente a variação da energia interna de superfície, será:

$$dU = dQ - dW = (\lambda + \gamma)dA \quad (3.11)$$

e, conseqüentemente:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \lambda + \gamma \quad (3.12)$$

Desde que o trabalho em um processo é  $-\gamma dA$ , o filme de superfície é análogo ao sistema PVT, no qual o trabalho é  $p dV$ . No caso a tensão superficial  $\gamma$  corresponde a  $-p$  e a área  $A$  ao volume  $V$ . Portanto fazendo a analogia com a termodinâmica de volume, temos:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (3.13)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (3.14)$$

Dessa expressão concluímos que:

$$\lambda = -T \frac{d\gamma}{dT} \quad (3.15)$$

é a expressão que relaciona o “calor latente”  $\lambda$  com a tensão superficial  $\gamma$ . Desse modo notamos que  $\lambda$  também é uma função exclusiva da temperatura.

Se a área da superfície aumenta isotermicamente de uma área nula para o valor  $A$  então devemos, inicialmente ter a condição de que quando  $A=0$ ,  $U = 0$ . Logo, para a área  $A$ , devemos ter:

$$U = (\lambda + \gamma)A = \left( \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) A \quad (3.16)$$

e

$$\frac{U}{A} = \lambda + \gamma = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (3.17)$$

Por analogia com a capacidade térmica a volume constante, podemos calcular a capacidade térmica a área constante:

$$C_A = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_A \quad (3.18)$$

como:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_A = A \left[ \frac{d\gamma}{dT} - T \frac{d^2\gamma}{dT^2} - \frac{d\gamma}{dT} \right] = -AT \frac{d^2\gamma}{dT^2} \quad (3.19)$$

Portanto, temos:

$$C_A = -AT \frac{d^2\gamma}{dT^2} \quad (3.20)$$

ou o calor específico por unidade de área:

$$c_A = -T \frac{d^2\gamma}{dT^2} \quad (3.21)$$

A energia interna  $U$  e a função de Helmholtz  $F$  estão relacionadas pela expressão:

$$F = U - TS$$

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_A$$

Por comparação, temos:

$$F = \gamma A \quad (3.22)$$

e conseqüentemente:

$$\gamma = \frac{F}{A} \quad (3.23)$$

isto é, a tensão superficial é igual à função de Helmholtz por unidade de área.

A entropia da camada por ser calculada por:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = -A \frac{d\gamma}{dT} \quad (3.24)$$

e a entropia por unidade de área por:

$$s = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (3.25)$$

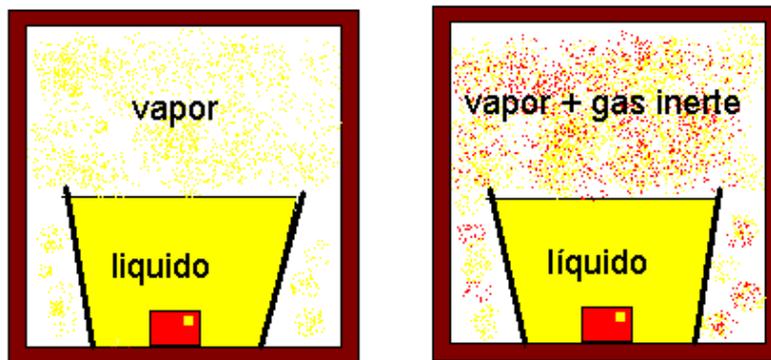
### 3.4.2 Efeito da pressão nos processos reais de cristalização

Os diagramas de fases são construídos, quase que exclusivamente, à pressão atmosférica enquanto que os processos reais de crescimento de cristais nem sempre são efetuados nessas condições. Normalmente a atmosfera de crescimento é controlada e a pressão modificada para evitar contaminações, reações químicas indesejadas ou para a otimização dos processos de crescimento, como é o caso da técnica hidrotérmica. A taxa de evaporação é um fator de grande relevância na preparação de monocristais de compostos voláteis e de suas soluções quando a composição final dos monocristais deve ser preservada. As pressões de vapor dos constituintes do sistema em função da temperatura podem ser obtidas, quando são conhecidos os calores latentes de evaporação, integrando-se a equação de Clausius-Clapeyron:

$$p(T) = p_0 \exp\left(-\frac{L_v}{RT}\right) \quad (3.26)$$

onde  $p_0$  é a pressão de vapor a uma temperatura conhecida.

O cálculo da pressão de vapor em função da pressão externa aplicada ao sistema também é possível usando os mesmos critérios e a variação dos potenciais químicos das fases em função das pressões. Os processos de cristalização são, normalmente, efetuados em condições onde existem duas fases em equilíbrio: a líquida e a gasosa, como é mostrada na figura 3.5. Se a pressão do sistema é alterada esta modifica o estado de equilíbrio provocando uma variação nas taxas de evaporação ou condensação dos constituintes inicialmente em equilíbrio termodinâmico.



**Figura 3.5** - Processos de cristalização em baixas e altas pressões.

Os potenciais químicos das fases devem sofrer uma variação e posteriormente no novo estado de equilíbrio serem iguais novamente. A  $T$  constante, temos que:

$$d\mu^l = v^l dP \quad (3.27)$$

onde  $v^l$  é o volume molar da fase líquida e  $P$  a pressão total.

Supondo que a fase gasosa possua o comportamento de um gás ideal, temos:

$$d\mu^v = v^v dp \quad (3.28)$$

$$d\mu^v = \frac{RT}{p} dp \quad (3.29)$$

onde  $p$  é a pressão de vapor.

Logo, da condição de equilíbrio termodinâmico, temos que:

$$v^l dP = RT \frac{dp}{p} \quad (3.30)$$

ou

$$\frac{dp}{p} = \frac{v^l}{RT} dP \quad (3.31)$$

Integrando sob as condições iniciais de que a pressão de vapor inicial era  $p_0$  e conseqüentemente, a pressão total também possui esse valor, obtemos:

$$\int_{p_o}^p \frac{dp}{p} = \frac{v^l}{RT} \int_{p_o}^P dP \quad (3.32)$$

e

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{v^l}{RT} (P - p_o) \quad (3.33)$$

chamando  $(P - p_o) = \Delta P$ , obtemos a nova pressão de vapor do líquido nessas novas condições:

$$p = p_o e^{\frac{v^l \Delta P}{RT}} \quad (3.34)$$

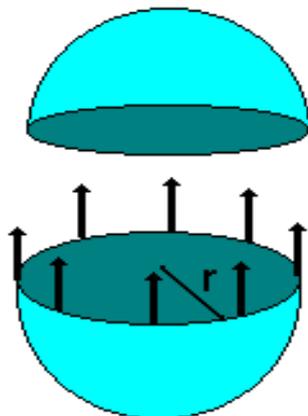
Esse resultado, ainda que válido somente quando a fase gasosa possui o comportamento de um gás ideal, isto é, em sistema de pressões moderadas, nos mostra que a pressão de vapor do composto aumenta quando o sistema é submetido a uma pressão externa e conseqüentemente aumenta o potencial químico da fase líquida aumentando a tendência de escape de seus constituintes. Esse efeito, normalmente, provoca um aumento na taxa de evaporação dos constituintes voláteis durante os processos de cristalização o que, normalmente, altera as composições das fases em equilíbrio. Esses fenômenos não são previstos nos diagramas de fases.

### 3.4.3 Efeito da capilaridade

Os processos de cristalização se iniciam através da nucleação de uma nova fase - a fase cristalina. Nos fenômenos de nucleação, que serão discutidos no próximo capítulo, os núcleos da nova fase são formados onde os constituintes da fase nutriente (normalmente, líquida ou de vapor) são adsorvidos dando origem ao processo de crescimento. Nessas dimensões

reduzidas a pressão de vapor de nova fase possui uma forte influência com as dimensões e as formas geométricas dos cristais formados. Essa influência possui uma importante contribuição para a seleção dos núcleos em desenvolvimento, determinando as condições para a sua sobrevivência ou sua dissolução na fase nutriente. É importante, portanto, analisar essa relação nos utilizando do caso mais simples, onde uma gota esférica de raio  $r$  está inicialmente em equilíbrio com a sua fase nutriente, o vapor.

A tensão superficial em uma gota de um líquido provoca um aumento da pressão interna, que excede a externa. Esse crescimento da pressão provoca o aumento da pressão de vapor, um efeito que possui uma grande importância na condensação de gotas líquidas de um vapor supersaturado.



**Figura 3.6** - Forças associadas à tensão superficial em uma gota esférica de raio  $r$ .

Consideremos uma gota esférica do líquido de raio  $r$  em equilíbrio com seu vapor. Da definição de tensão superficial, a força total de uma semiesfera pode ser escrita como:

$$f = 2\pi r\gamma \quad (3.35)$$

Seja  $P_i$  a pressão interna e  $P_e$  a pressão externa. A força resultante na semiesfera inferior, devido a essas pressões é dada por:

$$R = (P_i - P_e)\pi r^2 \quad (3.36)$$

e o equilíbrio impõe a condição:

$$(P_i - P_e)\pi r^2 = 2\pi r\gamma \quad (3.37)$$

logo, obtemos:

$$P_i - P_e = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.38)$$

A pressão interna  $P_i$  excede a pressão externa  $P_e$  de  $2\gamma/r$ . Portanto, quanto menor o raio maior é a diferença de pressões.

Na condição de equilíbrio termodinâmico, a pressão  $P_e$  deve ser igual à pressão de vapor.

Desde que a pressão externa  $P_e$  é igual à pressão  $p$  de vapor, temos:

$$P_i = P_e + \frac{2\gamma}{r} = p + \frac{2\gamma}{r} \quad (3.39)$$

e, utilizando a equação (3.33), temos que:

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{2\gamma v^l}{rRT} \quad (3.40)$$

ou

$$r = \frac{2\gamma v^l}{RT \ln \frac{p}{p_o}} \quad (3.41)$$

onde  $p_o$  é a pressão de vapor de uma superfície plana. A última equação pode ser entendida como uma condição de equilíbrio de uma gota de raio  $r$  com seu vapor a uma pressão de vapor externa  $P_e = p$ . Mas essa condição de equilíbrio não é estável. Suponha que numa flutuação algumas moléculas evaporem e, conseqüentemente, o raio da gota diminua. Nesse caso a pressão interna deverá crescer e se a pressão real de vapor  $P_e$  não mudar, a pressão interna excederá a pressão de vapor e a gota continuará a se evaporar. Se, por outro lado, algumas moléculas se condensarem na gota, o raio crescerá, a pressão interna diminuirá e a gota continuará a crescer.

Como mostra a equação (3.38) o efeito de capilaridade só é importante quando as dimensões dos elementos que constituem a nova fase são muito pequenas. Por isso, não possui grande relevância nos processos de crescimento de cristais, mas possui grande importância nos processos de nucleação, que serão discutidos no próximo capítulo.

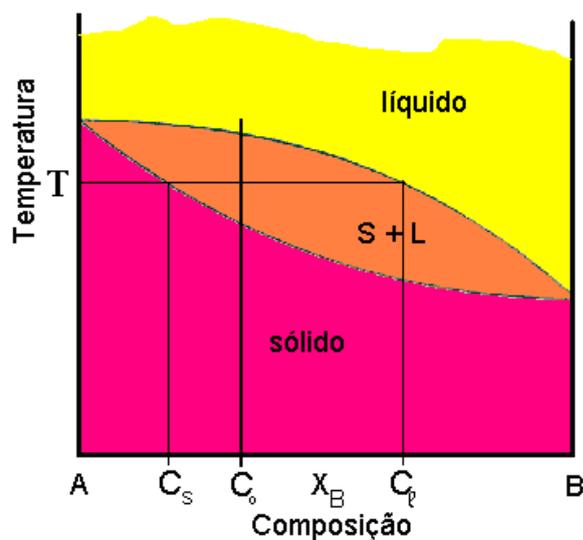
### 3.5 A teoria de Burton, Prim e Slichter e os diagramas de fases

É comum os cristais de mesmo composto apresentarem colorações diferentes. Esse efeito é, usualmente, provocado pela adição proposital de uma ou mais impurezas (dopante) e podem modificar

drasticamente as suas propriedades físicas. As solubilidades desses dopantes não são normalmente iguais nas diferentes fases em equilíbrio termodinâmico o que provoca a migração dessas impurezas de uma fase para outra durante os processos de cristalização. Essa migração dos dopantes, conhecida como segregação, modifica continuamente as concentrações das fases dando origem a um perfil de concentração na fase cristalina, previsto nos diagramas de fases, na direção de crescimento. Como, no entanto, os processos de cristalização não são, evidentemente, efetuados na condição de equilíbrio outros parâmetros associados ao processo podem afetar a distribuição dos dopantes na fase cristalina.

### 3.5.1 A camada de contorno de difusão

Quando duas fases de um sistema binário estão em equilíbrio termodinâmico a uma determinada temperatura, vimos que as suas concentrações podem ser obtidas diretamente do diagrama de fase. Tomemos, por exemplo, de um sistema binário constituído pelos compostos A e B, conforme mostra esquematicamente a figura 3.7.

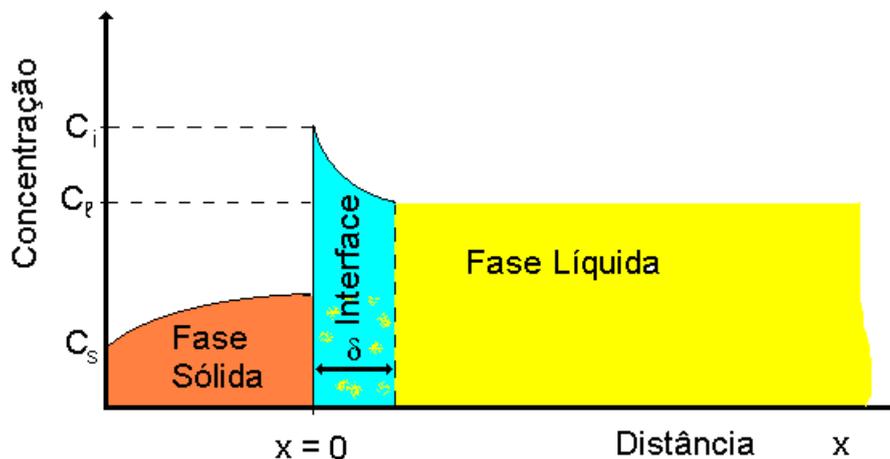


**Figura 3.7** - Diagrama de fase de uma solução ideal dos compostos A e B.

Se iniciarmos o processo com a concentração  $C_0$  as concentrações no equilíbrio, das fases cristalina e líquida ficam determinadas, após a fusão, para qualquer temperatura  $T$ . É definido então um coeficiente de distribuição dos constituintes nas fases, denominado de coeficiente de segregação de equilíbrio, através da relação das concentrações  $C_s$  (concentração da fase sólida) e  $C_\lambda$  (concentração da fase líquida):

$$k_o = \frac{C_s}{C_\lambda} \quad (3.42)$$

A cristalização é, no entanto, um processo essencialmente dinâmico onde os constituintes migram continuamente através das interfaces que delimitam as fases e, após um curto transiente inicial, haverá um acúmulo do constituinte segregado nas vizinhanças das frentes de cristalização devido ao lento mecanismo de difusão da fase nutriente. Esse efeito provoca o aparecimento de gradientes de concentrações na fase líquida que define uma região singular de espessura  $\delta$  denominada de camada de contorno de difusão, mostrada na figura 3.8.

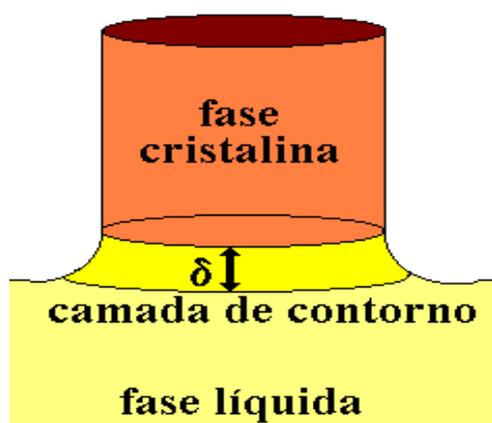


**Figura 3.8** - Perfil de concentração na frente de cristalização e a camada de contorno de difusão.

A concentração da fase sólida, portanto, tende a estar em equilíbrio com a concentração da interface  $C_i$  e não com a concentração da fase líquida  $C_l$  conforme prediz os diagramas de fases. Como os processos de cristalização são realizados fora da condição de equilíbrio, o coeficiente de segregação definido na relação da equação (3.42) deve ser corrigido por termos que, no regime estacionário, levem em conta a velocidade de cristalização e os mecanismos de difusão do soluto na fase líquida. O novo coeficiente, que é denominado de coeficiente efetivo de segregação, deve ser uma função desses parâmetros dinâmicos uma vez que eles são os fatores determinantes pela acumulação de impurezas na interface sólido-líquido.

### 3.5.2 A teoria de Burton, Prim e Slichter

Para um processo de cristalização pelo método de fusão, Burton, Prim e Slichter (2) obtiveram uma expressão, a partir da equação da continuidade da mecânica dos fluidos aplicada à conservação do soluto, para uma distribuição efetiva dos dopantes na matriz cristalina, onde a condição de quase equilíbrio, isto é, a velocidade de cristalização, é considerada finita e não nula como nos diagramas de fase. A figura 3.9 mostra uma região ampliada de um processo de crescimento por fusão, CZ.



**Figura 3.9** - Camada de contorno na interface de crescimento

A conservação do dopante na região líquida é expressa por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (C\vec{V} - D\nabla C) \quad (3.43)$$

onde  $\vec{V}$  é o vetor velocidade do fluido e D o coeficiente de difusão do soluto. O mecanismo de transporte de massa é efetuado através da convecção e da difusão na fase líquida. O tratamento unidimensional é apropriado, desde que a fase líquida possui concentração de impurezas segregadas virtualmente constante na direção radial, perpendicular à direção de cristalização. Considerando o fluido incompressível, a equação (3.43) no regime estacionário se reduz a:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - V_x \frac{dC}{dx} = 0 \quad (3.44)$$

onde  $V_x$  é a soma da velocidade de cristalização  $\mathfrak{R}$  com a velocidade do fluxo do fluido na direção x. Na camada de contorno de difusão, onde realmente a cristalização se efetua, a fase líquida pode ser considerada estagnante desde que a existência de uma camada de contorno hidrodinâmica que impede a sua livre movimentação. Existe uma relação entre as camadas de contornos hidrodinâmica e de difusão que será discutida quando tratarmos dos mecanismos de transporte de massa em um processo de cristalização. Portanto, na interface sólido-líquido, a equação (3.44) se reduz a:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - \mathfrak{R} \frac{dC}{dx} = 0 \quad (3.45)$$

Resolvendo a equação diferencial para as seguintes condições de contorno:

a)  $C = C_i$  para  $x = 0$ ;

b)  $C = C_\lambda$  para  $x \geq \delta$ ;

$$c) (C_i - C_s) \mathfrak{R} = -D \frac{dC}{dx} \text{ para } x = 0,$$

obtemos o coeficiente efetivo de segregação, calculado por Burton, Prim e Slichter, para um processo real de cristalização:

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) e^{-\frac{\mathfrak{R}\delta}{D}}} \quad (3.46)$$

O coeficiente de segregação efetivo possui grande importância e aplicabilidade nos processos de cristalização. Conhecidos os parâmetros fundamentais do processo como, o diagrama de fase, isto é,  $k_o$ , a velocidade de cristalização, o coeficiente de difusão do dopante na fase líquida e a espessura da camada de contorno de difusão, podemos estimar a concentração de impurezas na fase sólida.

### 3.6 Influência da perda de massa por evaporação

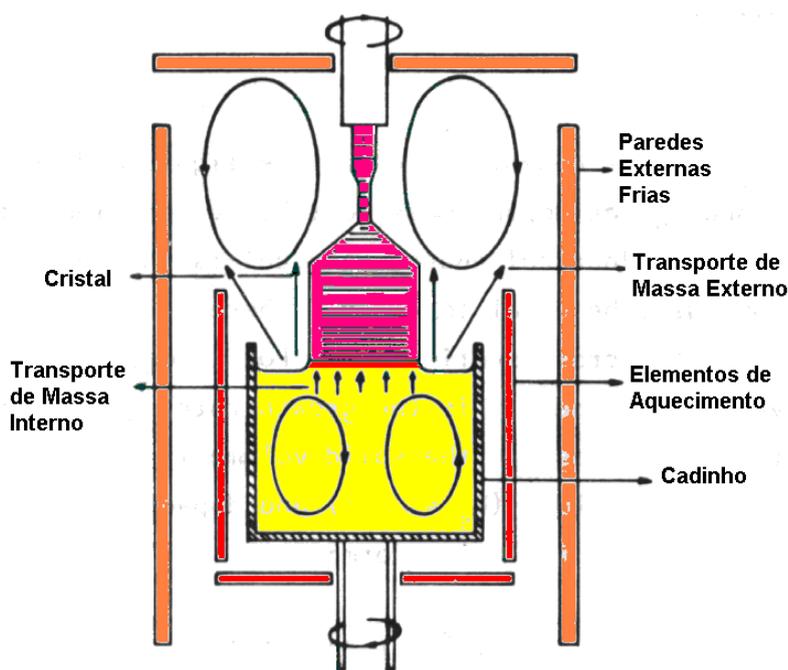
Nos diagramas de fases e quase que na totalidade dos trabalhos publicados relativos à preparação de monocristais pelo método de fusão, o sistema é considerado conservativo, isto é, a massa total do sistema (massa do cristal + massa contida no cadinho) é considerada constante durante todo o processo de crescimento. Nos processos que são efetuados em altas temperaturas, entretanto, as pressões de vapor dos constituintes na fase líquida podem ser relevantes e a variação da massa total do sistema não pode mais ser desprezada quando um perfeito entendimento do perfil de concentração do sólido é desejado. Esse fato é evidenciado pelo fato de que esse perfil em diversos sistemas não obedece a curva *solidus* dos diagramas de fase, mesmo nos casos onde não há evidências de alterações da cinética de crescimento ou do diâmetro cristalino. Os resultados de experimentos

reais de cristalização evidenciam esse problema e mostram a relevante influência da perda de massa dos constituintes voláteis durante os processos.

A figura 3.7 mostra, esquematicamente, os processos de transporte de massa que ocorrem em um processo real de cristalização efetuado pelo método de fusão (técnica de puxamento CZ). Podemos notar que estão presentes dois processos principais de transporte de massa:

a) Transporte de massa interno - troca de massa entre as fases sólida e líquida, que é intrínseca ao processo de crescimento;

b) Transporte de massa externo - perdas de massa da fase líquida através dos processos de evaporação e de condensação nas regiões frias do sistema de crescimento.

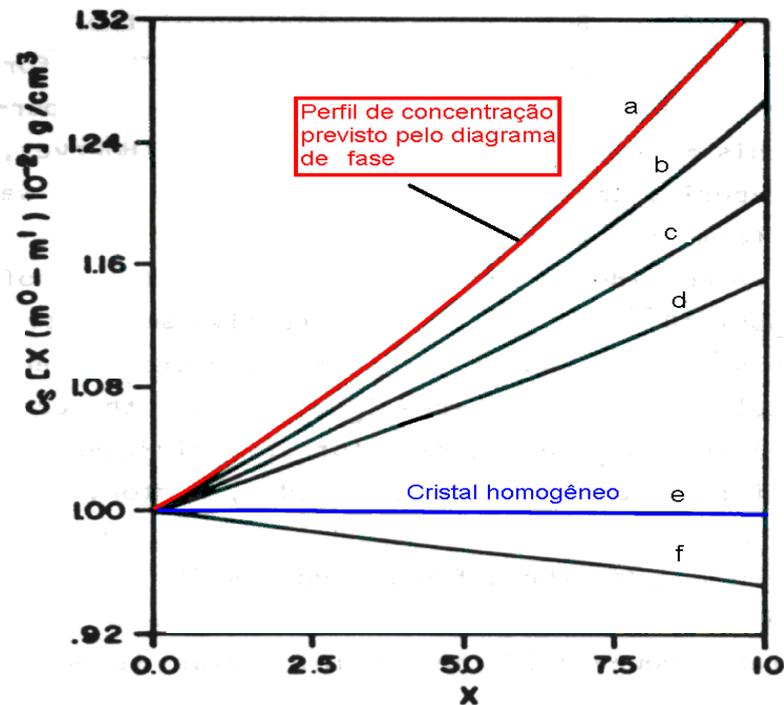


**Figura 3.7** - Mecanismos de transporte de massa nos processos reais de crescimento pelo método de fusão.

Há, portanto, um mecanismo contínuo de transporte de massa da fase líquida para as regiões de menor temperatura do forno durante todo o processo de crescimento que, em muitos casos, possui relevantes efeitos na

distribuição dos constituintes na fase sólida. Em casos extremos, o dopante volátil é preferencialmente removido da fase líquida e a sua incorporação na fase sólida é completamente desprezível. Nesses casos o coeficiente de segregação efetivo, definido pela teoria de Burton, Prim e Slichter (2) tende, experimentalmente, a zero, mesmo quando o dopante possui alta solubilidade na fase sólida, segundo o diagrama de fase.

Gallo, Andreetta e Caliri (2), mostraram que, nesse caso, a equação de Burton, Prim e Slichter, deve ser ajustada para levar em conta as perdas por evaporação do dopante durante o processo de crescimento. O perfil de concentração da fase sólida, depende de diversos parâmetros de crescimento, conforme é mostrado na figura 3.8.



**Figura 3.8** - Perfis da concentração de  $\text{Li}^+$  na matriz de NaCl previstos para diversos valores do diâmetro do cristal. a) previsto no diagrama de fase; b)  $A_c = 1,57 \text{ cm}^2$ ; c)  $A_c = 2,35 \text{ cm}^2$ ; d)  $A_c = 3,14 \text{ cm}^2$ ; e)  $A_c = 3,92 \text{ cm}^2$  e f)  $A_c = 4,71 \text{ cm}^2$  (3)

O novo perfil de concentração de dopantes na fase sólida é dado pela expressão:

$$C_s = \frac{k_{ef}(m_o - m_{ev})}{V_o^\lambda - \{(1 - k_{ef})A_s - E\}x} \quad (3.47)$$

onde  $m_{ev}$  é a massa do dopante perdida antes do início do processo de crescimento,  $m_o$  é a massa inicial do dopante,  $A_s$  a área de contato do sólido com a fase líquida e  $E$  um parâmetro experimental expresso pela razão:

$$E = \frac{a_i A_c}{\mathfrak{R}} \quad (3.48)$$

onde  $A_c$  é a área de contato entre as fases líquida e de vapor e  $a_i$  é a constante de evaporação do dopante.

### 3.7 Influência de campos elétricos nos perfis de concentração dos cristais

Diversas técnicas utilizam campos elétricos ou magnéticos externos aplicados durante os processos de crescimento para a preparação de monocristais com domínios ferro-elétricos orientados ou para o controle da hidrodinâmica da fase líquida. A influência desses campos pode modificar drasticamente o coeficiente de segregação efetivo previsto na teoria de Burton, Prim e Slichter. O coeficiente efetivo de segregação é o indicador da quantidade de dopante que é incorporada em um cristal durante o processo de crescimento.

Quando um campo elétrico é aplicado na interface de crescimento, o fluxo de íons na fase líquida sofre uma alteração e a equação

da continuidade deve ser modificada devido a existência desse fluxo adicional provocado pelo campo:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + \mathfrak{R} \frac{dC}{dx} + B \frac{dJ}{dx} = 0 \quad (3.49)$$

onde J é a densidade de corrente iônica que pode ser escrita como:

$$J = Cev \quad (3.50)$$

onde  $e$  é a carga e  $v$  a velocidade dos portadores respectivamente. Identificando a constante B por  $\gamma_R / e v$  onde  $\gamma_R$  é uma nova constante (um incremento na velocidade de crescimento), a equação da continuidade se torna:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + (\mathfrak{R} + \gamma_R) \frac{dC}{dx} = 0 \quad (3.51)$$

Analisando equação da continuidade modificada devido ao fluxo provocado por um campo elétrico externo, verificamos que na velocidade de crescimento aparece um termo adicional  $\gamma_R$ .

As condições de contorno, nesse caso, serão:

- a)  $C = C_i$  para  $x = 0$  onde  $x$  é medido a partir da interface cristalina e  $C_i$  a concentração na interface;
- b)  $C = C_f$  para  $x = \delta$ ;
- c)  $(C_i - C_s) (\mathfrak{R} + \gamma_R) = D \frac{dC}{dx}$  para  $x = 0$ .

A nova solução da equação da continuidade, utilizando as condições de contorno acima, fornece uma nova expressão para o coeficiente efetivo de segregação quando o crescimento é efetuado na presença de campos elétricos:

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp[-(\mathfrak{R} + \gamma_R) \frac{\delta_m}{D}]} \quad (3.52)$$

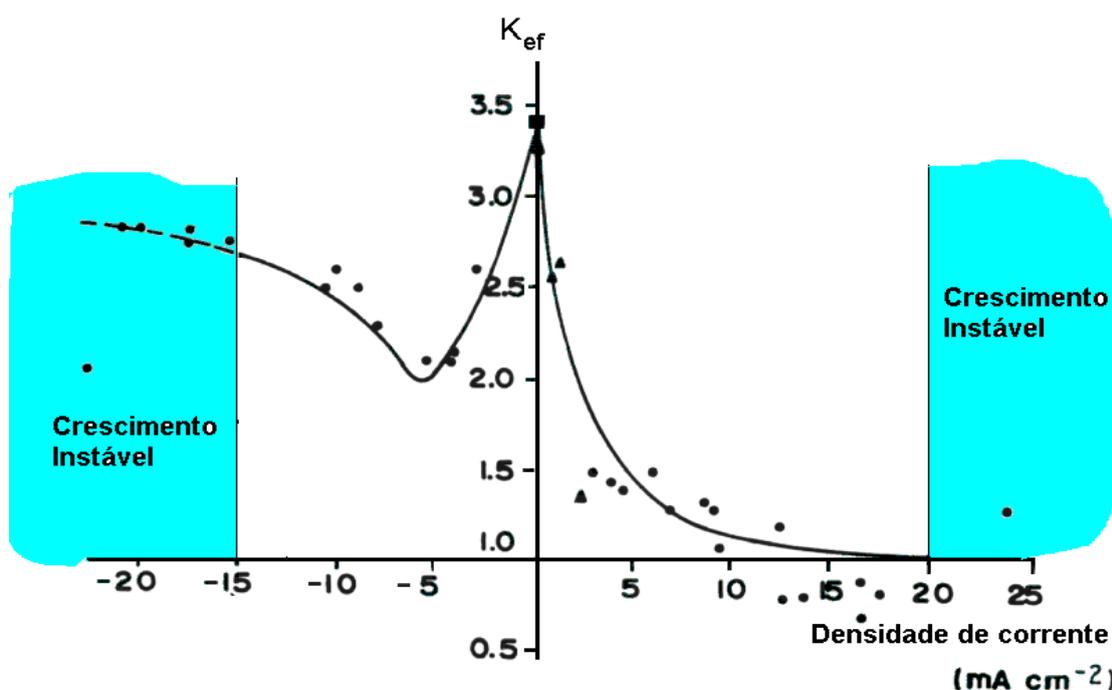
Onde  $\gamma_R$  é um parâmetro experimental que pode ser escrito como proporcional ou inversamente proporcional à densidade de corrente, dependendo do sentido do campo elétrico aplicado ao sistema. Essa nova expressão teórica para o coeficiente de segregação efetivo prevê uma nova distribuição do dopante na fase cristalina que descreve corretamente os resultados experimentais. (4)

### 3.8 Efeitos da Forma Geométrica da Interface Sólido-líquido

A forma geométrica da interface sólido-líquido, plana, côncava ou convexa, em um processo de crescimento possui alta relevância na incorporação de dopantes na fase cristalina. Resultados experimentais mostram que as modificações das formas geométricas da interface podem provocar transição entre rejeição ( $k_{ef} < 1$ ) de uma impureza numa matriz cristalina e a sua incorporação preferencial ( $k_{ef} > 1$ ) mesmo em casos onde essa transição não está prevista nos diagramas de fases. Esse fato experimental está relacionado com o tipo de interface, plana ou rugosa (fator  $\alpha_j$ ) e de suas transições, bem como de uma complexa influência nos processos de transporte de massa pelos mecanismos de convecção e difusão.

A forma da interface depende essencialmente, entre outros fatores, do perfil térmico do sistema de crescimento e, de uma forma interativa, dos padrões de convecção da fase líquida. A presença de campos elétricos externos, conforme foi demonstrado experimentalmente (4), além de modificar por si mesmo o fluxo de dopantes entre as fases, pode provocar modificações na forma geométrica da interface que, por sua vez, modifica novamente a distribuição dos dopantes na fase sólida num processo

interativo. Até a presente data, não existe um tratamento teórico satisfatório para esse fenômeno. A figura 3.9 mostra o comportamento do coeficiente de segregação efetivo na presença de campos elétricos que induz modificações na forma da interface sólido-líquido em diversos experimentos de preparação de  $\text{LiNbO}_3$  dopado com  $\text{Cr}^{3+}$ .



**Figura 3.9-** Comportamento do coeficiente de segregação efetivo em experimentos realizados na presença de campos elétricos: a) densidade de correntes positivas a interface permanece convexa; b) densidade de correntes negativas - transição da forma da interface de plana para côncava.

### 3.9 Efeitos de variações geométricas dos cristais

As flutuações geométricas são comuns em processos de crescimento de cristais. Nas técnicas de CZ e de LHPG, por exemplo, elas estão relacionadas com as flutuações dos diâmetros cristalinas e no método de solução relacionado com a forma geométrica dos monocristais devido ao hábito de crescimento ou pela vinculação de faces de crescimento. Nas técnicas de CZ e de LHPG, que são responsáveis pela preparação de diversos monocristais volumétricos e de fibras monocristalinas, essas

flutuações estão relacionadas com as variações de diâmetros provocadas pelas flutuações das velocidades de puxamento e ou por efeitos térmicos. Quando o raio cristalino flutua consenoidalmente de um quarto de seu valor inicial, durante o processo de crescimento, essa flutuação pode ser escrita da forma:

$$r' = r + \frac{r}{4} \cos 2\pi x \quad (3.53)$$

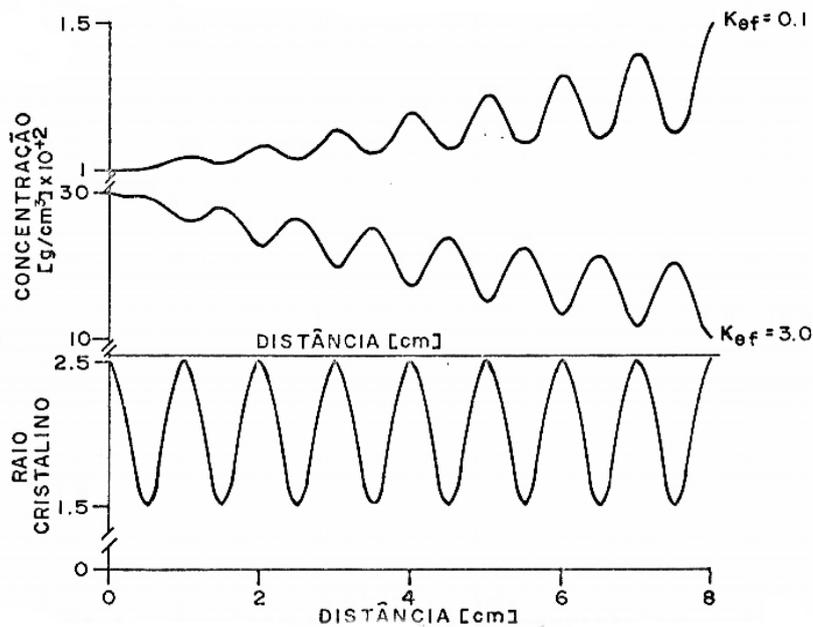
e os perfis de concentração, para os coeficientes de segregação efetivos com valores menor e maior que a unidade, pode ser escrito como [5]:

$$C_s = \frac{k_{ef} m^o}{V_{sn}^o - \left(\frac{\rho_s}{\rho_{sn}} - k_{ef}\right) \beta_g x^3} \quad (3.54)$$

Onde  $\beta_g$  é o fator geométrico. Substituindo o fator geométrico correspondente a forma cilíndrica, a equação se torna:

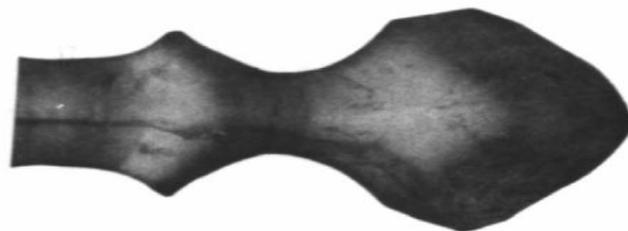
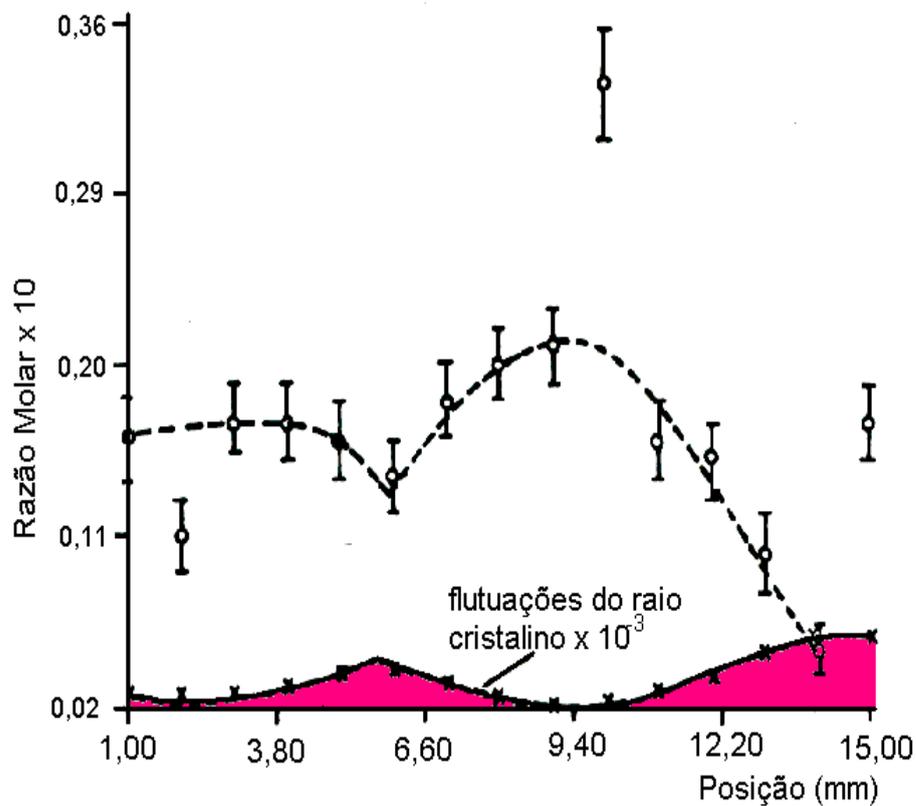
$$C_s = \frac{k_{ef} m^o}{V_{sn}^o - (1 - k_{ef}) \pi \left(r + \frac{r}{4} \cos 2\pi x\right)^2 x} \quad (3.55)$$

Os cálculos teóricos (5) dos efeitos dessas flutuações na distribuição das impurezas são mostrados na figura 3.10. Na figura 3.11 mostra os dados experimentais da influência da variação do diâmetro cristalinos em um processo real de crescimento de um monocristal de  $GdAlO_3:Cr^{3+}$  pela técnica de CZ. (5)



**Figura 3.10** - Efeito de flutuação do diâmetro cristalino na distribuição de impurezas em um processo de crescimento pelo método de fusão - cálculo teórico.

Ao contrário da maioria dos processos de cristais pelo método de fusão, onde a geometria da fase sólida é um fator controlável pelo experimentador, no método de solução ela é um fator intrínscio do sistema. Um composto cujo hábito de crescimento é cúbico possui seis faces onde os átomos ou moléculas podem ser absorvidos nos processos de crescimento, quando expostas à solução. Se o cristal está, entretanto, posicionado de forma que seja apoiado em uma das faces, somente as outras cinco participam do processo de crescimento, ficando, portanto, com uma face vinculada. Essa vinculação modifica o fator geométrico  $\beta_g$  e, conseqüentemente modifica os perfis de concentração na fase sólida. Para um monocristal de hábito conhecido os perfis de concentração podem ser previstos teoricamente substituindo o fator geométrico correspondente na equação.



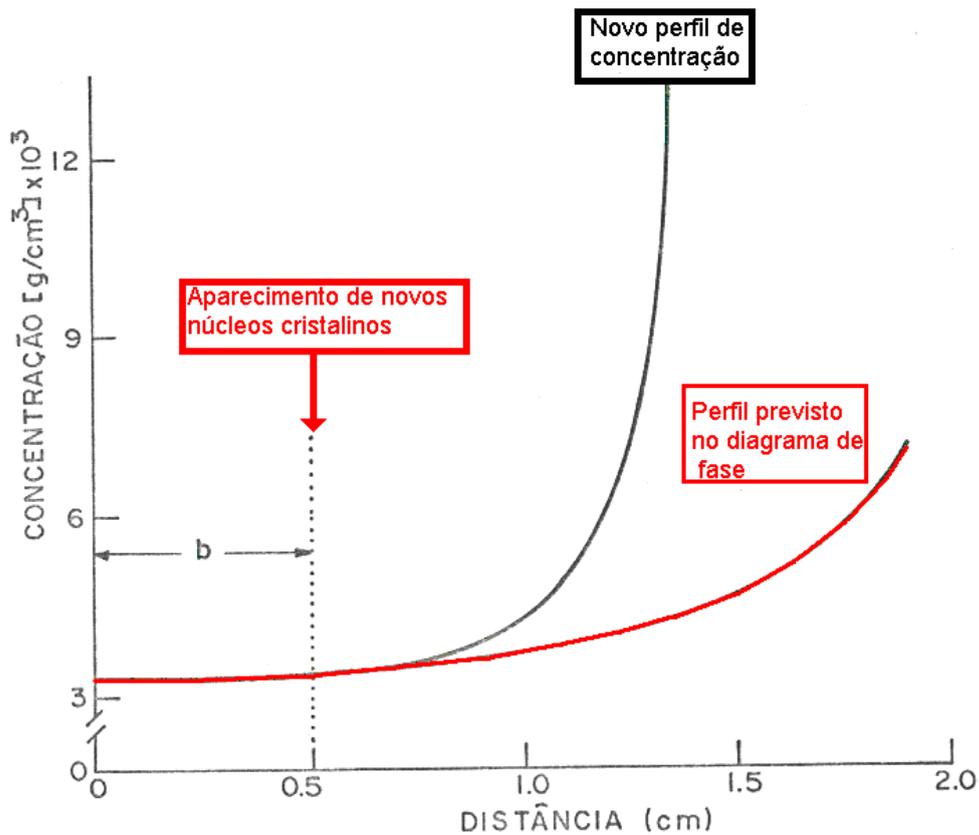
**Figura 3.11** - Efeito da flutuação do diâmetro cristalino na distribuição de  $\text{Cr}^{3+}$  na preparação de  $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$  - experimental.(5)

### 3.10 Efeitos de Nucleações Secundárias

O aparecimento de novos cristais no sistema de crescimento através de nucleações secundárias que, normalmente, são provocadas por flutuações térmicas, causam descontinuidades no volume da fase sólida afetando os perfis de concentração. Um efeito similar ao aparecimento de novos cristais pode ser provocado por reações químicas indesejáveis no

sistema. A equação (3.50) prevê teoricamente o perfil de concentração de um composto hipotético monocristalino crescido isoladamente até atingir o comprimento  $b$  e, posteriormente, com  $N$  novos cristais parasitas.

$$C_s = \frac{k_{ef} m^o}{V_{sn}^o - (1 - k_{ef}) \beta_g (x^3 + N(x - b)^3)} \quad (3.56)$$



**Figura 3.12** - Efeito de nucleações secundárias no perfil de concentração de monocristais crescidos pelo método de solução.(5)

As curvas, mostradas na figura 3.12, representam os perfis de concentração inalterada (curva normal) e alterada por nucleações secundárias de um composto hipotético. Nesse sistema os novos cristais foram nucleados a partir do comprimento  $b$  do cristal original.

Os mecanismos de segregação discutidos nesses tópicos mostram que, apesar dos diagramas de fase fornecerem muitas informações que são necessárias ao planejamento dos experimentos para a preparação de monocristais com propriedades importantes para as mais diversas aplicações científicas e tecnológicas, raramente os perfis de concentração dos monocristais obedecem a curva *solidus*, uma vez que fatores altamente relevantes na distribuição dos dopantes não são considerados no equilíbrio de fases.

## REFERÊNCIAS

- 1 ANDREETA, J. P. **Crescimento de cristais**: uma abordagem fenomenológica, 1997. Tese (Livre Docência) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- 2 BURTON, J. A.; PRIM, R. C.; SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 11, p. 1987, 1953.
- 3 GALLO, N. J. H.; ANDREETA, J. P.; CALIRI, A. Crystalization process of volatile binary systems. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 2, n. 1, 1987.
- 4 OCTAVIANO, E. S.; ANDREETA, J. P.; GALLO, N. J. H. The electrical field influence in de dopant segregation in linbo<sub>3</sub>: cr<sup>+3</sup> crystal growth process. **Journal Materials Science**, v. 28, p. 65-68, 1993.
- 5 ANDREETA, J. P. **Crescimento e caracterização de soluções sólidas oxidas**. 1984.158 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1984.

## 4 O FENÔMENO DA NUCLEAÇÃO

### 4.1 Introdução

Teorias clássicas e modernas procuram descrever os processos que originam o aparecimento de uma nova fase em um sistema inicialmente homogêneo, a nucleação. Todas elas partem da suposição de que os fenômenos que provocam o aparecimento dos núcleos de uma nova fase possuem as suas origens nas flutuações das condições de equilíbrio metaestável do sistema como, por exemplo, um vapor ou uma solução supersaturada, levando-o a uma condição de equilíbrio instável onde a sua homogeneidade não pode mais ser mantida. Nessas condições o sistema se tornará heterogêneo e, portanto, constituído de duas ou mais fases em equilíbrio. O fenômeno do aparecimento desses núcleos, sob essas condições, é denominado de “*nucleação homogênea*”.

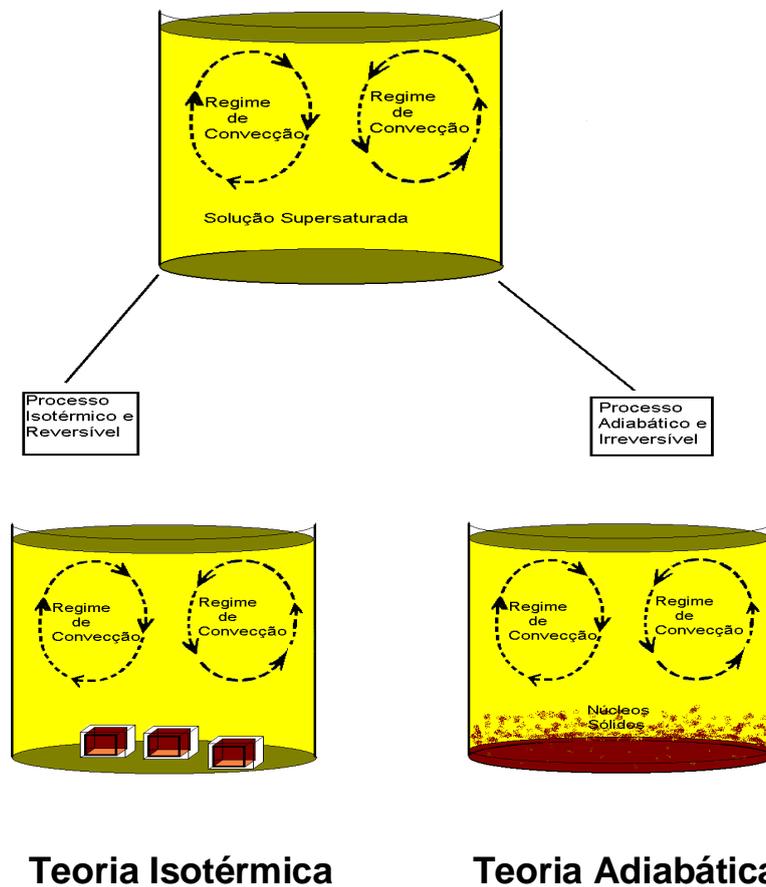
Importantes métodos de cristalização são precedidos pelos processos de nucleação homogênea. No entanto, tratando-se de um fenômeno probabilístico, o processo de nucleação é de difícil controle, principalmente quando o objetivo do experimento é a obtenção de cristais de grandes dimensões e, conseqüentemente, somente alguns núcleos devem se desenvolver no sistema de crescimento. Nesse caso, é importante utilizar técnicas de nucleações induzidas ou de controle do número de núcleos que permanecem na fase sólida e que darão origem aos cristais.

Em condições reais de cristalização os sistemas como, por exemplo as soluções líquidas, podem possuir impurezas sólidas onde se originam os novos núcleos ou eles podem se formar nas paredes do cadinho ou ainda em corpos sólidos introduzidos propositadamente no sistema para essa finalidade. A nucleação de uma nova fase sobre um corpo sólido presente no sistema é denominada de “*nucleação heterogênea*”.

### 4.2 Nucleações homogêneas espontâneas

As teorias de nucleação tem tratado o fenômeno da nucleação homogênea espontânea como um processo isotérmico ou um processo

adiabático. No primeiro caso é suposto que a nucleação é efetuada através de um processo extremamente lento onde existe uma troca contínua do calor latente de solidificação entre o núcleo da nova fase e a solução em sua vizinhança. Nesse caso a nucleação seria um processo aproximadamente reversível e efetuado a temperatura do sistema, mantida constante. No processo adiabático, a nucleação seria um processo extremamente rápido e, portanto, troca de calor nessa transformação seria desprezível. Como há liberação do calor latente de solidificação no processo, a temperatura no interior do núcleo aumentaria provocando o aumento a entropia do sistema para tornar o processo espontâneo e estritamente irreversível. A figura 4.1 mostra esquematicamente os resultados esperados dos processos de nucleação isotérmico e adiabático.



**Figura 4.1** - Resultados esperados nos processos de nucleação isotérmico e adiabático.

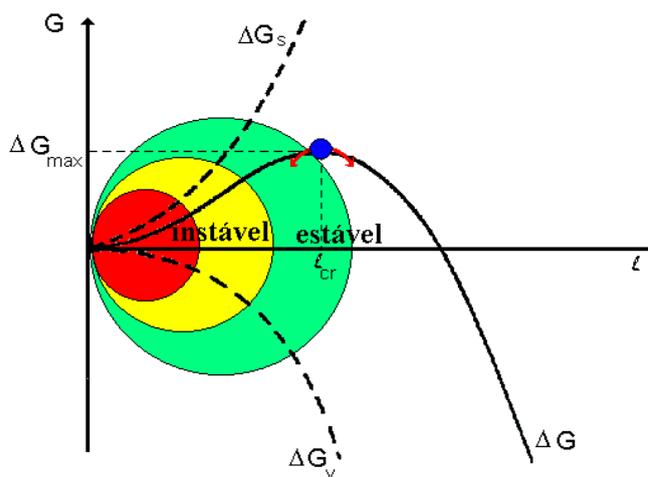
### 4.2.1 Nucleações espontâneas isotérmicas

Flutuações de qualquer espécie, num sistema metaestável como, por exemplo, em uma solução supersaturada, dão origem a pequenos aglomerados de moléculas, ou átomos, ou íons, conhecidos como núcleos. A probabilidade de um núcleo crescer e tornar-se estável depende da mudança na energia livre do sistema associada ao seu crescimento. Quando uma nova fase é formada, a mudança na energia livre do sistema é provocada pelo aparecimento desta nova fase e pela formação de um contorno entre a nova e a fase original, isto é,

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (4.1)$$

onde  $\Delta G_s$  representa a variação na energia livre de superfície, que é sempre positiva, enquanto  $\Delta G_v$ , a variação na energia devido ao volume da nova fase, que é sempre negativa.

O sinal de  $\Delta G$  depende da diferença entre  $\Delta G_s$  e  $\Delta G_v$ , que, por sua vez, depende das dimensões do núcleo. A função  $\Delta G = f(\lambda)$ , conforme mostrado na figura 4.2, possui um ponto de máximo para  $\lambda = (\lambda_{cr})$  (tamanho crítico)

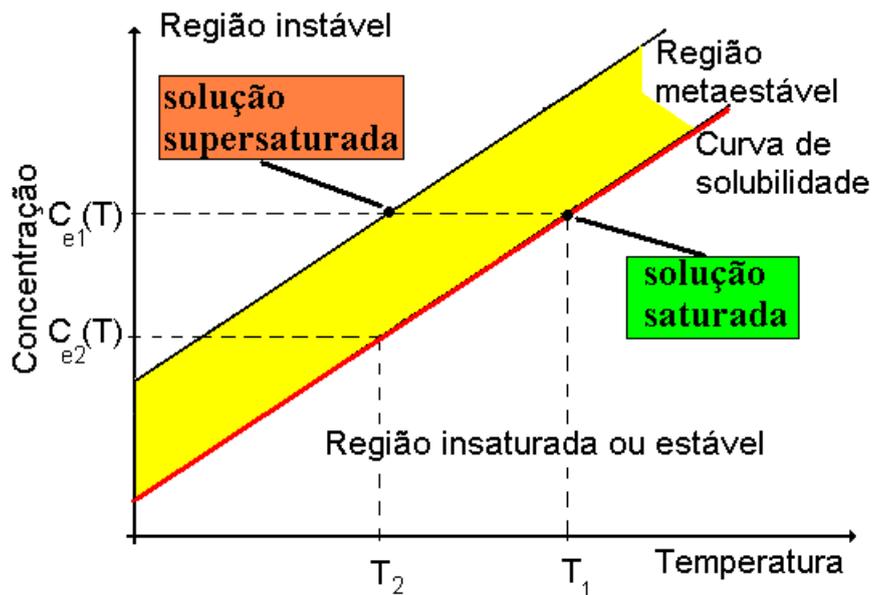


**Figura 4.2** - Energia livre em função da dimensão de um núcleo e sua transição de uma condição instável para estável.

Podemos notar pela figura 4.2 que a estabilidade termodinâmica dos núcleos depende de suas dimensões. Se, por exemplo,  $\lambda < \lambda_{cr}$  o núcleo se dissolve e se  $\lambda > \lambda_{cr}$  continua a crescer. A energia livre de superfície depende somente das dimensões do núcleo  $\lambda$  e da tensão superficial específica ( $\gamma$ ), ou seja:

$$\Delta G_s = \beta_g \gamma \lambda^2 \quad (4.2)$$

onde  $\beta_g$  é um fator de correção geométrico. Para um processo de cristalização a variação da energia livre em função do volume do núcleo é dada pela diferença entre os potenciais químicos da fase sólida, suposta em equilíbrio com a solução saturada, conforme curva de solubilidade mostrada na figura 4.3, e da solução supersaturada.



**Figura 4.3** - Estados de estabilidade, metaestabilidade e instabilidade de uma solução homogênea.

A energia livre volumétrica pode ser escrita como:

$$\Delta G_v = (\mu_s - \mu_{ss}) \Delta n \quad (4.3)$$

onde  $\Delta n$  é o número de moles da fase sólida, definido como

$$\Delta n = \frac{\rho \Delta V}{M} = \beta_g \rho \frac{\lambda^3}{M} \quad (4.4)$$

onde  $M$  é o peso molecular do soluto e  $\rho$  sua densidade. Pode-se, portanto, reescrever a equação (4.3) utilizando as definições dadas em (4.4), isto é:

$$\Delta G_v = \beta_g \lambda^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{a_s}{a_{ss}} = \beta_g \lambda^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{j_s^a C_s^{sn}}{j_{ss}^a C_{ss}^{sn}} \quad (4.5)$$

Desde que os coeficientes de atividade, para sistemas ligeiramente solúveis, são independentes da concentração para pequenos intervalos, isto é,  $J_{ss}^a = J_s^a$ , a equação (4.5) se torna:

$$\Delta G_v = \beta_g \lambda^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{C_s^{sn}}{C_{ss}^{sn}} \quad (4.6)$$

Como  $C_s^{sn} < C_{ss}^{sn}$ , então  $\Delta G_v$  é sempre uma grandeza negativa. Retornando à equação (4.1), a energia livre total para a transição de fase será:

$$\Delta G = \beta_g \gamma \lambda^2 + \beta_g \lambda^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{C_s^{sn}}{C_{ss}^{sn}} \quad (4.7)$$

O valor de  $\lambda$  no ponto máximo da curva, o  $\lambda_{cr}$  crítico, é dado por:

$$\lambda_{cr} = \frac{2}{3} \frac{\gamma M}{RT \rho \ln(1 + \sigma)} \approx \frac{2\gamma M}{3 R T \rho \sigma} \quad (4.8)$$

onde  $\sigma$  é a supersaturação relativa.

Assim, a energia livre máxima será dada por:

$$\Delta G_{\max} = \frac{4}{27} \beta_g \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 [\ln(1 + \sigma)]^2} \quad (4.9)$$

É evidente nas equações (4.8) e (4.9) que a supersaturação da solução é inversamente proporcional aos valores de  $\lambda_{cr}$  e  $\Delta G_{\max}$ . Essas condições teóricas de que os tamanhos críticos dos núcleos formados decrescem com o aumento da supersaturação explicam os resultados experimentais que evidenciam grandes quantidades de núcleos remanescentes em sistemas que apresentam altas metaestabilidades.

As equações acima representam as relações termodinâmicas que governam o tamanho do núcleo e as condições para a nucleação, mas não fornecem informação sobre a taxa de nucleação. Fazendo, entretanto, o uso da teoria de flutuações e da probabilidade de formação do núcleo (que é governado pelo valor do trabalho que deve ser realizado para formá-lo, isto é,  $\Delta G_{\max}$ ), a taxa de formação do núcleo (que é proporcional à probabilidade de seu aparecimento), pode ser escrita como:

$$I = K e^{-\frac{\Delta G_{\max}}{kT}} \quad (4.10)$$

onde K é uma constante e k a constante de Boltzmann.

Usando a equação (4.9), a seguinte expressão para a taxa de formação do núcleo pode ser obtida:

$$I = K e^{-\left(\frac{4}{27} \beta_g \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2} [\ln(1 + \sigma)]^2\right)} \quad (4.11)$$

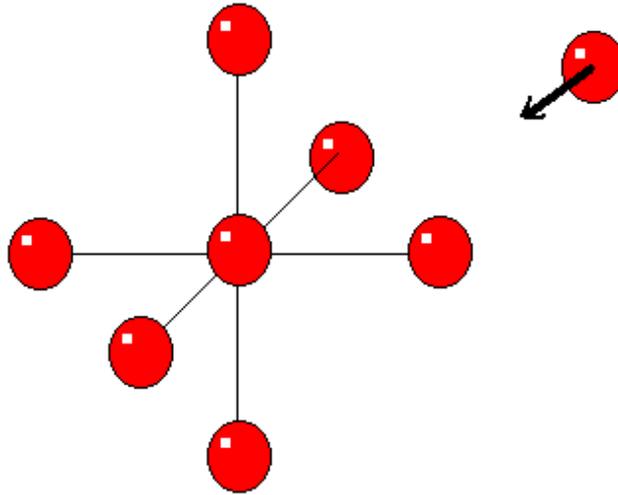
que prediz uma forte dependência de  $I$  com a supersaturação e a temperatura.

A taxa de nucleação em um experimento real de cristalização é muito maior do que a prevista pela equação (4.11). Esse fato indica que a maioria dos núcleos formados no processo não atinge o tamanho crítico para a temperatura de nucleação e por isso eles se dissolvem na solução contribuindo

assim para o fornecimento de massa aos núcleos estáveis remanescentes, conforme preve o tratamento termodinâmico. Somente estes sobrevivem no processo e dão origem a nova fase cristalina. Existem ainda técnicas para o controle da quantidade de núcleos remanescentes no sistema de crescimento, que discutiremos em detalhes no último tópico deste capítulo.

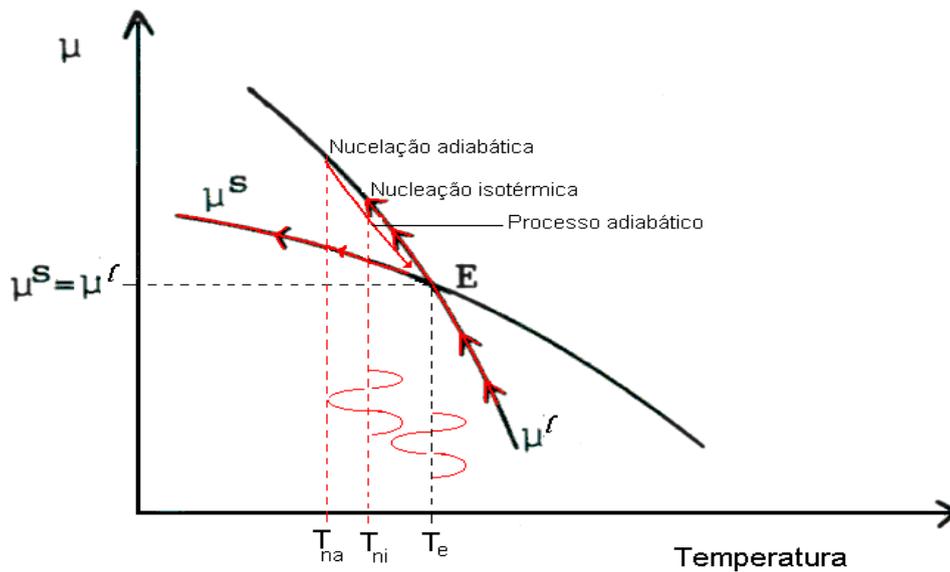
#### **4.2.2 Nucleações espontâneas adiabáticas**

Um grupo de átomos ou moléculas que dão origem à formação de núcleos de uma nova fase não são afetados pelas condições externas do sistema. Um processo de nucleação onde o sistema é mantido a temperatura constante não garante que os núcleos sejam formados isotermicamente conforme discutido no ítem anterior. Fenômenos de nucleações rápidos, característicos dos processos de cristalização de compostos fundidos, podem não depender dessas condições externas uma vez que a formação dos núcleos é um fenômeno local e que envolve uma fração extremamente pequena de seus átomos ou moléculas do sistema. Em média, o sistema pode ser mantido super-resfriado a temperatura constante (condição essa necessária para que a nucleação se processe) e, no entanto, os processos de nucleações rápidas podem provocar flutuações térmicas locais relevantes devido a liberação e a lenta difusão do calor latente de solidificação.(1) Nesse caso, o processo de nucleação pode ser atribuído a um mecanismo de reação em cadeia de formação de posições acessíveis aos novos elementos da fase nutriente (líquida ou de vapor), conforme mostra esquematicamente a figura 4.4. No caso do número de coordenação (6) cada novo elemento gera até cinco novas posições acessíveis aos novos elementos do nutriente.



**Figura 4** - O processo de nucleação (adiabática) como um mecanismo de reação em cadeia.

O diagrama da figura 4.5 mostra o início de uma transição de fase em um processo de nucleação adiabático. Devido a liberação do calor latente de solidificação a temperatura dos núcleos da nova fase aumenta conforme preve a termodinâmica.



**Figura 4.5** - Variação da energia livre e da temperatura num processo de nucleação adiabática-  $T_{na}$  e  $T_{ni}$  temperaturas iniciais dos processos de nucleação adiabática e isotérmica.

A termodinâmica dos processos de nucleações adiabáticos foram desenvolvidos por Meyer (1). Se somente o trabalho mecânico é considerado, a primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como:

$$\Delta u = \Delta q - p\Delta v \quad (4.12)$$

onde  $\Delta u$  é a variação da energia interna,  $\Delta q$  a quantidade de calor fornecida ao sistema,  $p$  a pressão externa e  $\Delta v$  a variação de volume de um sistema fechado. Se o sistema é isolado, isto é, fechado adiabaticamente com volume constante, temos:

$$\begin{aligned} \Delta q &= 0 \\ \Delta v &= 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

então, da primeira e da segunda lei da termodinâmica, pode-se concluir que:

$$\begin{aligned} \Delta u &= 0 \\ \Delta s &\geq 0 \end{aligned} \quad (4.14)$$

Se o sistema for fechado adiabaticamente e a pressão externa for mantida constante, obtém-se da primeira lei:

$$\Delta u + p\Delta v = \Delta(u + pv) = \Delta h = 0 \quad (4.16)$$

onde  $h$  é a entalpia do sistema. Consequentemente, obtém-se as novas condições:

$$\begin{aligned} \Delta q &= 0 \\ \Delta p &= 0 \end{aligned} \quad (4.17)$$

onde a aplicação da primeira e da segunda lei da termodinâmica leva as seguintes condições semelhantes as da equação (4.14) :

$$\begin{aligned}\Delta h &= 0 \\ \Delta s &\geq 0\end{aligned}\tag{4.18}$$

Para um sistema de uma única fase e para um processo reversível, as variáveis termodinâmicas estão relacionadas pela equação:

$$dh = Tds + vdp\tag{4.19}$$

Integrando essa equação a  $p$  constante, para as fases líquida e sólida respectivamente, obtemos uma expressão analítica da entalpia em função da entropia para as fases em equilíbrio. Essas relações são importantes para o entendimento dos processos de nucleações adiabáticos que são, mais convenientemente, descritos através dos diagramas de Mollier onde as funções  $h = f(s)$  são representadas. A integração, entretanto, somente pode ser efetuada facilmente em casos simples onde o calor específico a pressão constante é uma constante. Essa condição é aproximadamente válida para sólidos e líquidos, mas não pode ser estendida para a temperatura de fusão. Esta é a razão porque a transição da fase líquida e sólida é especialmente conveniente para esses estudos. Os calores específicos das fases sólida e líquida possuem, usualmente, ainda valores muito próximos na temperatura de fusão e, ambos podem ser substituídos pela média:

$$c_p = \frac{c_p^\lambda + c_p^s}{2} = \text{constante}\tag{4.20}$$

onde os calores específicos das fases são obtidos á temperatura de fusão.

Das equações termodinâmicas, obtem-se as seguintes condições:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T\tag{4.21}$$

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_p = c_p^{-1} \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \quad (4.22)$$

$$\left(\frac{\partial^n h}{\partial s^n}\right)_p = c_p^{1-n} \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \quad (4.23)$$

$$h = c_p T + h_1 \quad (4.24)$$

onde  $h_1$  é uma constante de integração possui valores diferentes para as fases líquida e sólida.

A função que satisfaz as equações (4.21) a (4.23) é, evidentemente uma exponencial e pode ser escrita para as fases sólida e líquida, considerando as condições de contorno dos pontos  $\alpha$  e  $\beta$  mostrados na figura 4.5 onde as fases estão em equilíbrio na temperatura de fusão  $T_M$ :

$$h_s = c_p T_M \left\{ e^{\frac{s-s_\alpha}{c_p}} - 1 \right\} + h_\alpha \quad (4.25)$$

$$h_\lambda = c_p T_M \left\{ e^{\frac{s-s_\beta}{c_p}} - 1 \right\} + h_\beta \quad (4.26)$$

Na formação de núcleos de pequenas dimensões devemos ainda incluir o efeito de capilaridade. A entalpia de um átomo de uma fase homogênea de um pequeno sólido esférico (um possível núcleo) em um líquido:

$$h_{sr} = c_p T_M \left\{ e^{\frac{s-s_\alpha}{c_p}} - 1 \right\} + h_\alpha + \Delta h_r \quad (4.27)$$

onde  $\Delta h_r$  é a entalpia devido a pressão de capilaridade:



Os pontos  $\alpha$  e  $\beta$  onde as fases possuem as mesmas temperaturas mostradas na figura 4.6 são determinados graficamente através da tangente comum. Esses pontos são singulares e determinam a temperatura de fusão do composto  $T_M$ . As energias livres de Gibbs das fases nessa temperatura podem ser escritas como:

$$g_\alpha = h_\alpha - T_M s_\alpha \quad (4.30)$$

$$g_\beta = h_\beta - T_M s_\beta \quad (4.31)$$

e, a condição de equilíbrio das fases implica que:

$$g_\alpha = g_\beta \quad (4.32)$$

isto é, a energia livre molar ou o potencial químico das fases são iguais. A figura mostra ainda:

a) calor latente  $\Delta h_L$  e a entropia latente  $\Delta s_L$  de uma transição de fase isotérmica de equilíbrio;

b) o processo de nucleação isotérmica  $\delta \Rightarrow \varepsilon$ , onde:

$$\left(\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p\right)_\delta = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p\right)_\varepsilon = T_{ni} \quad (4.33)$$

c) o processo de nucleação adiabática ( $h=0$ )  $\delta \Rightarrow \gamma$

d) o processo de esfriamento do núcleo formado em uma nucleação adiabática  $\gamma \Rightarrow \varepsilon$

O calor latente de solidificação possui uma relevante importância nos processos de transição de fases. Nos processos de cristalização, por exemplo, a fase desejada possui uma ordem maior do que as fases nutrientes e esse fato implica no decréscimo da entropia que, aparentemente, viola a segunda lei da termodinâmica. As transições de fases isotérmicas exemplificadas pela transição entre os pontos  $\delta \Rightarrow \varepsilon$  de mesma temperatura  $T_{ni}$  na figura 4.6, são, no entanto, sempre acompanhadas pela liberação de calores latentes e estes contribuem a aumento a entropia do sistema como um todo compensando a formação de uma fase de maior ordenamento. Os processos de transição de fases adiabáticos entretanto são considerados extremamente rápidos para que haja a liberação do calor latente. No entanto há um aumento da entropia na formação dos núcleos da nova fase apesar de seu maior ordenamento, conforme é mostrado na transição  $\delta \Rightarrow \gamma$  da figura 4.6. Podemos ainda notar que essa transição é seguida por outra de esfriamento dos núcleos, a  $\gamma \Rightarrow \varepsilon$ . Fica portanto claro que o calor latente de solidificação foi mantido no interior dos núcleos aumentando a sua temperatura e, conseqüentemente a sua entropia.

### 4.3 Nucleações espontâneas heterogêneas

A mudança de fase em condições reais usualmente ocorre em sistemas heterogêneos. Neste sistema a formação do núcleo acontece numa interface, ou seja, sobre partículas estranhas (impurezas sólidas indesejáveis na solução), na parede do cristalizador, na superfície do agitador, no suporte da semente, etc.. O mecanismo de formação do núcleo, nestas condições, difere do descrito anteriormente. Neste caso, o trabalho necessário para nuclear sobre um substrato é menor do que no caso de nucleação homogênea, onde o processo ocorre numa solução perfeitamente livre de impurezas. Conseqüentemente, a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\Delta G_{het} < \Delta G_{hom} \quad (4.34)$$

A maior probabilidade de formação do núcleo em soluções heterogêneas é devido ao valor da tensão superficial ( $\gamma$ ) nos contornos das fases. Considerando uma superfície plana e a aproximação de que o formato do núcleo é um segmento de esfera cuja superfície forma um ângulo  $\theta$  de contato com o substrato, as condições de equilíbrio implicam que:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SC} + \gamma_{CL} \cos \theta \quad (4.35)$$

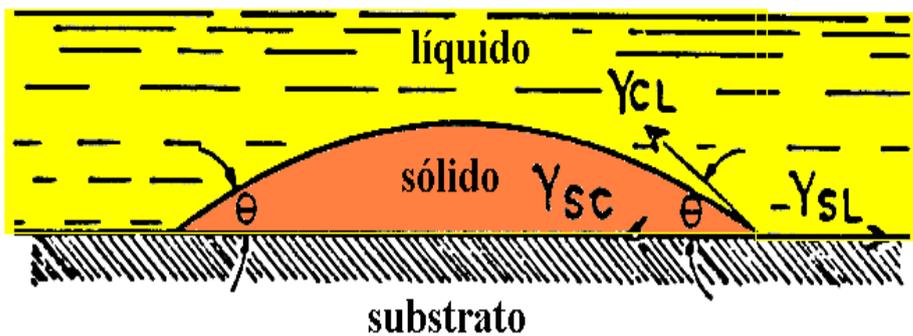
onde os subscritos S, L e C significam substrato, líquido e cristal, respectivamente.

A energia livre de formação da fase sólida, portanto, será:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} f(\theta) \quad (4.36)$$

onde  $f(\theta) \leq 1$ . De acordo com Volmer [2] o coeficiente  $f(\theta)$  possui a seguinte dependência:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (4.37)$$



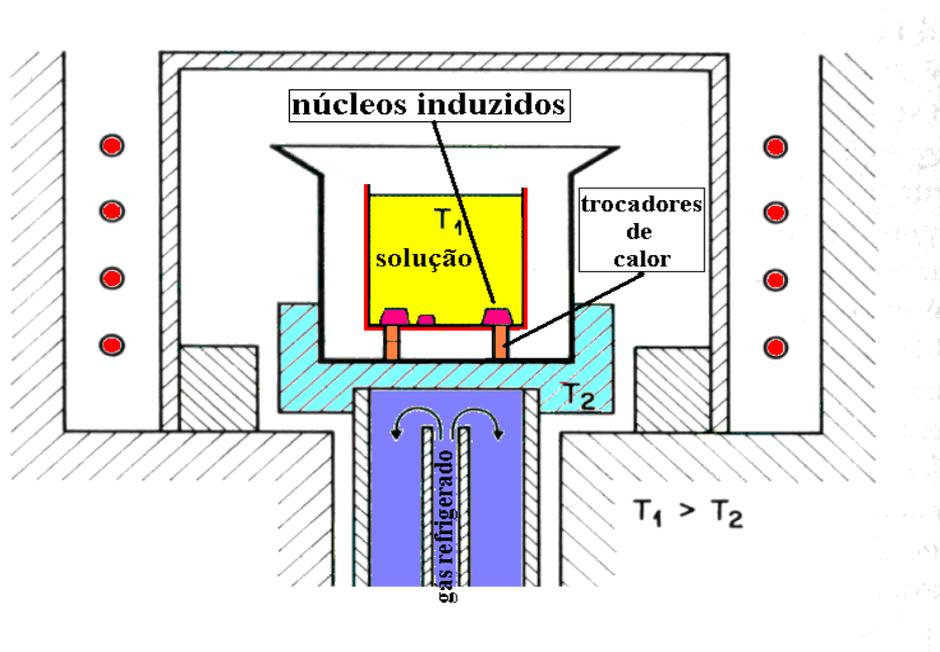
**Figura 4.7** - Nucleação heterogênea de um sólido em fase líquida homogênea.

Na ausência de qualquer afinidade entre a fase cristalina e o substrato  $\theta = 180^\circ$  e portanto nestas condições,  $\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}}$ . No caso de uma afinidade parcial entre a fase cristalina e o substrato,  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  e, conseqüentemente,  $\Delta G_{\text{het}} < \Delta G_{\text{hom}}$ . Se a fase cristalina e o substrato são idênticos, então  $\theta = 0^\circ$  e  $\Delta G_{\text{het}} = 0$ , isto é, para a cristalização ou condensação sobre tal substrato não há tamanho crítico para o núcleo.

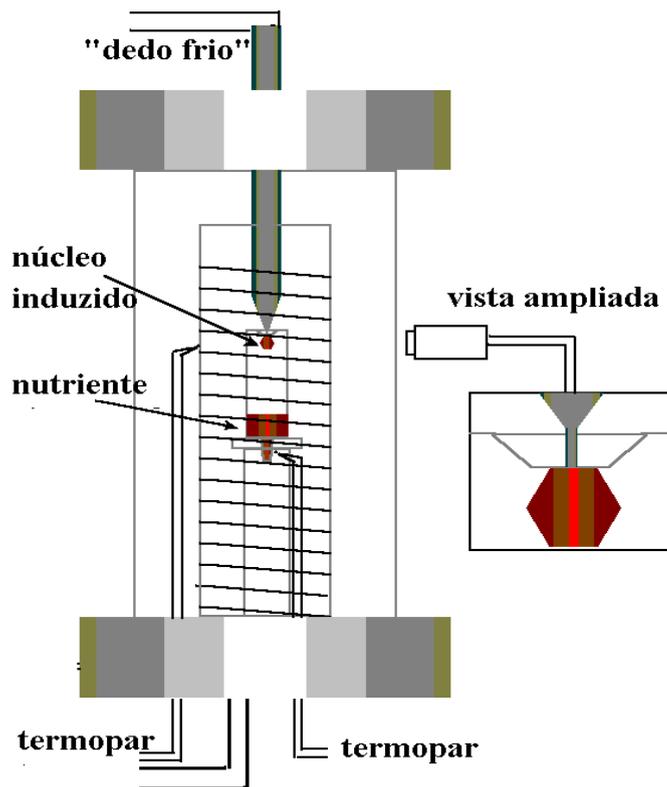
#### 4.4 Controle da nucleação

##### 4.4.1 Nucleações induzidas

Nos processos reais de cristalização as nucleações, consideradas isotérmicas, são normalmente induzidas. Entre as técnicas de indução de nucleação a mais utilizada está relacionada em produzir no sistema de cristalização regiões de menores temperaturas, provocando desse modo uma maior probabilidade de nucleação nessas regiões pré-determinadas pelo experimentador. As figuras 4.8 e 4.9 exemplificam essas técnicas quando utilizadas numa solução em altas temperaturas ou na condensação controlada de um vapor.



**Figura 4.8** - Nucleação induzida em uma solução líquida supersaturada em altas temperaturas.



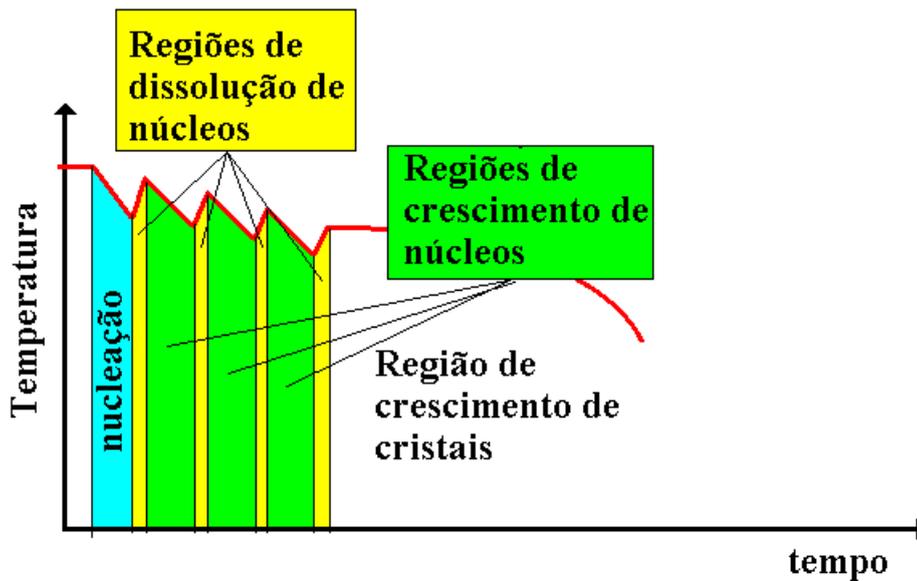
**Figura 4.9** - Nucleação induzida de um vapor supersaturado.

Para a obtenção de uma região de menor temperatura, em ambos os experimentos foi utilizada a técnica da otimização local do transporte de calor. Em sistemas onde as cristalizações são efetuadas em altas temperaturas, mostrada na figura 4.8, a técnica, normalmente utilizada para obter gradientes térmicos no sistema é fluir um gás através de uma tubulação cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para otimizar a remoção de calor da parte inferior do sistema de cristalização. Nesse caso, a temperatura do gás e o seu fluxo determinam a intensidade do resfriamento do local pré-determinado do sistema induzindo o processo de nucleação. Em sistemas em que os processos são efetuados em baixas ou moderadas temperaturas a otimização da troca de calor local pode ser efetuada pelo contato de um metal refrigerado em um ponto escolhido para a indução da nucleação, conforme é mostrado na figura 4.9. Nesse sistema a nucleação foi induzida na parte superior de uma ampola selada de quartzo através do contato externo de um "dedo frio" metálico.

#### 4.4.2 Controle da taxa de nucleação

Nos processos de nucleação são formados normalmente quantidades enormes de núcleos que, para os propósitos de preparação de monocristais, não são desejáveis. Para a preparação de cristais de grandes dimensões é importante, como veremos posteriormente, que apenas alguns núcleos ou, mais apropriadamente, um único núcleo permaneça no sistema de cristalização após o processo de nucleação. A maioria dos núcleos que são formados deve, portanto, ser eliminados através de técnicas apropriadas que, além de selecionar os remanescentes, não devem introduzir defeitos que se propaguem nos cristais durante os processos de crescimento que podem prejudicar a sua qualidade estrutural e a sua homogeneidade. A eliminação dos núcleos formados através das técnicas de filtração da solução da remoção mecânica, por exemplo, além de só ser possível em sistemas cujos processos são efetuados em baixas temperaturas e em sistemas abertos possuem as desvantagens de modificar parâmetros importantes dos processos de crescimento como a temperatura ou da introdução nos sistemas de corpos estranhos que, quando critérios rigorosos não são utilizados, podem prejudicar a qualidade dos cristais em crescimento.

Há, no entanto, uma técnica universal que pode ser utilizada em qualquer sistema de cristalização. Como vimos anteriormente, os núcleos só sobrevivem ao processo de nucleação se possuírem dimensões maiores que o tamanho crítico calculado termodinamicamente. O tamanho crítico, além de outros fatores, depende essencialmente da supersaturação que, em um sistema de composição bem determinada, é uma função da temperatura, conforme é mostrado na equação (4.8). Desse modo, aumentado a temperatura do sistema, diminui o valor da supersaturação que, por sua vez, aumenta o tamanho crítico dos núcleos.



**Figura 4.10** - Ciclos de temperaturas apropriados para seleção de núcleos em um processo de crescimento de cristais de grandes dimensões.

Esse procedimento, mostrado na figura 4.10, onde a temperatura do sistema oscila de forma controlada por um programa de temperatura apropriado, transformando os núcleos de dimensões estáveis, portanto em crescimento em núcleos termodinamicamente instáveis que se dissolvem no sistema. Com o decréscimo da temperatura, no primeiro ciclo, o processo de nucleação se efetua com a formação de diversos núcleos termodinamicamente estáveis descrito em um fenômeno de nucleação normal e aumentam as suas dimensões. Depois desse processo o sistema é constituído de duas fases em condição de “quase equilíbrio” e a fase sólida possuem cristais cujas dimensões dependem do tempo em que foram formados. Com o aumento da temperatura os núcleos menores passam a ser termodinamicamente instáveis e são dissolvidos enquanto que os maiores, ainda que suas dimensões sejam diminuídas, sobrevivem ao processo. O segundo ciclo se inicia com o decréscimo da temperatura e os núcleos remanescentes do ciclo anterior crescem preferencialmente uma vez que suas dimensões são maiores que o tamanho crítico para essa temperatura. As barreiras termodinâmicas naturais como a energia de superfície e capilaridade, comuns aos núcleos de pequenas dimensões, não afetam os nucleos remanescentes do ciclo anterior.

Num processo real de cristalização diversos fatores influem no fenômeno da nucleação. Resultados experimentais mostram que oscilações térmicas ou vibrações mecânicas possuem forte influência na criação de novos núcleos. Desse modo, como é mostrado na figura 4.10, é conveniente que o ciclo seja repetido diversas vezes antes que o processo de crescimento se inicie.

1 MEYER, E. Adiabatic nucleation. **Journal Crystal Growth**, v.74 p. 425 – 438, 1986.

2 VOLMER, M.; SCHULTZE, W. Konensation and kristallen. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 156A, n. 1, p. 1-22, 1931.

## 5 TEORIA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

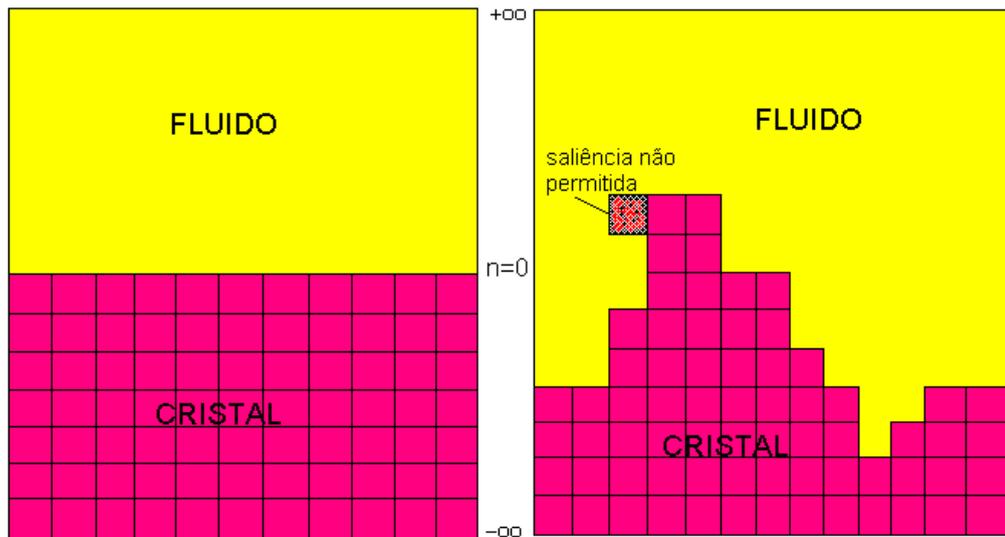
### 5.1 A interface entre o cristal e o fluido

#### 5.1.1 Introdução

Antes de tratar da teoria de crescimento de cristais é importante fazer uma análise das propriedades físicas da interface cristal-fluido uma vez que o processo se realiza nessa região de contorno. Nessa análise é usual utilizar o modelo de Temkin (1) por ser o mais geral e o de mais fácil compreensão.

Nesse modelo o cristal de Kossel (ver apêndice A) é utilizado onde é assumida que somente a energia de ligação com os primeiros vizinhos é relevante. Cada bloco tetragonal possui quatro ligações horizontais e duas ligações verticais com o sólido e toda interface é uma região onde os blocos estão em contato com um fluido contínuo. Em resumo as aproximações utilizadas no modelo podem ser escritas como:

- O cristal é um cristal de Kossel;
- A orientação do cristal: (001);
- A interface sólida-fluido é constituída de blocos sólidos e de “blocos fluídos”;
- São infinitas as camadas, cada uma com a espessura  $d_{001}$ . O índice  $n$ ,  $-\infty < n < +\infty$ , especifica a camada;
- O fluido é contínuo e homogêneo;
- As disposições dos blocos sólidos são exatas e não são consideradas saliências, isto é, o bloco sólido só pode se posicionar exatamente sobre o outro bloco sólido, conforme mostra a figura 5.1;



**Figura 5.1** - Interface sólido-fluido ( superfícies unitárias ). Transição de perfeitamente plana para rugosa.

No desenvolvimento do modelo de Temkin, os seguintes símbolos serão utilizados:

- $N_{ns}$  - número de blocos sólidos na  $n$ -ésima camada por unidade de superfície;
- $N_{nf}$  - número de “blocos fluídos” na  $n$ -ésima camada por unidade de superfície;
- $N = N_{ns} + N_{nf}$  - número total de blocos por unidade de superfície;
- $C_n = N_{ns}/N$  - fração de blocos sólidos (concentração);
- $(1-C_n)$  - fração de “blocos fluídos”;
- $\phi_{ss}$  - energia de ligação sólido-sólido;
- $\phi_{sf}$  - energia de ligação sólido-fluido;
- $\phi_{ff}$  - energia de ligação fluido-fluido.

Nesse modelo somente as ligações horizontais são consideradas, pois na criação ou aniquilação de um bloco sólido (ou fluido) as ligações verticais são conservadas.

As condições de contorno do modelo de Temkin são, obviamente, dadas por:

$$C_{-\infty} = 1 \text{ (todas as posições ocupadas por blocos sólidos)}$$

$$C_{+\infty} = 0 \text{ (todas as posições vazias de blocos sólidos)}$$

### 5.1.2 Desenvolvimento da teoria de Temkin

Para o desenvolvimento da teoria de Temkin, devemos analisar o que acontece se uma interface completamente plana F (flat), que é utilizada como referência, se torne completamente rugosa, conforme mostra a figura 5.1. No caso da face ser completamente plana, as seguintes condições são válidas:

$$-\infty < n < 0 \Rightarrow C_n = 1$$

$$1 < n < +\infty \Rightarrow C_n = 0$$

Essas condições implicam ainda que adotamos como referência a interface entre 0 e 1.

A variação da energia livre devido ao enrugamento da uma face plana é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_{f-s} + \Delta G_{surf} \quad (5.1)$$

onde  $\Delta G_{f-s}$  é a variação da energia livre de Gibbs pela substituição dos blocos sólidos por blocos fluidos e vice-versa (efeito de volume);  $\Delta G_{surf}$  é a variação da energia livre de Gibbs devido a mudança da energia de ligação da interface ( $\Delta E_{surf}$ ) e na entropia configuracional ( $T\Delta S_{surf}$ ), isto é,  $\Delta G_{surf}$  é devido a modificação na estrutura da superfície (as modificações relativas ao volume estão incluídas em  $\Delta G_{f-s}$ ). Desse modo temos que:

$$\Delta G_{f-s} = \frac{\partial G}{\partial N_s} \Delta N_s + \frac{\partial G}{\partial N_f} \Delta N_f \quad (5.2)$$

e

$$\Delta G_{surf} = \Delta E_{surf} - T\Delta S_{surf} \quad (5.3)$$

onde  $\Delta N_s$  e  $\Delta N_f$  são, respectivamente, o número de blocos sólidos que se tornam fluidos e o número de blocos sólidos que se formam a partir da fase fluida ocasionando o enrugamento. Da expressão (5.2), obtemos que:

$$\mu_s = \frac{\partial G}{\partial N_s} \quad (5.4)$$

e

$$\mu_f = \frac{\partial G}{\partial N_f} \quad (5.5)$$

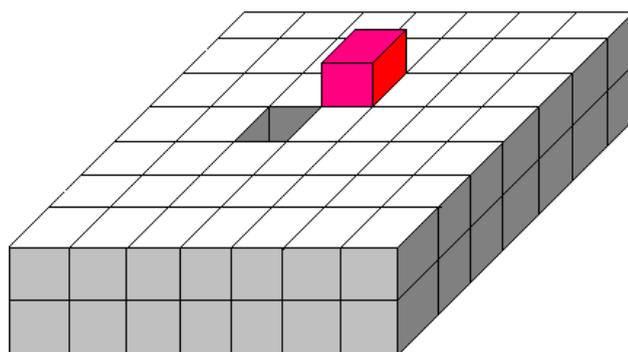
A variação do potencial químico na adição de um elemento da fase fluída na fase sólida é dada por:

$$\Delta\mu = \mu_f - \mu_s \quad (5.6)$$

Utilizando o modelo de blocos para a interface dos cristais, o ganho da energia na formação de uma ligação  $\phi_{sf}$  é, em média, dado por:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\phi_{ss} + \phi_{ff}) - \phi_{sf} \quad (5.7)$$

onde a expressão se justifica uma vez que é necessária quebrar as ligações sólido-sólido e fluido-fluido para a formação da ligação sólido-fluido. Um exemplo que justifica a expressão (5.7) é mostrado na figura 5.2.



**Figura 5.2** - Quebra de 4 ligações sólido-sólido e 4 ligações fluido-fluido dando origem a 8 ligações sólido-fluido.

No enrugamento de uma interface plana, a fração de blocos fluidos da  $n$ -ésima camada ( $1 - C_n = N_{nf}/N$ ) que originalmente era sólida é preenchida com blocos fluidos que provocam uma variação do potencial químico  $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$  por bloco. Da mesma forma  $NC_n$  blocos sólidos são formados dos blocos fluidos na  $n$ -ésima camada com uma variação do potencial químico dado por  $-\Delta\mu = \mu_s - \mu_f$ . A energia livre de formação e dissolução dos blocos sólidos é dada por:

$$\Delta G_{f-s} = \Delta\mu N \left[ \sum_{n=-\infty}^0 (1 - C_n) - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \right] \quad (5.8)$$

Para calcular o número de ligações  $\phi_{sf}$  que é formada no enrugamento da interface, Temkin usou a aproximação de Bragg-Williams que assume que os blocos sólidos vêm, em média, a mesma distribuição de blocos em sua vizinhança. Não existem agrupamentos preferenciais. Desse modo a probabilidade da formação de uma ligação sólido-fluido é proporcional a  $4C_n(1 - C_n)$ , isto é, ao produto da fração dos blocos sólidos pela fração ocupada pelo líquido na  $n$ -ésima camada. O fator 4 aparece na expressão devido as quatro contatos possíveis de cada bloco. Logo obtemos:

$$\Delta E_{surf} = 4\varepsilon N \sum_{-\infty}^{\infty} C_n (1 - C_n) \quad (5.9)$$

De acordo com a formula de Boltzmann, a entropia é dada por  $S = k \ln(w)$  onde  $w$  é o número das possíveis configurações. Para uma face completa  $w = 1$  e a entropia é nula. Conseqüentemente o fator  $T\Delta S_{surf}$  só aparece devido ao enrugamento da superfície.

Considerando a  $(n+1)$  camada, então nós necessitamos levar em consideração somente as posições sobre os blocos sólidos da  $n$ ésima camada. Dessas  $NC_n$  posições,  $NC_{n+1}$  serão sólidas e  $N(C_n - C_{n+1})$  serão fluidas ou vazias. Conseqüentemente, o número de configurações possíveis na  $n$ ésima primeira camada é dada por:

$$w_{n+1} = \frac{(NC_n)!}{N(C_{n+1})!(N(C_n - C_{n+1}))!} \quad (5.10)$$

Utilizando as condições de contorno e a aproximação de Stirling, a entropia, em termos das concentrações, é dada por:

$$\Delta S_{surf} = -kN \sum_{n=-\infty}^{\infty} (C_n - C_{n+1}) \ln(C_n - C_{n+1}) \quad (5.11)$$

Substituindo os valores obtidos na expressão geral da variação da energia livre e dividindo por  $NkT$  obtemos:

$$\frac{\Delta G}{NkT} = \beta \left[ \sum_{n=-\infty}^0 (1 - C_n) - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \right] + \alpha \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n (1 - C_n) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} (C_n - C_{n+1}) \ln(C_n - C_{n+1}) \quad (5.12)$$

onde

$$\beta = \frac{\Delta\mu}{kT} \quad (5.13)$$

e

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} \quad (5.14)$$

Desse modo obtemos uma expressão para  $\Delta G$  que é uma função de um número infinito de concentrações indeterminadas. Para saber se a forma da interface é estável, devemos verificar se  $\Delta G$  possui um mínimo absoluto para um conjunto de  $C_n$ 's ( $-\infty < n < \infty$ ). Para essa verificação devemos impor a condição:

$$\frac{\partial(\Delta G / NkT)}{\partial C_n} = 0 \quad (5.15)$$

para todos os  $C_n$ 's ( $-\infty < n < \infty$ ).

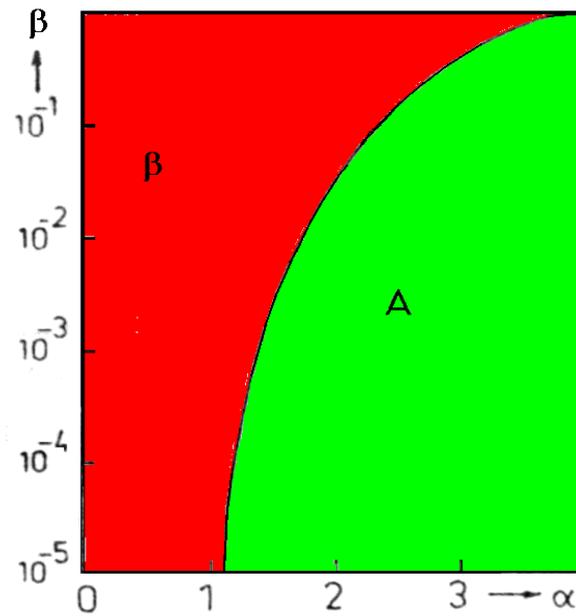
Da condição (5.15), obtemos:

$$\frac{C_n + C_{n+1}}{C_{n-1} - C_n} e^{-2\alpha C_n} = e^{-\alpha + \beta} \quad (5.16)$$

que é a expressão característica de Temkin, cuja solução só é possível obter numericamente. Essa dificuldade, entretanto, não é única, uma vez que na análise completa do mínimo absoluto é necessária a análise das segundas derivadas.

Devido à complexidade do tratamento matemático envolvido vamos nos limitar a análise dos resultados obtidos. Para que as segundas derivadas de  $\Delta G$  sejam positivas, isto é, represente o mínimo absoluto da função, os valores do parâmetro  $\alpha$  e do  $\ln\beta$  devem estar contidos no campo A da curva de  $\ln\beta$  x  $\alpha$  da figura 5.3. No campo A a função  $\Delta G$  sempre apresenta um mínimo absoluto enquanto que no campo B essa condição nunca é satisfeita. Isto significa que na região A temos uma interface estável

e, portanto, se houver crescimento o mecanismo deverá ser o da nucleação bidimensional ou da dislocação em parafuso conforme prevê a teoria de Burton, Cabrera e Franck.(2) No campo B não há barreiras de nucleação uma vez que a interface é instável e o crescimento será contínuo em uma interface difusa.



**Figura 5.3** - Campo de estabilidade de uma interface em um processo de crescimento.

Podemos notar ainda que, para altas supersaturações que provocam altas velocidades de crescimento, a instabilidade da interface está sempre presente, independente do valor de  $\alpha$ .

### 5.1.3 Generalização do modelo de Temkin

O modelo de Temkin pode ser aplicado a tipos de estrutura cristalina não sendo restrito aos blocos tetragonal de Kossel. Com a introdução das devidas correções, o modelo pode ser útil para o entendimento da estabilidade da interface na maioria dos casos reais. Desse modo o modelo pode ser aplicado em redes cristalinas onde:

- a) os blocos não são tetragonais;
- b) os blocos não precisam possuir centro de simetria;
- c) podem ser introduzidas as interações entre 2º e 3º vizinhos, ou modelos que consistem apenas de centros de gravidade, os quais são mutuamente conectados por ligações. No modelo de Temkin, entretanto, as interações entre os 2º e 3º vizinhos somente poderão ser permitidas dentro de uma lâmina delgada (slice);
- d) o fluido pode ser uma solução de composição diferente da fase sólida, ou seja, não é necessária a correspondência um a um entre os conteúdos de um bloco sólido de um “bloco fluido”;
- e) também não é necessário nos limitarmos a blocos sólidos que consistem de um tipo de unidade de crescimento (isto é, átomos, íons ou moléculas). O parâmetro  $\alpha$  toma uma expressão mais geral:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^m \left[ \left( \frac{1}{2} \phi_{ss_i} + \frac{1}{2} \phi_{ff_i} \right) - \phi_{sf_i} \right]}{kT} \quad (5.17)$$

onde  $l$  representa uma direção particular da ligação.

Podemos então definir:

$$E_{ss}^{slice} = \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \phi_{ss_s}$$

$$E_{ff}^{slice} = \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \phi_{ff_s}$$

$$E_{sf}^{slice} = \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \phi_{sf_s}$$

Se  $E_{ss}^v, E_{ff}^v, E_{sf}^v$  são as energias de ligação verticais entre os blocos adjacentes, definimos as novas energias como:

$$E_{ss} = E_{ss}^{slice} + E_{ss}^v$$

$$E_{ff} = E_{ff}^{slice} + E_{ff}^v$$

$$E_{sf} = E_{sf}^{slice} + E_{sf}^v$$

onde  $E_{ss}$  é a energia total de cristalização, a qual é independente da face cristalográfica considerada,  $E_{ff}$  é a energia de cristalização por “bloco fluido” e  $E_{sf}$  é a energia de cristalização de um cristal misto sólido-fluido, todas em referência ao vácuo.

Substituindo essas novas energias no fator  $\alpha$  e fazendo a aproximação:

$$\frac{E_{ss}^{slice}}{E_{ss}} \approx \frac{E_{ff}^{slice}}{E_{ff}} \approx \frac{E_{sf}^{slice}}{E_{sf}}$$

obtemos:

$$\alpha = \frac{E_{ss}^{slice}}{E_{ss}} \left[ \frac{E_{ss} + E_{ff} - 2E_{sf}}{kT} \right] \quad (5.18)$$

ou

$$\alpha = \xi \left[ \frac{E_{ss} + E_{ff} - 2E_{sf}}{kT} \right] \quad (5.19)$$

onde  $\xi = \frac{E_{ss}^{slice}}{E_{ss}}$  é o conhecido fator de anisotropia introduzido por Jackson.(3)

Se existe um “molhamento completo”, ou seja:

$$E_{sf} \approx E_{ff}$$

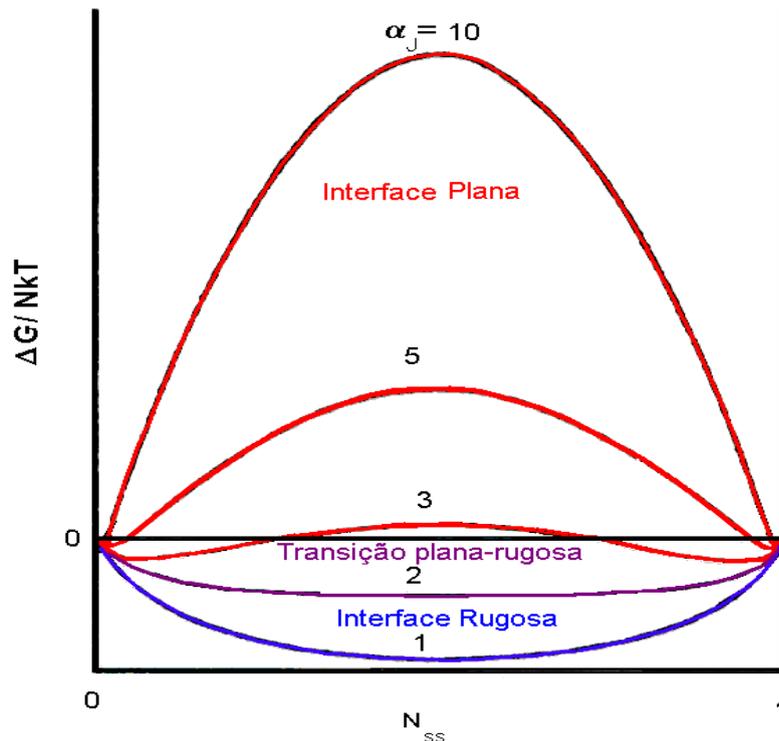
o fator  $\alpha$  se transforma em:

$$\alpha = \frac{\xi L}{kT} = \alpha_J \quad (5.20)$$

onde  $\alpha_J$  é o fator originariamente definido por Jackson e L é o calor latente de fusão, dissolução ou de evaporação.

A figura 5.4 mostra o comportamento da função  $\frac{\Delta G}{NkT}$  em função da fração de sítios ocupados por blocos sólidos para diversos valores do

parâmetro  $\alpha_J$ .



**Figura 5.4** - Energia livre em função de sítios ocupados por blocos sólidos para diversos valores do parâmetro  $\alpha_J$ .

Neste tratamento pode-se verificar que se  $0 \leq \alpha_J \leq 2$  a energia livre é mínima apenas quando a superfície é populada com  $N/2$  blocos sólidos, tornando-se rugosa. Para  $\alpha_J > 2$  o inverso se verifica, e além de alguns poucos blocos sólidos adsorvidos (ou de “blocos fluidos”), a superfície é atômica perfeita. O valor de  $\alpha_J = 2$  define uma temperatura de transição na qual uma interface bem definida deixa de existir:

$$T_R = \frac{\xi L}{2k} \quad (5.21)$$

Nos processos de crescimento a partir do estado de vapor ou de uma solução, a temperatura  $T_R$  é muito maior que a temperatura na qual o crescimento se processa e, portanto, o fenômeno de transição da interface não deve ser observado. O oposto, todavia, pode acontecer no crescimento através da fase líquida, no qual a temperatura de fusão do sólido  $T_f$  pode ser

eventualmente maior que  $T_R$ . Essa transição pode ainda ocorrer durante o processo de crescimento.

É importante notar ainda que no modelo de Temkin o parâmetro  $\alpha$  depende do fator de anisotropia  $\xi$  (em outros modelos do número de coordenação  $Z$ ) e, portanto, pode ser maior que dois para um dado plano cristalino e ser menor para outras direções onde o número de coordenação é menor. É possível, portanto, a coexistência, num processo de crescimento, de planos rugosos com planos atômicamente perfeitos, o que, invariavelmente, provoca diferentes velocidades de crescimento em diferentes direções cristalográficas.

O fator  $\beta$  para um material fundido pode ser escrito para uma unidade de crescimento, como:

$$\beta = \frac{L}{kT} \frac{\Delta T}{T_m} \quad (5.22)$$

onde  $T_m$  é a temperatura de fusão,  $\Delta T = T_m - T$  é uma variação de temperatura levemente abaixo do ponto de fusão e  $L$  é o calor latente molar de fusão. Essa relação somente é válida para pequenos superresfriamentos. Para processos de crescimento a partir do estado de vapor ou de solução, temos:

$$\beta = \ln(1 - \sigma) \quad (5.23)$$

onde  $\sigma$  é a supersaturação relativa. Para baixas supersaturações a expressão se torna:

$$\beta \approx \sigma \quad (5.24)$$

Devido a expressão (5.24),  $\beta$  as vezes é definido como supersaturação.

#### **5.1.4 Comentários finais sobre o modelo de Temkin**

Uma das limitações mais sérias do modelo de Temkin é o uso de uma aproximação que despreza os agrupamentos preferenciais. Uma maneira de evitar essa dificuldade é introduzir uma correção denominada de quasi-química, ou aproximação de Bethe.

A introdução dessa correção entretanto não altera significativamente os perfis de concentração. O modo mais relevante de evitar essa aproximação é simular o processo de enrugamento da interface através do método computacional de Monte Carlo que foge do escopo desse livro.

### **5.2 A teoria de Burton, Cabrera e Franck**

#### **5.2.1 Introdução**

A teoria de crescimento de cristais perfeitos vem sendo desenvolvida durante este século, especialmente através do trabalho de Volmer (1939). (4), Stranski (1928, 1934), (5) e Becker & Döring (1935).(6) As primeiras idéias, entretanto, foram de Gibbs (1878).(7)

De acordo com essa teoria, quanto todas as superfícies de alto índice desaparecem, o cristal continua a crescer através do mecanismo de nucleação bidimensional de novas camadas sobre uma superfície de baixo índice (superfície saturada). Como em todos os processos de nucleação, a probabilidade de formação desses núcleos bidimensionais é uma função extremamente sensível da supersaturação. Essa probabilidade é desprezível para valores menores que um determinado número crítico da saturação e cresce, rapidamente, para valores superiores a ele. Assumindo valores razoáveis para a energia de contorno do núcleo bidimensional, obtém-se que o valor crítico da supersaturação deveria ser da ordem de 50%. Como a supersaturação em que os cristais crescem normalmente é da ordem de 1% ou ainda menor, a probabilidade de formação desse núcleo seria desprezível.

Em 1945, Frenkel (8) demonstrou que a estrutura de uma superfície de um cristal perfeito, acima da temperatura de 0 K, deveria ter certa rugosidade produzida pelas flutuações térmicas. Ele discutiu a estrutura de um degrau monomolecular e provou que esta deveria conter uma alta concentração de arestas. Esse fato já havia sido notado anteriormente por Kossel (1927) (9) e Stranski (1928). (5) Burton e Cabrera (1949) (10) que demonstraram que a concentração de arestas é ainda maior que a suposta por Frenkel; esse resultado é muito importante, como veremos, do ponto de vista da taxa de avanço de uma camada. Por outro lado, Frenkel generalizou esta idéia para a formação de camadas em uma superfície perfeita de um cristal, mas Burton e Cabrera mostraram que essas camadas não eram criadas pelas flutuações termodinâmicas em uma superfície cristalina de baixo índice, a não ser em casos extremos onde as temperaturas são extremamente altas, perto do ponto de fusão; por isso as camadas necessárias para o crescimento podem somente ser produzidas, sobre uma superfície cristalina perfeita, sob um meio altamente supersaturado.

Segundo BCF, o crescimento de cristais em sistemas com baixas supersaturações, somente pode ser explicado reconhecendo que os cristais não são perfeitos e que as imperfeições (em particular, dislocações que terminam na superfície em forma de espiral) fornecem as camadas requeridas para o crescimento, tornando desnecessárias as nucleações bidimensionais. Essa idéia, introduzida por Frank (11) será desenvolvida neste trabalho e, como veremos, ela explica o mecanismo de crescimento em baixas supersaturações.

A teoria de crescimento de cristais reais assume a existência de dislocações, mas o mecanismo de crescimento não depende criticamente de sua concentração. O estudo do crescimento de cristal poderia talvez ainda explicar a formação das dislocações que, como no caso das camadas em uma superfície cristalina, não teriam origem em flutuações termodinâmicas. Diversos mecanismos podem ser visualizados para a formação de uma nova dislocação durante o crescimento, mas nenhuma teoria foi ainda desenvolvida nesse sentido.

## 5.2.2 Movimento de uma camada sobre uma superfície cristalina

Como é do conhecimento geral, uma superfície cristalina em contato com seu vapor contém certa concentração  $C_s$  (número de moléculas por  $\text{cm}^2$ ) de moléculas adsorvidas móveis. Em condições de equilíbrio, a concentração  $C_{so}$  de moléculas adsorvidas pode ser escrita como:

$$C_{so} = C_o e^{-\frac{w_s}{kT}} \quad (5.25)$$

onde  $W_s$  é a energia de evaporação das moléculas em um “kink” de uma camada;  $C_o$  contém um fator de entropia mas, nos casos mais simples, como deduziremos abaixo, é a concentração de posições disponíveis sob a superfície.

Seja  $N_o$  o número total de átomos adsorvidos numa superfície que possui  $N$  sítios. O número de configurações possíveis para a distribuição desse  $N_o$  átomo são dados por:

$$\Omega = \frac{N!}{(N - N_o)! N_o!} \quad (5.26)$$

A variação da entropia devido à adsorção desses átomos é dada por:

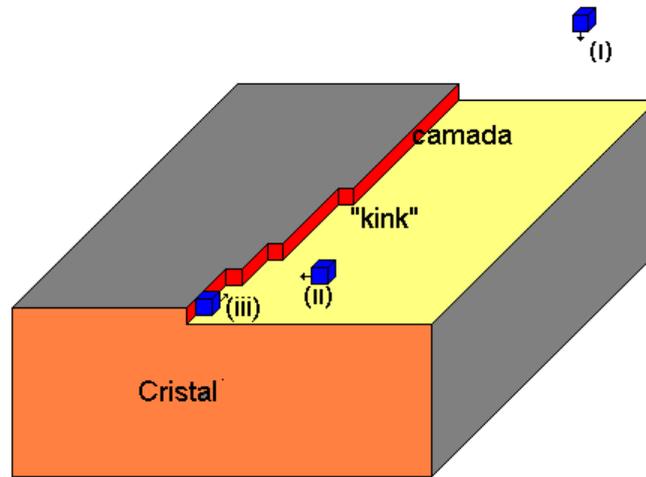
$$\Delta S = k \ln \Omega \quad (5.27)$$

A alteração da energia livre da superfície pode ser escrita como:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (5.28)$$

onde  $\Delta E$  é a variação da energia interna do sistema que dada por:

$$\Delta E = N_o W_s \quad (5.29)$$



**Figura 5.5** - Representação esquemática de um “kink” em uma camada de um cristal.

Utilizando os resultados obtidos nas equações (5.26) a (5.29), obtemos:

$$\Delta F = N_o W_s - kT \ln \frac{N!}{(N - N_o)! N_o!}$$

ou utilizando a aproximação de Stirling:

$$\Delta F \approx N_o W_s - kT [N \ln N - (N - N_o) \ln (N - N_o) - N_o \ln N_o] \quad (5.30)$$

Quando o equilíbrio é alcançado a uma dada temperatura T, a energia livre é constante, logo temos:

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial N_o} \right)_T = 0 \quad (5.31)$$

Da condição de equilíbrio, obtemos:

$$W_s = kT \ln \frac{N - N_o}{N_o} \quad (5.32)$$

Como  $N \gg N_o$ , podemos escrever a equação (5.32) da forma:

$$N_o = N e^{-\frac{W_s}{kT}} \quad (5.33)$$

que é uma expressão similar a equação (5.25).

O processo de crescimento de uma superfície cristalina é, fundamentalmente, efetuado por três diferentes mecanismos, conforme é mostrado na figura 5.5;

- (i) troca de moléculas entre a camada adsorvida e a fase de vapor;
- (ii) difusão das moléculas adsorvidas na superfície para as camadas;
- (iii) talvez a difusão das moléculas adsorvidas nas camadas para as arestas.

Para a discussão dos mecanismos de difusão na superfície devemos introduzir a grandeza  $\lambda_s$  como o deslocamento médio das moléculas adsorvidas. Essa grandeza é definida em termos da fórmula de Einstein:

$$\lambda_s^2 = D_s \tau_s \quad (5.34)$$

onde  $D_s$  é o coeficiente de difusão e  $\tau_s$  é o tempo de vida médio da molécula adsorvida na superfície que pode ser entendido também como o tempo de relaxação para a molécula deixar a superfície; antes a molécula precisa vencer uma barreira de desadsorção. (12) Da equação de Einstein, temos:

$$D_s = \frac{1}{\tau_s} \lambda_s^2 = k_s \lambda_s^2 \quad (5.35)$$

onde  $k_s$  é a probabilidade por segundo de evaporação (vida média da molécula na superfície do cristal).

Por outro lado, temos que:

$$D_s = \frac{1}{\tau} a^2 = k_p a^2 \quad (5.36)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $1/\tau$  é a probabilidade por segundo para um salto de difusão. A constante  $\tau$  pode ser entendida como o tempo de relaxação para a molécula dar um salto de difusão de um sítio de equilíbrio para um sítio vizinho na superfície. A molécula precisa vencer uma barreira de difusão superficial. (12)

De acordo com a teoria cinética (13), temos:

$$k_p = \nu_p e^{-\frac{\Delta G_p}{N_o k T}} \quad (5.37)$$

onde  $\Delta G_p/N_o = U_s$  é a energia de ativação por mol entre duas posições de equilíbrio vizinhas. Similarmente, temos:

$$k_s = \nu e^{-\frac{\Delta G}{N_o k T}} \quad (5.38)$$

onde  $\Delta G/N_o = W_v$  é a energia de evaporação por mol. Das equações (5.35) e (5.36) concluímos que:

$$k_s \lambda_s^2 = k_p a^2$$

e utilizando as equações (5.37) e (5.38), obtemos:

$$v e^{-\frac{W_p}{kT}} \lambda_s^2 = v_p e^{-\frac{U_s}{kT}} a^2 \quad (5.39)$$

Considerando os fatores de freqüência de mesma ordem da freqüência de vibração atômica ( $v_p \cong v \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) para o caso de substâncias monoatômicas (mas que podem ser diferentes para moléculas mais complicadas), obtemos:

$$\lambda_s = a e^{\frac{W_p - U_s}{2kT}} \quad (5.40)$$

A condição para que a difusão desempenhe um papel importante no processo é que  $\lambda_s > a$ , portanto esse fato impõe, na equação (5.40), que  $W_p > U_s$ . Segundo BCF, isto, provavelmente, é sempre o caso. Portanto,  $\lambda_s$  é maior que o parâmetro de rede e aumenta rapidamente com o decréscimo da temperatura.

Supondo uma energia de interação  $\phi$  entre os primeiros vizinhos e tomando a direção (1,1,1) como sendo o da superfície compacta (também conhecida como superfície F “flat”) de um cristal cúbico fcc, temos que  $W_p = 3\phi$ , isto é, a metade da energia total de evaporação  $W = W_s + W_p$ , enquanto que  $U_s \approx \phi = W/6$ . Cálculos mais exatos, porém, feitos por Mackenzie (14) usando as forças de Lennard-Jones mostram que  $U_s$  é consideravelmente menor, da ordem de  $W/20$ . Utilizando esses resultados, valor do deslocamento médio das moléculas pode ser estimado como:

$$\lambda_s \approx a e^{\frac{3\phi}{2kT}} \approx 400a \quad (5.41)$$

para um valor típico de  $\phi/kT = 4$ .

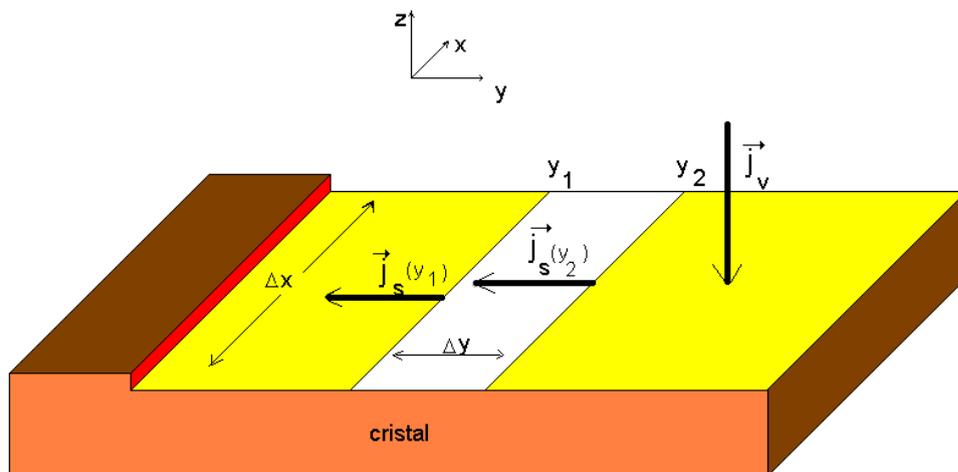
É interessante notar que  $\lambda_s$  é uma função da face cristalina considerada uma vez que  $W_p$  e  $U_s$  são diferentes para diferentes faces. Em geral,  $\lambda_s$  será menor para superfícies com um maior grau de empacotamento, uma vez que  $W_p$  cresce mais rapidamente do que  $U_s$ . Para a superfície (100)

de um cristal fcc, por exemplo, assumindo somente as forças de interação entre os primeiros vizinhos,  $W_p = 4\phi$  e  $U_s$  é provavelmente ainda muito pequeno. Logo:

$$\lambda_s \approx ae^{\frac{2\phi}{kT}} \approx 3000a$$

### 5.2.3 A equação diferencial de BCF

BCF desenvolveram, inicialmente, uma equação para o campo de potencial ou campo de supersaturação em torno de uma camada reta e infinita. As camadas são consideradas então como “sumidouros” não móveis nos quais, as unidades de crescimento (moléculas, átomos ou íons) desaparecem, ou como fontes não móveis, no caso da dissolução. A justificativa para se considerar a camada quase estática será discutida posteriormente.



**Figura 5.6** - Área em uma superfície cristalina definida por uma unidade de comprimento na direção x e de largura Δy, utilizada para definir os fluxos  $j_s$  e  $j_v$ .

Uma vez encontrada a expressão para os fluxos de unidades de crescimento chegando ou deixando as camadas, a velocidade de avanço dessas camadas pode ser calculada. Se considerarmos uma área na superfície cristalina de uma unidade de comprimento na direção  $x$  e de largura  $\Delta y$ , conforme é mostrada na figura 5.6, podemos distinguir dois fluxos:

- um fluxo  $j_s$  de partículas (ou unidades de crescimento) por unidade de comprimento indo para a camada. Uma gradiente de concentração é construído com o decréscimo de concentração próximo da camada (as unidades de crescimento que “pousam” perto da camada possuem alta probabilidade de serem capturadas);
- um fluxo  $j_v$  do volume (fase gasosa) para a superfície cristalina que compensa o fluxo de unidades de crescimento para a camada.

Supondo um estado estacionário, a equação da continuidade para a área mostrada na figura 5.6 é dada por:

$$\frac{dj_s}{dy} - j_v = 0 \quad (5.42)$$

De acordo com a primeira lei de Fick e utilizando as definições de supersaturação na camada a grandeza:

$$\alpha_{cam} = \frac{C_s}{C_{so}}$$

e a supersaturação relativa na camada como:

$$\sigma_{cam} = \frac{C_s - C_{so}}{C_{so}}$$

obtemos:

$$j_s = -D_s \frac{dC_s}{dy} = -D_s C_{so} \frac{d\alpha_{cam}}{dy} = D_s C_{so} \frac{d(\alpha - \alpha_{cam})}{dy} = D_s C_{so} \frac{d(\sigma - \sigma_{cam})}{dy} = D_s C_{so} \frac{d\Psi}{dy} \quad (5.43)$$

onde  $\alpha$  e  $\sigma$  são respectivamente a supersaturação e a supersaturação relativa no volume da fase gasosa (e portanto independente de  $y$ ) e  $\Psi = \sigma - \sigma_{cam}(y)$ , uma função potencial.

Os fluxos de unidades de crescimento que deixam e que entram na superfície são dados por:

$$\frac{C_s(y)}{\tau_s} = C_{so} \frac{\alpha_{cam}(y)}{\tau_s}$$

e

$$C_{so} \frac{\alpha}{\tau_s}$$

respectivamente.

Portanto,  $j_v$  é a diferença entre esses dois fluxos:

$$j_v = (\alpha - \alpha_{cam}(y)) \frac{C_{so}}{\tau_s} = \Psi \frac{C_{so}}{\tau_s} \quad (5.44)$$

Substituindo os resultados obtidos nas equações (5.43) e (5.44) na equação (5.42), temos:

$$D_s \tau_s \frac{d^2\Psi}{dy^2} = \Psi \quad (5.45)$$

ou, de um modo mais geral:

$$\lambda_s^2 \nabla^2 \Psi = \Psi \quad (5.46)$$

onde a equação (5.46) é conhecida como a equação diferencial de BCF.

#### 5.2.4 Solução da equação diferencial de BCF

A solução geral da equação diferencial de BCF é dada por:

$$\Psi = Ae^{\frac{y}{\lambda_s}} + Be^{-\frac{y}{\lambda_s}} \quad (5.47)$$

Para determinar as constantes A e B, temos que introduzir as condições de contorno que correspondam a um certo sistema de camadas. Como BCF, consideremos quatro casos, onde é suposto que  $D_s$  seja independente da direção considerada, ainda que  $x_0$  (a distância média entre os “kinks”) não o seja:

a)  $\lambda_s \gg x_0$  e uma única camada.

Nesse caso as camadas podem ser consideradas como camadas contínuas, pois cada unidade de crescimento tem alta probabilidade de encontrar um “kink” antes de ser evaporada. Portanto a supersaturação será constante na camada. Se colocarmos a origem na camada, as condições de contornos serão:

$$y = \pm\infty \Rightarrow \psi = \sigma_\infty - \sigma_{-\infty} = 0$$

$$y = 0 \Rightarrow \psi = \sigma - \sigma_{cam} = \beta\sigma$$

onde definimos  $\beta$  como:

$$\beta = \frac{\sigma - \sigma_{cam}}{\sigma} \quad (5.48)$$

Se a troca entre os “kinks” e a camada de adsorção é suficientemente rápida, temos que  $\sigma_{cam} = 0$  perto dos “kinks” e assim  $\beta = 1$ . Podemos então pensar que o fator  $\beta$ , como será demonstrado posteriormente,

como um fator de retardamento de troca de partículas entre os “kinks” e a camada de adsorção. Dessas condições de contorno, obtemos:

$$\Psi = \beta\sigma e^{-\frac{|y|}{\lambda_s}} \quad (5.49)$$

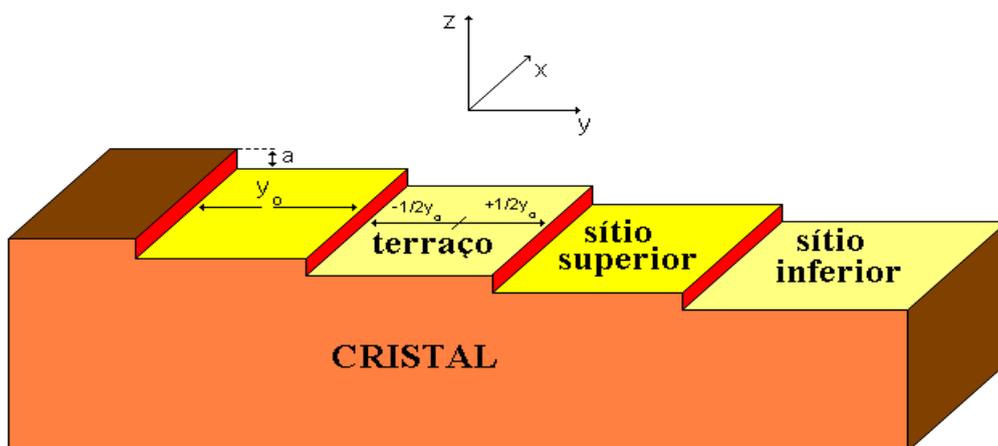
b)  $\lambda_s \gg x_0$  e uma seqüência de camadas paralelas e eqüidistantes.

A largura de um “terraço” definido na figura 5.7 é  $y_0$  e a origem é escolhida no centro do “terraço”. Então temos as seguintes condições de contorno:

$$y = \frac{1}{2}y_0 \Rightarrow \Psi = \beta\sigma = Ae^{\frac{y_0}{2\lambda_s}} + Be^{-\frac{y_0}{2\lambda_s}}$$

$$y = -\frac{1}{2}y_0 \Rightarrow \Psi = \beta\sigma = Ae^{-\frac{y_0}{2\lambda_s}} + Be^{\frac{y_0}{2\lambda_s}}$$

onde foi suposto que  $\beta_{\text{sup}} = \beta_{\text{inf}} = \beta$ , isto é, que os tempos de relaxação para as unidades de crescimento entrando numa camada vindo de um sítio superior é igual ao tempo de relaxação para as unidades entrando numa camada vindo de um sítio inferior.



**Figura 5.7** - Mecanismo de crescimento através de uma seqüência de camadas paralelas e equidistantes.

Utilizando essas condições de contorno, obtemos:

$$\Psi = \frac{\beta\sigma \cosh(y / \lambda_s)}{\cosh(y_o / 2\lambda_s)} \quad (5.50)$$

c)  $\lambda_s < x_o$  sem difusão pela camada.

Neste caso a supersaturação perto da camada não será constante e dependerá de  $x_o$ . Nessa situação BCF supõem campos circulares de difusão em torno de cada sumidouro.

Assim a equação diferencial de BCF, toma a forma de:

$$\frac{d^2 Z_v}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dZ_v}{dr} + \left(1 - \frac{v^2}{r^2}\right) Z_v = 0$$

A solução em torno de um “kink” isolado em uma camada será:

$$\Psi(r) = \beta\sigma \frac{K_o(r / \lambda_s)}{K_o(a / \lambda_s)} \quad (5.51)$$

onde  $K_o$  é uma função de Bessel do segundo tipo com argumento imaginário de ordem zero ( $\nu = 0$ ). A supersaturação das moléculas adsorvidas é suposta ser mantida igual a  $\sigma_{cam} = (1 - \beta)\sigma$ , a uma distância  $r = a$  do “kink” e  $\lambda_s > a$ .

Para uma seqüência de camadas equidistantes e paralelas, a solução da equação diferencial de BCF será:

$$\Psi(x, y) = \beta\sigma \sum_{n=0}^{\infty} C_n \frac{\cosh(\lambda_n y)}{\cosh\left(\frac{1}{2} \lambda_n y_o\right)} \cos k_n x \quad (5.52)$$

onde  $k_n = 2\pi n/x_o$  e  $\lambda_n^2 = \lambda_s^{-2} + k_n^2$ . Foi também suposto uma periodicidade na direção de  $x$ , ou seja, os “kinks” se repetem a cada distância  $x_o$ . A fórmula acima é válida nos intervalos de  $-\frac{1}{2} y_o < y < \frac{1}{2} y_o$  e de  $-\frac{1}{2} x_o < x < \frac{1}{2} x_o$ .

Desprezando os termos de ordem superiores temos:

$$\Psi(x, y) = \sigma\beta C_o \frac{\cosh(y / \lambda_s)}{\cosh(y_o / 2\lambda_s)} \quad (5.53)$$

Os cálculos de BCF mostram que:

$$C_o = \frac{\pi\lambda_s}{x_o} \ln\left(\frac{2\lambda_s}{\varepsilon a}\right) \quad (5.54)$$

onde  $\varepsilon = 1,78$  é a constante de Euler. Notemos que  $C_o < 1$  e é o único fator que difere a equação (5.53) da (5.50).

d)  $\lambda_s \ll x_o$  com difusão pela camada.

A expressão resultante para  $\Psi(x, y)$  tem a mesma forma da equação (5.53), onde a constante  $C_o$  possui uma forma mais complexa. É importante notar, no entanto, que, na maioria dos casos, a relação  $\lambda_s \gg x_o$  é satisfeita. Frenkel e Burton e Cabrera mostraram que essas camadas devem sempre possuir uma grande concentração de “kinks”. No caso das forças intermoleculares de curta distância, podemos resumir brevemente os seguintes resultados da teoria que possuem grande importância nos processos de crescimento, da seguinte maneira:

Sejam  $2n$  e  $q$  as probabilidades de ter ou não ter um “kink”, respectivamente, a uma dada posição na camada. Então devemos ter:

$$\frac{n}{q} = e^{-\frac{\omega}{kT}} \quad (5.55)$$

onde  $\omega$  é a energia necessária para formar um “kink”. A condição de normalização é:

$$2n + q = 1 \quad (5.56)$$

Consequentemente, a distância média  $x_o = a/2n$  entre duas arestas é dada por:

$$x_o = \frac{1}{2} a \left( e^{\frac{\omega}{kT}} + 2 \right) \approx \frac{1}{2} a e^{\frac{\omega}{kT}} \quad (5.57)$$

onde  $a$  é a distância intermolecular na direção da camada.

Quando a inclinação  $\theta$  da camada em relação à direção densamente empacotada cresce o número de “kinks” também cresce. Sejam  $n_+$  e  $n_-$  as probabilidades de haver um “kink” positivo ou negativo, respectivamente. Desprezando a diferença entre  $q$  e a unidade, temos:

$$2n = n_+ + n_-$$

e 
$$\theta = n_+ - n_-$$

onde  $n$  é a probabilidade de haver um “kink” de qualquer espécie e  $\theta$  é assumido como sendo pequeno. Para qualquer que seja a inclinação, fazendo as considerações termodinâmicas, temos:

$$n_+ n_- = e^{-\frac{2\omega}{kT}} \quad (5.58)$$

Consequentemente, a distância média  $x_o(\theta)$  entre dois “kinks” será:

$$x_o(\theta) = x_o \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{x_o}{a} \right)^2 \theta^2 \right\} \quad (5.59)$$

Assumindo que  $\theta < a/x_o$  e que  $x_o$  seja dado pela equação (5.57).

Nenhum cálculo detalhado de  $\omega$  foi feito, mas uma simples consideração sugere que  $\omega$  deve ser uma pequena fração da energia de evaporação. Por exemplo, uma camada densamente empacotada na face (111) de um cristal fcc, com interações com os seus primeiros vizinhos  $\phi$ , é

fácil de ver que  $\omega$  é igual a um quarto da energia necessária para mover uma molécula de uma posição na camada reta para uma posição fora dela é igual a  $2\phi$ ; conseqüentemente  $\omega = \frac{1}{2}\phi$  ou  $\frac{1}{12}W$  e a distância média entre os “kinks” é dada por:

$$x_o = \frac{1}{2}ae^{\frac{\phi}{2kT}} \approx 4a \quad (5.60)$$

para o valor típico de  $\phi/kT \approx 4$ .

Comparando as equações (5.60) e (5.41) notamos que  $\lambda_s \gg x_o$ , como é suposto pela teoria.

### 5.2.5 O fator $\beta$ de retardamento para $\lambda_s \gg x_o$

Como vimos anteriormente, se  $\lambda_s \gg x_o$  então  $C_o = 1$ . O fluxo na camada vindo de um lado é determinado pelo número médio de moléculas adsorvidas naquele lado, as quais estão dentro de uma superfície elementar da camada de altura  $a$ . Como  $C_s$  é o número de moléculas (ou unidades de crescimento) adsorvidas por unidade de superfície adjacente à camada;  $a.C_s$  é o número de moléculas por unidade de comprimento (altura) da camada e  $a.C_s/\tau$  é o número de moléculas por unidade de comprimento da camada e por unidade de tempo indo para a camada vindo daquele lado. O fluxo líquido  $j_s$  para a camada é obtido pela diferença entre o fluxo que chega e que sai:

$$j_s = a\frac{C_s}{\tau} - a\frac{C_{so}}{\tau} = \frac{a}{\tau}(C_s - C_{so}) = \frac{aC_{so}}{\tau}(1 - \beta)\sigma \quad (5.61)$$

onde foi utilizada a definição de  $\beta$  da equação (5.48). Por outro lado, temos que:

$$j_s = D_s C_{so} \left( \frac{d\Psi}{dy} \right)_{y=\frac{1}{2}y_o} = D_s \frac{C_{so}\beta\sigma}{\lambda_s} \frac{\sinh(y/\lambda_s)}{\cosh(y_o/2\lambda_s)} \quad (5.62)$$

Comparando as equações (5.61) e (5.62), obtemos:

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{D}{a\lambda_s} \tanh(y_o / 2\lambda_s)} \quad (5.63)$$

Notamos, portanto, que  $\beta < 1$ .

### 5.2.6 A velocidade de avanço das camadas

Se definirmos  $M_{hkl}$  como uma área do plano da face F(hkl) (superfície plana) e  $N_m$  como o número de unidades de crescimento da rede nessa superfície,  $f_o = M_{hkl}/N_m$  será a superfície ocupada por uma unidade de crescimento.

A velocidade de avanço de uma camada será, por definição, dada por:

$$V_{cam} = 2j_s f_o \quad (5.64)$$

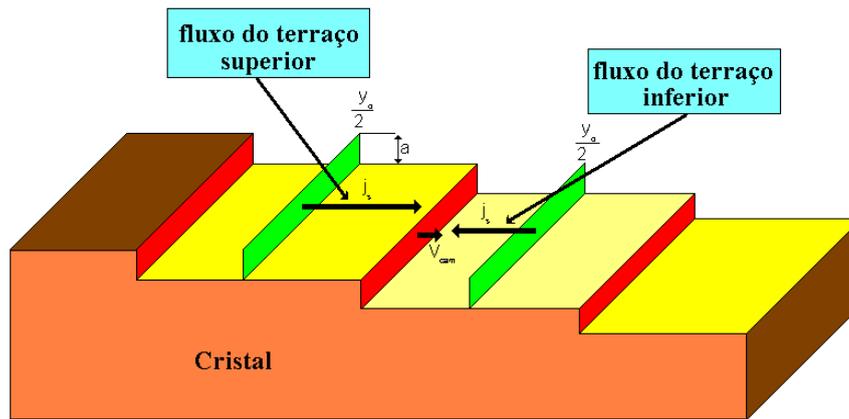
onde o fator 2 é introduzido devido a possibilidade das unidades de crescimento entrarem na camada vindas de ambos os lados, conforme é mostrado na figura 5.8.

Como  $j_s$  é dado por:

$$j_s = D_s C_{so} \left[ \frac{d\Psi}{dy} \right]_{y=\frac{1}{2}y_o}$$

onde  $\Psi = \frac{\beta\sigma \cosh(y / \lambda_s)}{\cosh(y_o / 2\lambda_s)}$ , temos que:

$$V_{cam} = \frac{2D_s C_{so} f_o \beta \sigma}{\lambda_s} \tanh\left(\frac{y_o}{2\lambda_s}\right) \quad (5.65)$$



**Figura 5.8** - Fluxos de superfícies que contribuem para a velocidade de avanço das camadas, suposta retas.

A hipótese de desprezar a velocidade da camada é essencial na descrição matemática do problema do avanço das camadas através dos mecanismos de difusão. Os fundamentos para a hipótese de camadas quase estáticas utilizada no problema de difusão estão baseados nos fatos de que a velocidade do avanço de uma camada é muito menor que a velocidade dos elementos de crescimento. A velocidade média de deslocamento dos elementos de crescimento pode ser escrita como:

$$V_e = \frac{\lambda_s}{\tau_s} \quad (5.66)$$

e a velocidade de avanço de uma camada é dada por:

$$V_{cam} = \frac{2\lambda_s C_{so} f_o \beta \sigma}{\tau_s} \tanh\left(\frac{y_o}{2\lambda_s}\right) \quad (5.67)$$

onde utilizamos a relação  $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ . Temos portanto que:

$$\frac{V_{cam}}{V_e} = 2C_{so} \beta f_o \sigma \tanh\left(\frac{y_o}{2\lambda_s}\right) \quad (5.68)$$

Sabemos que  $\beta \leq 1$ ,  $\tanh(y_o/2\lambda_s) \leq 1$  e também  $C_{so} f_o =$

$C_{so}M_{hkl}/N_m \leq 1$ , pois o número de unidades de crescimento na área de adsorção numa região da superfície ( $M_{hkl}$ ) da face (hkl) deve ser menor ou igual a  $N_m$  (o número de unidades de crescimento no cristal correspondente à mesma parte da superfície). Desse modo concluímos que:

$$\frac{V_{cam}}{V_e} \ll 1 \quad (5.69)$$

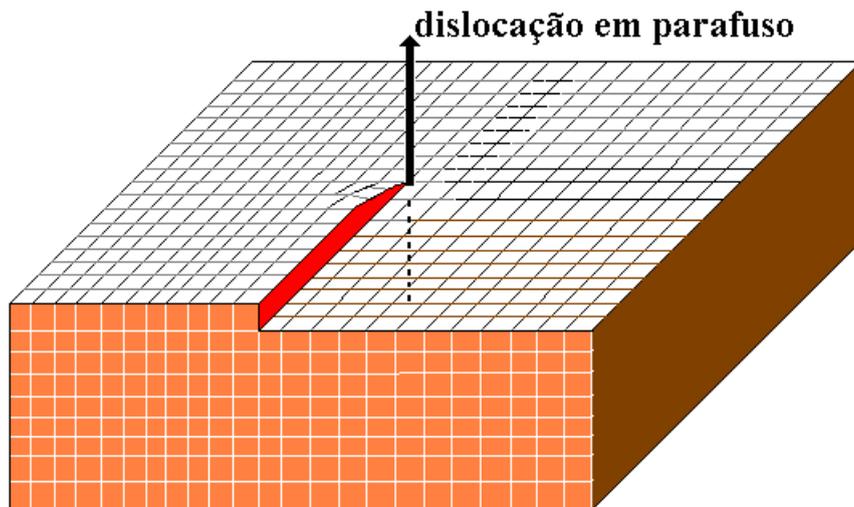
se  $\sigma \ll 1$ , isto é, para baixas supersaturações.

### 5.2.7 Velocidade de crescimento de um cristal real

Até o presente tópico foi estudado os movimentos das camadas na superfície de um cristal perfeito, sem considerar como essas camadas são originadas. Estas informações são suficientes para calcular as taxas de crescimento de superfícies com camadas, onde estas existem previamente. Entretanto, é evidente que essas camadas desaparecerão em um cristal finito depois de um determinado tempo de crescimento, criando assim uma superfície completamente plana.

Franck (11) mostrou que o crescimento dessas superfícies deve ser atribuído à presença de camadas associadas com os defeitos do cristal e, em particular, à dislocações (ou discordâncias) que possuem uma componente do vetor deslocamento na face cristalina do tipo “screw” (em parafuso). Desse modo a dislocação não necessita ser do tipo parafuso pura.

Tal dislocação em “parafuso”, terminando num ponto fixo sobre a superfície de um cristal, produz uma deformação em forma de degrau (camada), que “gira” em espiral em torno do ponto de emergência conforme é mostrado esquematicamente na figura 5.9.



**Figura 5.9** - Superfícies cristalinas com uma dislocação do tipo parafuso gerando uma camada.

Não foi desenvolvida ainda uma fórmula geral e exata para o crescimento em espiral. Porém, a teoria de BCF fornece uma boa aproximação desse mecanismo, pelo menos para uma seqüência de camadas equidistantes não muito próximas do centro. A forma utilizada é uma espiral de Arquimedes dada por:

$$r = 2r^* \theta \quad (5.70)$$

onde  $r$  e  $\theta$  são as coordenadas polares da espiral e  $r^*$  é o raio do núcleo bidimensional crítico que é dado pela expressão clássica de Gibbs-Thomson:

$$r^* = \frac{\gamma' a}{kT \left( \frac{\Delta\mu}{kT} \right)} = \frac{\gamma' a}{kT \sigma} \quad (5.71)$$

onde  $\gamma'$  é a energia livre de “aresta” de uma unidade de crescimento em uma camada,  $a$  é a distância entre unidades de crescimento e  $\sigma$  a supersaturação relativa. Da equação (5.70) podemos calcular a distância entre as camadas, mostrada na figura 5.10:

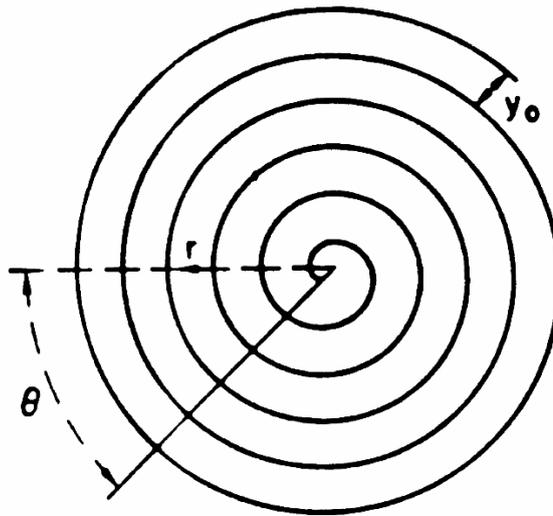


Figura 5.10 - Espiral de Arquimedes simples.

$$y_o = r_1 - r_2 = 2r^* \{(\theta + 2\pi) - \theta\} = 4\pi r^* \quad (5.72)$$

De acordo com Cabrera e Levine [15], uma melhor aproximação é dada pela expressão:

$$y_o = 19r^* \quad (5.73)$$

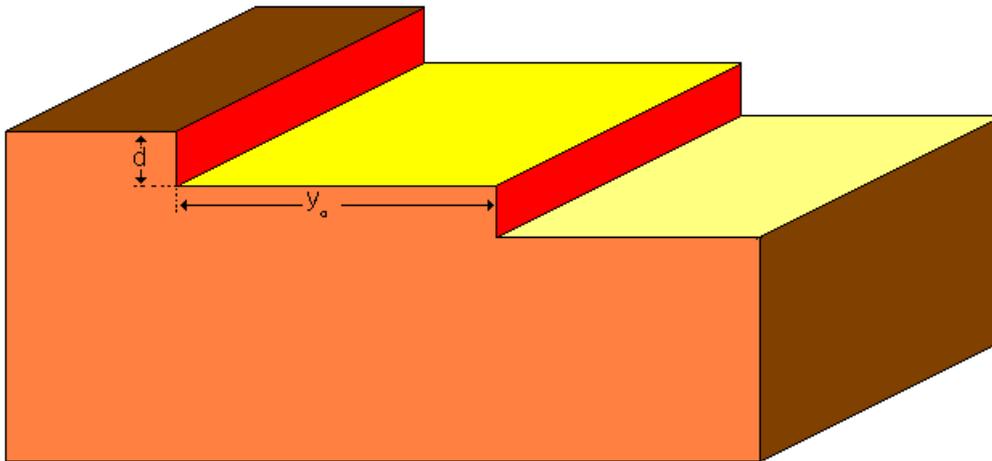
Quando existe a contribuição de diversas dislocações para o crescimento espiral, a forma de  $y_o$  se torna mais complexa. Várias dislocações de mesmo sinal podem, por exemplo, cooperar para o mecanismo. A distância média para que isso ocorra é que seja menor que duas vezes o raio crítico. A distância entre as camadas, para  $s$  espirais cooperantes é dada por:

$$y_o = \frac{19r^*}{s} = \frac{19}{s} \frac{\gamma'a}{kT\sigma} \quad (5.74)$$

onde  $s$  nunca é superior a 10.

O número  $s$  da equação (5.74) pode ter uma expressão mais complexa quando as dislocações tiverem origem no mesmo contorno de grão.

Para a obtenção da taxa de crescimento vamos introduzir as seguintes quantidades, conforme esquema da figura 5.11.



**Figura 5.11** - Perfil de um “trem” de camadas.

- densidade linear de camadas  $\delta_{cam}$  por unidade de comprimento sobre uma superfície totalmente coberta por uma espiral:

$$\delta_{cam} = \frac{1}{y_0}$$

- fluxo de camadas  $F_{cam}$  avançando na direção  $y$ :

$$F_{cam} = \delta_{cam} V_{cam}$$

A taxa de crescimento  $R$ , perpendicular à face num comprimento unitário por unidade de tempo é dada por:

$$R = F_{cam} d = V_{cam} \delta_{cam} d = \frac{V_{cam} d}{y_o} \quad (5.75)$$

Substituindo o valor de  $V_{cam}$  na expressão (5.75), obtemos:

$$R = \frac{2D_s C_{so} f_o \beta \sigma}{\lambda_s} \frac{d}{y_o} \tanh\left(\frac{y_o}{2\lambda_s}\right) \quad (5.76)$$

Substituindo o valor de  $y_o$  obtido na equação (47), obtemos:

$$R = \frac{\beta D_s C_{so}}{\lambda_s} \Omega \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \quad (5.77)$$

onde  $\Omega = \frac{M_{hkl} d_{hkl}}{N_m} = f_o d$  é o volume médio ocupado por uma unidade de

crescimento num cristal e  $\sigma_1 = \frac{9,5\gamma'a}{skT\lambda_s}$ , portanto:

$$\frac{y_o}{2\lambda_s} = \frac{\sigma_1}{\sigma}$$

Assim, para o modelo de difusão superficial, a relação entre a velocidade de crescimento  $R$  e a supersaturação relativa de uma face  $F$  é dada por:

$$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \quad (5.78)$$

onde  $C = \beta \frac{D_s C_{so} \Omega}{\lambda_s}$ .

Para baixas saturações, isto é  $\sigma \ll \sigma_1$ , obtemos a lei parabólica:

$$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \quad (5.79)$$

Para altas saturações, isto é  $\sigma \gg \sigma_1$ , obtemos a lei linear:

$$R = C\sigma \quad (5.80)$$

Essas duas condições estão representadas na figura 5.12. A condição parabólica prevalece para baixas saturações e a linear para altas saturações conforme prevê a lei de Fick.

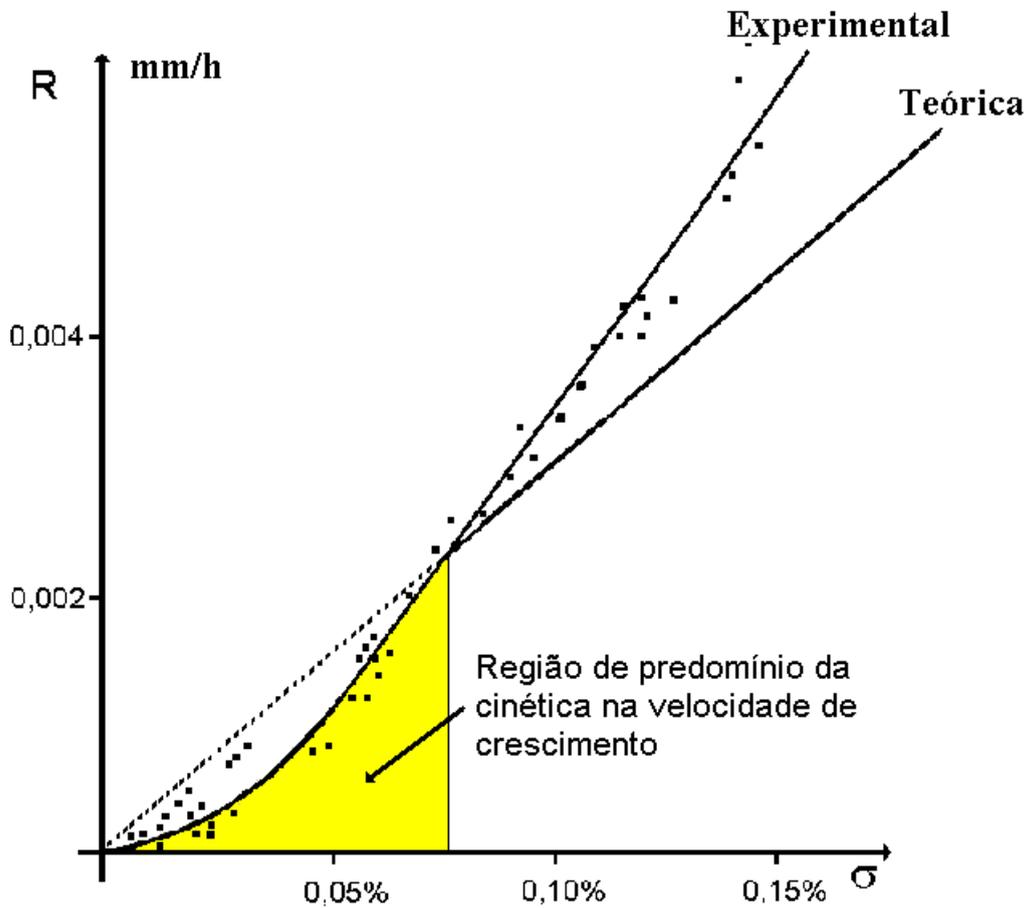


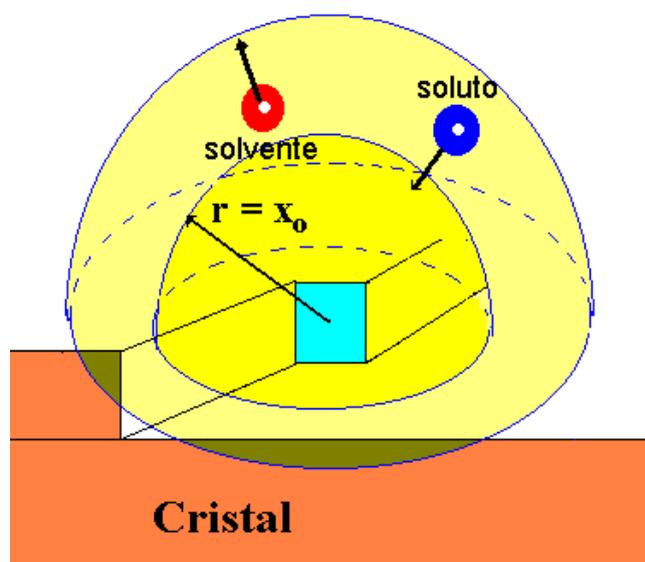
Figura 5.12 - Lei linear e quadrática para as velocidades de crescimento da fase de vapor.

Segundo BCF não existe diferença qualitativa essencial entre o crescimento a partir do vapor e a partir de uma solução. A teoria quantitativa da velocidade de crescimento é mais difícil. Neste caso a supersaturação depende de  $x_0$  (distância entre os “kinks”), pois embora  $x_0$  seja sempre pequeno, a difusão perto dos “kinks”, quer através da solução, sobre a superfície ou na borda de uma camada, é muito menor que na superfície livre do cristal. É muito difícil decidir qual dos três fluxos é o mais importante no mecanismo. Para simplificar o problema, BCF desprezaram a difusão pela superfície e pela borda da camada. Mas esta hipótese não implica no fato de que o movimento dos “sumidouros” seja desprezado. Para evitar tal dificuldade e por simplicidade de tratamento, BCF consideraram camadas paralelas separadas por uma distância  $y_0$  e fizeram as seguintes hipóteses:

- a) Para distâncias  $r \leq x_0$  existe um campo de difusão hemisférico (com raio  $x_0$ ), mostrado na figura 5.13, em torno de cada “kink”, tal que:

$$\frac{D}{V_{kink}} \gg x_0$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão através da solução e  $V_{kink}$  a velocidade dos “kinks”. Esta hipótese significa que a velocidade dos “kinks” são desprezíveis.



**Figura 5.13** - Campo de difusão semi-esférico em torno de um “kink”.

b) Para distâncias  $x_0 < r < y_0$  existe um campo de difusão semi-cilíndrico (com raio  $y_0$ ), mostrado na figura 5.14, em torno de cada camada, tal que:

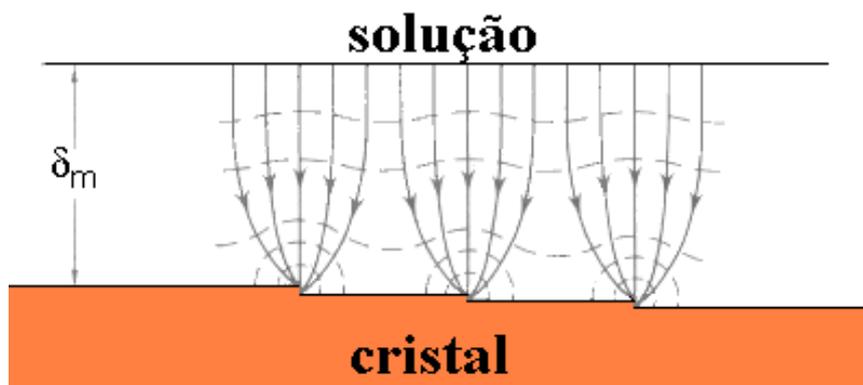
$$\frac{D}{V_{cam}} \gg y_0$$

Esta relação impõe que a velocidade da camada seja desprezível em relação à difusão pela solução;

c) Para distâncias  $z$ , a partir da superfície do cristal,  $y_0 < z < \delta_m$  onde  $\delta_m$  é a camada de contorno de difusão, existe um campo de difusão plano, mostrado na figura 5.14, tal que:

$$\frac{D}{R} \gg \delta_m$$

onde  $R$  é a velocidade de crescimento do cristal. Isto implica que a velocidade de crescimento é muito menor que a velocidade de difusão. Portanto o processo de crescimento é quase-estático. Esta hipótese é necessária para que a equação diferencial de BCF faça sentido.



**Figura 5.14** - Campos de difusão na superfície de um cristal em crescimento de uma solução supersaturada.

Usualmente as razões  $\frac{D}{V_{kink}}, \frac{D}{V_{cam}} e \frac{D}{R}$  não são muito grandes para pequenas concentrações e supersaturações da solução. A expressão obtida para a velocidade da camada é:

$$V_{cam} = \frac{2\pi\Omega DC_{sn}}{x_o} \sigma_k(x_o) \quad (5.81)$$

onde  $C_{sn}$  é a concentração das unidades de crescimento na solução e  $\sigma_k(x_o)$  é a supersaturação na vizinhança do “kink” que é uma função de  $x_o$ .

Utilizando a equação (5.75), obtemos a velocidade de crescimento:

$$R = \frac{2\pi\Omega DC_{sn} a}{x_o y_o} \sigma_k(x_o) \quad (5.82)$$

Substituindo  $y_o = 4\pi r^*$ , temos:

$$R = \frac{DC_{sn} \Omega a}{2x_o r^*} \sigma_k(x_o) \quad (5.83)$$

onde  $r^* = \frac{\gamma' a}{kT\sigma_k(x_o)}$ . Substituindo o raio crítico  $r^*$  na equação (56), temos:

$$R = \frac{kTDC_{sn} \Omega}{2x_o \gamma'} \sigma_k^2(x_o) \quad (5.84)$$

BCF deduziram, ainda, uma relação entre a supersaturação na vizinhança dos “kinks” ( $\sigma_k(x_o)$ ) e a supersaturação no volume da solução ( $\sigma$ ):

$$\frac{\sigma_k(x_o)}{\sigma} = \frac{1}{1 + \frac{2\pi a(\delta_m - y_o)}{x_o y_o} + \frac{2a}{x_o} \ln \frac{y_o}{x_o}} \quad (5.85)$$

Substituindo  $y_o$  na expressão acima, temos:

$$\frac{\sigma_k(x_o)}{\sigma} = \frac{1}{1 + \frac{2\pi a(\delta_m - 4\pi r^*)}{4\pi r^* x_o} + \frac{2a}{x_o} \ln\left(\frac{4\pi r^*}{x_o}\right)} \quad (5.86)$$

Podemos verificar que, para baixas supersaturações, o 3º termo do denominador é importante. Desse modo, substituindo na expressão para  $r^*$ , temos:

$$\frac{\sigma_k(x_o)}{\sigma} \approx \frac{x_o}{2a \ln\left(\frac{C}{\sigma(x_o)}\right)} \quad (5.87)$$

onde  $C = \frac{4\pi\gamma'a}{x_o kT}$ . Para pequenas supersaturações, temos que  $\sigma_k(x_o) \Rightarrow 0$ , desse modo podemos fazer a aproximação:

$$\sigma_k(x_o) \approx \frac{x_o}{2a \ln C} \sigma \quad (5.88)$$

Substituindo o valor da supersaturação na vizinhança de um “kink”, na equação (5.54), obtemos:

$$R = \frac{kTDC_{sn}\Omega}{2\gamma'a} \frac{x_o}{4a \ln^2 C} \sigma^2 \quad (5.89)$$

ou

$$R = \frac{kTDC_{sn}\Omega x_o}{8a^2 \gamma' \ln^2 C} \sigma^2 \quad (5.90)$$

Portanto, para baixas supersaturações, a velocidade de crescimento obedece uma lei parabólica da supersaturação.

Para altas supersaturações, o 2º termo do denominados é importante. Portanto, temos:

$$\frac{\sigma_k(x_o)}{\sigma} \approx \frac{4\pi x_o r^*}{2\pi a(\delta_m - 4\pi r^*)} \quad (5.91)$$

Supondo  $\delta_m \gg r^*$  e utilizando a expressão para  $r^*$ , temos:

$$\frac{\sigma_k(x_o)}{\sigma} \approx \frac{2x_o}{a\delta_m} \frac{\gamma'a}{kT\sigma_k(x_o)}$$

Portanto, obtemos:

$$\sigma_k^2(x_o) \approx \frac{2x_o\gamma'}{kT\delta_m} \sigma \quad (5.92)$$

Substituindo esse resultado na equação (5.54), temos:

$$R = \frac{DC_{sn}\Omega}{\delta_m} \sigma \quad (5.93)$$

que representa a lei linear da velocidade de crescimento em função da supersaturação volumétrica. A mudança do regime parabólico para o regime linear ocorre para uma saturação aproximada de:

$$\sigma_c = \frac{\gamma' x_o}{kT\delta_m} \quad (5.94)$$

Para valores típicos de  $\gamma'$  e de  $\delta_m$  o valor da supersaturação crítica é da ordem de  $10^{-3}$ .

## 5.3 A estabilidade de crescimento

### 5.3.1 Introdução

No desenvolvimento da teoria de BCF ficou demonstrado que a velocidade de crescimento é diretamente proporcional à supersaturação

relativa do sistema, e nenhum limite é imposto a essa lei. Dados experimentais mostram, entretanto, que a lei linear (para altas supersaturações) possui diversas limitações relacionadas com os mais diferentes fenômenos e parâmetros de crescimento como:

*a) máxima velocidade estável de crescimento;*

*b) hidrodinâmica do sistema;*

*c) dimensões das fases;*

*d) geometria das interfaces;*

Os resultados dos experimentos de preparação de monocristais sugerem ainda que vibrações, choques e outras perturbações contribuem para o insucesso dos processos. Esses fatos experimentais tem levado a suposição de que os monocristais devem ser preparados em meios estagnantes. Suponha-se também que o cristal em crescimento exercia forças de longas distâncias que poderia atrair o soluto dissolvido em regiões distantes da solução. Essas regras de crescimento foram mantidas por muito tempo até que resultados experimentais mostraram que, nos processos de cristalização somente a parte da solução imediatamente em contato com as superfícies em crescimento contribui para o processo. A partir dessa constatação, foram desenvolvidas técnicas de agitação para controlar os processos de nucleação de crescimento de cristais. Estes experimentos revelaram que a agitação controlada nos sistemas homogêneos e repõe a solução saturada continuamente nas vizinhanças dos cristais em crescimento além de otimizar o transporte do calor latente de solidificação. Obviamente, todos esses efeitos beneficiam os processos que aceleram as taxas de crescimento e melhora a qualidade dos cristais obtidos.

### **5.3.2 Relevância do transporte de massa e calor**

Os átomos ou moléculas que atingem a superfície nem sempre são incorporados ao cristal em crescimento. Eles podem, por uma flutuação de

dos parâmetros de equilíbrio termodinâmico, retornar à fase fluida após uma curta permanência na superfície. Isto pode acontecer, por exemplo, se o átomo ou a molécula possuir afinidades não condizentes com as ligações estáveis no cristal ou a posição na superfície não supre um número suficiente de ligações de modo de modo que possam ser desalojadas pelas vibrações térmicas. Como vimos no modelo de Temkin, este último efeito é o principal responsável pela estrutura da interface e pela velocidade de crescimento nos processos controlados pela cinética da interface. Nesse caso, a presença de degraus, dislocações e aglomerados de átomos ou de moléculas na superfície exercem um papel predominante sobre a natureza dos possíveis lugares para a incorporação, sobre a taxa de crescimento e sobre a morfologia (hábito) dos cristais. Deste modo, a forma da interface, plana ou rugosa exerce uma grande influência na velocidade de crescimento.

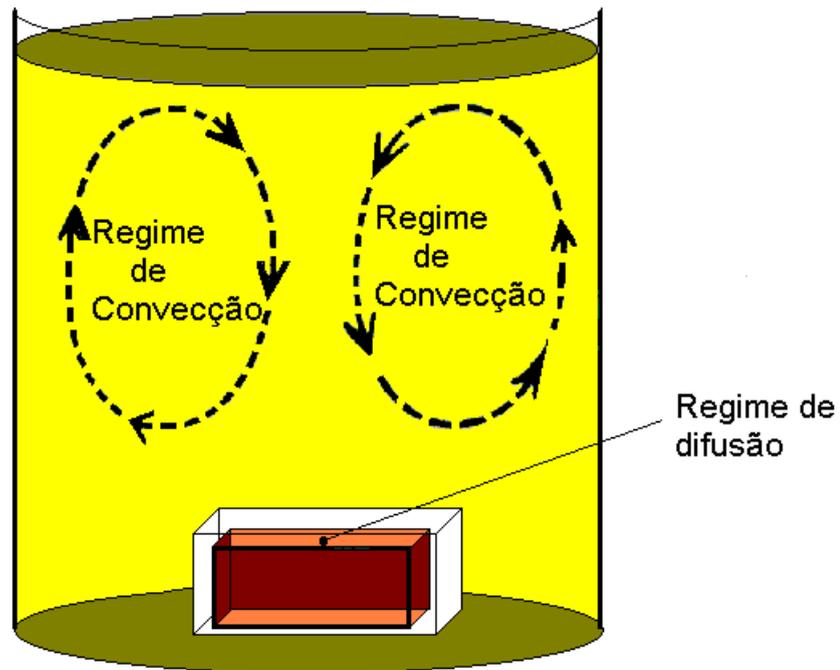
Na teoria de Burton, Cabrera e Franck foi obtida a velocidade de crescimento em um processo de cristalização de uma face plana em condições de quase equilíbrio de uma fase de vapor ou de uma solução. Esses cálculos foram quase que exclusivamente baseados nos mecanismos de adsorção de novos elementos na face cristalina provindo do meio nutriente, isto é, na cinética de adsorção. Quando, entretanto, os processos são efetuados em temperaturas superiores a temperatura de transição  $T_R$  obtida no modelo de Temkin, comuns em cristalizações efetuadas nos métodos de fusão, a interface passa para um regime rugoso. Nesse caso, como prevê a teoria de BCF o processo passa a ser controlado pelo transporte de massa e calor, uma vez que os fenômenos de transporte se tornam relativamente mais lentos que a cinética de adsorção. Nas interfaces rugosas, processos importantes da cinética de adsorção como, por exemplo, de difusão na superfície e nas camadas não fazem mais parte do mecanismo de crescimento.

Nesse novo regime a velocidade de crescimento é limitada pela rapidez da troca de calor e massa do cristal em crescimento com o meio. Nessas condições, como veremos no próximo capítulo, os mecanismos de transporte de massa e calor que controlam a velocidade da cristalização.

Nos processos de crescimento de cristais em soluções em altas temperaturas (HTSG), por exemplo, a convecção forçada não era utilizada recentemente, devido a dificuldade de controlar a agitação nos cadinhos a altas temperaturas. Por essa razão, o tamanho e a qualidade dos cristais preparados por HTSG tem deixado a desejar, embora um grande número de cristais de alta relevância científica e tecnológica tem sido sintetizado por essa técnica durante o último século. Laudise (16) por exemplo descreveu em 1950 uma técnica que utiliza uma semente em rotação imersa em uma solução que, entretanto, devido aos problemas tecnológicos associados com as altas temperaturas, parece ter atraído pouca atenção. A técnica de “accelerated crucible rotation technique” (ACRT) introduzida por Scheel and Schulz-Dubois (17), tem mostrado um eficiente processo de agitação no crescimento de cristais especialmente para as técnicas que utilizam cadinhos selados.

### **5.3.3 A camada de contorno e a velocidade máxima de crescimento estável**

O presente entendimento das regras da hidrodinâmica no crescimento de cristais pelo método de solução foi desenvolvido através dos conceitos das camadas de contornos. O processo de difusão através da camada de contorno de difusão  $\delta_m$  foi reconhecido como um dos limitantes da taxa de crescimento desde 1897. Marc (18) demonstrou experimentalmente a existência de uma camada de “adsorção” na vizinhança de um cristal em crescimento. Ele também mostrou que, acima de uma taxa crítica de agitação, a taxa de crescimento se torna independente do aumento da agitação, um fato que agora é atribuído ao limite imposto pela cinética da interface. Usualmente, entretanto, essa alta taxa de agitação não é aplicada devido ao perigo de provocar nucleações espontâneas. Logo a difusão é o processo limitante no crescimento de cristais de uma solução diluída. Consequentemente, como foi reconhecido por Yamamoto (19), o crescimento estável em uma solução estacionária só é somente possível até um limitado tamanho do cristal.



**Figura 5.15** - Mecanismos de transporte de massa e calor num processo de crescimento de cristais por solução.

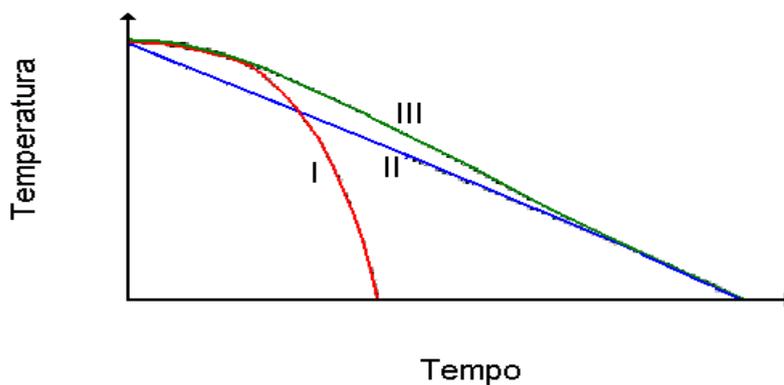
Tentativas de se obter cristais maiores e taxas maiores de crescimento, levam ao crescimento instáveis e defeitos de cristalização ocorrem. Carlson [20] desenvolveu uma regra importante para o fluxo de uma solução que atravessa uma superfície cristalina em crescimento que denominou de modelo de “starvation”. Esse termo é uma alusão do empobrecimento da solução em relação ao soluto que está sendo cristalizado em função das dimensões cristalinas. Quando essa insuficiência atinge um determinado valor crítico o crescimento instável ocorre. Carlson obteve também uma expressão para a espessura da camada de contorno de difusão (levando em consideração a hidrodinâmica natural do processo), onde a camada é uma função da velocidade do fluxo paralelo à superfície cristalina ( $u$ ). Desse modo obteve:

$$\delta_m = [ 0,463 \left( \frac{\eta}{\rho D} \right)^{1/3} \left( \frac{u \rho}{\eta \lambda} \right)^{1/2} ]^{-1} \quad (5.95)$$

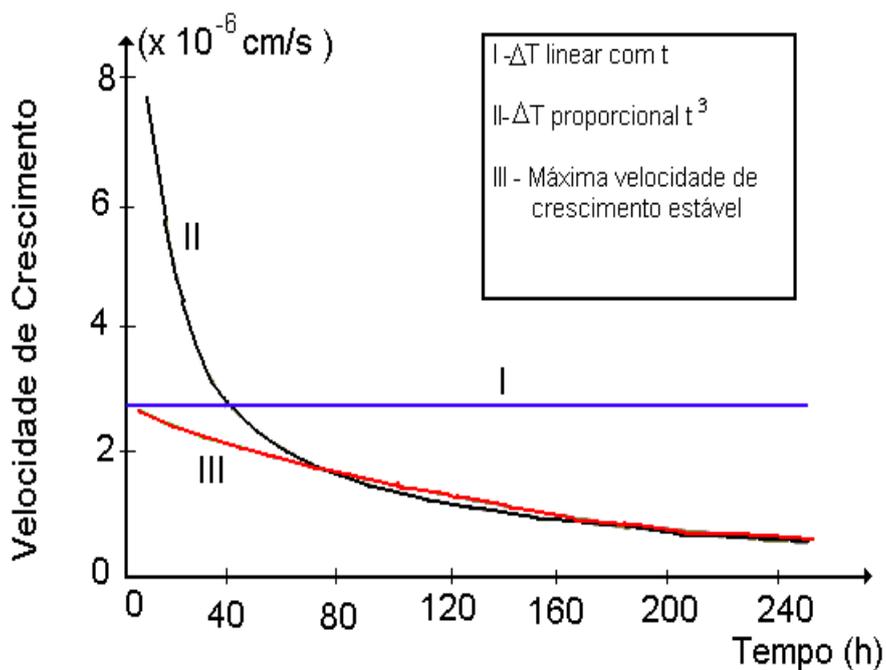
onde  $\lambda$  é o comprimento da face cristalina. Andreetta (21) demonstrou ainda que, conforme será discutida posteriormente, essa expressão deve ser corrigida quando os monocristais forem nucleados na base do cadinho.

Evidentemente, as camadas de contorno são conceitos simplificados para a representação de uma região flutuante com o tempo na interface de crescimento. Na camada de contorno de difusão, por exemplo, não significa que o mecanismo de transporte é somente a difusão e que exista uma completa ausência, por exemplo, do transporte de massa através dos processos de convecção. Significa que o mecanismo predominante é a difusão e que o líquido pode ser considerado em repouso, dentro de uma boa aproximação.

Devido à conveniência experimental, na maioria dos processos de crescimento de cristais pelo método de solução (independentemente se realizado em baixas ou altas temperaturas), costuma-se adotar o decréscimo linear da temperatura em função do tempo (curva I da figura 5.16) ou de se utilizar de uma taxa constante de evaporação preferencial do solvente como formas de manter a solução supersaturada. Esses critérios provocam um fluxo constante de massa do soluto para a fase sólida, independente de suas dimensões do cristal, obrigando a velocidade de crescimento ser inicialmente grande e decrescente com o tempo, uma vez que o aumento da área de absorção não é levado em conta.



**Figura 5.16** - Programas de temperaturas de processos de crescimento no método de solução.

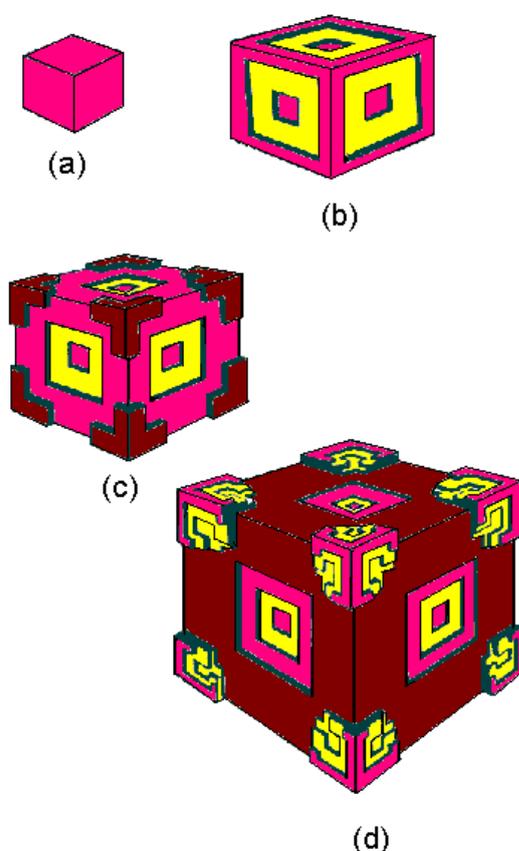


**Figura 5.17** - Velocidades de crescimento relativas aos programas de temperaturas descritos na figura 5.16.

Os inconvenientes desses procedimentos podem ser facilmente notados experimentalmente observando as regiões iniciais de crescimento

(vizinhas às posições de nucleação) dos cristais onde se notam zonas de altas concentrações de impurezas, incorporação do solvente e outros defeitos característicos do crescimento instável.

Outro procedimento comum é a utilização do decréscimo da temperatura proporcional a área de adsorção com o objetivo de manter a velocidade de crescimento constante. Devido as diferentes geometrias dos cristais em crescimento e das curvas de isoconcentrações, defeitos externos podem ser produzidos como os conhecidos por “hopper”.



**Figura 5.18** - Evolução de um monocristal em regime de crescimento instável.

Baseados na condição de estabilidade de Carlson, Scheel e Elwell (22) propuseram que a velocidade de crescimento deveria ser decrescente em relação às dimensões cristalinas e desenvolveram uma expressão para a velocidade máxima de crescimento:

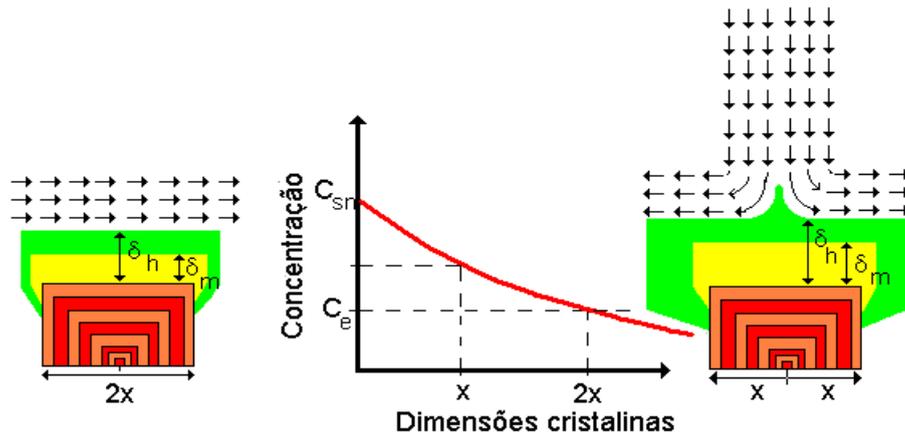
$$\mathfrak{R}_{max} = \left\{ \frac{0,214uD\sigma^2(C_e^o)^2}{N_{Sc}^{1/3}\rho_s^2x} \right\}^{1/2} \quad (5.96)$$

onde  $u$  é a velocidade do fluido,  $D$  o coeficiente de difusão do soluto  $\sigma$  a supersaturação relativa da solução,  $C_e^o$  a concentração de equilíbrio inicial,  $N_{Sc}$  é o número de Schmidt e  $\rho_s$  a densidade do sólido. Baseado nessa expressão para a velocidade máxima de crescimento estável, o programa de temperatura associado ao processo deveria ser decrescente com o tempo, não de forma linear, mas de acordo com a equação:

$$T = \frac{T_o}{\frac{RT_o}{\Delta H_{mix}} \lambda n \left[ 1 + \frac{1,28uD\sigma^2C_e^o}{\rho_s V_{sn}^o N_{Sc}^{1/3}} t^2 \right]} \quad (5.97)$$

onde  $T_o$  é a temperatura inicial,  $\Delta H_{mix}$  o calor de mistura e  $V_{sn}^o$  o volume inicial da solução.

Nesse tratamento para a obtenção do critério de estabilidade, a interface cristalina é supostamente submetida a um fluxo horizontal constante da fase líquida, que varre toda área do sólido, conforme é mostrada na condição (a) da figura 5.19, dando origem a uma curva de concentração desenvolvida por Carlson. Essa aproximação, entretanto, raramente representa um processo real de crescimento. Essa condição só é uma boa aproximação quando os cristais são nucleados fora da zona central da base do cadinho. Quando são induzidos a nuclear no centro da base do cadinho, as correntes de convecção são mais apropriadamente descritas pela condição (b) da figura.



**Figura 5.19** - a) aproximação utilizada por Carlson e Scheel - Elwell; b) hidrodinâmica de um processo real de crescimento com um cristal nucleado no centro da base do cadinho.

Conforme foi demonstrado em 1985 (22), o critério de estabilidade, quando a hidrodinâmica do sistema é considerada com uma maior aproximação dos processos reais de crescimento, o dobro das dimensões cristalinas, entre outros fatores, deve ser considerado e o programa ideal de temperatura é descrito pela equação (5.98).

$$T = \frac{T_o}{1 + \frac{2RT_o}{\Delta H_{mix}} \lambda n \left[ \cosh \left( \left( \frac{0,34 \beta_g u D \sigma^2 C_e^o}{\rho_s V_{sn}^o N_{Sc}^{1/3} (\sigma + 1)} \right)^{1/2} t \right) \right]} \quad (5.98)$$

O programa de temperatura previsto na equação (5.98) foi utilizado em experimentos reais de crescimento de monocristais pela técnica de fluxo e os resultados, que serão apresentados no próximo capítulo, mostraram relevantes concordâncias com a estabilidade de crescimento prevista neste programa de temperatura. Reconhecidamente o programa de temperatura apresentado pela equação (5.98) depende de diversos parâmetros que nem sempre são possíveis de serem conhecidos previamente. Desse modo, o programa ideal de temperatura para a maioria dos experimentos depende, fundamentalmente, da habilidade do

experimentador de avaliar a relevância de cada parâmetro em seus resultados.

### **5.3.4 Regimes hidrodinâmicos dos processos de crescimento**

#### ***5.3.4.1 Regime de difusão pura***

É extremamente difícil de realizar-se um processo de crescimento de um cristal em um regime de difusão puro. No qual o transporte do soluto para a superfície cristalina em crescimento ocorra somente através do mecanismo de difusão. A transferência do calor latente de cristalização é preferencialmente realizada através de algum gradiente térmico onde o cristal possui uma menor temperatura em relação à da solução. Essas diferenças de temperaturas produzem variações de densidades e das tensões superficiais que provocam as correspondentes forças de empuxos e os gradientes de tensões superficiais dos regimes de convecção. Essas espécies de convecções somente podem ser suprimidas pelas aplicações de gradientes térmicos estabilizantes estritamente verticais e pelas supressões dos gradientes térmicos nas superfícies livres. A presença de gradientes térmicos laterais produzem correntes de convecções devido a forças de empuxo; diferenças de composição provocam inevitáveis gradientes de densidades nas vizinhanças da interface de crescimento e, conseqüentemente, é extremamente difícil evitar completamente os processos de convecção em um experimento de crescimento. Alguns exemplos de controle da convecção natural:

- crescimento em microgravidade;
- aplicação de campos magnéticos;
- aplicação de rotações

### 5.3.4.2 Regime de convecção natural

A convecção de Rayleigh-Benard tem sido estudada com grande profundidade. Ela está baseada em uma idealizada geometria na qual o líquido contido entre duas placas horizontais é aquecido em sua região inferior. Isso, entretanto, não é a geometria típica de crescimento de cristais. Mais tipicamente, os processos de crescimento são realizados onde a geometria e o arranjo térmico possuem simetria cilíndrica.



**Figura 5.20** - Regime de convecção natural de um sistema de crescimento no método de solução.(23)

Nesse caso, a convecção não é a fenômeno estável, mas ocorre mesmo em arbitrariamente pequenos gradientes térmicos. Para descrever as magnitudes das velocidades dos fluxos convectivos pode-se utilizar do balanço entre as forças de empuxos com as forças viscosas:

$$u = \frac{CgL^2 \alpha \Delta T}{\nu} \quad (5.99)$$

Onde  $C$  é um fator geométrico, tipicamente da ordem de  $10^{-2}$ ,  $g$  a aceleração da gravidade,  $L$  a dimensão típica do cadinho,  $\alpha$  a expansão térmica de

volume,  $\Delta T$  a diferença de temperatura e  $\nu = \mu/\rho$  a viscosidade cinemática. A fórmula fornece o máximo valor da velocidade no interior da solução.

O processo de crescimento de cristais depende do fornecimento da solução supersaturada na interface de crescimento. Ela é transportada na vizinhança do cristal em crescimento pelo processo de convecção. O cristal normalmente é considerado como um obstáculo para esse fluxo. Uma camada de contorno é então desenvolvida cuja espessura, de acordo com a teoria de Prandtl, é zero na extremidade e cresce para:

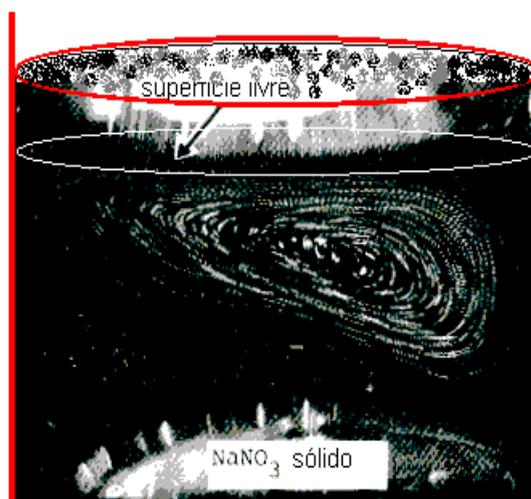
$$\delta_h \approx \sqrt{\frac{\lambda \nu}{u}} \quad (5.100)$$

na outra extremidade  $\lambda$  do cristal. Velocidades de crescimentos estáveis podem ser obtidas somente se a camada de contorno hidrodinâmica for suficientemente pequena. As condições acima foram baseadas nas ordens de magnitudes, talvez com o aprofundamento dos estudos em que se possa levar em conta condições particulares e geometrias de um experimento de crescimento de cristais, forneça elementos suficientes para julgar se a convecção natural é um mecanismo adequado de transporte.

Para soluções que possuem altas condutividades térmicas, isto é, pequeno número de Prandtl, a convecção natural é freqüentemente um fenômeno oscilatório com o tempo. Isso é observado em uma geometria ideal de Rayleigh-Benard onde o número crítico de Rayleigh para a convecção oscilatória é somente um pouco maior que para a convecção estacionária. Esse fato também é observado em experimento de crescimento de cristais com grandes gradientes térmicos horizontais em metais líquidos. Nesse caso, a convecção oscilatória provoca o aparecimento de estrias de concentração nos cristais. Parece ser difícil e talvez impossível evitar tais defeitos a menos que a tendência oscilatória natural da convecção seja superposta por uma forte e intencionalmente introduzida convecção forçada.

### 5.3.4.3 Regime de convecção de Marangoni

O decréscimo da tensão superficial com o crescimento da temperatura cria um fluxo do líquido da região quente para a região fria da superfície do fluido e a razão da continuidade do padrão do fluxo é o contrafluxo no interior do líquido.



**Figura 5.21** - Convecção de Marangoni num sistema de crescimento pelo método de solução. (23)

A velocidade do fluxo devido exclusivamente ao efeito de Marangoni pode ser estimada similarmente como foi no item anterior, como:

$$u = \frac{C \frac{\partial \gamma}{\partial T} \Delta T}{\mu} \quad (5.101)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial. Tem sido mostrado em experimentos de simulação e demonstrado em filmes que a velocidade dos fluxos podem ser da ordem de 10-100 cm/s.

#### 5.3.4.4 Regime de convecção mista

Se diferentes regimes de convecções podem atuar simultaneamente em um fluido num processo de crescimento de cristais, a probabilidade do aparecimento de flutuações cresce. Essa situação pode levar correspondentes oscilações de temperatura na interface de crescimento e as conseqüentes (e indesejáveis) flutuações na velocidade de crescimento e de concentrações.

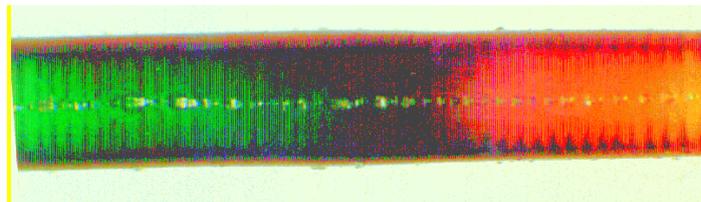
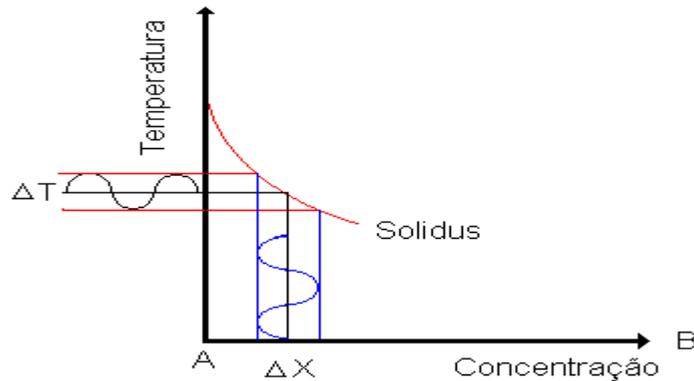


**Figura 5.22** - Convecção mista num sistema de crescimento pelo método de solução. (23)

Um exemplo de um processo de crescimento de cristais onde está presente a convecção mista é o TSSG. Neste caso a rotação da semente do cristal em um cadinho estacionário, provoca o fluxo de Cochran, e a distribuição de temperatura na solução e na superfície livre do líquido, provoca a convecção natural e a convecção de Marangoni. Comparado com o processo de Czochralski, a semente do cristal na técnica de TSSG é imersa na solução e conseqüentemente possui faces naturais.

Além dos três tipos de convecção mencionados, na técnica de TSSG pode haver ainda uma contribuição importante de convecção devido a variação de composição nas vizinhanças do cristal de crescimento no caso em que haja grandes variações das densidades entre o cristal e o fluido em

altas velocidades de crescimento. Dependendo das relações particulares entre as convecções padrões diferentes e complexos podem ser originalizados. Comportamentos de estados estacionários somente podem ser esperados em casos especiais como, por exemplo, um caso particular onde um tipo de convecção predomina completamente sobre os outros.

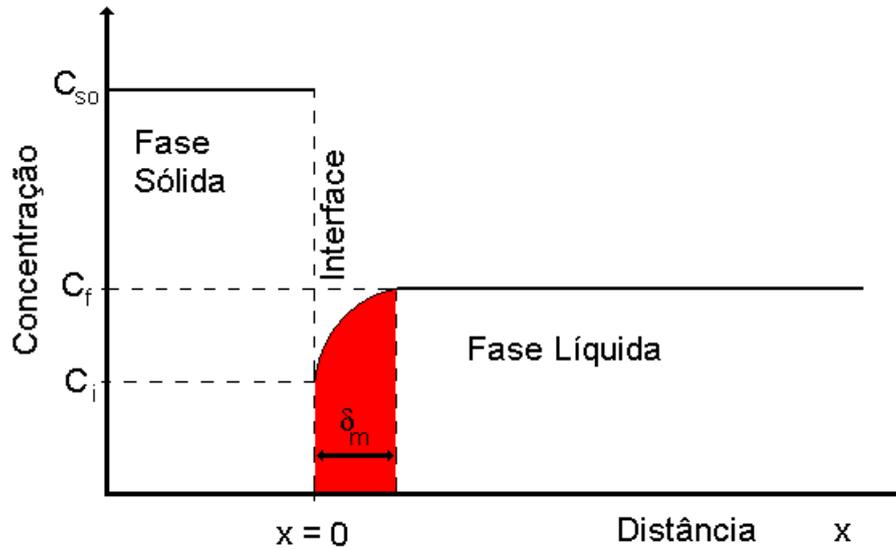


**Figura 5.23** - Efeito de oscilações térmicas provocadas pelos mecanismos convecção na homogeneidade de um cristal em regime de crescimento. A fibra crescida de  $\text{LiNbO}_3$  apresenta flutuações na concentração dos dopantes.

### 5.3.5 A camada de contorno hidrodinâmica

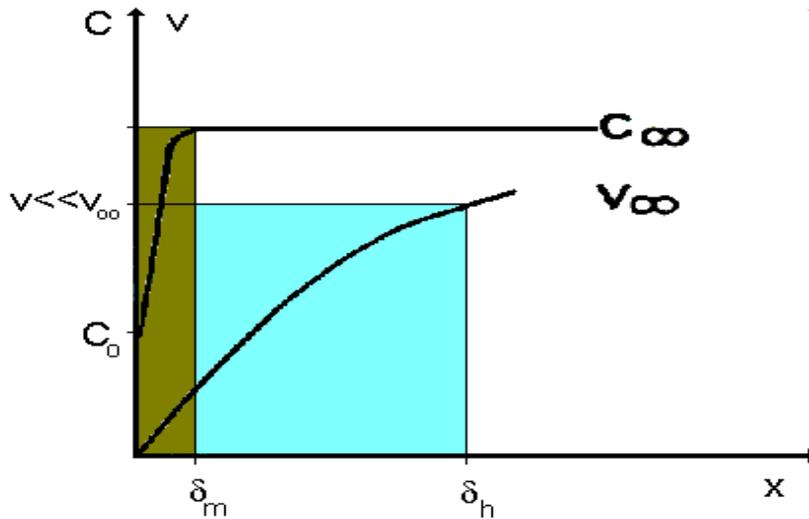
A região próxima à interface sólido-líquido para uma solução mantida sob agitação devido a processos de convecção natural ou forçada, onde a velocidade torna-se reduzida devido a influência da superfície, é denominada de camada de contorno hidrodinâmica  $\delta_h$ . Esta camada pode ser de natureza parcialmente turbulenta ou inteiramente laminar, sendo que no caso de cristais suspensos em uma solução a última suposição é a mais

provável. Para processos de transferência de massa, outra camada de contorno é, normalmente, definida: camada de contorno de difusão  $\delta_m$ . Esta camada é composta de uma região de maior ou menor concentração de impurezas próxima à interface cristalina e é criada pelo mecanismo de segregação. Através dessa camada (no caso usual de uma camada de contorno hidrodinâmica laminar ao redor do cristal) o processo de transporte de massa predominante é a difusão.



**Figura 5.24** - Camada de contorno de difusão na interface de crescimento provocada pelos mecanismos de segregação.

Por motivos óbvios, a camada de contorno hidrodinâmica é consideravelmente maior que a camada de contorno de difusão, conforme mostra esquematicamente a figura 5.25.



**Figura 5.25** - Camadas de contorno de difusão e hidrodinâmica na interface de crescimento.

As magnitudes relativas das duas camadas podem ser em primeira aproximação, estimadas por:

$$\frac{\delta_h}{\delta_m} = N_{Sc}^{1/3} \quad (5.102)$$

onde  $N_{Sc}$  é o número adimensional de Schmidt definido por:

$$N_{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (5.103)$$

onde  $\nu = \frac{\eta}{\rho_{sn}}$  onde  $\nu$  é a viscosidade,  $\rho_{sn}$  é a densidade da solução,  $\eta$  a viscosidade cinemática e  $D$  o coeficiente de difusão.

### 5.3.6 Primeiro efeito da rotação - controle das camadas de contornos

O problema da camada de contorno tem sido analisado em diversos trabalhos científicos e soluções aproximadas para determinar sua espessura foram obtidas para alguns casos de interesse. Um cristal girando numa solução com uma velocidade angular  $\omega$  moderada (regime laminar) produz um padrão de convecção, denominado de fluxo de Cochran, que depende da geometria do sistema e da velocidade de rotação. Baseados nesse sistema, Burton, Prim e Slichter e outros autores calcularam as espessuras das camadas de contornos como:

$$\delta_h = \frac{1,6\sqrt{\nu}}{\sqrt{\omega}} \quad (5.104)$$

e

$$\delta_m = \frac{1,6D^{\frac{1}{3}}\nu^{\frac{1}{6}}}{\sqrt{\omega}} \quad (5.105)$$

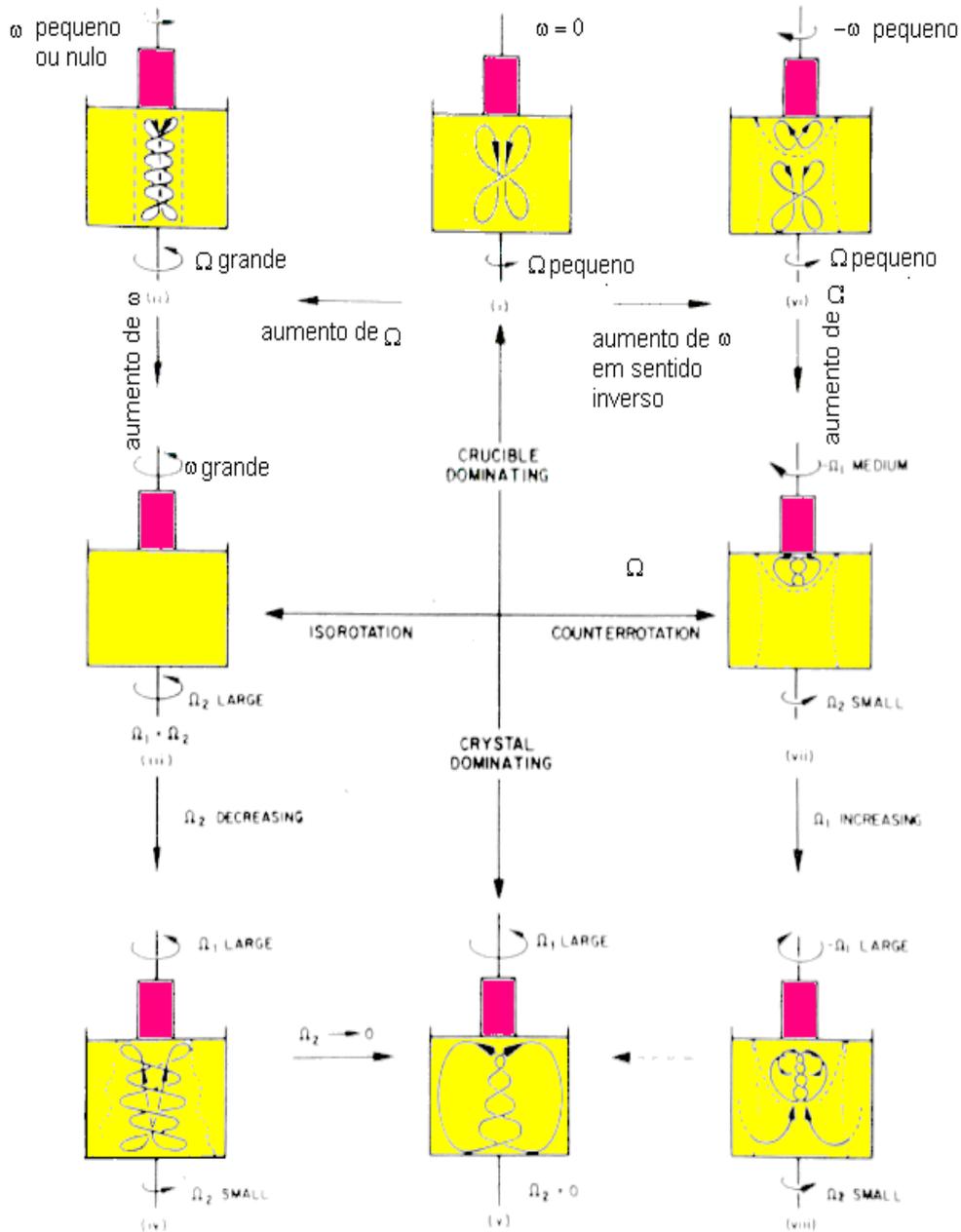
Por outro lado, para um regime turbulento, Novotný, Moravec e Solc desenvolveram a seguinte expressão para a espessura da camada de contorno de difusão:

$$\delta_m = \frac{\lambda}{0,16} Re^{-0,62} N_{Sc}^{-0,5}$$

(5.106)

onde  $Re$  é o número de Reynolds, definido como  $Re = \frac{uL}{\nu}$  onde que  $L$  é o comprimento característico no sistema.

## Efeitos de rotações constantes em crescimento de cristais



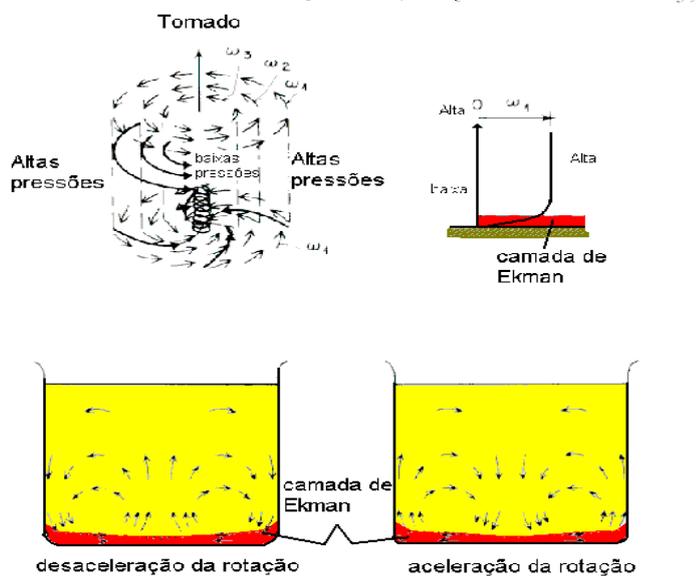
**Figura 5.26** - Efeitos de diversos regimes de rotação na hidrodinâmica do sistema de crescimento.

### 5.3.7 Segundo efeito da rotação - a homogeneização da solução

Ao contrário dos regimes de convecção natural, que depende de diversos e relativamente parâmetros fixos, a grande vantagem da convecção

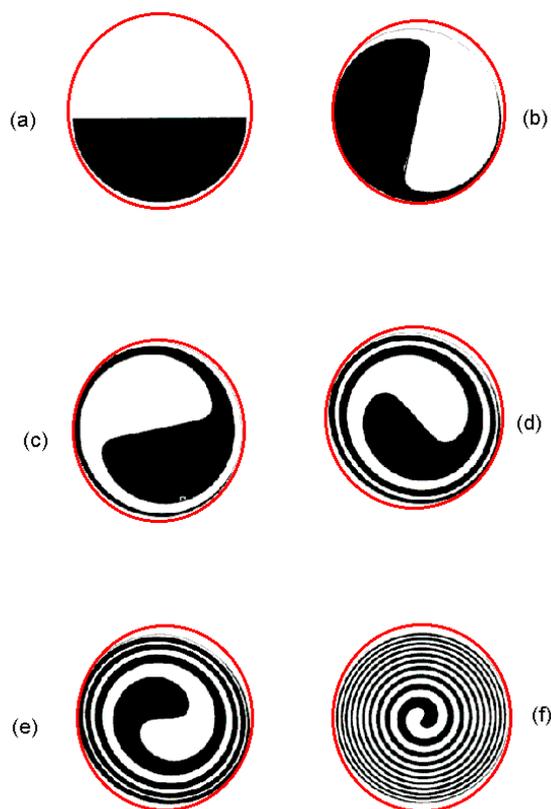
forçada é que a sua força pode ser ajustada e manipulada pelo desejo do crescedor. Na maioria dos exemplos os sistemas para produzir uma convecção forçada é constituído de uma haste acoplada em um motor em rotação que é introduzida em um container estacionário.

Embora os agitadores com sementes fixadas sejam muito populares nas técnicas de crescimento por solução aquosa, suas aplicações em processos de crescimento por solução em altas temperaturas (HTSG) é muito complicado devido a volatilidade dos componentes e a contaminação e de grandes gradientes de temperaturas nas superfícies do líquido. Esses fatores normalmente forçam o experimentador a utilizar cadinhos selados impossibilitando a aplicação dos agitadores convencionais.



**Figura 5.27** - Efeito de acelerações e desacelerações periódicas na hidrodinâmica de um sistema de crescimento. (23)

Entre as técnicas conhecidas para a homogeneização da solução durante os processos de crescimento a de aceleração e desaceleração do cadinho (ACRT) é a mais eficiente, devido a dois efeitos fundamentais: a criação de uma região de baixa pressão (a camada de Ekman) e a distorção espiral por cisalhamento.

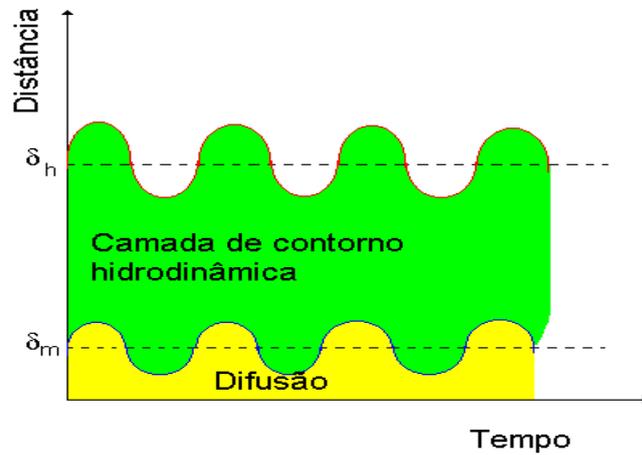


**Figura 5.28** - Visão superior do efeito de acelerações e desacelerações periódicas na homogenização da fase líquida. (23)

### 5.3.8 Terceiro efeito da rotação - o controle da homogeneidade

O termo segregação se refere ao fato de que, na maioria das soluções, a concentração de um soluto (dopante) nas fases líquidas e sólidas são diferentes. Formalmente, esse fato é descrito pelo coeficiente de segregação efetivo  $k_{ef} = \frac{C_s}{C_\lambda}$ , isto é, a razão entre a concentração do sólido e do líquido. Em condições de equilíbrio, o coeficiente de segregação é dado por  $k_0$ . Usualmente a magnitude de  $k_{ef}$  depende dos parâmetros de crescimento, especialmente das espessuras da camada de contorno de difusão  $\delta_m \propto \frac{1}{\sqrt{u}}$ , onde  $u$  é a velocidade do fluido paralelo a superfície do cristal. No estado estacionário é válida da relação de Burton, Prim e Slichter:

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o)e^{\frac{-\Re\delta_m}{D}}} \quad (5.107)$$



**Figura 5.29** - Efeito de oscilações na espessura da camada de contorno hidrodinâmica na camada de contorno de difusão.

notar que, no regime de difusão, temos:

$$\varphi = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5.108)$$

$$\Re = \frac{D}{\rho - C_o} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (5.109)$$

$$\Re \approx \frac{D(C_{sn} - C_e(T))}{\rho_s \delta_m} \quad (5.110)$$

Portanto, o produto no expoente é dado por:

$$\frac{\Re \delta_m}{D} \approx \frac{C_{sn} - C_e(T)}{\rho_s} \quad (5.111)$$

Para processos de crescimentos limitados pela difusão, a velocidade de crescimento é inversamente proporcional a  $\delta_m$ . Desse modo flutuações na camada de contorno não influenciam o expoente da expressão de BPS, logo o coeficiente de segregação efetivo não está sujeito a essas flutuações. Por outro lado, flutuações da velocidade de crescimento devido a flutuações de temperaturas não são compensadas dessa forma. Consequentemente elas levam a flutuações em  $k_{ef}$  que se manifesta em defeitos como as estrias de concentrações nos cristais. Consequentemente, oscilações hidrodinâmicas levam a inhomogeneidades em cristais principalmente quando são acompanhadas de oscilações de temperaturas nas superfícies dos cristais em crescimento.

Os padrões de convecções naturais quando combinados produzem oscilações térmicas na interface de crescimento e, conseqüentemente, provocar flutuações na velocidade de crescimento e de concentrações na fase cristalina. Os fluxos de convecção só podem ser estacionários quando há a predominância nítida de um dos regimes sobre os outros.

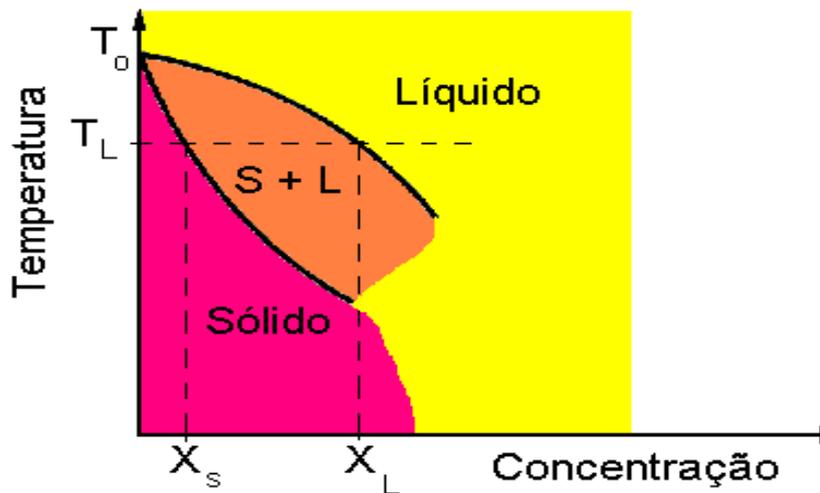
### **5.3.9 A influência do super-resfriamento constitucional**

Nos processos de preparação pelo método de fusão de soluções sólidas de compostos não estequiométricos ou mesmo de compostos puros em ambientes contaminados de impurezas, um caso especial de super-resfriamento deve ser considerado, o super-resfriamento constitucional. Como pode-se notar na figura 5.30, que mostra parte de um diagrama de fase de um sistema hipotético, as solubilidades das impurezas presentes, adicionadas propositadamente ou não nas fases sólida e líquida não são iguais na temperatura de crescimento. Esse fato provoca diferentes concentrações nas fases e devido a um fluxo constante do soluto segregado para a fase líquida, cria um perfil característico de concentração na fase líquida uma vez que o processo de difusão em um líquido real não é instantâneo.

De acordo com os diagramas de fases, as regiões de diferentes concentrações possuem diferentes temperaturas de solidificação. A variação de temperatura de solidificação pode ser escrito como proporcional à concentração da forma:

$$\Delta T_s = \frac{RT_o^2}{\Delta H_f} X_\lambda \quad (5.112)$$

onde  $T_o$  e  $\Delta H_f$  é a temperatura e o calor de fusão do composto puro respectivamente.



**Figura 5.30** – Vista parcial de um diagrama de fase binário para um sistema hipotético.

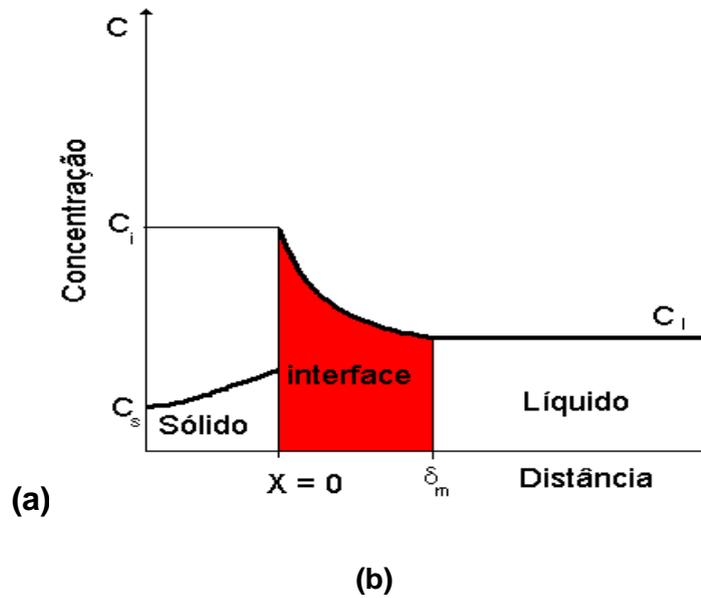


Figura 5.31 - Perfil de concentração na camada de contorno de um sistema de crescimento.

Desse modo, existe um gradiente de temperatura de solidificação na camada de contorno provocada pelo gradiente de concentração, conforme é mostrado na figura 5.32.

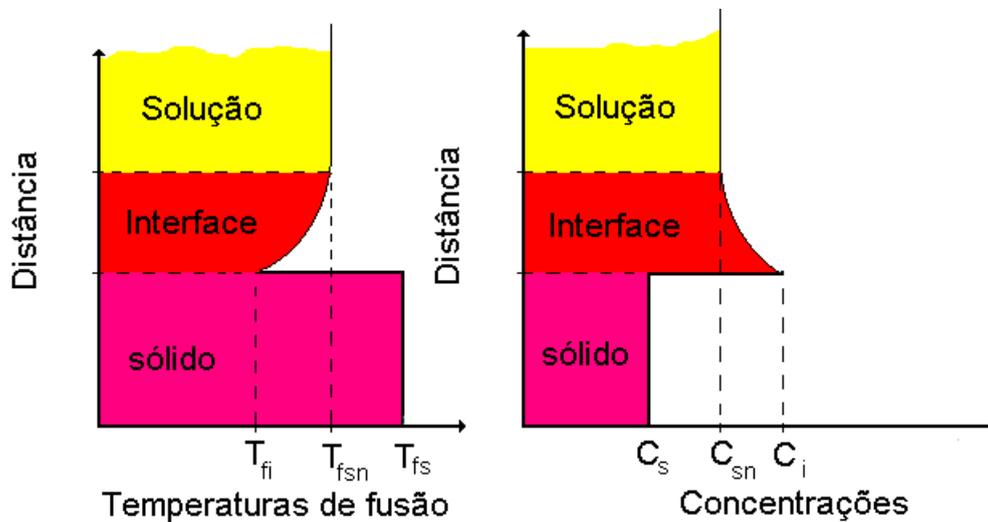
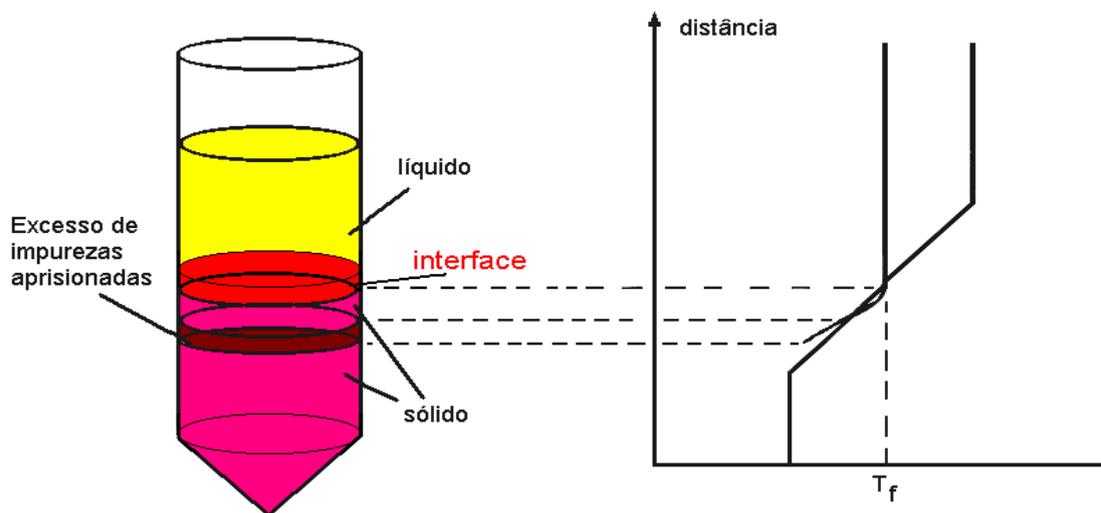


Figura 5.32 - Gradiente de temperatura de solidificação na camada de contorno provocado pelo gradiente de concentração.

Quando o gradiente real da temperatura do sistema é menor que o gradiente de temperatura de solidificação na camada de contorno, haverá uma tendência de solidificações parasitas da fase líquida fora da interface cristalina. Esse efeito é mostrado esquematicamente na figura 5.33 utilizando como exemplo a técnica de Bridgmann.



**Figura 5.33** – Efeito de pequenos gradientes térmicos nos processos de crescimento pela técnica de Bridgeman

Essas solidificações parasitas, quando incorporadas aos cristais, provocam o aprisionamento do excesso de impurezas, dando origem às estrias e outros defeitos macroscópicos. Essas incorporações podem ser evitadas em processos de crescimento efetuados em sistemas que possuem pequenos gradientes térmicos se as velocidades de crescimento utilizadas forem compatíveis com esses gradientes. Pequenas velocidades de crescimento provocam pequenos fluxos de impurezas para a fase líquida que podem, se houver tempo suficiente, serem distribuídas uniformemente na fase líquida que, no caso ideal, elimina o gradiente de temperatura de solidificação.

## REFERÊNCIAS

1 TEMKIN, D. E. **Crystallization process**. New York: Consultants Bureau, 1966.

- 2 BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANCK, F.C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. **Philosophical Transactions Royal Society of London A**, v. 243, p. 299, 1951.
- 3 JACKSON, K. A. **Liquid metals and solidification**. Cleveland: American Society Metals, 1958.
- 4 VOLMER, M. **Kinetik der Phasenbildung**. Steinkopff: Dresden und Leipzig, 1939.
- 5 KAISCHEW, R.; STRANSKI, I. N. Zur ableitung der keimbildungsgeschwindigkeit. **Zeitschrift für Physikalische Chemie B**, v. 26, p. 31, 1934.
- 6 BECKER, R.; DÖRING, W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dampfen. **Annalen der Physique**, v. 416, n. 8, p. 719, 1935.
- 7 GIBBS, J. W. **Collected works**. London: Longmans Green and Co, 1928. 325p.
- 8 FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **Journal of Physique U.S.S.R**, v. 9, p. 392, 1945.
- 9 KOSSEL, W. Zur strukturen und materie. **Nachrichten Gesellschaft Weissenchaften Göttingen**, v. 1927, p. 135, 1927.
- 10 BURTON, W. K.; CABRERA, N. Crystal growth and surface structure: part I. **Discussions of the Faraday Society**, v.5, p. 33, 1949.
- 11 FRANK, F. C. Note on the structure of crystal surface. **Philosophical Magazine**, v. 41, p. 200, 1950.
- 12 BANNEMA, P.; GILMER, G. H. **Crystal growth** - an introduction. New York: North-Holland Publishing Company, 1973. 263 p.
- 13 GILMER, G. H.; BANNEMA, P. Simulation of crystal growth with surface diffusion. **Journal of Applied Physics**, v. 43, p. 1347, 1972.
- 14 MACKENZIE, J.K. **Thesis** Bristol: 1950.
- 15 CABRERA, N.; LEVINE, M. M. On the dislocation theory of evaporation of crystals. **Philosophical Magazine**, v. 1, n. 5, p. 450, 1956.
- 16 LAUDISE, R. A. **The art and science of growing crystals**. New York: Wiley, 1963.
- 17 SCHEEL, H. J.; SCHULZ-DUBOIS, E. O. Fluxgrowth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 8, p. 304, 1971.

18 CARLSON, A. **Growth and perfection of crystals**. Salt Lake City: University Utah, 1958. p.421.

19 ANDREETA, J. P. Uma abordagem experimental da condição de estabilidade de crescimento de soluções sólidas pelo método de fluxo. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v.1, n. 1, 1985.

20 SCHEEL, H. J.; ELWELL, D. **Crystal growth from high-temperature solutions**. New York: Academic Press, 1975.

21 SCHWABE, D.; SCHARMANN, A. Marangoni convection in open boat and crucible. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 435-449, 1981.

## 6 MÉTODOS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE CRISTAIS

### 6.1 Introdução

Nos processos de preparação de cristais, diversas técnicas podem ser utilizadas. É usual, entretanto, classificá-las em três categorias principais:

- *técnicas relacionadas com o método de fusão;*
- *técnicas relacionadas com o método de solução;*
- *técnicas relacionadas com o crescimento da fase de vapor.*

Essa classificação se deve, principalmente, à similaridade dos mecanismos de crescimento associados ao processo. No desenvolvimento deste capítulo se tornará evidente que, enquanto no método de fusão o mecanismo predominante é quase sempre o de transporte de calor e de massa, nos métodos de solução ou da fase de vapor, a cinética de adsorção possui normalmente contribuição relevante.

A seleção do melhor método para a preparação de um monocrystal está, entretanto intimamente relacionada com as propriedades físicas e químicas do composto e as propriedades que se deseja preservar nos monocristais. Se a propriedade que se deseja preservar é, por exemplo, a perfeição estrutural, então o melhor método será o de solução, onde os monocristais desenvolvem faces naturais e, normalmente, possuem uma menor densidade de defeitos estruturais devido, principalmente, ao crescimento lento e a ausência de grandes gradientes térmicos. Se, entretanto, a propriedade que se deseja preservar é fortemente afetada por impurezas oriundas da solução, então o método de fusão deve ser utilizado. Esse compromisso entre a pureza e a perfeição estrutural estará sempre presente na escolha dos métodos de preparação. Essa possibilidade de escolha do método nem sempre é possível uma vez que as propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos nos processos, obtidas dos diagramas de fase e do equilíbrio químico, normalmente restringem as técnicas que podem ser adotadas na preparação de um

determinado monocristal. As principais características dos compostos preparados por esses métodos estão sumarizados na Tabela I.

**TABELA I**

	<b>FUSÃO</b>	<b>SOLUÇÃO</b>	<b>VAPOR</b>
<b>Temperatura de Crescimento</b>	Temperatura de fusão	Menor que temp. de fusão	Menor que temp. de fusão
<b>Composição entre as fases</b>	similar	diferente	similar ou diferente
<b>Velocidade de Crescimento</b>	alta (mm/h)	baixa (mm/d)	baixa (mm/d)
<b>Forma Geométrica</b>	determinada pelo processo	faces naturais	faces naturais
<b>Pureza e Perfeição estrutural</b>	alta pureza	alta perfeição	alta pureza e alta perfeição

## 6.2 O método de fusão

No método de fusão a velocidade de crescimento está intimamente associada com a dissipação do calor latente de solidificação através dos mecanismos de transportes de difusão e convecção. Como na camada de contorno da interface sólido-líquido o processo de convecção pode ser desprezado, os mecanismos de difusão térmica possuem uma importância fundamental nos processos. De uma maneira geral, portanto, os processos de crescimento no método de fusão são governados pela equação geral de difusão térmica:

$$D_T \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.1)$$

onde  $D_T$  é o coeficiente de difusão térmica. Utilizando as condições de contorno na interface, a equação (6.1) se torna:

$$D_T (\nabla T)_i = - \frac{L_f}{c_p} \mathfrak{R} \quad (6.2)$$

onde  $(\nabla T)_i$  é o gradiente térmico na interface,  $L_f$  o calor latente de fusão,  $c_p$  o calor específico à pressão constante e  $\mathfrak{R}$  a velocidade de crescimento. Essa expressão que associa as propriedades do composto como seu calor latente, calor específico, etc. com as características do sistema, uma vez que o gradiente térmico na interface pode ser modificado por parâmetros externos, é de importância fundamental para o controle dos processos de preparação nas diversas técnicas que utilizam o método de fusão.

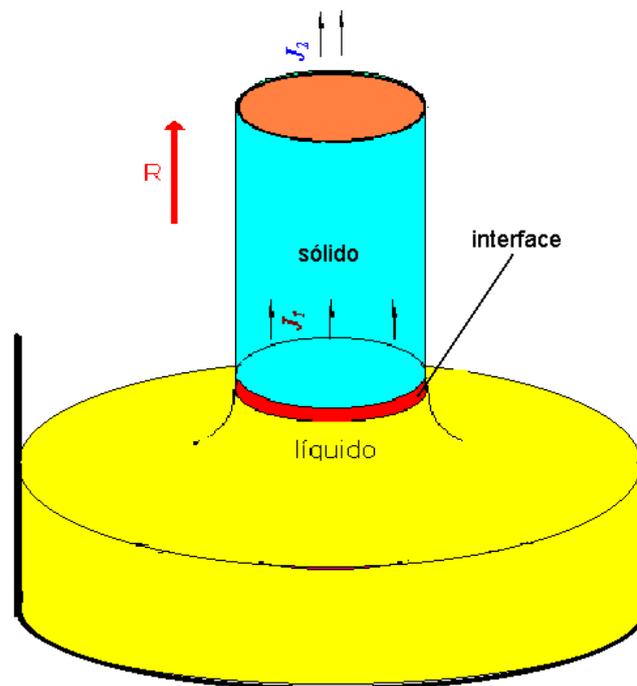
### 6.2.1 A técnica de Czochralski

A técnica de puxamento ou Czochralski (CZ) (1) é uma das mais importantes do método de fusão, uma vez que possibilita a preparação de monocristais de diversos compostos com grandes dimensões onde a homogeneidade e a pureza podem ser preservadas. Em alguns monocristais de elementos e compostos semicondutores a técnica permite que as perfeições estruturais possam ser preservadas ainda que preparados em gradientes térmicos não desprezíveis. Monocristais de outros compostos, entretanto, quase sempre apresentam grandes densidades de deslocamentos. As principais vantagens da técnica estão relacionadas com os seguintes fatores:

- *os monocristais podem ser crescidos em diversas orientações cristalográficas;*
- *o processo de separação do cristal do nutriente ou cadinho pós-crescimento, não é necessário;*

- a homogeneidade dos monocristais pode, em princípio, ser preservada através do controle do processo de segregação;
- alguns monocristais semicondutores podem ser preparados completamente livres de defeitos estruturais como, por exemplo, as dislocações;
- a velocidade de crescimento é relativamente rápida e pode ser controlada pelo operador.

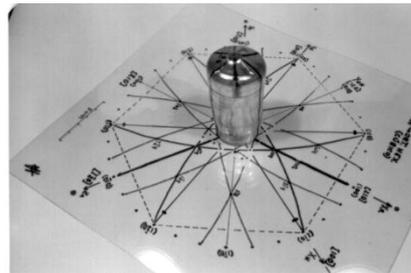
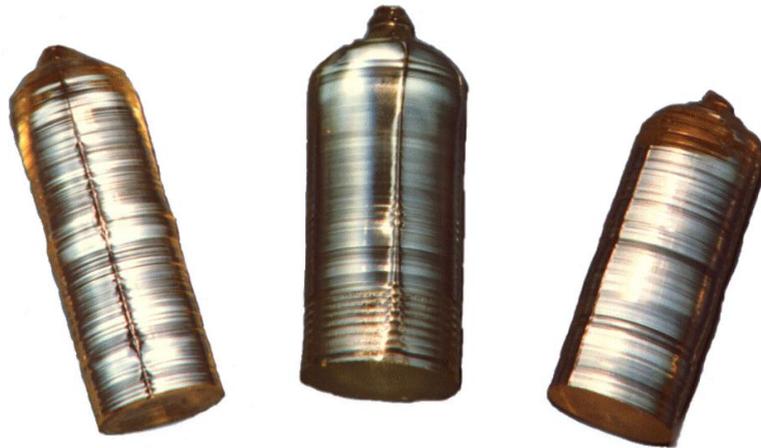
Nesta técnica, o material a ser cristalizado é, inicialmente, fundido em um cadinho conveniente e, posteriormente, uma semente cristalina é colocada em contato com a fase líquida e é vagorosamente puxada para cima através de uma haste refrigerada, conforme mostra esquematicamente a figura 6.1.



**Figura 6.1** - Desenho esquemático da técnica Czochralski.

Com o objetivo de homogeneizar a fase líquida, bem como, de se obter uma boa simetria térmica, o cristal é mantido em rotação constante

durante o processo. O diâmetro cristalino, nesta técnica, é uma função da temperatura e da velocidade de puxamento. A figura 6.2 mostra alguns cristais de  $\text{LiNbO}_3$  preparados nos laboratórios de crescimento de cristais em São Carlos - SP - USP.



**Figura 6.2** - Monocristais preparados pela técnica Czochralski nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM.

A técnica apresenta, entretanto, algumas desvantagens relativamente a outros métodos de preparação, como:

- o controle de pureza dos compostos pode ser complexo, uma vez que o próprio cadinho pode constituir uma fonte importante de impurezas;
- o controle da atmosfera de crescimento, do diâmetro cristalino e da forma da interface sólido-líquido se faz necessário para preservar a qualidade estrutural, a pureza e a homogeneidade;

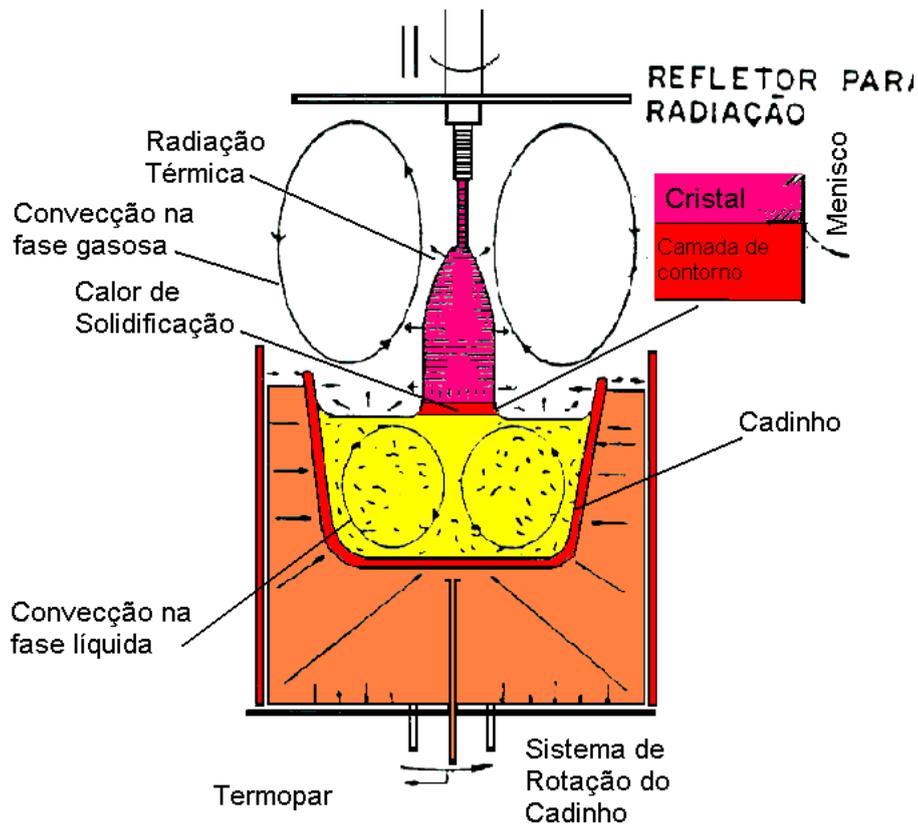
- os equipamentos e os cadinhos são, usualmente, de alto custo;
- o sucesso na preparação de monocristais homogêneos e de alta perfeição estrutural está condicionado, invariavelmente, à experiência do operador.

A velocidade de crescimento dos monocristais que são preparados por esta técnica é normalmente obtida através do balanço térmico do processo, conforme é mostrado esquematicamente na figura 6.3. O calor gerado pelos elementos de aquecimento ou pelo susceptor de rádio frequência é conduzido através do cadinho para a fase fundida. As perdas de calor ocorrem por difusão através do cristal e da haste suporte (dedo frio), que normalmente é um bom condutor térmico, e através dos mecanismos de radiação e de convecção da fase gasosa.

Existe ainda outra fonte de calor que é intrínseca ao processo de solidificação: o calor latente, que é gerado na interface sólido-líquido. Considerando que a dissipação seja efetuada unicamente através do cristal, o balanço do fluxo de calor na interface sólido-líquido, é dado por:

$$\Re \rho_s L_f = K_{Ts} (\nabla T_s)_i - K_{T\lambda} (\nabla T_\lambda)_i \quad (6.3)$$

onde  $K_{Ts}$ ,  $K_{T\lambda}$  e  $(\nabla T_s)_i$ ,  $(\nabla T_\lambda)_i$  são, respectivamente, as condutividades térmicas e os gradientes térmicos das fases sólida e líquida, medidos a partir da interface de crescimento.



**Figura 6.4** - Fenômeno térmico associado a um processo de crescimento CZ

Supondo que o fluxo de calor seja dissipado instantaneamente pela haste suporte, o gradiente térmico da fase sólida é uma função somente das dimensões do cristal. Como o processo de crescimento é suficientemente lento  $(\nabla T_s)_i$  é, normalmente, suposto constante. Com essa aproximação a máxima velocidade de crescimento estável é obtida quando o gradiente da fase líquida é nulo. Logo, a velocidade máxima de crescimento pode ser escrita como:

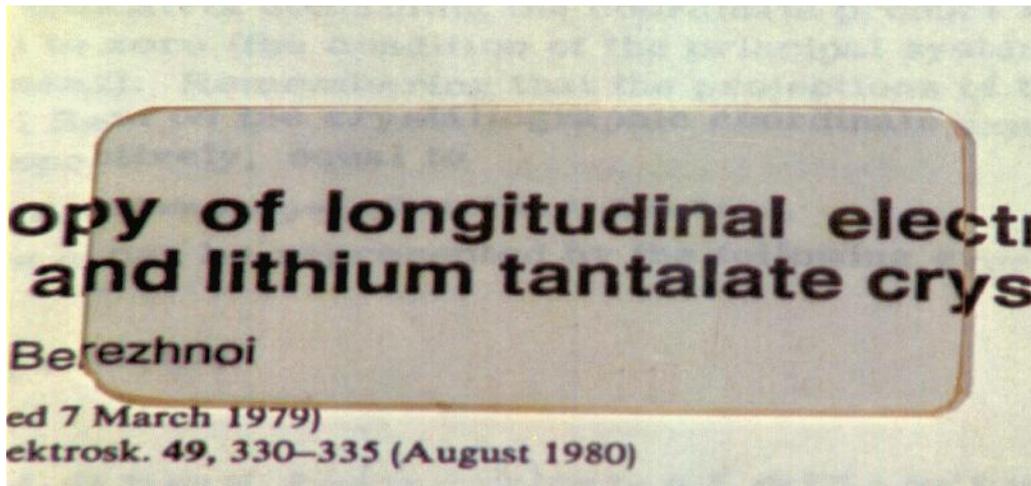
$$\mathfrak{R}_{(cz) \max} = \frac{K_{Ts} (\nabla T_s)_i}{\rho_s L_f} \quad (6.4)$$

Como esperado, em um processo de preparação de um composto puro, os fatores determinantes da velocidade máxima de crescimento podem ser classificados como:

*- intrínsecos - fatores associados às propriedades físico-químicas do composto, como a condutividade térmica e o calor latente;*

*- sistemáticos - fatores associados às condições externas que determinam o gradiente térmico da fase sólida e que, em princípio, podem ser modificados pelo experimentador.*

É importante ainda notar que a velocidade de crescimento máxima nem sempre pode ser utilizada nos processos de preparação de monocristais, quando se deseja preservar propriedades relacionadas com alta perfeição estrutural. Uma maior velocidade de crescimento implica em submeter, nesta técnica, a fase sólida a grandes gradientes térmicos que, normalmente, provocam defeitos estruturais. Nos processos de preparação de soluções sólidas outros fatores podem influenciar a velocidade e a estabilidade de crescimento, principalmente devido ao fenômeno de segregação do soluto que, invariavelmente, provoca gradientes de concentração modificando a temperatura de fusão na interface de crescimento. Esse efeito que é denominado de superresfriamento constitucional possui enorme influência na estabilidade de crescimento. Esse fenômeno se faz presente em todas as técnicas de preparação que utilizam o método de fusão. A figura 6.5 mostra um substrato monocristalino preparado em São Carlos.

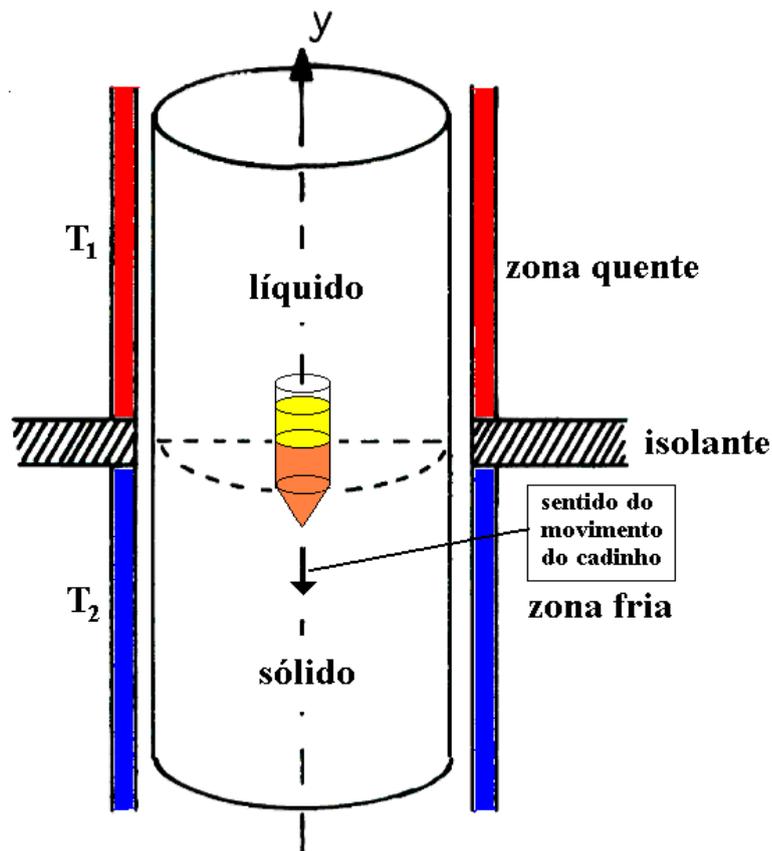


**Figura 6.5-** Substrato monocristalino de  $\text{LiNbO}_3$  preparado no Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM.

### 6.2.2 A técnica de Bridgmann

A técnica Bridgmann de crescimento de monocristais foi desenvolvida por P. W. Bridgmann em 1925.(2) Essa técnica consiste na solidificação fracional de um material previamente fundido em um gradiente de temperatura, como é mostrado esquematicamente na figura 6.6. O forno utilizado possui, invariavelmente, um gradiente da temperatura permanente onde a temperatura é maior na parte superior. A temperatura de fusão está situada em um ponto intermediário na "região de crescimento".

Quando o cadinho se movimenta através desse gradiente térmico, ou quando fazemos o ponto relativo a temperatura de fusão caminhar através do cadinho estático, provocamos uma solificação fracional da fase fluida que é controlada pela dissipação do calor latente de solidificação através dos mecanismos de transporte térmico na parte inferior do forno.



**Figura 6.6-** Esquema simplificado da técnica de Bridgmann.

As principais vantagens dessa técnica podem ser sumarizadas como:

- os cristais podem ser crescidos, quando encapsulados, em altas pressões e em atmosferas corrosivas. Esse fator permite ainda a preparação de compostos altamente dopados mesmo quando o dopante é extremamente volátil;
- todo o material de partida é transformado em monocristal. Esse fato é extremamente relevante quando o material de partida é de custo elevado;
- o processo é efetuado em equipamentos simples.

A técnica possui, entretanto, diversas limitações que inviabilizam a preparação de muitos compostos, como:

- *nos processos mais comuns, a nucleação dos monocristais na região inferior do cadinho é probabilístico e por isso não controlável;*
- *a seleção do cadinho é normalmente problemática devido a problemas de contaminação e de aderência do cristal;*
- *os monocristais dopados são invariavelmente não homogêneos devido ao acúmulo de impurezas na interface de crescimento que é inerente à técnica;*
- *o processo de crescimento normalmente não é visível, o que dificulta o seu controle pelo operador;*
- *na preparação de monocristais de boa qualidade, grandes gradientes térmicos são necessários na região de crescimento.*

Nessa técnica a velocidade de crescimento ou de solidificação da fase fluida é essencialmente controlada pela velocidade de movimentação do cadinho ou do programa de temperatura, que simula essa movimentação, associada à eficiência da dissipação do calor latente que novamente depende dos gradientes térmicos do sistema e da condutividade térmica do composto a ser cristalizado. Entretanto, a preservação da qualidade dos monocristais exige sempre velocidades moderadas.

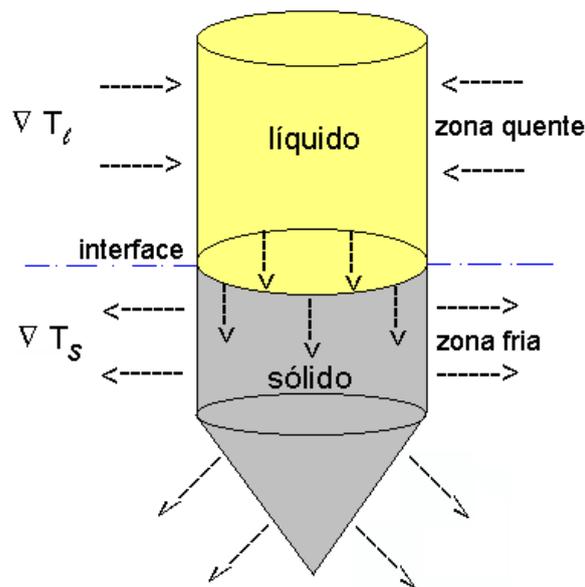
A relação entre o gradiente térmico e a velocidade de crescimento pode ser obtida se considerarmos que a energia térmica cedida pelo composto para as regiões frias do forno depende (além das propriedades intrínsecas do composto e de sua vizinhança) da diferença de temperatura e do tempo que o composto fica exposto a esse gradiente térmico. Portanto, a energia térmica total cedida às regiões frias do forno pelo composto no intervalo de tempo  $\Delta t = t_1 - t_0$ , quando o mecanismo de convecção é considerado desprezível, pode ser escrita como:

$$\Delta H = \int_{t_0}^{t_1} (Q_{rad} + Q_{cond}) dt \quad (6.5)$$

onde  $Q_{rad}$  e  $Q_{cond}$  são, respectivamente, os calores cedidos ao meio através dos mecanismos de radiação e de condução.

Para maximizar o fluxo de calor devemos, portanto, aumentar o gradiente térmico ou aumentar o tempo de exposição do composto às regiões frias do forno. Se o tempo de exposição não for suficientemente grande, isto é, a movimentação do cadinho for extremamente rápida, o calor latente não será completamente dissipado e esse resíduo de energia aumentará a temperatura da interface que, por sua vez, modifica o gradiente térmico.

O perfil térmico de um processo de crescimento por esta técnica é mostrada esquematicamente na figura 6.7.



**Figura 6.7** - Fenômeno térmico de um processo de crescimento pela técnica de Bridgmann.

Tratando o processo simplificadaamente podemos supor que o mecanismo de dissipação de calor efetuado por difusão na fase sólida e, posteriormente, transferido para as regiões frias do forno. Essa aproximação

nos permite obter a mesma relação para a velocidade de crescimento calculada para a técnica CZ, que pode ser escrita da forma:

$$\mathfrak{R} = \frac{K_{Ts}}{\rho_s L_f} (\nabla T_s)_i - \frac{K_{T\lambda}}{\rho_s L_f} (\nabla T_\lambda)_i \quad (6.6)$$

e os monocristais poderão ser preparados com a máxima velocidade quando o gradiente térmico da fase líquida for novamente nulo:

$$R_{(bd)\max} = \frac{K_{Ts}}{\rho_s L_f} (\nabla T_s)_i \quad (6.7)$$

Como o gradiente térmico na fase sólida é, em condições ideais, aproximadamente igual ao gradiente do forno, isto é:

$$(\nabla T_s)_i = (\nabla T_f)_{rc} \quad (6.8)$$

onde  $(\nabla T_f)_{rc}$  é o gradiente térmico do forno na região de crescimento. A velocidade máxima de crescimento na técnica Bridgmann pode ser expressa como:

$$R_{(bd)\max} = \frac{K_{Ts}}{\rho_s L_f} (\nabla T_f)_{rc} \quad (6.9)$$

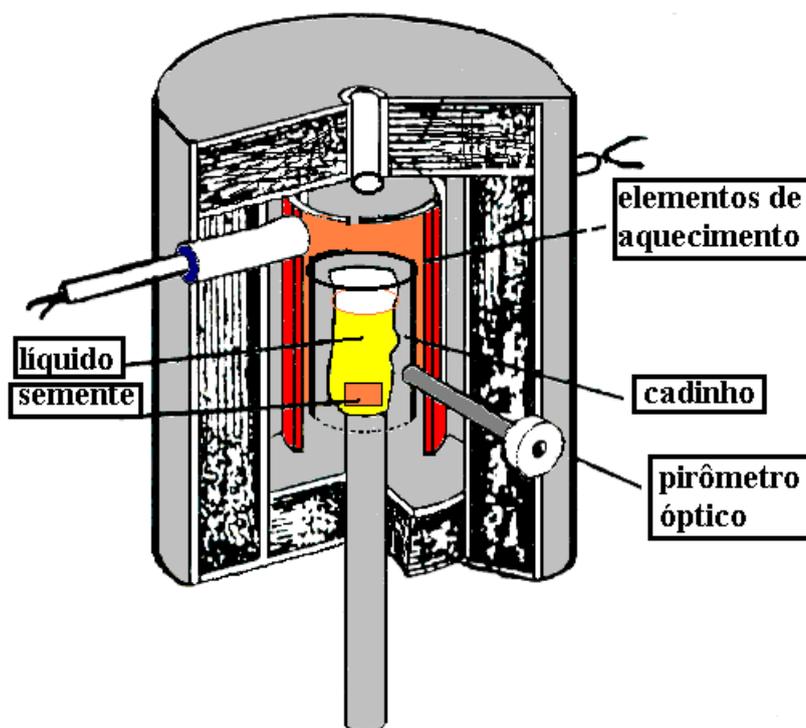
A exemplo da técnica CZ, a preparação de monocristais com a máxima velocidade permitida invariavelmente resulta em monocristais de qualidade estrutural inferior ou mesmo de sólidos policristalinos. Entretanto, nesta técnica, a otimização da distribuição térmica do forno na região de crescimento possui importância singular, uma vez que esse parâmetro governa a forma da interface sólido-líquido.

Na técnica de Bridgmann a fase líquida é totalmente transformada no processo e, por isso, permite a cristalização de pequenas quantidades de compostos. Essa característica da técnica é de fundamental importância para a preparação de monocristais cujos compostos são de alto custo. Entretanto,

possui a desvantagem de que, na maioria dos processos, a remoção dos monocristais dos cadinhos, após a sua preparação, exige a utilização de técnicas nem sempre triviais.

### 6.2.3 Outras técnicas

Diversas outras técnicas associadas ao método de fusão são rotineiramente utilizadas em laboratórios de preparação de monocristais. Dentre essas, podemos citar a técnica HEM (3), mostrada esquematicamente na figura 6.8, que utiliza a troca de calor entre o cadinho e seu suporte o qual possui um sistema de refrigeração adequado para a dissipação do calor latente de solidificação e, conseqüentemente, controla a velocidade de crescimento.

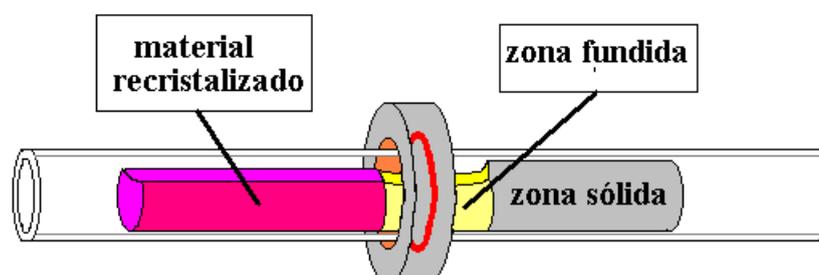


**Figura 6.8** - Descrição esquemática da técnica HEM.

Através dessa técnica são preparados rotineiramente monocristais óxidos e fluoretos de grandes dimensões que possuem altas temperaturas de fusão. No processo, todo o nutriente é solidificado e os monocristais possuem a mesma forma e dimensão do cadinho utilizado.

Monocristais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safira), por exemplo, cuja temperatura de fusão é superior a  $2000^\circ\text{C}$ , são preparados em forma cilíndrica com diâmetros de até 16 cm. A principal desvantagem dessa técnica está relacionada, presentemente, com a qualidade estrutural e homogeneidade dos compostos preparados que os inviabilizam para as aplicações mais nobres.

Outra importante técnica associada ao método de fusão utiliza a fusão de uma zona estreita e sua movimentação na fase sólida durante o processo de crescimento. A descrição dessa técnica, denominada de fusão por zona (ZM) em sua versão horizontal (4), é mostrada esquematicamente na figura 6.9. Essa técnica, além de possibilitar a preparação de monocristais, onde a "fase" policristalina é fundida pela zona quente e, posteriormente, solidificada na forma de monocristal, possui extrema importância para a purificação e para a distribuição homogênea de impurezas na fase cristalina e as mesmas vantagens descritas na técnica de Bridgmann acrescida da possibilidade de se obter grandes regiões monocristalinas homogêneas.



**Figura 6.9** - Descrição esquemática da técnica de fusão por zona.

A técnica de fusão por zona possui as mesmas desvantagens da técnica de Bridgmann descritas anteriormente, adicionadas às de que os monocristais não possuem a forma cilíndrica, uma vez que a fase fundida colapsa no processo e que a técnica se restringe à preparação de monocristais

que possuam condutividade térmica maior que a do cadinho para que a interface se mantenha côncava, evitando assim nucleações parasitas laterais.

Assumindo que o nível de impureza do lingote a ser cristalizado por essa técnica seja inicialmente  $C_o$ , que o coeficiente de segregação efetivo  $k_{ef}$  seja independente da fração solidificada  $g$  e que o mecanismo de difusão das impurezas na fase sólida possa ser desprezada e o perfil de concentração do sólido recristalizado pode ser calculado através da fórmula de Pfann (4):

$$C_s = k_{ef} C_o (1 - g)^{(k_{ef} - 1)} \quad (6.10)$$

Monocristais metálicos e semicondutores são preferencialmente preparados através dessa técnica, uma vez que possuem altas condutividades térmicas em relação aos cadinhos proporcionando a forma adequada na frente de cristalização.

### **6.3 O método de solução**

#### **6.3.1 Introdução**

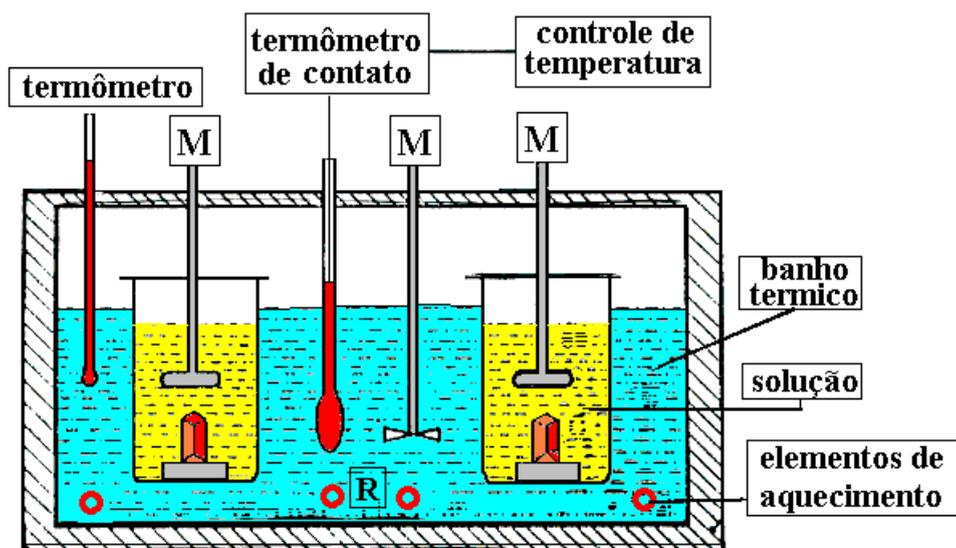
Os monocristais que possuem faces naturais e pequenas concentrações de defeitos estruturais são, invariavelmente, preparados pelo método de solução. Esses fatores se tornam de alta relevância quando as propriedades que se deseja preservar nos processos de crescimento possuem uma íntima relação com a densidade desses defeitos e baixa relevância com as possíveis contaminações e inclusões dos solventes.

Todas as técnicas de crescimento de cristais pelo método de solução estão baseadas na dependência da solubilidade de um composto, em um determinado solvente, com os parâmetros termodinâmicos do processo como a temperatura e a pressão. A dependência da solubilidade com a temperatura é o fator predominante para a grande maioria dos processos de crescimento neste método. A dependência com a pressão só é relevante para sistemas onde os processos hidrotérmicos (altas pressões) são utilizados.

As técnicas deste método podem ser extremamente simples onde os monocristais são preparados pela precipitação de uma solução aquosa ou extremamente complexa onde os monocristais são obtidos através de transporte de massa em gradientes térmicos e em solventes constituídos de diversos compostos em altas temperaturas e altas pressões. Através desse método é, portanto, possível preparar monocristais simples como NaCl através da técnica de solução aquosa ou preparar monocristais de grande complexibilidade como diamante através da técnica hidrotérmica.

### 6.3.2 As técnicas em baixas temperaturas

A técnica mais comum de um processo de crescimento em solução em baixas temperaturas é mostrada esquematicamente na figura 6.10. Ela consiste, essencialmente, no controle do processo de precipitação de uma solução supersaturada aberta, mergulhada em um banho térmico que é mantido a temperatura constante. A supersaturação é provocada pela evaporação lenta do solvente ou, se a solução for hermeticamente fechada, pelo decréscimo lento da temperatura do banho.



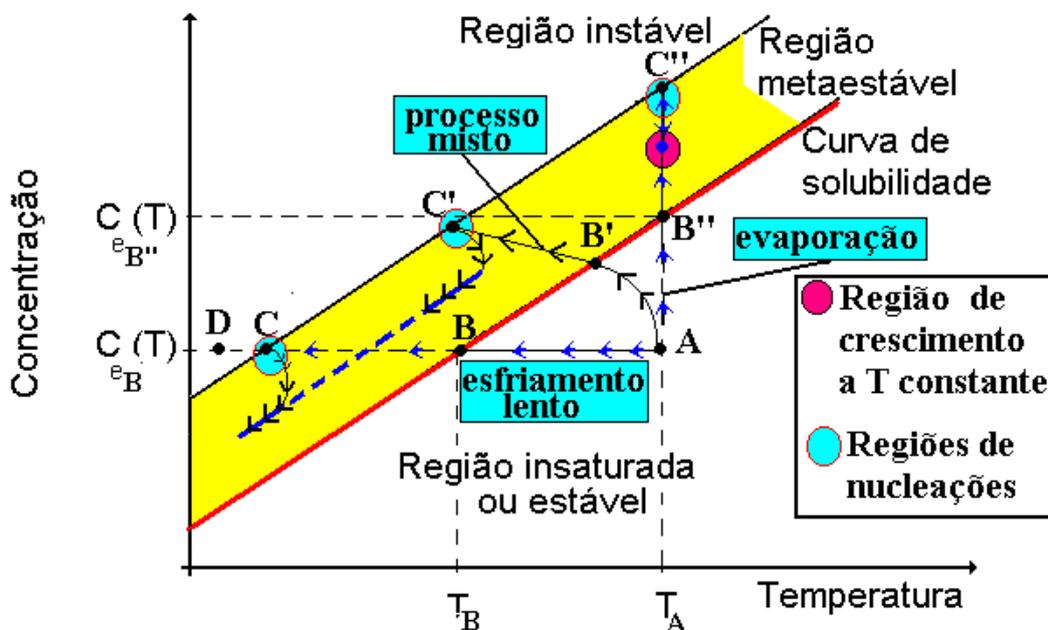
**Figura 6.10** - Desenho esquemático da técnica de crescimento por solução em baixas temperaturas. (5)

A melhor maneira de analisar essa técnica de crescimento é através do diagrama de Ostwald-Miers, mostrado na figura 6.11. A linha sólida representa uma seção da curva de solubilidade para um sistema soluto/solvente onde o coeficiente de temperatura da solubilidade ( $\partial C_s/\partial T$ ) permanece constante.

A linha tracejada e a curva de solubilidade da figura delimitam uma região metaestável entre as regiões instável e estável. Essa região é também denominada de região de crescimento ou região da solução supersaturada. Cada uma dessas regiões do diagrama de Ostwald-Miers possui características especiais, como:

**- região estável ou insaturada:**

*Nesta região o crescimento de cristais é impossível uma vez que o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida (cristal);*



**Figura 6.11** - Diagrama de Ostwald-Miers para um sistema soluto/solvente e os processos de crescimento de cristais por solução.

**- região metaestável ou supersaturada.**

*Nesta região a nucleação espontânea é improvável como foi demonstrado na teoria da nucleação homogênea, mas o crescimento de cristais ocorre sobre uma semente (pequeno cristal do soluto ou alguma impureza). Nestas condições as soluções supersaturadas podem ser relativamente estáveis para determinados intervalos de tempo, isto é, a barreira de energia imposta para a formação do núcleo não pode ser transposta por meio de flutuações naturais na concentração da substância;*

**- região instável ou fortemente supersaturada**

*Nesta região os núcleos cristalinos formam-se espontaneamente devido a flutuações naturais na concentração.*

As técnicas de crescimento são classificadas de acordo com o mecanismo pelo o qual é mantida a supersaturação na solução, ou seja:

- a) Cristalização por abaixamento lento da temperatura;**
- b) Cristalização por mudança na composição (evaporação do solvente);**
- c) Cristalização através de transporte de massa e calor em gradientes térmicos.**
- d) Cristalização por reação química;**

De acordo com o diagrama de Ostwald-Miers, quando o estado da solução representado pelo ponto A, com temperatura  $T_A$  e concentração  $C_A$  é levado através da linha ABC sem perda do solvente, a cristalização espontânea aparecerá somente quando as condições atingirem o ponto C ( $T_c, C_c$ ). Em alguns casos um resfriamento adicional ao ponto D ( $T_D, C_D$ ) é necessário para causar a nucleação. Este decréscimo da temperatura é o responsável por manter a solução supersaturada. A supersaturação pode também ser estabelecida por evaporação isotérmica do solvente, linha AB"C", e o aparecimento de núcleos cristalinos estáveis deverá acontecer no ponto C".

Por outro lado, a linha AB' C' ilustra o processo onde ambos, abaixamento lento da temperatura e evaporação do solvente ocorrem simultaneamente (processo misto). É evidente que o crescimento controlado do cristal somente é possível na região metaestável, desde que uma semente se comporte como um centro de nucleação.

A largura desta região, usualmente, não é bem definida pois depende de muitos parâmetros experimentais de crescimento, tais como: a natureza da solução, temperatura, grau de agitação, etc. Entretanto, este intervalo pode ser convenientemente caracterizado pelo grau de supersaturação ( $\Delta C$ ) ou pelo valor do super-resfriamento ( $\Delta T$ ), que é definido como a diferença entre a temperatura de saturação da solução e a do início do crescimento. O super-resfriamento é relacionado com a supersaturação pela expressão:

$$\Delta C = \left( \frac{\partial C_s}{\partial T} \right) \Delta T \quad (6.12)$$

onde  $C_s$  é a concentração do soluto em equilíbrio na temperatura de saturação.

O grau de supersaturação de uma solução representa quanto ela pode se afastar do equilíbrio sem que provoque o aparecimento de uma nova fase sólida. Este desvio é a força motriz da cristalização e é governado pela diferença na energia livre do sistema.

A supersaturação máxima ou limite de um sistema é representado pela linha CC' C" na figura 6.11. Pode-se expressar este parâmetro na forma de

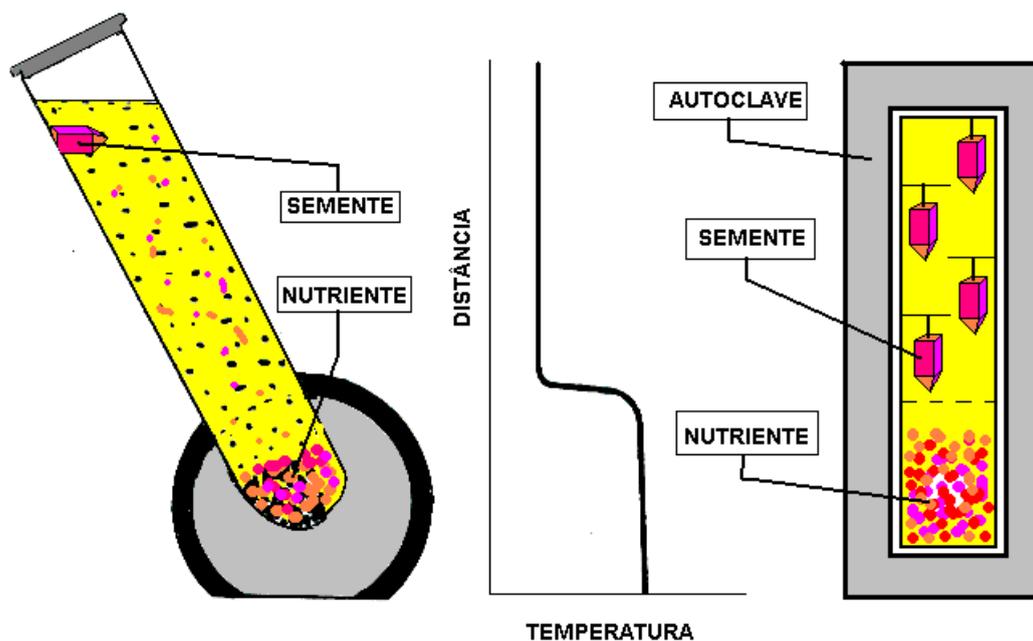
$$\Delta C_{\max} = KMC_s \quad (6.13)$$

onde K é uma constante experimental e M o peso molecular do soluto (g/mol).

A técnica de cristalização pelo método de solução onde a supersaturação é mantida por reações químicas é particularmente importante na preparação de sulfetos onde o soluto a ser cristalizado é formado no processo de aquecimento do sistema. Quando a composição atinge o limite de

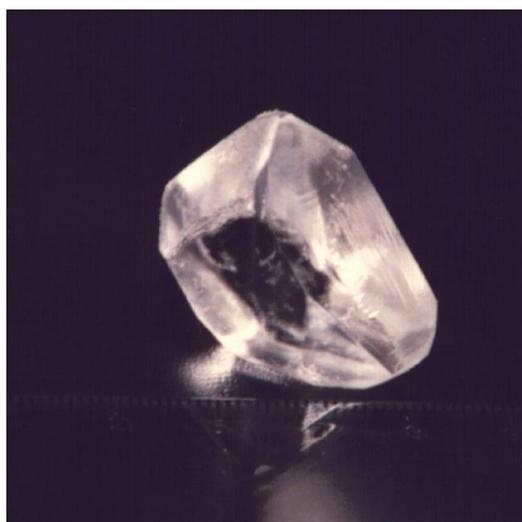
supersaturação em uma determinada temperatura haverá a precipitação da fase cristalina. As técnicas de cristalização através de transporte de massas e de calor em gradientes térmicos são mostradas esquematicamente na figura 6.12. Estas podem ser efetuadas em baixas ou altas pressões (processos hidrotérmicos). Em ambos os casos o excesso de massa depositado na região de temperatura maior é transportado por convecção natural para a região de menor temperatura onde a solução atinge a condição de supersaturação e que conseqüentemente provoca a precipitação do soluto.

As principais vantagens dessa técnica estão relacionadas com a "alta" velocidade de crescimento, a dispensa de programadores de temperatura (uma vez que o processo é efetuado a temperatura constante), o volume da solução pode ser extremamente pequeno em relação ao volume dos cristais obtidos, o equipamento para os processos de preparação a baixas pressões é extremamente simples e a altas pressões uma grande gama de compostos óxidos podem ser preparados. Essa técnica possui, entretanto, algumas desvantagens relacionadas com a dificuldade de controlar o processo de crescimento (o transporte de massa e calor pela convecção natural) o que pode provocar inclusões do solvente na fase cristalina ou a contaminação por impurezas diluídas na solução. Outro fator importante a ser considerado é o alto custo e a dificuldade de operação do equipamento para preparação de monocristais em altas pressões.



**Figura 6.12** - Desenho esquemático das técnicas de crescimentos de cristais em gradientes térmicos: a)baixas pressões; b)altas pressões (hidrotérmicos)

A figura 6.13, mostra um monocristal de sulfato de triglicina - TGS  $-\text{[(NH}_2\text{CH}_2\text{COOH)}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4\text{]}$ , preparado pela técnica de solução em baixas temperaturas no Instituto de Física de São Carlos (5), onde a água foi o solvente utilizado.

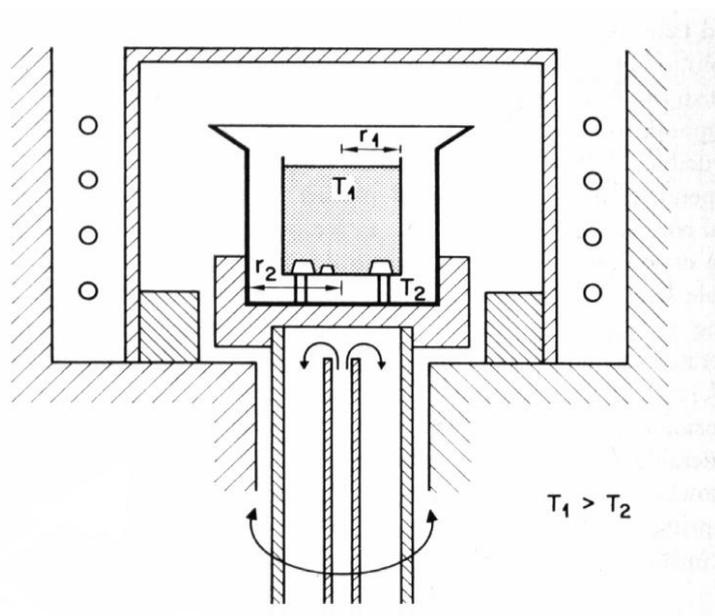


**Figura 6.13** - Monocristal de TGS preparado pelo método de solução aquosa nos laboratórios do GCC-DFCM.(5)

### 6.3.3 As técnicas em altas temperaturas

#### 6.3.3.1 A técnica de fluxo ou HTS

No crescimento de cristais por solução em altas temperaturas (HTS) ou de fluxo, os constituintes do material a ser cristalizado são dissolvidos em solventes que na temperatura ambiente estão no estado sólido. Desse modo, o processo de cristalização deve ser efetuado em temperaturas superiores ao ponto de fusão do solvente. A cristalização ocorre de modo similar à técnica de solução aquosa quando a solução torna-se criticamente supersaturada. A supersaturação pode ser atingida pela evaporação do solvente, por resfriamento lento ou por um processo de transporte em que o soluto flui de uma região quente para uma fria. A figura 6.13 mostra esquematicamente a técnica HTS de crescimento de cristais. (6)

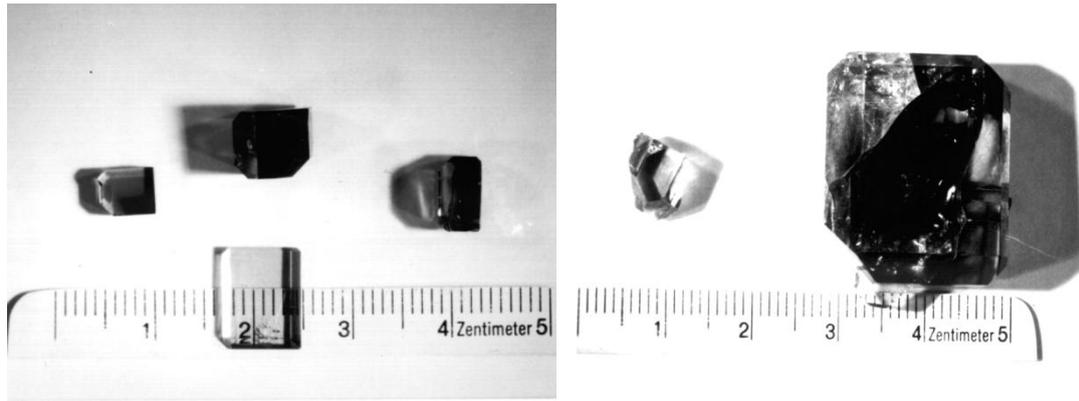


**Figura 6.13** - Desenho esquemático da técnica de fluxo para preparação de monocristais.(6)

A principal vantagem dessa técnica é que o crescimento de cristal ocorre numa temperatura menor do que seria necessária para a sua obtenção diretamente do composto puro. Uma redução na temperatura é desejável ou mesmo essencial para muitos materiais, em particular para aqueles pertencentes às seguintes categorias:

- compostos que fundem incongruentemente e portanto a cristalização da fase fundida (líquida) produz fases indesejadas;
- compostos que sofrem transições de fase estruturais em temperaturas menores que a de fusão. Esses compostos devem ser crescidos a temperaturas abaixo da sua transição;
- compostos que possuem altas pressões de vapor na temperatura de fusão;
- compostos que possuem constituintes altamente voláteis e cuja composição química pode ser alterada quando aquecida em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão;
- compostos altamente refratários que requerem tecnologias caras para a cristalização por fusão.

Outras vantagens de crescer cristais por solução estão baseadas no fato de que eles não estão sujeitos a grandes gradientes de temperatura e que podem crescer livres de vínculos mecânicos ou térmicos e, assim, desenvolver faces naturais. Alguns monocristais preparados por essa técnica são mostrados na figura 6.14. Esses fatores combinados com a relativamente baixa temperatura de crescimento, quando comparado com o método de fusão por exemplo, resulta numa melhor qualidade cristalina com respeito a defeitos pontuais, densidade de deslocamentos e contornos de grão de baixo ângulo.



**Figura 6.14** - Monocristais de  $GdAlO_3$  crescidos pela técnica de fluxo.(7)

As desvantagens do método estão relacionadas com o difícil controle não visual do processo de nucleação, com a incorporação de íons do solvente na matriz cristalina, com a distribuição não uniforme de dopantes, com a lenta velocidade de crescimento, com a dificuldade na escolha do solvente e dos cadinhos e com a remoção dos cristais pós-crescimento. Algumas dessas dificuldades, entretanto, podem ser contornadas otimizando as condições experimentais, o que torna possível obter um sólido com uma distribuição homogênea de dopantes e com alta perfeição estrutural, desde que o processo de crescimento se efetui em condições controladas.

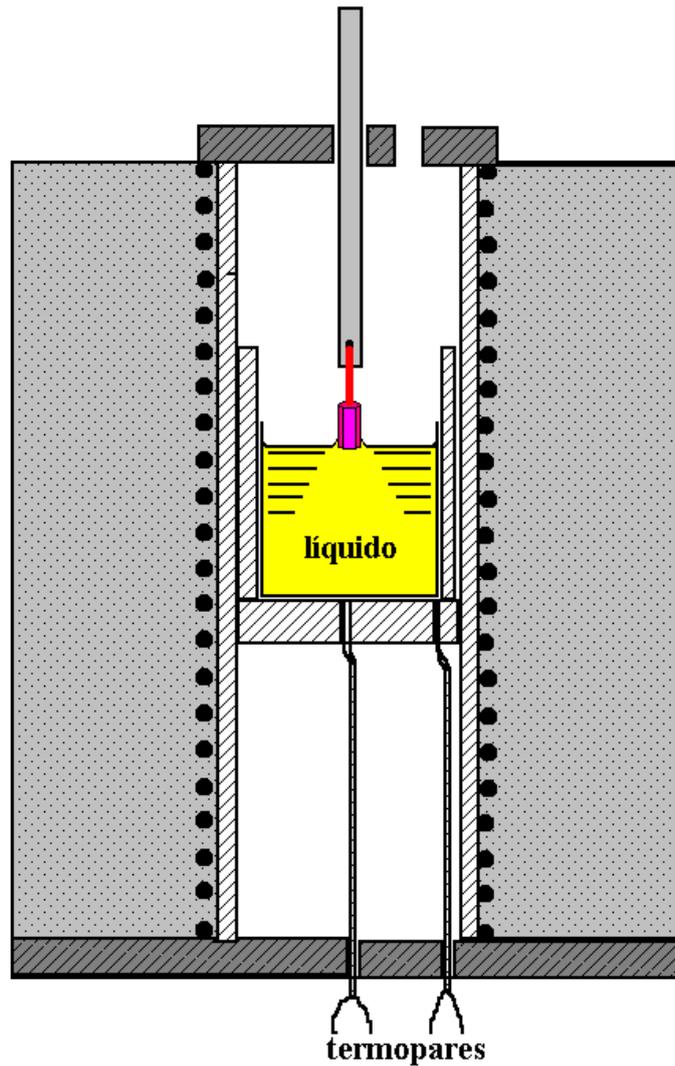
A escolha do solvente tem sido exhaustivamente discutida em diversos livros de crescimento de cristais, bem como, em livros especializados em crescimento de cristais por solução em altas temperaturas.(6) Entretanto, os solventes raramente preenchem os requisitos ideais, o que limita o critério de escolha das suas propriedades principais. Estas são, portanto, eleitas através de suas propriedades cujas informações são normalmente obtidas dos diagramas de fase e de Ellingham (8) e de acordo com os resultados desejados em cada experimento.

Podemos, no entanto, enunciar as propriedades fundamentais de quase todos os experimentos como:

- o solvente deve ser tal que o material a ser cristalizado apresente grande solubilidade no intervalo de temperatura de crescimento para que o tempo de experimento não se torne demasiadamente longo;
- o solvente deve possuir baixa temperatura de fusão e baixa pressão de vapor no intervalo de crescimento;
- o solvente deve ser insolúvel na fase cristalina;
- o ataque químico ao cadinho deve ser desprezível no intervalo de temperatura de operação.

### **6.3.3.2 A técnica de "Top Seeded Solution Growth" – TSSG**

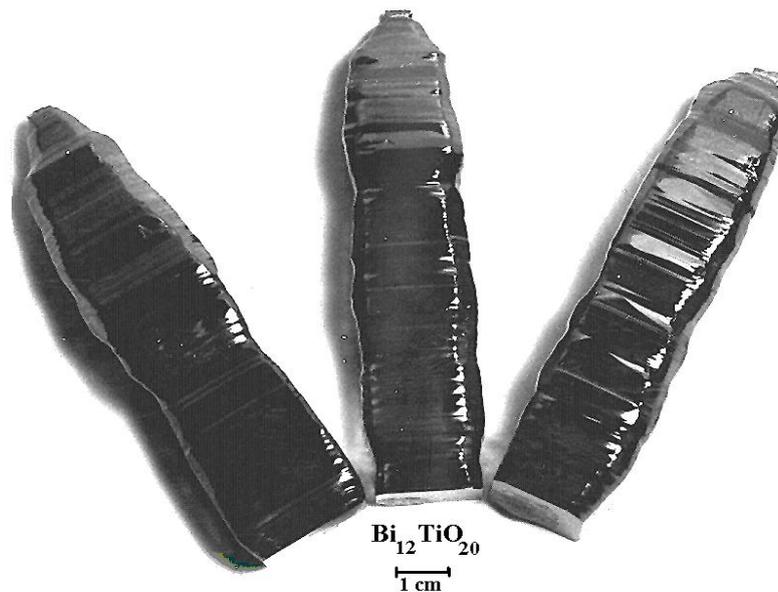
Outra versão da técnica de preparação de monocristais em soluções em altas temperaturas é mostrada esquematicamente na figura 6.15. Essa técnica possui diversas vantagens em relação a técnica de solução em altas temperaturas - HTS. Dentre estas as mais importantes estão relacionadas com o fato de que o sistema é aberto, possibilitando a visualização do processo de crescimento, com a possibilidade da supressão do processo de nucleação (a técnica permite, a exemplo da técnica CZ, o uso de uma semente no início do processo), com a não contaminação dos compostos pela solução uma vez que esta é constituída dos mesmos elementos da fase cristalina com desvio de estequiometria, com a possibilidade da remoção dos cristais durante o processo de crescimento evitando assim as dificuldades relacionadas com a separação mecânica ou química das fases finais e com a possibilidade de controlar a velocidade de crescimento através do transporte do calor latente. A técnica possui, entretanto, baixa velocidade de crescimento quando comparada aos processos de fusão e pode provocar o desvio de estequiometria na fase cristalina.



1

**Figura 6.15** - Desenho esquemático de um forno de crescimento pela técnica de TSSG.(9)

A principal vantagem da técnica de TSSG é que ela dispensa a remoção dos cristais após o processo de crescimento, comum nas técnicas de solução convencionais. A figura 6.16, mostra diversos monocristais de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO), que funde incongruentemente, preparados através dessa técnica.



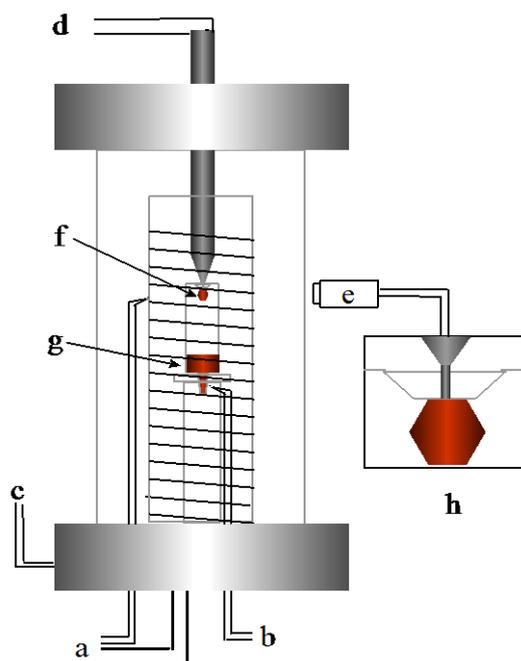
**Figura 6.16** - Monocristais de BTO preparados pela técnica de TSSG no Grupode Crescimento de Cristais do DFCM – IFSC.(9)

## 6.4 Método de crescimento da fase de vapor

### 6.4.1 A técnica de sublimação

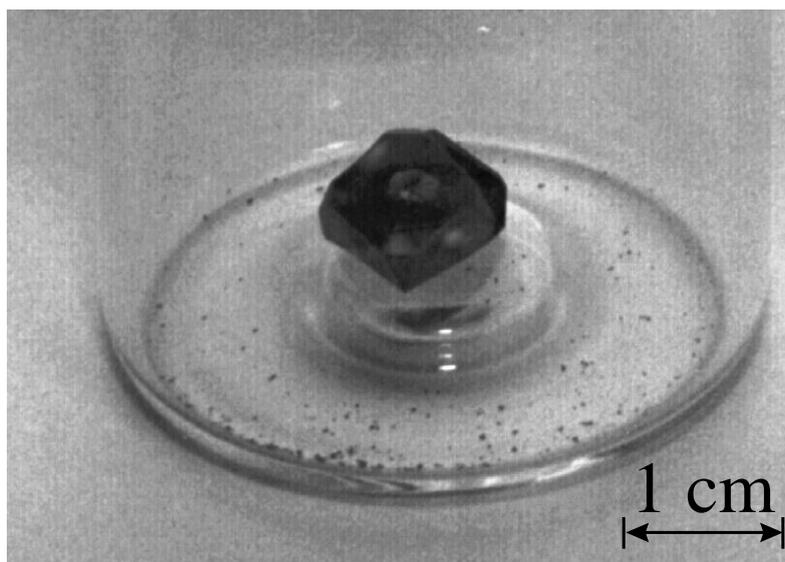
A técnica de sublimação em crescimento de monocristais é normalmente utilizada para a preparação de compostos voláteis. As principais vantagens dessa técnica estão relacionadas com a simplicidade do processo, com a alta pureza dos compostos preparados e com o controle visual do processo de nucleação. Ela permite ainda a preparação de compostos voláteis que possuem grandes dificuldades de preparação por outros métodos. A técnica possui, entretanto, algumas limitações como o de possibilitar, na maioria dos casos, a preparação somente de pequenos cristais, de possuir baixa velocidade de crescimento e a dificuldade de controlar a forma geométrica dos

cristais no processo. A figura 6.17 mostra um sistema desenvolvido para obtenção de monocristais pela técnica de sublimação.(10)



**Figura 6.17** - Sistema desenvolvido para a preparação de monocristais de  $HgI_2$  pela técnica de sublimação no GCC - DFCM - IFSC [10] - a - controlador de temperatura 1, b - monitoramento da temperatura do material fonte, c - sistema de vácuo, d - controlador de temperatura 2, e - CCD, f - monocristal, g - material, h -monitor de vídeo.

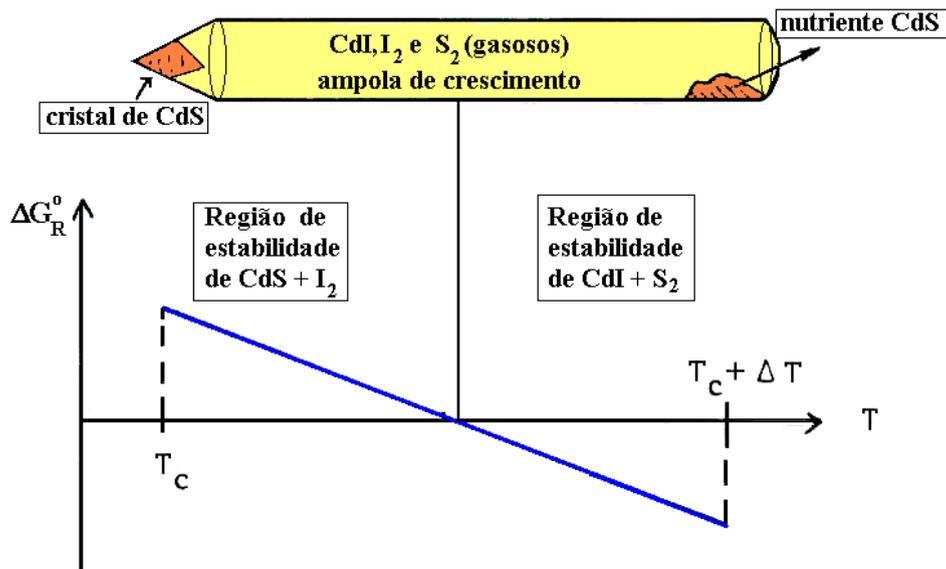
Quando a técnica é utilizada em baixas temperaturas, o monitoramento dos processos de crescimento e nucleação pode ser efetuado visualmente. A eliminação de nucleações parasitas (nucleações de novos cristais durante o processo de crescimento), por exemplo, pode ser efetuada através de aquecimento localizado através de um feixe de laser de alta potência. O processo de nucleação utilizada, normalmente, nessa técnica é o da nucleação induzida através do resfriamento localizado de uma região da ampola por um cone metálico de alta condutividade térmica (dedo frio), conforme é esquematizado na figura. Os monocristais preparados por essa técnica possuem faces planas naturais conforme mostra figura 6.18.



**Figura 6.18** - Monocristal de iodeto de mercúrio na fase alfa, obtido pelo método PVT no IFSC, a partir de material previamente purificado, segundo procedimento descrito. (10)

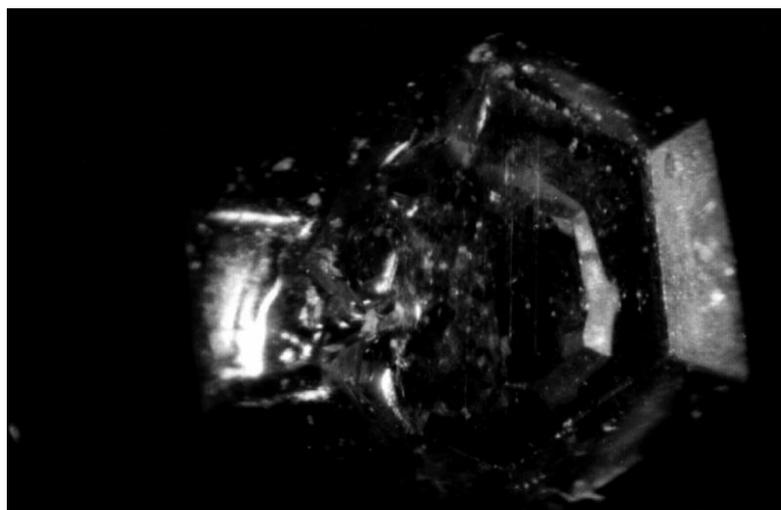
#### 6.4.2 A técnica de CTRT

Os compostos que podem ser preparados pela técnica denominada de "Chemical Transport Reaction Technique" - CTRT são restritos e dependem fundamentalmente das propriedades termodinâmicas de suas reações químicas. A figura 6.19 mostra esquematicamente essa dependência através do gráfico da energia livre de Gibbs em função da temperatura para os compostos CdS e CdI. Na figura pode-se notar a importância da interdependência da estabilidade termodinâmica com a temperatura dos compostos intermediários nos processos de transporte e de condensação da fase desejada. A introdução de um agente de transporte como o Iodo na preparação de monocristais de CdS otimiza os processos de transporte do nutriente para a região de cristalização onde é efetuada a reação de troca do CdI(gasoso) para CdS(sólido). Nessa reação o Iodo é liberado para a fase gasosa possibilitando assim uma nova reação de troca na região do nutriente onde o CdI é o composto estável e onde o Enxofre é liberado para a fase gasosa. Esse mecanismo possibilita uma maior velocidade de crescimento dos monocristais de CdS.



**Figura 6.19** - Esquematização da técnica de CTR e a relação entre as propriedades termodinâmicas dos compostos intermediários no processo de preparação de CdS. (11)

A técnica possui as vantagens relacionadas com a sua simplicidade de operação, possibilita a preparação de monocristais de dimensões razoáveis, possui maior velocidade de crescimento que as técnicas convencionais de vapor e permite o controle visual do processo de nucleação. A figura 6.20 mostra um cristal de CdS preparado por essa técnica.



**Figura 6.20** - Monocristal de CdS preparado pela técnica de CTR nos laboratórios do GCC – DFCM.(11)

A técnica, entretanto, possui algumas limitações quanto a pureza dos compostos obtidos (impurezas provindas dos agentes de transporte) e quanto ao número de compostos que podem ser crescidos, uma vez que as propriedades termodinâmicas de muitos compostos inviabilizam a sua utilização.

## REFERÊNCIAS

- 1 CZOCHRALSKI, J. Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigkeit der metalle, **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie**, v. 92, p. 219, 1918.
- 2 BRIDGMAN, P.W. Certain physical properties of single crystal of Tlmgten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc and Tin. **Proceedings of the American Acemy Arts Science**, v. 60, p. 305-383, 1925.
- 3 SCHMID, F.; KHATTAK, C. P. Large crystal: sapphire optics. **Laser Focus/ Electro-optics**, v. 19, n. 9, p. 147-152, Sept.1983.
- 4 PFANN, W.G. Principles of zone melting. **JOM**, v. 4, p. 747-753, 1952.
- 5 HERNANDES, A. C. **Crescimento, caracterização e aplicação de monocristais de tgs em detetores de radiação na região de infravermelho**.1988. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,1988.
- 6 ELWELL, D.; SCHEEL, H. J. **Crystal growth from high-temperature solutions**. London: Academic Press, 1975.
- 7 ANDREETA, J. P.; HERNANDES, A. C.; GALLO. N. J. H. Growth and homogeneity of Cr<sup>3+</sup> doped GdAlO<sub>3</sub> single crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 25, p. 51-56, 1990.
- 8 RICHARDSON, F. D.; JEFFES, J. H. E. Standard free energy of formation of metals oxides. **Journal Iron Steel Institute**, v. 160, p. 261, 1948.
- 9 CARVALHO, J. F. **Validação experimental de soluções de flexibilidade elástica aplicáveis a amostras SE (B)**. 2016. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2016.
- 10 MANOEL, E. R. **Crescimento de cristais de HgI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> e Pb<sub>12</sub>**: Hg<sub>12</sub> para aplicações em detetores de radiação ionizante.1977. 78p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- 11 TRONCO, T.R. **Trabalho de Iniciação científica**. Sao Carlos: IFSC-DFCM-USP,1985.

## **7 PREPARAÇÃO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS**

### **7.1 Introdução**

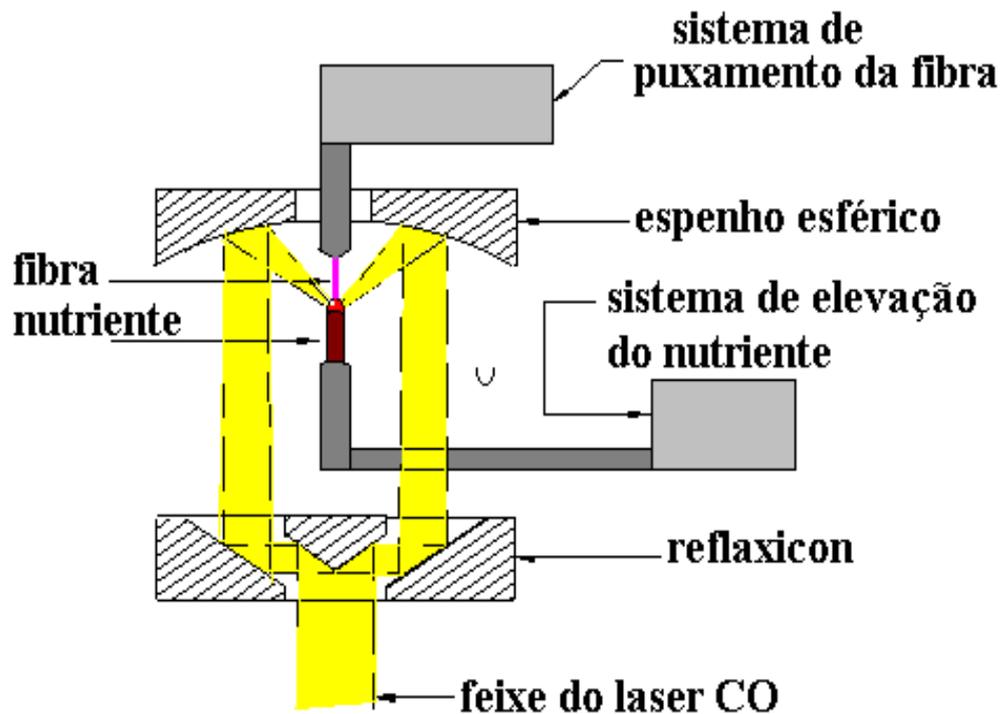
A preparação de fibras monocristalinas, a exemplo do crescimento de cristais volumétricos, é um processo dinâmico e envolve uma troca recíproca de átomos, ou moléculas, ou íons entre a fase cristalina e a fase de origem. No equilíbrio termodinâmico, o balanço efetivo desta troca é zero, ou seja uma fase não cresce em relação à outra. Para que o crescimento de uma das fases ocorra, este equilíbrio deve ser perturbado, por uma mudança adequada em uma, ou mais variáveis do processo, como a temperatura, pressão, concentração, potencial eletroquímico, etc. Para que ocorra o crescimento contínuo de uma das fases, o sistema tem que trocar energia com sua vizinhança para compensar a diminuição da entropia ocasionada pelo ordenamento das unidades de crescimento, e a liberação do calor latente de solidificação.

No domínio macroscópico, as variáveis de estado termodinâmico são fixadas, ou alteradas dinamicamente de acordo com um programa particular, dependendo do material e método de crescimento utilizado. Entretanto, é, principalmente, na interface do cristal em crescimento que todos os fenômenos morfológicos, de segregação, defeitos estruturais e composição, etc., surgem em um evento de cristalização. Assim, o entendimento de todo o processo requer uma descrição em termos das variáveis de estado termodinâmico e seus gradientes na interface de crescimento.

### **7.2 A técnica LHPG na preparação de fibras monocristalinas**

Basicamente, a técnica de LHPG (1) consiste em incidir sobre um nutriente (matéria-prima ou barra fonte na forma cerâmica ou cristalino) um feixe de laser de CO<sub>2</sub> (contínuo, com potência entre 0 e 100 W) altamente focalizado, com a finalidade de realizar uma fusão controlada do material. O crescimento processa-se pela translação ascendente e simultânea da semente

e do nutriente, com velocidades que podem ser diferentes ou não, e com a zona de fusão posicionada entre eles. Assim como na técnica de Czochralski, esta técnica também permite a preparação de monocristais orientados, desde que se inicie o processo com uma "semente" previamente orientada. Na figura 7.1, que mostra esquematicamente a técnica, nota-se que o laser ao penetrar na câmara de crescimento incide sobre um sistema de focalização óptica cuja função é originar um feixe altamente concentrado sobre o nutriente. O sistema para preparação de fibras monocristalinas consiste, portanto, na focalização do feixe do laser de CO<sub>2</sub> em um ponto sobre o material a ser fundido. Para isto, é necessário expandir, previamente o feixe do laser, a fim de se obter uma incidência uniforme sobre o foco para evitar gradientes de temperatura indesejados na fase fundida.



**Figura 7.1** - Desenho esquemático do sistema LHPG para preparação de fibras monocristalinas.

O sistema de focalização é composto de um "reflaxicon" (dois cones de cobre acoplados e espelhados com alumínio e cromo), cuja função é

transformar o feixe do laser em uma casca cilíndrica que, finalmente, incidirá sobre um espelho esférico. Utilizou-se um reflexicon de cobre, onde fora depositado cromo e alumínio a fim de se aumentar a refletividade deste componente óptico.

Quando o feixe passa através do reflexicon, este se torna uma casca cilíndrica e segue direto para um espelho esférico, de vidro BK7, com deposição também de cromo e alumínio, obtendo portanto o foco desejado.

### **7.3 Aspectos teóricos associados a técnica**

Pelo menos três considerações básicas devem ser feitas para descrever os processos de crescimento de fibras monocristalinas através da técnica de fusão a laser: a conservação de massa, a estabilidade da forma e a conservação de energia.

#### **7.3.1 A conservação de massa**

O fluxo de massa da fase líquida que chega na interface de cristalização deve ser igual ao fluxo de massa que deixa a interface para a fase sólida. Em outras palavras, a quantidade de massa que funde na interface de fusão deve ser igual a quantidade de massa que se cristaliza na interface de crescimento. Admitindo-se que a densidade do sólido se mantém constante durante a fusão, obtém-se:

$$A_f v_f = A_n v_n \quad (7.1)$$

onde  $A_f$  e  $v_f$  são respectivamente a área da secção transversal da interface de cristalização e a velocidade de puxamento da fibra;  $A_n$  e  $v_n$  são respectivamente a área da secção transversal da interface de fusão e a velocidade do nutriente. Considerando-se uma geometria cilíndrica nas interfaces, obtém-se:

$$\frac{d_f^2}{d_n^2} = \frac{v_n}{v_f} \quad (7.2)$$

onde  $d_f$  e  $d_n$  são os diâmetros da fibra e nutriente respectivamente. Portanto conclui-se que as velocidades devem ser ajustadas de acordo com a razão definida como  $d_f/d_n$ .

### 7.3.2 A estabilidade da forma

Existe um ângulo ótimo de molhamento entre a fibra e a fase fundida que é determinado pelas tensões superficiais existentes no sistema, que definem também a taxa de redução do diâmetro nutriente-fibra. A máxima taxa de redução ocorre quando  $\varphi = \varphi_0$ , onde  $\varphi$ , que está relacionado com a tensão superficial do material fundido, é o ângulo entre o menisco e o eixo de crescimento e  $\varphi_0$  é uma constante do material, que independe da velocidade de crescimento, do diâmetro e comprimento da zona, mas depende da orientação cristalográfica. O ângulo ótimo de molhamento interfacial, no estado estacionário, pode ser expresso por:

$$\cos \varphi_0 = \frac{\gamma_{l,g}^2 + \gamma_{s,g}^2 - \gamma_{s,\lambda}^2}{2\gamma_{s,\lambda}\gamma_{s,g}} \quad (7.3)$$

onde  $\gamma_{s,l}$ ,  $\gamma_{s,g}$ ,  $\gamma_{l,g}$  são as tensões superficiais entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás. Como exemplo do valor ótimo de  $\varphi_0$ , para o  $\text{LiNbO}_3$  é de  $4^\circ$ , quando crescido ao longo do eixo  $c$ , e para o Si, crescido na direção  $[111]$  é de  $11^\circ$ .

O ângulo de molhamento é um fator de extrema importância para o sucesso do crescimento e de sua estabilidade. Qualquer variação da velocidade de crescimento, provoca uma mudança no ângulo de molhamento, o que leva a uma alteração no diâmetro da fibra monocristalina, o que é indesejável sobre todos os aspectos de suas aplicações em dispositivos.

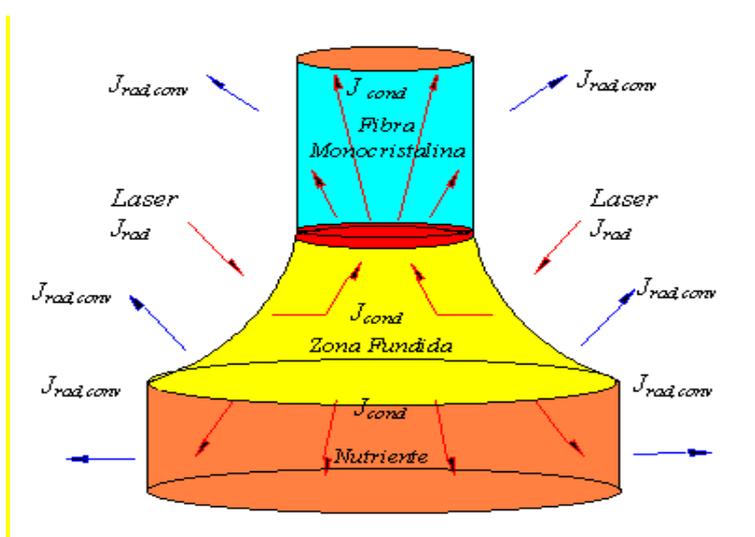
### 7.3.3 A conservação da energia

A conservação da energia nos processos de crescimento de fibras monocristalinas está, evidentemente, associada a conservação dos calores envolvidos no processo. A lei geral da conservação para o movimento de fluídos é da forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = S \quad (7.4)$$

onde  $\rho$  é a densidade de uma grandeza física qualquer: massa, momento linear ou angular ou energia e  $S$  a taxa de aparecimento do fluido por unidade de volume devido a fontes internas do sistema.

Um desenho esquemático dos vários fluxos de calor existentes durante um processo de crescimento pode ser visto na figura 7.2. Todo o calor fornecido pelo laser de  $\text{CO}_2$  é conduzido através da fibra e do nutriente, irradiado para o ambiente devido a emissão do material (corpo negro) e ainda devido a atmosfera de crescimento, perdido por convecção do fluido existente na vizinhança do processo.



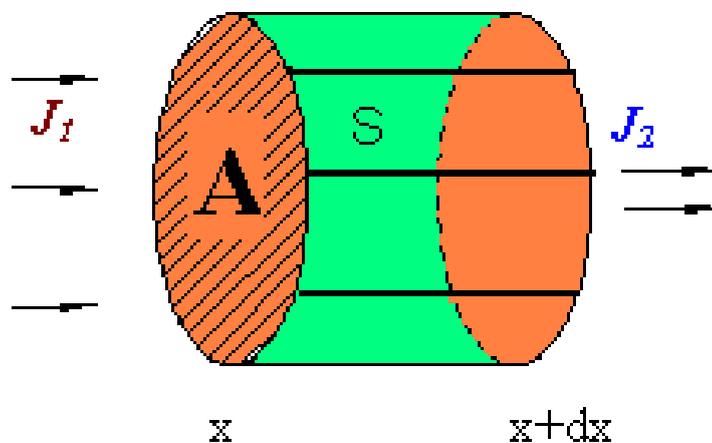
**Figura 7.2** - Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de crescimento de fibras monocristalinas.  $J_{\text{cond}}$ ,  $J_{\text{rad}}$  e o  $J_{\text{rad,conv}}$  são respectivamente os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o convectivo.

Existem, portanto, dois fluxos de calor na zona fundida e que atravessam a interface de crescimento, um é o fluxo por condução e o outro o convectivo. O calor é fornecido ao ambiente através zona fundida pelos mecanismos de convecção do fluido da atmosfera de crescimento e de radiação. Além destes mecanismos existe, para um cristal em crescimento, também o calor latente de solidificação na interface sólido-líquido. Considerando um elemento de volume como o da figura 7.3, a conservação de energia, no estado estacionário, resulta em:

$$\nabla \cdot (\rho v) = S \quad (7.4)$$

ou

$$J_1 - J_2 = S \quad (7.5)$$



**Figura 7.3** - Elemento de volume cilíndrico de uma fibra monocristalina.

O fluxo de calor unidimensional por condução no elemento de volume pode ser escrito como:

$$J = -K \frac{dT}{dx} \quad (7.6)$$

onde K é a condutividade térmica. Desse modo a equação (7.5) se torna, para um tempo  $\Delta t$ , como:

$$-K \frac{dT}{dx} \Big|_x + K \frac{dT}{dx} \Big|_{x+\Delta x} = \rho_s \Delta x c_p \frac{dT}{dt} \quad (7.7)$$

A fonte ou sumidouro interno do fluxo é dado pela expressão :

$$S = \frac{Q_3}{A \Delta t} \approx \frac{mc_p}{A} \frac{dT}{dt} = \rho_s \Delta x c_p \frac{dT}{dt} \quad (7.8)$$

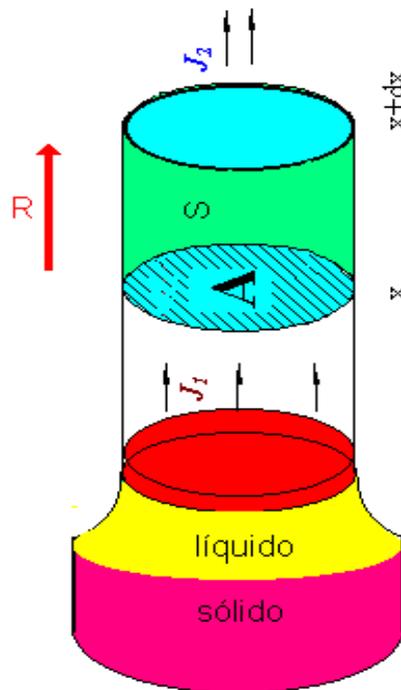
onde  $Q_3$  é a quantidade de calor do material, m a massa do elemento de volume,  $\rho_s$  é a densidade do sólido e  $c_p$  é o calor específico a pressão constante e A é a área do elemento de volume normal ao fluxo. De uma forma geral a equação (7.9) pode ser escrita como:

$$\rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (7.10)$$

onde a condutividade térmica é, normalmente, considerada constante em relação à temperatura e à posição. A equação (7.10) só é válida, entretanto, para os casos em que a velocidade de crescimento é igual a zero, ou suficientemente pequena para que possa ser desprezada. Para introduzir um

termo relativo à velocidade de crescimento na equação (7.10), uma mudança de referencial é necessária (ver apêndice B). Incluindo assim o deslocamento da interface de crescimento mostrada esquematicamente na figura 7.4, obtemos:

$$\rho_s c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + R \nabla T \right) = \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (7.11)$$



**Figura 7.4 -** Descrição esquemática do deslocamento da interface de crescimento num processo de preparação de uma fibra monocristalina.

Os fluxos de calor de condução na interface sólido - líquido de crescimento da fibra podem ser escritos como:

$$J_1 = -K_l \left( \frac{dT}{dx} \right)_l \quad (7.12)$$

$$J_s = -K_s \left( \frac{dT}{dx} \right)_s \quad (7.13)$$

Os calores acumulados no interior da fibra devido ao movimento da interface e a liberação do calor latente de solidificação, é dado por:

$$S = \Delta x \rho_s c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathfrak{R} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (7.14)$$

ou

$$S = \rho_s L_f \mathfrak{R} + Q \mathfrak{R} \quad (7.15)$$

A partir dessas expressões, a velocidade de crescimento máxima em função dos gradientes térmicos do sistema pode ser obtida:

$$-K_l \left( \frac{dT}{dx} \right)_l + (K_s \left( \frac{dT}{dx} \right)_s) = \rho_s L_f \mathfrak{R} + Q \mathfrak{R}$$

$$\mathfrak{R} = \frac{K_s \left( \frac{dT}{dx} \right)_s - K_l \left( \frac{dT}{dx} \right)_l}{\rho_s L_f + Q} \quad (7.16)$$

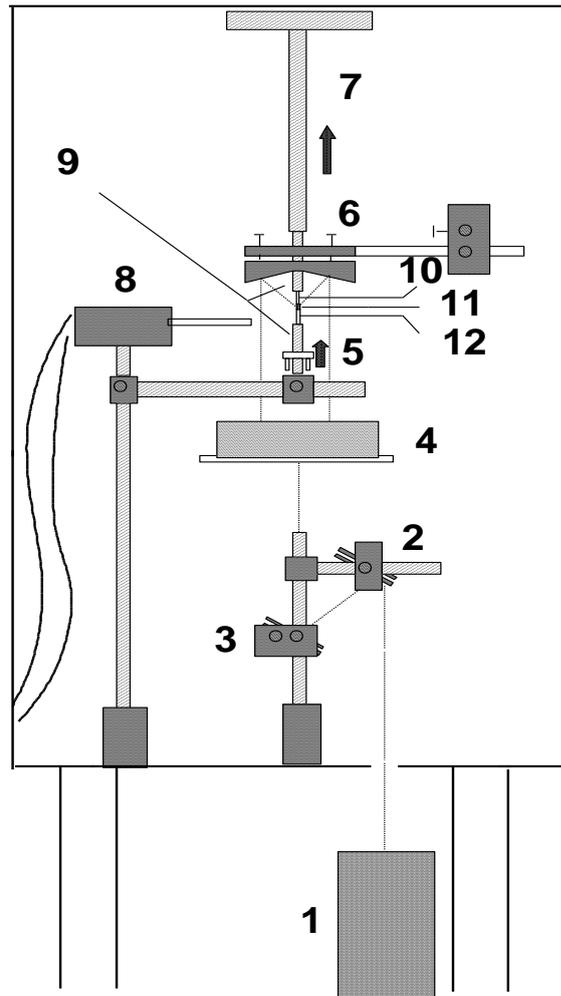
Através da expressão de conservação da energia dada pela equação (7.16), pode-se notar que existe (apesar da aparentemente velocidade de crescimento nessa técnica ser um parâmetro somente limitado pela velocidade de deslocamento da fibra e do nutriente) um limite para a

velocidade de crescimento é imposto pelos mecanismos de transporte de calor.

## **7.4 A técnica de preparação de fibras monocristalinas**

### **7.4.1 Introdução**

Diversas dificuldades e limitações dos processos convencionais de crescimento de cristais óxidos podem ser superadas com o uso da técnica de Crescimento Pedestal com Aquecimento a Laser (LHPG). Essa técnica relativamente nova de crescimento de cristais é a mais rápida e a mais versátil conhecida na preparação de cristais pelo método de fusão. Com essa técnica é possível a preparação de fibras monocristalinas com diâmetros variando entre 100 a 1700 $\mu\text{m}$ , de uma variedade de compostos óxidos com altas temperaturas de fusão, como por exemplo,  $\text{YAl}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , semicondutores, supercondutores, halogenetos alcalinos, e fluoretos e outros, desde que não sejam transparentes ao laser incidente e que haja um controle da atmosfera de crescimento. A figura 7.5, mostra os detalhes de um dos equipamentos utilizados nos processos de preparação das fibras monocristalinas.



**Figura 7.5 -** Detalhamento do equipamento da técnica de LHPG: 1) laser de CO<sub>2</sub>; 2,3) espelhos planos; 4) reflexicon; 5) sistema de alimentação; 6) espelho parabólico; 7) sistema de puxamento; 8) fotodetector; 9) prendedores das barras semente e nutriente; 10) semente; 11) zona fundida; 12) nutriente.

As translações do nutriente e da fibra são efetuadas através de motores acoplados à câmara de crescimento de modo a proporcionar a maior estabilidade possível evitando vibrações que poderiam desalinhar ou afetar a estabilidade da fibra em crescimento. Como o foco permanece em uma posição fixa durante todo o processo, faz-se necessário a utilização de um motor para fazer com que o nutriente caminhe através do foco a uma velocidade constante a fim de manter o volume da fase líquida constante. Outro motor é utilizado para elevar o dedo frio (semente) fazendo o mesmo papel que um dedo frio

desempenha no método Czochralski. O equipamento LHPG desenvolvido pelo GCC é mostrado na figura 7.6.



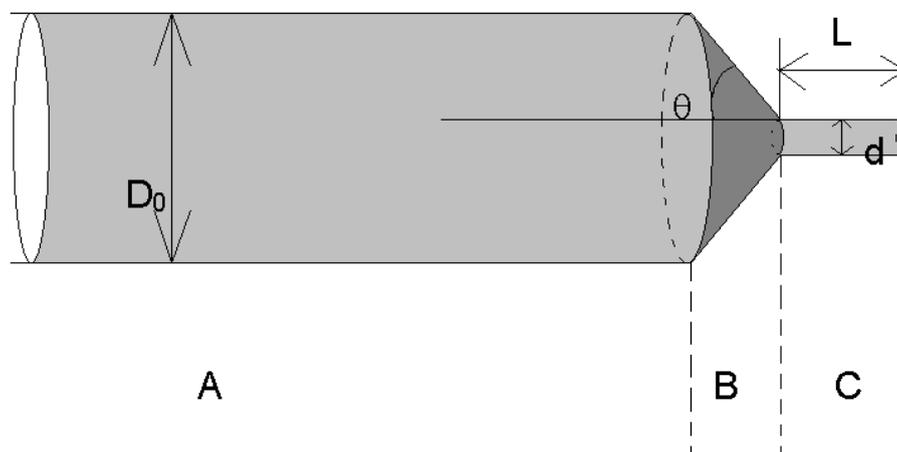
**Figura 7.6** - Equipamento de LHPG desenvolvido no GCC-DFCM. (2)

#### **7.4.2 Preparação do material de partida - o nutriente**

O material de partida, o nutriente, é constituído, normalmente, de um sólido cerâmico obtido pelos métodos convencionais ou por extrusão. Este último é o mais comum e possui a vantagem de se obter nutrientes cilíndricos que é a geometria ideal nos processos de preparação de fibras monocristalinas.

A extrusão é um processo comum para dar forma a um material plastificado com solventes apropriados através de uma matriz constrangedora que produz um formato com seção transversal controlada. A força requerida para extrudar o material pode ser separada em uma força normal, que atua perpendicularmente à parede da garganta da matriz e uma força cortante que atua paralela à mesma parede. Estas forças são controladas pela configuração da garganta da matriz, a velocidade de extrusão e as

propriedades de fluxo do corpo plástico. Dois parâmetros importantes que descrevem a configuração da matriz, conforme são mostrada esquematicamente na figura 7.7, são a proporção de redução - a proporção do diâmetro inicial  $D_0$  ao diâmetro final  $d$  - e o ângulo da garganta  $\theta$ .

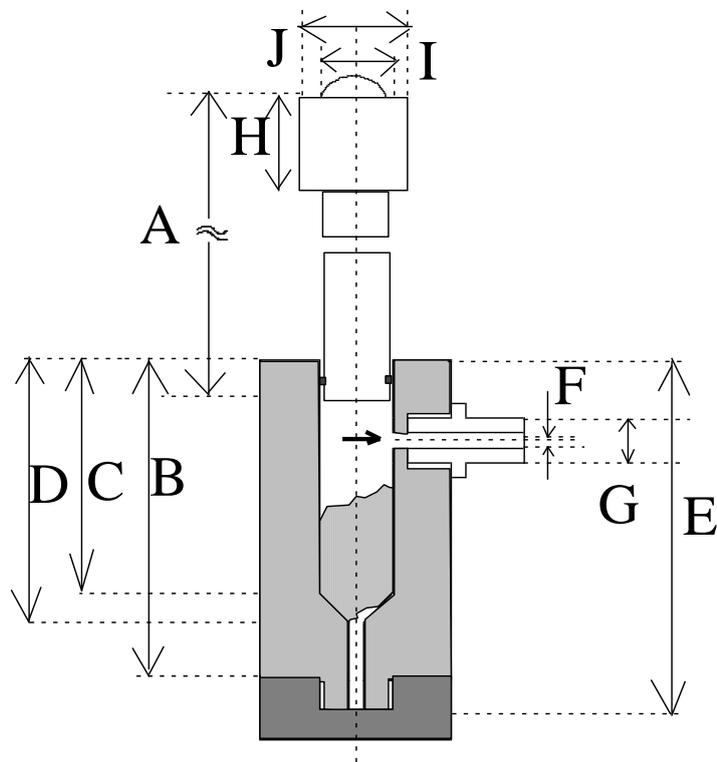


**Figura 7.7** - Partes da extrusora de pistão. A, barril; B, garganta; C, tubo terminal (mostrando o diâmetro original,  $D_0$ , o diâmetro final,  $d$ , e o ângulo da garganta,  $\theta$ )

Durante a extrusão de um corpo plástico típico, o fluxo cortante diferencial sob compressão confinada ocorre a medida que o material flui através da garganta da matriz. Para acertar os efeitos dos parâmetros do corpo, a configuração da matriz e a velocidade de fluxo devem ser mantidas constantes já que uma mudança em  $D_0/d$  ou  $q$  afetará a quantidade de fluxo cortante. Fluxo subsequente através do tubo terminal de comprimento  $L$  provoca escorregamento para proporções  $L/d$  e velocidades típicas de extrusão. As forças cortantes da extrusão são dependentes da resistência constante do material e esta é dependente de vários parâmetros do corpo. Alguns destes parâmetros são: o conteúdo de água, a temperatura, o estado de defloculação, e o estado de lubrificação.

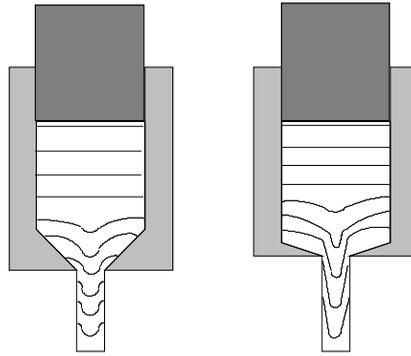
O equipamento de extrusão pode ser de dois tipos, a extrusora de pistão e a extrusora de verrumão. A extrusora usada para a obtenção de barras semente e nutriente neste trabalho (uma extrusora de pistão) é descrita na figura 7.8, que pode ser usada para dar forma a outros materiais

como as argilas naturais ou não plásticas refinadas, grafite, óxidos supercondutores e pós metálicos.



**Figura 7.8** - Extrusora de pistão usada no presente trabalho: A=88.4 mm; B= 67 mm; C=50 mm; D=53 mm; E=71 mm; F=1 mm; G=10 mm; H=14.1 mm; I=12.8 mm; J=8 mm.

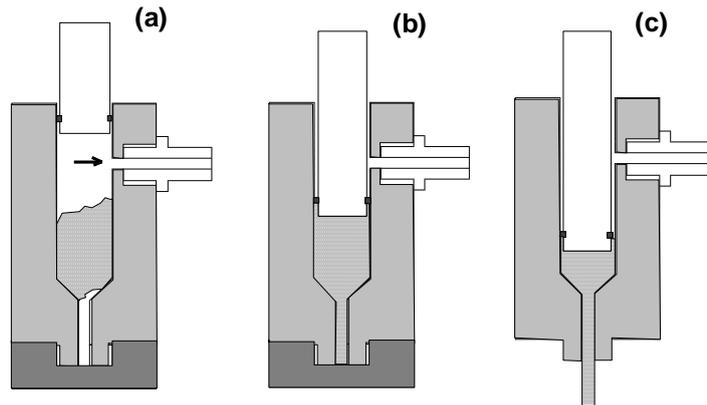
Uma variedade de defeitos pode aparecer durante o processo de extrusão como, por exemplo, a laminação, o laceramento periférico e superficial, o quebraimento do núcleo e da ponte, a separação colunar, a segregação e a orientação preferencial das partículas. Os padrões de fluxo que ocorrem durante a extrusão com pistão são mostrados na figura 7.9. As linhas impressas transversalmente à direção do fluxo colunar demonstraram que o centro se movimenta mais a frente que a periferia da coluna. A quantidade de avanço incrementa com a forma do cone da matriz.



**Figura 7.9** - Padrões de fluxo da massa plástica em extrusoras de diferentes ângulos de garganta.

O freio (drag) da matriz tende a produzir planos cortantes ou trincas que se estendem desde a superfície da coluna e cortam através das linhas de fluxo no interior da coluna. Um ou os dois padrões podem aparecer como trincas no produto final.

O número de etapas seguidas no processo de extrusão de pós óxidos pode ser resumido em três, as quais são mostradas na figura 7.10. A primeira etapa demanda a preparação da massa plástica que vai ser colocada no barril da extrusora, a qual se encontra conectada ao sistema de vácuo e fechada na parte inferior.



**Figura 7.10** - Etapas do processo de extrusão: a) carregamento do material no barril e evacuação; b) pressionamento da massa plástica; c) extrusão.

A massa plástica é preparada a partir da mistura gradual do agente ligante com o material na forma de pó. Após o carregamento do material plástico no barril, o pistão é introduzido até que o “O-ring” atue como selo durante o processo de evacuação do ar aprisionado no sistema.

Esta etapa é importante uma vez que a presença de bolhas de ar pode afetar consideravelmente a qualidade do corpo extrudado. A primeira etapa termina com a evacuação de ar da cavidade da extrusora durante, tipicamente, 90 segundos. A segunda etapa inicia-se com o descenso do pistão que deve, agora, pressionar levemente a massa durante, aproximadamente, 60 segundos, depois dos quais o sistema de vácuo é desligado. Esse procedimento é importante para conseguir uma maior aproximação das partículas do pó. Na terceira etapa, a tampa inferior é retirada e o pistão é fortemente pressionado provocando a extrusão do material. O corpo extrudado pode, então, ser cortado manualmente e pousado sobre fendas retas em forma de U. É recomendável que a base com as fendas fique um pouco inclinada em relação à horizontal para manter o material extrudado reto.

### 7.4.3 Preparação de fibras monocristalinas

As diferentes fases associadas aos processos de preparação das fibras monocristalinas, a partir de nutrientes cerâmicos ou pós

extrudados, são mostradas esquematicamente na figura 7.11. Como foi visto anteriormente, todo calor fornecido pelo laser de CO<sub>2</sub> é conduzido através da fibra e do nutriente, irradiado para o ambiente devido a emissão do material (corpo negro) e ainda, devido a atmosfera de crescimento, perdido por convecção do fluido existente, ou seja, a atmosfera de crescimento.(2)

Pela esquematização da figura pode-se notar que existem dois fluxos de calor na zona fundida e que fluem através da interface de crescimento: um é o fluxo por condução e o outro o convectivo. Devido as reduzidas dimensões do sistema de crescimento, entretanto, o fluxo de convecção do material fundido pode ser desprezado em relação ao fluxo por condução. Calor da zona fundida é dissipado no ambiente através dos mecanismos de radiação e de convecção do fluido da atmosfera de crescimento.

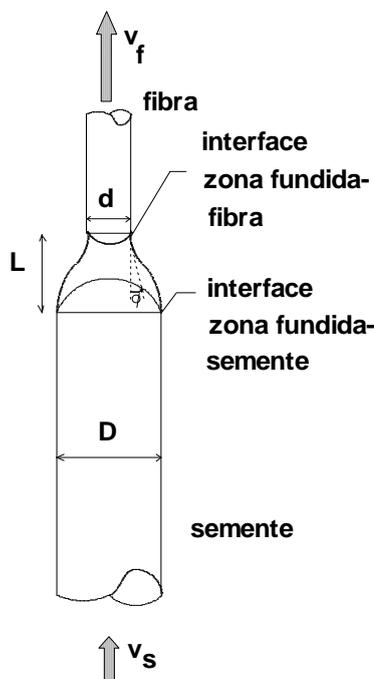
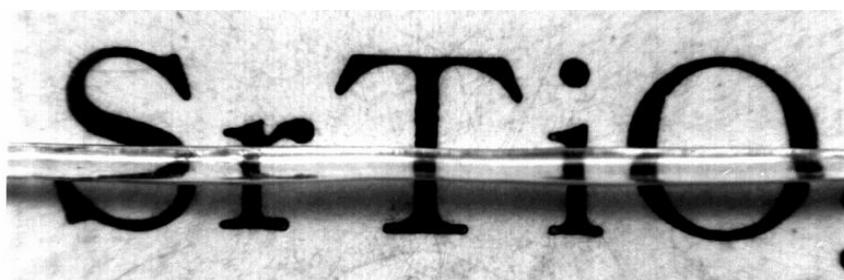


Figura 7.11 - Diferentes fases associadas aos processos de preparação de fibras monocristalinas:  $v_f$  e  $v_n$  são as velocidades de puxamento e do nutriente, respectivamente.

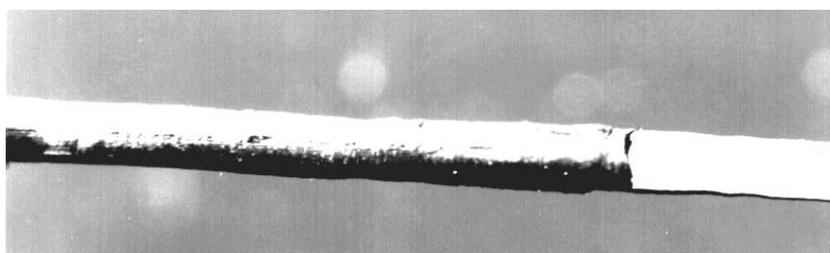
Além destes processos, para um cristal em crescimento, existe também o calor latente de solidificação na interface sólido-líquido. Como foi

visto anteriormente, o balanço dos fluxos de calor prevê uma limitação para a velocidade de crescimento.

A figura 7.12 (a) e (b) mostra algumas fibras desses compostos preparadas pelo método LHPG. Essencialmente, esses resultados mostram a versatilidade da técnica que permite a obtenção de fibras monocristalinas de boa qualidade óptica de  $\text{SrTiO}_3$  e do composto volátil  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . (2-3)



(a)



(b)

**Figura 7.12** - Fibras monocristalinas de: a)  $\text{SrTiO}_3$  b)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ (3)

Resultados com outros compostos mostraram a possibilidade do crescimento de fibras monocristalinas em composições estequiométricas de compostos que possuem fusão incongruente e do crescimento de fibras multidopadas. Compostos de altas temperaturas de fusão (como os compostos de zircônia e alumina que fundem acima de  $2000^\circ\text{C}$ ) que aparentemente possuem transições de fases estruturais em temperaturas

menores que a de fusão também puderam ser crescidos sem apresentarem trincas ou outros defeitos macroscópicos.(4)

#### 7.4.4 Homogeneidade, uniformidade e segregação

Os parâmetros relacionados com técnica preparação de fibras monocristalinas possui uma estreita relação com as técnicas de preparação de monocristais volumétricos pelo método de fusão. Para demonstrar essas afinidades, é importante comparar dos resultados de crescimento de monocristais volumétricos e de fibras monocristalinas.

Os monocristais de  $\text{LiNbO}_3$  por exemplo, é um composto que pode ser preparado na forma volumétrica e na forma de fibras. Para que sejam homogêneos, são comumente crescidos com o líquido na composição congruente, mostrada no diagrama de fase da figura 7.13. Para uma melhor confiabilidade nos resultados, os nutrientes utilizados para o crescimento de fibras de  $\text{LiNbO}_3$  foram obtidos a partir desta composição, que corresponde a uma razão  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O}) = 0.486$  e ponto de fusão de  $1253\text{ }^\circ\text{C}$ .

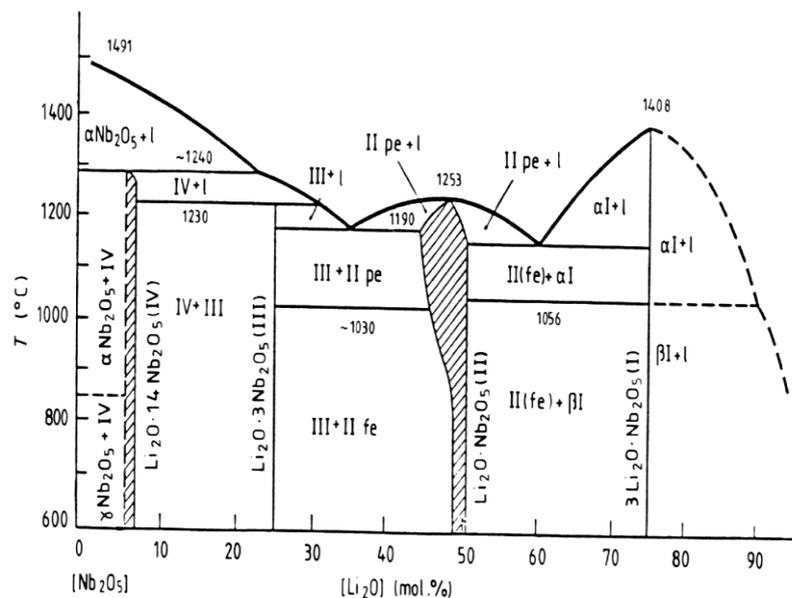
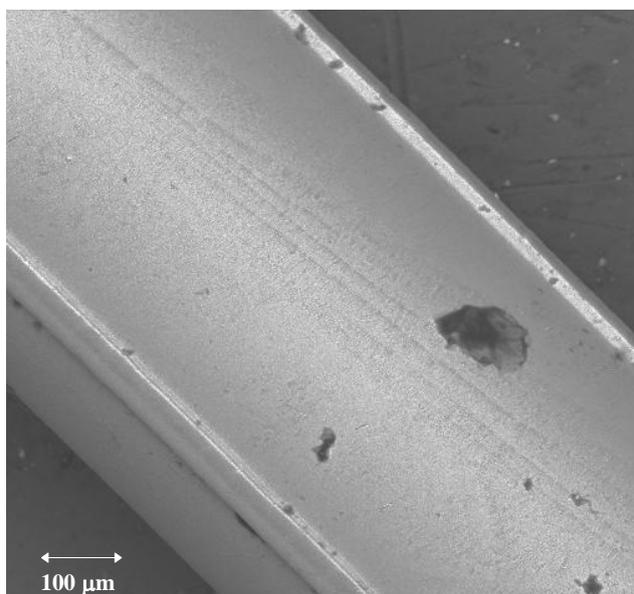


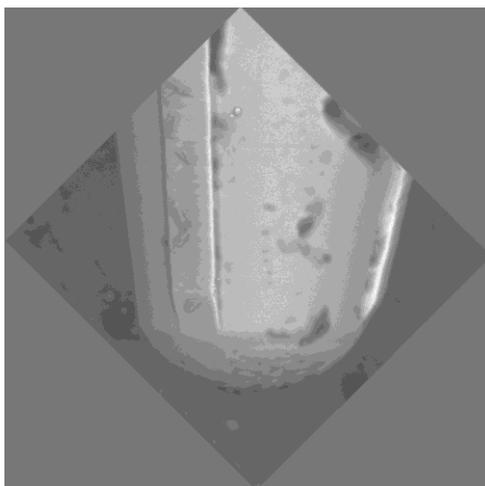
Figura 7.13 - Diagrama de fase do sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$  e a não estequiometria do  $\text{LiNbO}_3$ .

Quando as velocidades são mantidas constantes e existe uma uniformidade do nutriente, o volume da zona não se altera durante o processo, o que leva a uma uniformidade no diâmetro. Para uma maior eficiência em aplicações tecnológicas é desejável que o diâmetro da fibra seja, além de uniforme, da ordem das fibras ópticas de sílica comerciais para facilitar o acoplamento mecânico e óptico. Para proceder esta redução, as fibras previamente crescidas podem ser reutilizadas como nutrientes, repetindo o processo, até que estas possuam o diâmetro desejado. A redução de diâmetro típica obtida através de três processos de crescimento com razão de velocidades da ordem de 3. O diâmetro mínimo possível é limitado pelas condições experimentais existentes, como a visualização da zona, e o controle e estabilidade da potência do laser.



**Figura 7.14** - Fibra monocristalina de  $\text{LiNbO}_3$  com diâmetro aproximado de  $150 \mu\text{m}$  crescida com uma taxa de puxamento de  $1\text{mm}/\text{min}$  nos laboratórios do GCC-DFCM. (2)

O formato da interface sólido/líquido é um fator decisivo na qualidade e, portanto nas propriedades físicas de um monocristal. Geralmente, quanto maior a curvatura da interface sólido/líquido, maior a segregação química entre o centro e as bordas do cristal. A figura 7.14 mostra a forma típica da interface nos processos de preparação de fibras desse composto.



**Figura 7.15** - Foto de uma fibra monocristalina de  $\text{LiNbO}_3$  retirada do material fundido, evidenciando que o crescimento se processa com um formato de interface ligeiramente convexo.(2)

A título de simplificação, considera-se a interface sólido/líquido do sistema de crescimento de fibras monocristalinas como plana. Entretanto, experimentalmente, a forma da interface pode ser macroscopicamente côncava, plana, convexa ou até mesmo uma combinação destas, variando desde acentuadamente côncava a fortemente convexa. Como foi visto anteriormente a forma da interface possui forte influência nos mecanismos de adsorção de impurezas na fase sólida. Se, no entanto, não houver modificação da forma da interface durante o processo de crescimento de uma fibra monocristalina, o perfil de concentração de impurezas esperado é o descrito pela fórmula de Pfann na solidificação por fusão zonal, descrita no capítulo anterior.

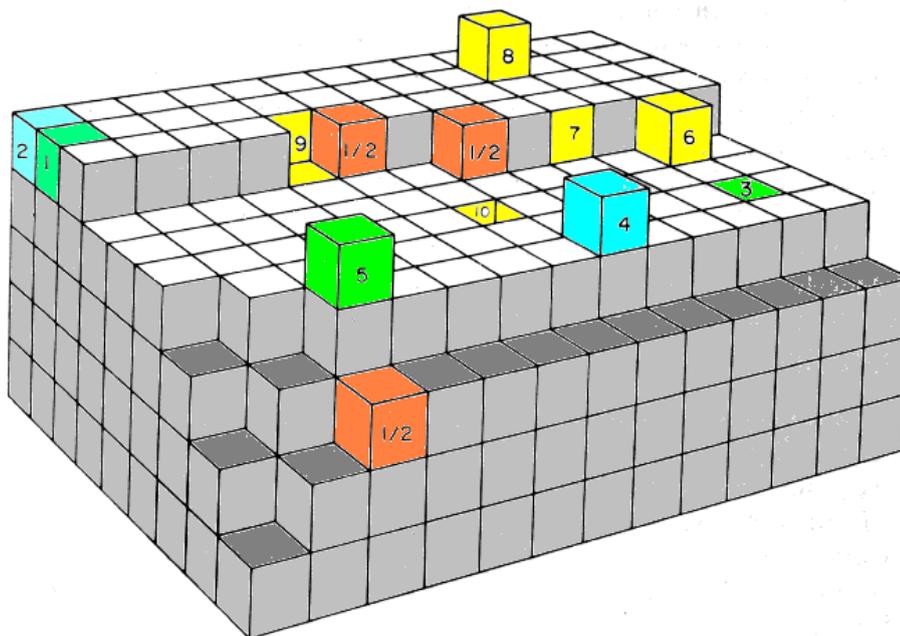
A exemplo dos processos de preparação de monocristais volumétricos, a preservação da homogeneidade composicional das fibras monocristalinas depende essencialmente dos processos de crescimento serem efetuados na ausência de flutuações térmicas, vibracionais, de flutuações do diâmetro de crescimento, da forma da interface sólido líquido e da velocidade de crescimento.

## REFERÊNCIAS

- 1 LIMA, C. J.; ANDREETA, M. R. B.; ANDREETA, J. P. Preparação de fibras monocristalinas óxidas por fusão a laser. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, n. 4, p. 163-167, dez. 1992.
- 2 ANDREETA, M. R. B. **Crescimento de cristais de Hg<sub>12</sub>Pb<sub>12</sub> e Pb<sub>12</sub>:Hg<sub>12</sub>** para aplicações em detentores de radiação ionizante. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- 3 ARDILAS, D. R. **Preparação e caracterização de fibras monocristalinas de SrTiO<sub>3</sub>, SrTi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> EDE Sr<sub>2</sub>RuO<sub>y</sub>**. 1996. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- 4 ANDREETA, M. R. B. **Estudo topológico de rochas de reservatório e processos de acidificação por métodos**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

## APÊNDICE A - O cristal de Kossel

Os átomos de um sólido cristalino são organizados em um padrão geométrico no qual cada célula unitária é idêntica e repetida e cada átomo possui um específico meio estrutural. Desse modo, os processos de nucleação e crescimento de monocristais são fortemente influenciados por essas estruturas. Com o propósito de ilustração e discussão foi utilizado no modelo de Temkin o cristal de Kossel (cúbico simples) mostrado na figura A.1, onde cada cubo representa um átomo e também uma célula unitária. Nessa abordagem é suposto que a energia de ligação de dois átomos cujas faces estão em contato é dada por  $\phi_1$ , isto é,  $\phi_1$  é a energia de ligação com o primeiro vizinho e que  $\phi_2$  é a energia de ligação entre átomos cujas arestas estão em contato, isto é,  $\phi_2$  é a energia de ligação correspondente ao segundo vizinho. Desse modo, as diversas posições atômicas de uma face (001) incompleta são caracterizadas por diferentes energias de ligação:



**Figura A.1** - Cristal de Kossel.

(1) lado completo  $\Rightarrow 4\phi_1 + 5\phi_2$

(2) canto completo  $\Rightarrow 3\phi_1 + 3\phi_2$

$$(3) \text{ superfície completa} \Rightarrow 5\phi_1 + 8\phi_2$$

$$(4) \text{ lado incompleto} \Rightarrow \phi_1 + 3\phi_2$$

$$(5) \text{ canto incompleto} \Rightarrow \phi_1 + 2\phi_2$$

$$(6) \text{ lado da camada} \Rightarrow 2\phi_1 + 6\phi_2$$

$$(7) \text{ camada completa} \Rightarrow 4\phi_1 + 6\phi_2$$

$$(8) \text{ átomo adsorvido} \Rightarrow \phi_1 + 4\phi_2$$

$$(9) \text{ vacância na camada} \Rightarrow -4\phi_1 - 6\phi_2$$

$$(10) \text{ vacância na superfície} \Rightarrow -5\phi_1 - 8\phi_2$$

$$(1/2) \text{ posição de meio cristal} \Rightarrow 3\phi_1 + 6\phi_2$$

No interior do monocristal, todos os átomos possuem 6 primeiros vizinhos e 12 segundos vizinhos. As posições denominadas de (1/2), constituem os planos (111) ou um "kink" no plano da camada, são as importantes meias posições" associadas aos mecanismos de crescimento que possuem exatamente a metade das energias de ligação do cristal. Nos planos (111) os átomos podem ser continuamente adicionados nas "meias posições" e cada átomo adicionado produz uma nova posição de mesma energia de ligação. Similarmente os átomos podem ser adicionados em um "kink" de uma camada do plano (001) até que esta se complete.

## APÊNDICE B - Transporte de calor em processos de crescimento de fibras monocristalinas

Como foi visto no capítulo VII, o cálculo da conservação da energia no transporte de calor na equação (7.10) é uma aproximação que só é válida para os casos em que a velocidade de crescimento é igual a zero, ou suficientemente pequena para que possa ser desprezada. Para introduzir um termo relativo à velocidade de crescimento nessa equação, uma mudança de referencial é necessária. Quando o deslocamento da interface de crescimento é incluído, a temperatura se torna uma função do espaço e do tempo:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

Da definição de fluxo de calor, obtém-se:

$$J = -K \frac{\partial T}{\partial x} \equiv -K \left( \frac{\partial T}{\partial x} i + \frac{\partial T}{\partial y} j + \frac{\partial T}{\partial z} k \right) \quad (\text{B.2})$$

Supondo que o meio se mova com  $x' = x - v \cdot t$ , então, o fluxo na direção de  $x$  é dado por:

$$J_x = -K \left( \frac{\partial T}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial x} i \right) \equiv -K \left[ \frac{\partial T}{\partial x'} \left( \frac{\partial(x-v \cdot t)}{\partial x} \right) \right] i \equiv -K \left[ \frac{\partial T}{\partial x'} \left( \frac{\partial x}{\partial x} - v \frac{\partial t}{\partial x} \right) \right] i \equiv -K \frac{\partial T}{\partial x'} i \quad (\text{B.3})$$

O segundo termo da equação (B.1) representa o aumento na quantidade de calor devido a velocidade de crescimento, isto é, a condução de calor é, em geral, facilitada pelo deslocamento do cristal. Assim, substituindo o resultado da equação (B.1), juntamente com os resultados anteriores da equação de conservação da energia obtém-se uma expressão

para um cristal opaco e isotrópico, crescendo com uma velocidade constante  $\mathfrak{R}$ , que pode ser escrita como:

$$\rho_s c_p \left( \frac{dT}{dt} + \mathfrak{R} \nabla T \right) = \nabla (K \nabla T) \quad (\text{B.4})$$

Nessa expressão, no entanto, deve-se fazer uma nova correção efetuada para um tratamento rigoroso de um processo real de crescimento de um cristal. O transporte de calor não é realizado somente através da condução, mas sim através da condução, radiação e convecção. Se foi considerado que o calor dissipado em um elemento de volume cilíndrico ocorre nas superfícies externas do mesmo, então dois novos termos devem ser introduzidos no sistema. Como a perda de calor radial, através dos mecanismos de radiação e de convecção, pode não ser constante na superfície, uma média no volume do elemento é necessária. Partindo então do calor dissipado:

$$q_{diss} = \frac{Q_{rad}}{A^s} + \frac{Q_{conv}}{A^s} \quad (\text{B.5})$$

onde:

$$\frac{Q_{cov}}{A^s} = \chi(T - T_o) \quad (\text{B.6})$$

e

$$\frac{Q_{rad}}{A^s} = \varepsilon_m \sigma_B (T^4 - T_o^4) \approx 4\varepsilon_m \sigma_B T_o^3 (T - T_o) \quad (\text{B.7})$$

onde  $q_{diss}$  é o calor total dissipado,  $A^s$  é a área superficial do cilindro e  $Q_{rad}$  e  $Q_{conv}$  são os calores dissipados por radiação e convecção respectivamente,  $\chi$

é a chamada constante de resfriamento definida como a razão entre o coeficiente de transferência de calor e a condutividade térmica,  $\varepsilon_m$  é a emissividade  $\sigma_B$  é a constante de Stefan-Boltzmann e  $T_o$  é a temperatura do ambiente de crescimento nas vizinhanças do cristal. O termo radiativo é obtido considerando-se o cristal como um corpo negro. Se um elemento de volume  $V$  cilíndrico é considerado, como o da figura 7.3 do capítulo VII, multiplicando as equações (B.5) e (B.6) por  $2r$ , onde  $r$  é o raio do cristal, obtém-se a quantidade de calor dissipado por unidade de volume como desejado assim:

$$\frac{2q_{diss}}{r} = \frac{Q_{rad}}{V} + \frac{Q_{conv}}{V} \quad (B.8)$$

Desse modo, pode-se reescrever a equação de conservação da energia de forma a considerar perdas de calor durante por convecção e radiação durante o processo de crescimento, obtendo assim:

$$\rho_s c_p \left( \frac{dT}{dt} + \mathfrak{R} \nabla T \right) = \nabla (K \nabla T) - 2 \frac{q_{diss}}{r} \quad (B.9)$$

Podemos reescrever esta equação da maneira mais usual, fazendo antes a seguinte mudança de variáveis:

$$\theta = \frac{T - T_o}{T_i - T_o}; \quad Z = \frac{z}{r}; \quad \kappa = \frac{\mathfrak{R}t}{r} \quad (B.10)$$

onde  $T_i$  é a temperatura da interface de crescimento,  $T_o$  é a temperatura ambiente nas vizinhanças do cristal em crescimento,  $\mathfrak{R}$  a velocidade de

crescimento e  $t$  é o tempo. Assim, a equação geral para o fluxo de calor unidimensional em um processo de crescimento de cristais torna-se:

$$\frac{d^2\theta}{dZ^2} - 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})\theta - 2P_t \frac{d\theta}{dZ} = 2P_t \frac{d\theta}{d\tau} \quad (\text{B.11})$$

onde:

$$Bi_{conv} = \chi r \quad (\text{B.12})$$

$$Bi_{rad} = \frac{\varepsilon_m \sigma_B T_m^3}{K} r \quad (\text{B.13})$$

$$P_t = \frac{\Re \rho_s c_p r}{2K} \quad (\text{B.14})$$

onde  $Bi_{conv}$  e  $Bi_{rad}$  são conhecidos como os números de Biot para a convecção e radiação e  $P_t$  é conhecido como o número de Péclet. A constante de resfriamento presente no número de Biot convectivo pode ser expressa por:

$$\chi = \frac{\Lambda}{K} \quad (\text{B.15})$$

onde  $\Lambda$  é o coeficiente de transferência de calor e  $K$  a condutividade térmica do sólido. Em termos simples, o número de Biot é o calor dissipado da superfície do cristal em relação a condução de calor axial do cristal, já o número de Péclet é a razão entre o fluxo de calor devido ao movimento do cristal e o conduzido axialmente. As condições de contorno para a solução de equação (B.11) são:

$$\theta(0) = 1; \quad \left( \frac{d\theta}{dZ} \right)_{L_c} = -(Bi_{rad} + Bi_{conv})\theta \quad (B.16)$$

onde  $L_c$  é chamado de comprimento característico. A solução da equação é obtida como:

$$\theta = e^{\{P_t - [P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]\}^{\frac{1}{2}} Z} \quad (B.17)$$

Ou mais apropriadamente,:

$$T(z) = T_o + (T_i - T_o)e^{\{P_t - [P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]\}^{\frac{1}{2}} \left( \frac{z}{r} \right)} \quad (B.18)$$

Através da equação (B.18), pode-se obter o gradiente térmico na interface, que é um importante parâmetro dos processos de crescimento de fibras monocristalinas. O gradiente térmico é obtido derivando a equação anterior em relação a direção de crescimento  $z$ :

$$G^i(0) \equiv \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = (T_i - T_o) \{P_t - [P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]\}^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (B.19)$$

É interessante ressaltar a dependência explícita do gradiente de temperatura axial na interface de crescimento com o raio do cristal. Um mesmo material crescido com diferentes diâmetros estará, portanto, sujeito a diferentes gradientes térmicos nos processos.

