15

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**O MÉTODO DE DECORAÇÃO COM OURO
APLICADO AO ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE
CRISTAIS INORGÂNICOS**

SBI-IFUSP

Doris Maribel Escriba Villanueva

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.*

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3559 ex 1

Comissão Examinadora :

Profa. Dra. Marina Silveira (orientadora - IFUSP)

Marina Silveira

Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho (EPUSP)

Prof. Dr. Mikiya Muramatsu (IFUSP)

Armando Corbani Ferraz

Prof. Armando Corbani Ferraz

Presidente da Comissão de Pós Graduação

502.82
E74m
M
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Escriba Villanueva, Doris Maribel

O Método de Decoração com Ouro aplicado ao Estudo
da Superfície de Cristais Inorgânicos.
São Paulo, 2001.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física Geral

Orientador: Profa. Dra. Marina A P V da Silveira Santos
Área de Concentração: Estado Sólido

Unitermos: 1. Superfície Microtopográfica;
2. Decoração com Ouro; 3. Filme Fino;
4. Microscopia Eletrônica; 5. Argilominerais.

USP/IF/SBI-039/2001

*A meus pais : Gonzalo (in memoriam) e Alfonza
meus irmãos : Marlene e Dario
e a minha sobrinha Valeria.*

Agradecimentos

Embora seja difícil expressar a minha gratidão a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram na efetivação deste trabalho, deixo aqui os meus agradecimentos.

À minha orientadora Profa. Dra. Marina Silveira pelo incentivo, orientação dispensada, pela paciência e seu constante apoio e amizade de todos os dias.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara pela oportunidade de desenvolver este trabalho no LME e pelas sugestões dadas.

À Profa. Dra. Helena Souza Santos pelas amostras fornecidas e pelas valiosas contribuições prestadas durante a realização deste trabalho.

À Simone P. Toledo e a Silvio L. Ferrari pelo seu valioso e sempre atencioso trabalho.

Ao Guilherme Gonzales, Diogo Soga, Francisco dos Santos, Regina R. Takagui, João Tertuliano, Marilda Fernandez, Flavia Cassiola, Carla Scanavez, Maria Lúcia, Angela Barra, Egma Huatuco, Manuel Espinoza e Javier Bustamante, pela sua amizade e seus conselhos.

Ao Calu e Carlos pela prontidão com os desenhos.

Ao Marcelo Lancarote do Estado Sólido e ao Rodrigo Coelho do Ipen por me ajudarem a resolver minhas dúvidas.

Ao Lionel Gamarra pelo carinho e compreensão, com quem posso contar sempre, posso confiar sem restrições, e que não se pode comparar porque é único e muito especial.

À minha família pelo carinho e incentivo constante à distância, e acima de tudo a Deus, por me dar a vida.

Ao CNPq por ter proporcionado os subsídios necessários à concretização deste trabalho. Processo: No 138962/99-5

RESUMO

O método de decoração metálica com ouro, desenvolvido por Bassett, em 1958, é de muito interesse no estudo de cristais por microscopia eletrônica de transmissão. Desde aquela época, o método vem sendo aplicado ao estudo de vários fenômenos físicos relacionados à nucleação e epitaxia de filmes finos, bem como em estudos de crescimento e evaporação de cristais.

Neste trabalho o método de réplica de decoração foi utilizado para investigar a microtopografia superficial de cristais inorgânicos, de interesse tecnológico e industrial. Nos vários experimentos de decoração, obtivemos adsorção bem localizada dos núcleos de ouro, ao longo de orientações definidas. Nos argilominerais caulinita e díquita, foram marcadas figuras poligonais que seguem os contornos pseudo-hexagonais da própria partícula cristalina.

Nos cristais iônicos usados, brometo de potássio e cloreto de sódio, observaram-se degraus monoatômicos em formas variadas, inclusive em espirais originadas por discordâncias em parafuso. Outros sítios da superfície com diferentes energias de adsorção puderam ser identificados em todas as amostras estudadas, através desta metodologia.

Nos cristais de calcita não logramos obter figuras de decoração bem definidas, mas sim áreas alternadas com ouro condensado e áreas de interdição, causadas provavelmente pela hidratação natural do mineral.

Defeitos pontuais como vacâncias, ilhas ou depressões monoatômicas foram reconhecidas nas figuras de decoração, assim como degraus lineares causados por clivagem.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
 1. INTRODUÇÃO.....	 1
IMPERFEIÇÕES NOS CRISTAIS.....	2
FORMAÇÃO DE ESPIRAIS DURANTE O CRESCIMENTO DE UM CRISTAL ...	4
MÉTODO DE DECORAÇÃO COM OURO.....	6
Nucleação e crescimento a partir da deposição do vapor.....	6
Nucleação e crescimento em sítios preferidos.....	8
OBJETIVOS.....	10
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
Argilominerais	11
Calcita.....	11
Cristais iônicos	11
METODOLOGIA EMPREGADA.....	13
Construção do miniforno e sua operação no interior do evaporador.....	13
Fontes de evaporação.....	14
PREPARO DAS AMOSTRAS	16
Réplica de decoração	16
Microscopia eletrônica de transmissão (MET): argilominerais	18
Observação direta	18
Réplica pre-sombreada	18
Microscopia eletrônica de varredura(MEV) : cristais iônicos	18
EQUIPAMENTOS USADOS.....	19
3. RESULTADOS.....	20
ARGILOMINERAIS : Caulinita e Diquita.....	20
Observação direta : MET.....	20
Réplicas pre – sombreadas :MET.....	20
Réplicas de decoração : MET	21
CALCITA.....	23
Microscopia eletrônica de varredura.....	24
Réplica de decoração : MET.....	24

CRISTAIS IÔNICOS.....	25
Brometo de potássio	25
Microscopia eletrônica de varredura.....	25
Replica de decoração :MET.....	25
Cloreto de sódio.....	27
Microscopia eletrônica de varredura.....	27
Replica de decoração : MET.....	28
MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS.....	30
4. DISCUSSÃO.....	55
5. CONCLUSÕES.....	58
6 REFERÊNCIAS	59

ABSTRACT

The gold decoration method originally developed by Bassett in 1958, still is of great interest for unraveling microtopographic details of crystal surfaces in the transmission electron microscope. It is of interest also for studies relating to nucleation and epitaxial growth of thin films, as well as in the study of crystal growth and evaporation itself. The present study was intended to investigate the surface morphologies and defects of some selected inorganic crystals, having technological applications.

All the different samples prepared by this replica method, presented a clear localization of the gold clusters, along very specific sites. The clay minerals kaolinite and dickite exhibited polygonal figures with a pseudo hexagonal arrangement, parallel to the crystal's edges. Growth steps having two different spacings were seen to interlace at 120° .

Bromine and sodium halides have monoatomic steps aligned along linear or curved paths; these gold decorated steps could be followed for ample extents in the replicas; among them, other less usual patterns of gold decorated imperfections forming loops, waves and circles were located.

The only exception was represented by calcite, in which the decoration was at random. Despite this, some images of deep steps caused by cleavage of the crystals could be clearly recognized.

Control images obtained by scanning electron microscopy of cleaved crystals and direct transmission electron microscopy of clay mineral particles, were helpful in the interpretation of the results.

1. INTRODUÇÃO

Estudo de superfícies sólidas interessa a inúmeras áreas do conhecimento, tanto ligadas à física do estado sólido como à engenharia de materiais, e às ciências químicas; interações importantes ocorrem através da superfície sólida, com agentes externos, tanto a nível atômico como molecular, podendo-se incluir aqui os fenômenos de catálise química, de oxidações, de transporte de carga através de semicondutores, crescimento de filmes finos, etc.

A caracterização de superfícies dos materiais portanto, requer tecnologias diversificadas e pode ser feita por processos diretos ou indiretos. A maior parte das técnicas de caracterização de superfícies tais como espectroscopia Auger ou réplicas (Murr, 1975) aplicam-se a áreas macroscópicas, com cerca de 1 mm de diâmetro. Em anos recentes, o desenvolvimento de tecnologias de ultra alto vácuo, de microscopia de emissão de campo - FIM (Murr, 1975); de tunelamento (Binnig et al., 1982) e de força atômica (Binnig e Quate, 1986) possibilitou o exame tanto morfológico em alta resolução, como ensaios analíticos, de superfícies ultralimpas, com dimensões de poucos nm² (Yagi, 1989). Esforços neste sentido têm trazido contribuições de certo interesse prático, embora as imagens resultantes sejam processadas por sistema de vídeo, em sítios muito restritos da amostra. No caso de microscopia por emissão de campo, os volumes estudados são da ordem de 10⁶ nm³ (Rochow e Tucker, 1994).

Um método relativamente simples para estudo a nível atômico, de superfícies cristalinas foi desenvolvido por Bassett (1958), através do qual também se podem investigar varias propriedades da superfície dos materiais, tanto inorgânicos como orgânicos. Este método é conhecido como réplica de "*decoração metálica*" ou simplesmente "*decoração*".

Os trabalhos iniciais de Bassett (1958) e de Höche e Bethge (1977), foram desenvolvidos com amostras de cristais iônicos, especialmente o cloreto de sódio, que é facilmente solúvel em água. Mais tarde, o método foi aplicado a diferentes amostras, incluindo minerais (Gritsaenko e Samotoyin, 1966; Sunagawa e Koshino, 1975; Kitagawa et al., 1992; Kitagawa et al., 1994; Kitagawa, 1997a, 1997b). O método revelou ser de muito interesse também para estudo de certos materiais orgânicos, como polímeros (Wunderlich, 1973) além de sistemas biológicos, como macromoléculas protéicas, membranas e cristais de vírus (Bachmann et al., 1985; Weinkauff e Bachmann, 1992; Rübenkamm et al., 1995). Enquanto no material cristalino a decoração revela essencialmente o comportamento de degraus na superfície, devidos a crescimento e/ou evaporação, nos materiais biológicos a condensação do material evaporado ocorre preferencialmente em poucos sítios da superfície molecular. Estes sítios indicam áreas específicas de interação físico-química com a proteína, e podem ser relacionados com as características topoquímicas da molécula. Estes sítios decorados podem ser determinados com alta precisão, submetendo posteriormente as micrografias eletrônicas a técnicas de processamento de imagem, uma vez que as estruturas analisadas apresentam periodicidade bem marcada (Rübenkamm et al., 1995; Braun et al., 1996). Para o estudo destas amostras, entretanto, é necessário congelar o material à temperatura do nitrogênio líquido, obtendo-se uma réplica por crio-fratura (Willison e Rowe, 1980).

IMPERFEIÇÕES NOS CRISTAIS

Os cristais reais (naturais ou sintéticos) contêm imperfeições ou defeitos, entre os quais os que mais interrompem a regularidade da rede cristalina são as imperfeições estruturais. Estas imperfeições podem ser caracterizadas geometricamente. Assim, as imperfeições podem ter dimensões nulas (pontuais), unidimensionais (lineares) e bidimensionais (superfície).

Existem também as imperfeições volumétricas, tais como a excitação térmica de todos os átomos para fora de suas posições da rede, e os defeitos quânticos relacionados à vibração da rede (fonons, éxcitons, etc) que não dizem respeito a esta abordagem, pois só estamos considerando defeitos da superfície.

Quando um cristal é clivado ou separado por cisalhamento, todos estes defeitos (discordâncias, vacâncias, sítios de interstícios etc.) se manifestam na superfície, além dos degraus próprios originados pela clivagem. Com a clivagem fica um plano incompleto de átomos na superfície e posteriormente a estrutura da superfície em equilíbrio contem átomos e vacâncias. Assim, as superfícies dos cristais reais podem conter muitos tipos de defeitos, e são justamente estas imperfeições superficiais que podem ser “decoradas” para observação, por Microscópio eletrônico de transmissão.

Os principais acidentes encontrados na superfície de diferentes cristais inorgânicos e de metais, são representados no Esquema 1. Para este fim foi utilizado o cristal de Kossel (baseado em Lewis e Anderson, 1978) onde, cada cubo elementar representa um átomo e também uma célula unitária de uma rede cúbica simples.

Esquema 1. Sítios de adsorção sobre a superfície do cristal de Kossel.

Onde:

- (1) Vacância
- (2) Degrau

- (3) Átomo auto-adsorvido (átomo intersticial)
- (4) "kink"
- (5) Duplo "kink"
- (6) Átomo auto- adsorvido no degrau
- (7) Discordância em parafuso emergindo na superfície
- (8) Discordância de borda emergindo na superfície.

FORMAÇÃO DE ESPIRAIS DURANTE O CRESCIMENTO DE UM CRISTAL

As imperfeições lineares, assim como as pontuais, provocam perturbações no que seria a rede espacial perfeita.

Os cristais perfeitos crescem pelo movimento de camadas sobre a superfície, mas é evidente que essas camadas desaparecerão em um cristal finito depois de um determinado tempo de crescimento, criando assim uma superfície completamente plana.

Segundo Frank (em Andreeta, 1999), o crescimento dessas superfícies deve ser atribuído à presença de camadas associadas com os defeitos do cristal, especialmente com a discordância do tipo parafuso, que possui uma componente do vetor deslocamento na face cristalina.

Essa discordância em parafuso, terminando num ponto fixo sobre a superfície de um cristal produz uma deformação em forma de degrau (camada), que rotaciona em espiral (Esquema 2) em torno do ponto de emergência (Andreeta , 1999).

(a)

(b)

Esquema 2. Crescimento da discordância em parafuso. a) Discordância em parafuso inicial. b) Formação do crescimento em espiral.

Os cristais que crescem sob certas condições de equilíbrio, terão formas externas definidas pelos fatores estruturais. Da mesma maneira, a micromorfologia de crescimento em espiral refletirá as características estruturais do cristal. Sobre cada cristal, a morfologia do crescimento em espiral correspondente a uma altura monomolecular, refletirá as características de sua face bem nitidamente, e dela se pode deduzir mais informações a respeito da sua estrutura. (Sunagawa, 1975).

MÉTODO DE DECORAÇÃO COM OURO

Originalmente introduzido por Bassett (1958), consiste em fazer depositar por evaporação em alto vácuo, uma pequena quantidade de ouro correspondente a uma espessura de 0,5 –1,0 nm, sobre a superfície da amostra a ser estudada, que em seguida é recoberta por uma camada fina de carbono. O conjunto é destacado da amostra por dissolução desta, e levado à observação no microscópio eletrônico de transmissão. Obtém-se desta forma, uma réplica transparente da superfície do material, “decorada” com átomos densos de ouro. Sendo o ouro um elemento de número atômico elevado, os átomos condensados provêem o espalhamento de elétrons suficiente para garantir imagens nítidas.

Além do ouro, que oferece melhor contraste para decoração, outros metais como Platina (Pt), Iridio (Ir), Rênio (Re), Prata (Ag), são apropriados para a decoração em cristais iônicos (Krohn et al., 1979) ou em espécimens orgânicos (Weinkauff et al., 1992; Winkler et al., 1985).

Como condições essenciais para uma “decoração” bem sucedida, estão o controle do grau de vácuo no sistema; do ângulo de incidência do metal- sempre normal; da temperatura da superfície cristalina- entre 20 e 550°C; do tempo de deposição do metal (em princípio, o ouro) e da quantidade evaporada- suficiente para assegurar uma espessura menor que 1,0 nm. Trata-se de uma técnica extremamente simples, mas que envolve fenômenos de energias de adsorção e difusão ainda não completamente elucidados (Reichelt e Lampert, 1980a).

Nucleação e crescimento a partir da deposição do vapor

O processo físico de nucleação e crescimento do filme condensado a partir da fase de vapor se diferencia de outros processos químicos de crescimento, pela ausência

de qualquer reação no substrato; portanto só envolve fenômenos de adsorção / desorção, acoplados a fenômenos de difusão e nucleação de um modo complexo (Murr, 1975).

O principal processo responsável pela nucleação incipiente e crescimento de um filme fino é explicado hoje em dia, pela teoria atômica da condensação (Esquema 3, baseado em Venables, 1973). Esta teoria pressupõe que o núcleo condensado inicialmente contém no máximo, poucos átomos. Estes átomos chegam ao substrato na forma de vapor com uma taxa R ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); os ad-átomos (átomos que perdem energia cinética no plano normal ao plano do substrato), são acomodados no substrato; o coeficiente de acomodação é geralmente considerado igual à unidade. A população de átomos individuais difunde-se sobre o substrato (N_0 sítios de adsorção / cm^2) com um coeficiente de difusão D à temperatura T . Pode ocorrer a re-evaporação (desorção) se o tempo médio de permanência do átomo for suficientemente curto. A reação em cadeia de crescimento se inicia pela formação de pequenas populações n_j de agregados metaestáveis, com energia de ligação E_j , que decresce também, sendo j a dimensão do agregado. Quando $j = i$, o crescimento se torna muito mais importante que o decaimento, sendo i considerado como tamanho crítico do núcleo, e todos os grandes agregados passam a ser "estáveis". Daí para diante, vários processos contribuem para o crescimento: átomos isolados podem difundir sobre o substrato, como também podem proceder diretamente do vapor. Além disso, é possível que agregados pequenos e grandes se difundam, o que favorece também o crescimento.

Vários processos contribuem para uma redução dos agregados estáveis com o tempo. O mais obvio é que dois agregados que crescem um em direção ao outro se fundam (coalesçam). Se os agregados são móveis, o mesmo efeito pode ocorrer em um estágio anterior do crescimento. Todo este processo de nucleação pode ser interrompido se o substrato contém sítios defeituosos aos quais os ad-átomos e agregados se ligam fortemente. Estes defeitos podem influenciar tanto o coeficiente de difusão D , como as energias de ligação, E_j (Venables, 1973).

Esquema 3. Processo de nucleação e crescimento.

Nucleação e crescimento em sítios preferidos

Consideraremos agora o tratamento da nucleação para substratos que contém locais preferidos.

Os únicos substratos que são uniformes em escala atômica são os planos do cristal perfeito ou superfícies lisas, amorfas, quimicamente homogêneas.

Na prática, substratos completamente planos são raramente encontrados (como já mencionamos anteriormente). Entretanto muitos substratos podem ser considerados realisticamente como tendo muitos sítios planos de adsorção, em relação aos sítios onde a energia de adsorção é variável.

Dois tipos de sítios podem ser reconhecidos: químicos e topográficos. Os primeiros são causados pela presença de átomos de impurezas que podem ocupar sítios intersticiais ou substitucionais no reticulado receptor e portanto, gerar sítios de adsorção de potenciais diferentes para condensação de átomos, mesmo na superfície plana (Lewis e Anderson, 1978). Os acidentes topográficos são sempre de um potencial mais elevado que os locais planos. Ocorrem nas vacâncias de superfície, e nos degraus

(frequentemente degraus monoatômicos), os quais podem ter sido termicamente criados, ou formados pela clivagem ou por evaporação do cristal.

A energia de adsorção para átomos adsorvidos sobre um cristal iônico depende de sua localização sobre a superfície. A altura da barreira potencial nesses sítios acidentados, varia de sistema a sistema, desde que este potencial depende da natureza tanto do átomo adsorvente como do adsorvido, (Esquema 4, baseado em Lewis e Anderson, 1978). Assim, a altura da barreira incrementa a mobilidade do ad-átomo sobre a superfície. Um ad-átomo que se move através do substrato em linha reta está sujeito às variações periódicas no potencial, como pode ser observado em (a). A magnitude da variação periódica é chamada de energia de difusão de superfície E_D , e é positiva. Qualquer superfície perfeita deveria mostrar tal variação periódica. Entretanto, em superfícies não cristalinas a periodicidade não pode ser tão regular, e sobre superfícies reais esta será interrompida pelos locais "aprofundados" devido às imperfeições. Este caso é ilustrado em (b) onde está representada a variação da energia potencial através de um degrau.

Esquema 4. Distribuição da energia potencial sobre:

(a) superfície plana, (b) ao redor de um degrau.

Objetivos

Os objetivos desta pesquisa foram:

- ✓ Estabelecer no LME a técnica de decoração com ouro, até então fora da rotina.
 - ✓ Projetar e construir um mini-forno que pudesse ser utilizado em alto vácuo, e a realização de ensaios de padronização do método.
 - ✓ Usando esta metodologia, propusemo-nos a identificar e comparar as características superficiais de alguns materiais cristalinos selecionados, de interesse prático.
-

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado com os argilominerais caulinita e diquita; com um mineral calcáreo – calcita, e os cristais iônicos brometo de potássio e cloreto de sódio.

a) Argilominerais - As amostras de argilominerais são identificadas, por conveniência, por siglas adiante especificadas.

- ♦ Caulinita do Rio Capim, procedente do município de São Domingos do Capim, Estado do Pará - (caulinita Pará)
- ♦ Caulinita "SPS", procedente da Inglaterra, English China Clay - (caulinita SPS).
- ♦ Caulinita José Marcelino, procedente do município de Equador, Alto dos Mamões, Rio Grande do Norte - (caulinita RN).
- ♦ Diquita Ouray, procedente de Colorado, Estados Unidos de América - (diquita)

b) Calcita - A amostra estudada de calcita - carbonato de cálcio (CaCO_3), é procedente do município de São Roque - São Paulo.

c) Cristais iônicos (Haleto alcalinos) - Foram usados cristais macroscópicos (com cerca de 2 mm de lado), preparados por cristalização de soluções saturadas, a partir do brometo de potássio (KBr), e de cloreto de sódio (NaCl), produtos p.a.; usamos também uma amostra de produto comercial (sal comestível).

As Tabelas 1 e 2 apresentam algumas características das amostras estudadas, pertinentes ao presente estudo

Tabela 1. Dados cristalográficos e características dos materiais minerais.

Propriedades	Minerais		
	Caulinita	Diquita	Calcita
Composição	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	CaCO_3
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Romboédrico
Parâmetro a (Å)	5,139	5,15	4,99
Parâmetro b (Å)	8,932	8,94	-
Parâmetro c (Å)	7,371	14,7	17,06
Ângulo α	91,6 °	-	101°55'
Ângulo β	104,8°	103,58°	-
Ângulo γ	89,9°	-	-
Clivagem	{001}	{001}	{10 $\bar{1}$ 1}
Solubilidade	HF	HF	HCl
Hábito	Lamelar, Pseudo-hexagonal	Placas hexagonais bem definidas	Romboédrica perfeita
Dureza (escala de Mohs)	2- 2,5	2,5	3

Tabela 2. Dados cristalográficos e características dos haletos

Propriedades	Brometo de potássio	Cloreto de sódio
Composição	KBr	NaCl
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico
Parâmetro a (Å)	6,59	5,64
Clivagem	{100}	{100}
Solubilidade	53,48 g/100ml água	39,6 g/100ml água
Raio interiônico	3,29 Å	2,78 Å
Ponto de fusão	734 °C	801 °C

METODOLOGIA EMPREGADA

Os cristais iônicos e o mineral calcita, aqui estudados, foram inicialmente avaliados através de preparações de microscopia eletrônica de varredura, visando uma caracterização preliminar das suas faces, após clivagem ao ar.

No caso dos argilominerais, que estão naturalmente em dimensões coloidais, optou-se por um exame direto das partículas, por microscopia eletrônica de transmissão (preparações de dispersão direta e preparações de réplica pré-sombreada de Pt/C). A correlação destas informações preliminares foi importante para interpretar os resultados obtidos com o *método de decoração*, objeto deste estudo; estes métodos correlativos serão descritos portanto, mais adiante.

Para as réplicas de decoração, utilizou-se essencialmente o método de Bassett (1958), e para isto, foi necessário construir um sistema especial de aquecimento – um miniforno, apresentado nos Esquemas 5 e 6.

Construção do miniforno e sua operação no interior do evaporador

Consiste de uma placa de alumina de 50 x 25 x 6 mm³, sobre a qual foi enrolada uma fita plana de nicrômio como resistência de aquecimento. O conjunto foi montado na base da campânula do evaporador de alto vácuo Kinney KSE-2, e conectado a uma fonte externa de 110 V.

Para aquecer a resistência do forninho de forma controlada, em vácuo, usou-se um transformador de tensões do tipo “Variac” acoplado externamente. Sobre a superfície do miniforno foi colocada uma placa de mica recém clivada, fina e limpa, para suportar as amostras já depositadas em laminulas de vidro. Para proteger a campânula de vidro do evaporador, da forte radiação térmica produzida pelo uso do forninho, foi montada à volta

deste, uma blindagem cilíndrica feita com uma folha de aço inox de 0,75 mm. de espessura. Esta blindagem atua como material de reflexão térmica.

Antes de usar o fominho com a amostra, o próprio sistema foi aquecido durante 1-2 horas, sob vácuo, a uma temperatura acima daquela prevista para uso, a fim de evitar qualquer tipo de contaminação. A temperatura da amostra foi obtida através de um termopar tipo K de alumel-cromel, preparado especialmente, e calibrado para seu uso dentro do evaporador Kinney. Este termopar foi calibrado à pressão atmosférica, em relação a um termômetro com bulbo de mercúrio, isolado termicamente.

Fontes de evaporação

As fontes para evaporação do metal - ou cadinho, consistiram de um fio de tungstênio de 0,5 mm de diâmetro com 8 - 10 cm de comprimento, dobrado na forma de "V", e posicionado a 13 cm acima da amostra, mantendo com esta um ângulo de 90°.

Usou-se uma massa de poucos miligramas de ouro (de 24 carats), enrolada no vértice do filamento de tungstênio. A espessura de ouro depositado sobre a amostra foi calculada usando a seguinte fórmula, e pressupondo que o ouro fundido constitui uma fonte pontual, esférica:

$$E = \frac{m}{4\pi r^2 \rho} \times 10^8$$

onde: E : espessura do filme (Å); m: massa consumida na evaporação (g);

ρ : densidade do metal (g/cm³) ; r : distância da fonte de evaporação à amostra (cm)

Devido à espessura reduzida do filme de ouro (da ordem de 0,5 – 1 nm) não foi possível utilizar um medidor específico FTM – Polaron) disponível no evaporador Kinney.

Esquema 5. Montagem para o aquecimento das amostras

Esquema 6. vista perspectiva da montagem

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Réplica de decoração

a) Argilominerais

As caulinitas foram primeiramente trituradas em um almofariz e dispersas por cisalhamento entre lâminas de vidro em presença de hidróxido de amônio diluído, que auxilia a deflocular e separar os micro cristais individualizados constituintes da argila. A amostra é então, diluída com água e submetida a ultra-som por 5 a 10 minutos para obter desse modo, a dispersão completa da fração de argila. Uma gota da suspensão foi então depositada através de uma pipeta, sobre uma lamínula fina de vidro. Esperou-se alguns minutos para a sedimentação das partículas e retirou-se o excesso de líquido com um papel de filtro. Uma vez secas, as amostras foram levadas ao evaporador em alto vácuo ($5 - 6 \times 10^{-5}$ torr), no qual estavam montadas duas fontes de evaporação, uma para o ouro e outra para o carbono. A lamínula depositada sobre mica, no forno, foi submetida ao processo de aquecimento gradual (3 – 4 h), até atingir e estabilizar a temperatura entre 300 - 350 °C por 1-2 h.

Sobre a amostra aquecida foi então evaporada uma quantidade mínima de ouro e em seguida, um filme contínuo de carbono, sem se quebrar o vácuo do sistema.

Após resfriamento à temperatura ambiente, voltou-se à pressão atmosférica, e o filme de carbono contendo as partículas de ouro foi destacado da amostra, por dissolução desta em ácido fluorídrico diluído. Resulta assim uma *réplica de decoração*, constituída pelo filme de carbono e ouro; após várias lavagens em água destilada, a réplica foi cortada em quadrados pequenos e estes recolhidos sobre as grades próprias para microscopia.

b) Calcita

Cristais de calcita com cerca de 2-3 mm de lado passaram inicialmente por um período de desidratação sob vácuo, no evaporador. A seguir, estes cristais foram

novamente clivados, imediatamente aquecidos no forminho (290 °C, 1 hora), e decorados da mesma forma que os argilominerais.

A calcita foi dissolvida com HCl 0,2 M e a réplica foi lavada em água destilada, como acima.

c) Cristais iônicos KBr e NaCl

Realizamos a decoração com ouro de cristais de KBr macroscópicos clivados, e cristais não clivados, para comparar o efeito da decoração. Os cristais não clivados resultaram da cristalização de uma solução saturada diretamente sobre a lamínula de vidro. A temperatura de aquecimento foi entre 290 – 350 °C por 1-2 horas.

Cristais de NaCl crescidos no laboratório, e amostras de NaCl comercial, foram decorados somente depois de clivagem. Foram mantidos por 1 hora na temperatura de 290 °C.

A água foi usada como solvente para ambos cristais iônicos, à temperatura ambiente.

Tabela 3 – Ilustra as condições experimentais dos minerais e haletos, usadas para a decoração com ouro.

Amostra	Temperatura da amostra (°C)	Tempo de aquecimento (h)
Caulinita Pará	340	2
Caulinita SPS	340	2
Caulinita RN	340	2
Diquita	340	1
Calcita	290	1
KBr (sem clivar)	340	1
KBr (sem clivar)	340	2
KBr (clivado)	290	1
NaCl (clivado)	290	1
NaCl com. (clivado)	290	1

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) : Argilominerais

Observação direta

Preparou-se uma suspensão das partículas de argilominerais da mesma maneira que para a decoração com ouro, só que neste caso, a gota foi transferida diretamente sobre a tela suporte para microscopia eletrônica de transmissão, revestida por um filme de carbono bem fino. Esperou-se alguns minutos para a sedimentação das partículas e retirou-se o excesso com um papel filtro. Uma vez seca, a amostra foi levada ao microscópio para sua observação direta.

A diquita foi preparada da mesma forma, porém, sem ser previamente triturada.

Réplica pre-sombreada

Preparamos réplicas de Pt/C da caulinita e da diquita, da seguinte forma: depositamos uma pequena quantidade da amostra já triturada sobre uma lâmina de vidro, adicionamos algumas gotas de hidróxido de amônio diluído e fizemos um esfregaço usando outra lâmina sobreposta.

As partículas assim dispersas e secas, foram sombreadas em alto vácuo com platina a 40-50°, e recobertas em seguida no mesmo aparelho, com um filme fino de carbono evaporado. O filme de Pt/C foi destacado da amostra por dissolução desta em ácido fluorídrico diluído. As réplicas resultantes passaram por várias lavagens em água destilada e foram recolhidas sobre as grades próprias para microscopia eletrônica.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) : Cristais iônicos

Cristais de calcita, brometo de potássio e cloreto de sódio foram clivados ao ar e colados ao suporte de microscopia eletrônica de varredura, usando fita dupla face, cujas bordas foram pinceladas com cola de prata para garantir a condutividade da amostra. Orientou-se as superfícies clivadas sempre voltadas para cima. Estes cristais foram

recobertos com ouro por "sputtering" e examinados com o microscópio eletrônico de varredura.

As medidas efetuadas, como por exemplo o tamanho dos núcleos de ouro; medidas do espaçamento dos degraus; de comprimento da sombra em réplicas, foram realizadas diretamente sobre os negativos obtidos no microscópio eletrônico. Usou-se para isso, uma lupa de 15 X, com escala graduada em 0,1 mm . A incerteza dos valores médios situa-se em $\pm 0,05\text{mm}$ para os grãos de ouro, e em $\pm 0,25\text{mm}$ para as medidas de espaçamentos, neste último caso medidas com régua.

EQUIPAMENTOS USADOS

- ♦ Evaporador de alto vácuo Kinney KSE-2, provido de um condensador para o alto vácuo, resfriado com nitrogênio líquido.
 - ♦ Câmara de "Sputtering" Edwards S -180.
 - ♦ Microscópio eletrônico de transmissão Philips CM-200, operado com 200 ou com 160 kV.
 - ♦ Microscópio eletrônico de varredura Jeol-840 A, operado usualmente com 25 kV.
 - ♦ Sistema de aquecimento de amostras com controle de temperatura - miniforno, (construção própria).
 - ♦ Ampliador fotográfico Durst Laborator 1200.
-

3. RESULTADOS

ARGILOMINERAIS : Caulinita e Diquita

a) Observação direta : MET

As três amostras de caulinita estudadas apresentam-se constituídas por cristais lamelares de perfil hexagonal irregular, semi-transparentes ao feixe eletrônico, como mostram as Figs. 1, 2 e 3. Nas três amostras se pode observar imagens de contornos de extinção e moirés. O diâmetro de todas elas situava-se em média, abaixo de 2 μm , apresentando um certo alongamento na direção a ou b.

A caulinita Pará (Fig.1), é constituída por partículas bastante transparentes, de forma hexagonal. A superfície da caulinita SPS mostra variações de densidade eletrônica devidas à superposição de outras plaquetas (Fig. 2). Os cristais de caulinita RN (Fig.3) são finos e alongados.

Os cristais de diquita, com forma geométrica bastante angulosa se diferenciam das caulinitas pela alta densidade eletrônica, devido à espessura. Algumas das partículas medem 50 μm de comprimento. Uma imagem de pequeno aumento (Fig.4) mostra algumas partículas em perfil, formando o empilhamento tipo "booklet" (setas).

b) Réplicas pre-sombreadas : MET

Preparações de réplicas pré-sombreadas de duas amostras (RN e diquita) foram feitas com o propósito de avaliar a superfície das partículas, tanto isoladas como empilhadas, o que não é aparente nas imagens de transmissão. As réplicas confirmam a forma lamelar dos cristais de caulinita (Figs. 5 e 6), bem como demonstram a superposição de plaquetas menores.

A réplica da mesma amostra RN ilustrada na Fig. 6, revela uma superfície mais lisa e alguns detalhes na forma de linhas angulosas sobre a face (001), delimitando áreas mais elevadas (A) em relação às áreas (B). Esse desnível sugere a existência de planos de deslizamentos. Observa-se ainda o contorno de duas saliências poligonais (*), representando terraços de crescimento.

As réplicas da diquita (Figs. 7,8 e 9) permitem reconhecer o arranjo das várias camadas empilhadas em “booklets”, expostas pelo cisalhamento. Reconhecem-se quatro patamares de empilhamento na Fig. 7 (*). Uma réplica em aumento maior, de outro cristal (Fig. 8) mostra estrias paralelas e periódicas, nas áreas demarcadas pelas setas. Essa periodicidade é da ordem de 40 nm e foi posta em evidência pelo sombreado em ângulo favorável.

A Fig. 9 é uma réplica de um cristal hexagonal euédrico de diquita, medindo cerca de 10 μm de lado, mostrando o empilhamento dos planos de clivagem (001), bem compactos (seta). A espessura deste cristal atinge aproximadamente 4 μm . O empilhamento corresponde a uma forma de “booklet”, característico deste mineral.

c) Réplica de decoração : MET

As réplicas de decoração permitiram marcar todas as amostras, tanto dos argilominerais, da calcita, como dos cristais iônicos.

Caulinita

Nas réplicas de decoração da superfície basal (001) das várias amostras de caulinita ocorreu uma deposição de ouro na forma de núcleos bem pequenos (espessura do filme de ouro foi de 0,6 nm); condensados ao longo de linhas bem definidas, paralelas à borda dos cristais. Estas linhas assumem um padrão pseudo-hexagonal, como podemos observar na Fig. 10 (Pará), Figs. 11,12 e 13 (SPS) e Fig. 14 (RN).

Os núcleos de ouro condensaram-se seletivamente ao longo dos degraus de crescimento do cristal, formando um arranjo pseudo-hexagonal simples. A razão de crescimento destes degraus é bastante regular em cada direção cristalográfica e diferente em direções cristalográficas adjacentes (Figs. 12 e 14). Medições feitas nestas preparações mostram que os degraus formam entre si espaçamentos médios de 24, 25 e 74 nm nas três direções indicadas pelas setas respectivamente, na Fig. 12 (SPS). Para a caulinita RN, o espaçamento médio (seta) foi de 108 nm (Fig. 14). O ângulo de 120° entre os degraus adjacentes é observado sobre a superfície de todos os cristais de argilominerais estudados.

Nas plaquetas de caulinita SPS (Figs. 11 e 12) o ouro demarca além das linhas de crescimento, o contorno das áreas hexagonais de cristais que estão sobrepostos (*) a outros cristais maiores. Observamos também que a densidade de núcleos de ouro é diferente em cada um desses cristais bem diferenciados. Áreas quase completamente limpas dos núcleos de ouro são evidenciadas (seta). O cristal maior parece ser de espessura razoável (45nm) que é realçada pela sombra do filme de carbono (Fig. 11).

Nas caulinitas (Figs. 10-14) a adsorção é orientada e específica para sítios que representam defeitos, enquanto na superfície do vidro (V) a distribuição dos núcleos de ouro condensados é completamente aleatória, mas com alta densidade.

Observa-se uma diferença no diâmetro médio dos núcleos de ouro, que é da ordem de 5 nm no cristal do argilomineral, chegando a 8 nm sobre o vidro, o qual se comporta como um material amorfo. As arestas dos cristais nas réplicas, quase sempre se apresentavam bem retilíneas (Figs. 11 e 12), mas algumas vezes serrilhadas (ex., Figs. 13 e 14).

Diquita

A superfície decorada dos cristais de diquita revelou uma microtopografia muito mais variada quanto à forma e distribuição dos núcleos de ouro, em relação aos cristais de caulinita. Os cristais decorados neste caso tinham superfície muito mais ampla e forma geométrica mais volumosa. Toda a superfície exposta do cristal ficou marcada com ouro, compreendendo dois padrões básicos: a) áreas extensas contendo alta densidade de linhas curvas (Figs. 15 e 16) e b) áreas em que os átomos de ouro se alinham em retas bem espaçadas e angulosas (Figs. 16 e 17). A Fig. 15 mostra um centro de crescimento (*) do cristal e a Fig.16 mostra ainda, linhas paralelas e linhas curvas espaçadas com regularidade, mas convergentes em ângulo bastante agudo ao longo de certo intervalo (seta).

A decoração de outro cristal mostrada na Fig.17, em maior aumento, permite reconhecer uma zona de entrelaçamentos em forma de zig-zag entre uma série de degraus paralelos com espaçamento médio de 290 nm, e outra série de degraus paralelos orientados a 120° da primeira, espaçados entre si por cerca de 160 nm. Os núcleos de ouro são perfeitamente identificados ao longo de cada linha representando os degraus de crescimento. Há porém ouro disperso de modo aleatório no intervalo das linhas, isto é, na superfície de cada degrau, além de áreas restritas exibindo maior concentração de ouro, formando “manchas” localizadas (Fig. 17, setas). A espessura do filme de ouro neste argilomineral foi de 0,8 nm.

CALCITA

Os resultados obtidos tanto da observação direta através de varredura, como das réplicas de decoração por microscopia de transmissão, são apresentados a seguir.

CRISTAIS IÔNICOS

Brometo de potássio

Microscopia eletrônica de varredura

Cristais crescidos no laboratório e clivados, de KBr, mantêm a forma cúbica, como mostra a Fig.22. Nestas imagens, a topografia da face de clivagem é plana, contendo algumas linhas angulosas (seta) e inúmeros pontos mais claros que se mostravam brilhantes (emissivos) sob irradiação do feixe. Em aumentos maiores, mesmo por microscopia de varredura, ressaltam alguns degraus ligeiramente recurvados (Fig. 23), cruzando a face de clivagem plana, quase espelhada. Os pontos "brilhantes" não puderam ser reconhecidos como saliências morfológicas.

Réplica de decoração : MET

Foram obtidas réplicas tanto de cristais clivados, como não clivados. Estes últimos eram cristais crescidos sobre vidro, em áreas extensas, e neles não foi possível delimitar as unidades separadamente.

Na Fig.24 observa-se uma réplica decorada a 338 °C de um cristal de KBr não clivado, onde o crescimento nos sugere uma forma de pirâmide truncada de base quadrada. O terraço superior tem uma forma quadrada portanto, com cerca de $1,4 \mu\text{m}^2$ de área e uma densidade média de $6,8 \times 10^{10}$ partículas de ouro/cm². O espaçamento dos degraus de crescimento lateralmente ao terraço maior, varia. O limite entre cada degrau é bastante nítido devido à deposição do filme de carbono. Ao longo das linhas mais tênues se pode ver nitidamente a decoração devida ao ouro (setas). Notam-se ainda aglomerados de ouro nas intersecções dos degraus (círculo). A espessura do filme depositado de ouro foi de 0,8 nm.

As Figs. 25 e 26 mostram outros dois cristais não clivados de KBr, decorados a 358 °C, onde a camada de ouro foi mais espessa (2 nm). Pode-se observar os cristalitos

de ouro acumulados sobre as arestas e quinas dos degraus. Alguns grânulos estão muito crescidos, constituindo partículas de forma hexagonal (ca. 47 nm de diâmetro) ou trigonal.

O cristal da Fig. 25 tem as arestas em forma de serra, dando a impressão de que está inclinado, em relação à horizontal, permitindo que as laterais também ficassem decoradas. Nestas áreas a decoração do ouro segue linhas quase paralelas. Observa-se ainda réplica de estruturas arredondadas sem nenhuma decoração de ouro, que se distribuem alinhadas sobre o cristal. Estas estruturas possivelmente correspondem a "figuras de corrosão" (ou "etching pits"). Elas são também aparentes nas áreas vizinhas, que correspondem a uma camada de KBr solidificado sobre o vidro. Muitas destas estruturas ficaram com ouro adsorvido.

Na área central do mesmo cristal (ver Fig. 25) há inúmeros "kinks" decorados com núcleos de ouro puntiformes e não coesos (círculo).

A organização tri-dimensional dos planos cristalinos no agregado da Fig.25 é bastante sugestiva.

A Fig.26 ilustra uma face com cerca de $3 \mu\text{m}^2$ de área de um outro cristal quadrangular (cúbico). Suas arestas são acompanhadas por poucos degraus, todos eles marcados com ouro. Há cristalitos já bem formados de ouro (setas curvas) adsorvidos a "kinks", além de áreas com núcleos bem menores de ouro (*). Na face plana, notam-se segmentos de retas formando ângulos de 90° (seta) muito parecidos com a imagem de varredura da Fig. 22. As figuras de corrosão também são observadas neste cristal.

As Figs. 27, 28 e 29 mostram diferentes efeitos de decoração feita à temperatura de 291°C , sobre cristais clivados de KBr, onde a espessura do filme de ouro foi de apenas 0,5 nm.

A área extensa do cristal de KBr mostra decoração em arcos de círculos ou alças entrelaçadas, um efeito decorativo bastante diferente daquele obtido nos cristais não clivados (Figs. 25-26). A superfície dos cristais (*) era bastante ampla nestes casos (Fig.

27, 28, 29), e sobre estas se formaram agregados cristalinos pequenos e salientes, (seta), ocupando área menor que $2 \mu\text{m}^2$.

Na Fig. 27 observamos um plano cristalino quase quadrangular, com arestas bem definidas dentro de um círculo (seta). A faceta superior foi decorada ao longo de segmentos de reta e arcos de círculo.

A decoração dos cristais das Figs. 28 e 29, é tipicamente em espiral, demonstrando a origem de discordâncias. O cristal da Fig. 28 é bastante alto ($0,1 \mu\text{m}$) julgando-se pela sombra projetada pelo filme de carbono. A partícula como um todo, tem perfil arredondado, e parece constituída por nódulos hemisféricos concrescidos. Em cada um, nota-se uma espiral bem definida.

A Fig. 29 também apresenta linhas de decoração curvas sobre a superfície polifacetada do agregado cristalino, que tem cerca de $0,4 \mu\text{m}$ de altura. Cada setor delimitado por linhas mais densas, está sendo considerado um cristalito, que mostra um efeito de decoração independente dos vizinhos. Neles predominam linhas curvas de decoração, embora menos simétricas que no caso anterior.

Cloreto de sódio

Microscopia eletrônica de varredura

A Fig. 30 compara duas superfícies aparentemente bastante lisas, não decoradas, resultantes da clivagem de um mesmo cristal de NaCl. Elas foram orientadas como duas páginas de um livro aberto. As imagens complementares de varredura mostram claramente que as saliências em uma das superfícies (A) correspondem a sítios vazios (ou depressões) na outra superfície (B). Em aumento maior (Fig.31) se observam vacâncias de forma quadrada e retangular (seta), com profundidade variável. Nesta mesma imagem se pode notar um terraço que ressalta sobre a superfície do cristal, devido à clivagem. Várias linhas tanto retilíneas como curvas, aparecem nítidas, e bastante emissivas.

Réplica de decoração : MET

Nas superfícies clivadas de cloreto de sódio, decoradas à temperatura de 290 °C, a espessura do depósito de ouro foi de 0,8 nm. As imagens destes cristais mostram em geral uma superfície atômicamente plana, comparada aos outros materiais estudados. Após decoração com ouro, o NaCl revelou degraus monomoleculares que crescem em forma de círculos concêntricos (Figs. 32 e 35, setas); linhas sinuosas (Figs. 34 e 35, s) ou linhas em arcos de 180° , espaçadas entre linhas paralelas correspondentes aos degraus de clivagem (Figs. 36 e 37).

Observam-se regiões restritas onde a densidade dos núcleos de ouro é alta, sem nenhuma orientação preferencial (Fig. 32 e Fig. 34, *). Distinguem-se também cristais bem pequenos (<100 nm de lado), salientes sobre a superfície clivada maior (Fig. 32, k).

Um cristal deste tipo (k), quadrangular, mas com área maior que $1\mu\text{m}^2$ é visto na Fig. 33. Linhas de núcleos de ouro, muito próximas entre si, contornam a borda deste cristal; estas linhas vão se espaçando em direção ao centro, até adquirir uma forma aleatória de distribuição, assumindo o mesmo padrão presente por fora do quadrilátero. O filme de carbono da réplica projetou uma sombra perceptível do cristal, que faz ressaltar sua elevação. O diâmetro dos núcleos de ouro sobre a superfície do cristal menor situa-se entre 3 - 8 nm.

Os degraus de clivagem do cloreto de sódio ficaram bem visíveis após a decoração, e correspondem aos feixes paralelos de linhas retas, verticais, aparentes na Fig. 36. Há ainda degraus individuais em arco, que convergem para esses degraus retilíneos (Figs. 36-37). Mostra-se também nas mesmas figuras, decorações geométricas na forma de pequenos círculos isolados (setas), correspondendo a ilhas monoatômicas ou a depressões.

Diferentes micro-geometrias de decoração apresentadas pelos cristais iônicos são comparadas com maior ampliação, nas Figs. 38 e 39 (KBr) e Fig. 40 (NaCl). Estes arranjos estão presentes nas faces planas mais extensas dos cristais clivados, e podem

ser definidos como figuras em forma de retículo (Fig.38), figuras em bandas descontínuas (Fig. 39) ou figuras em círculos e espirais (Fig. 40).

A Tabela 4 resume as condições de aquecimento da amostra e a espessura calculada dos filmes finos condensados de ouro, nos diversos experimentos.

Tabela 4. Condições de aquecimento e espessuras obtidas na decoração com ouro.

Amostra	Temperatura da amostra (°C)	Espessura do Ouro (nm)
Caulinita Pará	340	0,60 ± 0,02
Caulinita SPS	340	0,60 ± 0,02
Caulinita RN	340	0,60 ± 0,02
Diquita	340	0,80 ± 0,02
CaCO ₃ (clivada)	290	0,80 ± 0,03
KBr (sem clivar)	340	0,80 ± 0,03
KBr (sem clivar)	340	2,00 ± 0,03
KBr (clivada)	290	0,50 ± 0,03
NaCl (clivada)	290	0,80 ± 0,03
NaCl com. (clivada)	290	0,80 ± 0,03

Fig.1 Caulinita Pará, preparada por adsorção direta. As placas lamelares de perfil hexagonal irregular apresentam-se semi-transparentes e de tamanho variável ($<2\mu\text{m}$). Microscopia eletrônica de transmissão (MET). 87400 X.

Fig.2 Caulinita SPS, preparada por adsorção direta. Partículas lamelares pseudo-hexagonais e bem definidas mostram imagens de contornos de extinção e moirés. MET. 87400 X.

Fig.3 Caulinita RN. A superposição das partículas finas resulta em grande variação da densidade eletrônica; nota-se o alongamento em uma direção preferencial, a ou b. MET. 84000 X.

Fig.4 Imagem de pequeno aumento de partículas pseudo-hexagonais de diquita que mostram um alto grau de alongamento basal ($50\mu\text{m}$) no eixo a, ou b. A densidade elevada das partículas deve-se ao empilhamento espesso tipo "booklet", que pode ser identificado em perfil ($\rightarrow$). MET. 506 X.

Fig.5 Réplica de Pt/C da caulinita RN. A forma pseudo-hexagonal é evidenciada, assim como o empilhamento das placas. 80000 X.

Fig.6 Réplica de Pt/C da caulinita RN, mostrando uma superfície lisa contendo terraços de crescimento (*). Observe-se planos em desnível ao longo de linha em zig-zag, onde o espaço A é mais elevado que o plano B. 60000 X.

Fig.7 Réplica de Pt/C de diquita. A morfologia é irregular, mostrando camadas que foram expostas pelo cisalhamento. Observam-se 4 patamares de empilhamento (*). 19000 X.

Fig.8 Réplica de Pt/C de diquita. Observam-se estrias finas e paralelas sobre a superfície da diquita, com espaçamento médio de 40 nm. (→). 25000 X.

Fig.9 Réplica de Pt/C de um cristal pseudo-hexagonal da diquita, mostrando na borda, as arestas dos planos de clivagem (001) ($\rightarrow$). 10500 X.

Fig.10 Réplica de decoração da caulinita Pará. Observa-se a adsorção orientada e quase sempre linear dos núcleos de ouro sobre a superfície do cristal. O degrau de crescimento decorado é sempre paralelo às arestas do cristal. Em contraste, sobre a superfície amorfa do vidro (V), nota-se uma alta densidade de nucleação das partículas de ouro. 122000 X.

Fig.11 Réplica de decoração da caulinita SPS, mostrando a superposição de vários cristais decorados (*). A densidade dos núcleos de ouro é baixa, porém bem definida ao longo de linhas geométricas. Áreas completamente limpas de núcleos de ouro também são evidenciadas (→). 88000 X.

Fig.12 Réplica de decoração de vários cristais de caulinite SPS. A razão de crescimento dos degraus mantém-se quase constante ao longo de uma mesma direção cristalográfica ($\rightarrow$) de um determinado cristal. 88000 X.

Fig.13 Réplica de decoração de um cristal de caulinita SPS. Os degraus de crescimento em diferentes direções formam ângulo de 120° . 122000 X.

Fig.14 Réplica de decoração da caulinita RN onde a natureza do crescimento pseudo-hexagonal do cristal é evidenciada. O espaçamento médio entre os degraus de crescimento (→) é aproximadamente 108 nm neste cristal. O diâmetro dos núcleos de ouro adsorvidos sobre a superfície da caulinita é de 5nm, e na superfície do vidro (V) é de 8nm. 122000 X.

Fig.15 Réplica de decoração da diquita. A distribuição dos núcleos de ouro revela uma topografia muito variada em relação à caulinita, com alta densidade de linhas em paralelo. Observa-se um centro de crescimento (*) sobre a superfície do cristal.

28000 X

Fig.16 Réplica de decoração da diquita. A área maior do cristal mostra degraus paralelos e retos, espaçados com certa regularidade, mas recurvados e bifurcados nas extremidades (→). À esquerda, ve-se uma área do cristal decorada com alta densidade de linhas curvas (*).16000 X.

Fig.18 Micrografia de varredura de um cristal de calcita, clivado ao ar. A forma rômica da superfície (com área aproximada de $0,6 \text{ mm}^2$) é evidenciada. Nesta superfície são aparentes inúmeros degraus, irradiando do canto esquerdo superior (*) 84 X.

Fig.19a. Vista ampliada de um cristal clivado de calcita, mostrando linhas paralelas espaçadas a cerca de $7 \mu\text{m}$ sobre a superfície do cristal (*), e os planos de clivagem $\{10\bar{1}1\}$ na aresta do cristal ($\rightarrow$). 1812 X.

Fig. 19b. É uma vista mais ampliada de um outro cristal de calcita que está inclinado por um ângulo de 45° no MEV. O efeito de contraste de borda indica que os planos de clivagem se situam em diferentes níveis. MEV. 4100 X.

Fig.17 Réplica de decoração da diquita, exibindo padrão de entrelaçamento de degraus em forma de zig-zag. Os degraus seguem espaçamento de 290 nm em um dos eixos (direção X nesta figura), e de 160 nm no outro, inclinado a 120° . Os núcleos de ouro são perfeitamente identificadas ao longo de cada degrau. Há além disso, áreas restritas com decoração, em forma de “manchas” ($\rightarrow$). 64000 X.

Fig.20 Réplica de decoração da superfície de clivagem de um cristal de calcita, mostrando faixas quase paralelas como as observadas em varredura. A superfície exposta foi decorada com ouro, sem muita regularidade. Observam-se áreas com alta densidade de núcleos de ouro (1); áreas onde as partículas de ouro estão mais dispersas (2) e áreas limpas (3). 11500 X.

Fig.21 Outra superfície decorada de calcita apresenta áreas confluentes, delimitadas por angulação bastante aguda. O diâmetro das partículas de ouro é da ordem de 19-38 nm. As áreas 1,2 e 3 equivalentes às da Fig. 20 também são observadas. 20000 X.

Fig.22 Micrografia de varredura de cristais cúbicos de KBr, clivados ao ar, contendo algumas linhas angulosas (→).84 X.

Fig.23 Saliências em forma de degraus ligeiramente recurvados, sobre um cristal de KBr, clivado. MEV, 258 X.

Fig.24 Réplica de decoração da superfície não clivada de KBr. O cristal cresceu em forma de pirâmide de base quadrada, truncada. A superfície do terraço ($1,4 \mu\text{m}^2$) apresenta uma adsorção aleatória dos núcleos de ouro, com densidade média de $6,8 \times 10^{10} \text{ part./cm}^2$. Arestas ($\rightarrow$) e vértices (círculo) também estão marcados.
48000 X

Fig.25 Réplica de decoração de outro cristal não clivado, de KBr. A espessura do filme de ouro foi de 2,0 nm. Núcleos de ouro muito crescidos em forma de triângulos e hexágonos decoram principalmente a parte central do cristal. À esquerda ocorrem núcleos menores, localizados sobre facetas em forma de prismas. Há inúmeros "kinks" com núcleos de ouro não coesos na parte central do cristal (círculo); observa-se também as figuras de corrosão decoradas pelo ouro, dentro e fora do cristal. 880 X.

Fig.27 Réplica de decoração de uma superfície clivada, ampla, de KBr, sobre a qual cresceu um agregado cristalino, também de KBr (→). A área extensa do cristal (*) mostra uma distribuição de ouro em arcos de círculos e em alças, com diâmetro da ordem de 100 nm. Sobre o cristalito central há linhas retas e recurvadas. 60000 X.

Fig.28 Réplica de decoração de outra superfície clivada de KBr, apresentando o mesmo padrão anterior de distribuição do ouro, que na Fig. 27. O cristal pequeno revela nódulos de crescimento em espirais. Área extensa do cristal (*). 60500 X.

Fig.29 Réplica de decoração da superfície clivada de KBr, mostrando áreas poli-facetadas com efeitos de decoração circulares. À sua volta, predominam figuras em forma de arcos de círculo. Área extensa do cristal (*). 60000 X.

Fig.26 Cristal não clivado de KBr (mesma preparação anterior). Os núcleos de ouro localizam-se nas arestas e nos "kinks" de crescimento do cristal (seta curva). Há também linhas angulosas (→) como observadas na Fig. 22. Inúmeras saliências em forma de "figuras de corrosão" estão também marcadas com ouro (*). 88000 X.

Fig.30 Micrografia de varredura de um cristal de cloreto sódio clivado ao ar. As duas faces complementares A e B, são vistas a 180° lado a lado, e suas superfícies são espelhadas. 34 X.

Fig.31 Micrografia de varredura em maior aumento, de uma das superfícies clivadas do cristal de cloreto de sódio ilustrado na Fig. 30. Nota-se uma superfície mais saliente resultante da clivagem e muitas vacâncias de forma quadrada e retangular (→).440 X.

Fig.32 Réplica de decoração de um cristal de NaCl clivado ao ar. Pode-se observar: degraus monomoleculares que crescem em forma concêntrica (→); áreas onde a adsorção do ouro é maior porém sem orientação preferencial (*) e, pequenos cristais sobre a superfície (k). 87400 X.

Fig.33 Réplica de decoração da superfície ampla de clivagem de um cristal de NaCl, contendo outro cristal no centro; neste, os núcleos de ouro decoram linhas paralelas que seguem o contorno deste cristal na periferia, e linhas quase aleatórias no centro do cristal. O diâmetro dos núcleos de ouro situa-se entre 3 – 8 nm. X 72000

Fig.34 Réplica de decoração da superfície clivada de NaCl. Pode-se observar áreas de maior densidade dos núcleos de ouro sem nenhuma orientação preferencial (*) e linhas sinuosas (s) ou onduladas. 87400 X.

Fig.35 Réplica de decoração de superfície de NaCl clivado ao ar. Linhas senoidaes (s) e círculos concêntricos (→) são observados . 63000 X.

Fig.36 Réplica de decoração da superfície clivada de NaCl comercial. Os degraus paralelos de clivagem são perfeitamente decorados pelos núcleos de ouro. Entre estes estendem-se degraus individuais em arco, além de figuras demarcando pontuações (→).26450 X.

Fig.37 Réplica da superfície de um cristal de NaCl comercial, clivado, mostrando degraus curvos e defeitos pontuais em pequenos círculos isolados, da ordem de 100 nm de diâmetro (→). 26450 X.

Fig.38 Réplica de decoração de superfície clivada de KBr mostrando figuras de decoração em forma de "retículo". 116000 X.

Fig.39 Réplica de decoração de superfície clivada de KBr mostrando figuras de decoração em forma de "banda descontínua". 116000 X.

36

37

Fig.40 Réplica de decoração de superfície clivada de NaCl onde o crescimento em espiral e em círculos prevalece. 122000 X.

4. DISCUSSÃO

O método de decoração, aqui aplicado a diferentes materiais, permitiu reconhecer imperfeições de diferentes tipos na superfície das amostras: estruturas relacionadas ao crescimento, degraus de clivagem, discordâncias e figuras de corrosão.

Discordâncias, sejam do tipo em parafuso, ou de borda, decorrem da inserção de planos extras de átomos, com translação dentro do reticulado. Elas acarretam o desenvolvimento de tensões que afetam de modo adverso as propriedades do material. Estas deformações, emergentes na superfície do cristal, dão origem às figuras em espiral, ou aos degraus contínuos, que constituem sítios preferidos para a nucleação do ouro (Murr, 1975; Reichelt e Lampert, 1980a).

Cristais lamelares, como os argilominerais, aqui estudados, contêm tipicamente defeitos internos na rede, como falhas de empilhamento, geminados, etc., que podem ser estudados por microscopia eletrônica de transmissão em imagens de alta resolução, combinada com a difração eletrônica e técnica de campo escuro, etc. (Buseck e Veblen, 1981). Já os defeitos de superfície, como os degraus e espirais de crescimento só podem ser revelados com a resolução do MET, através das réplicas de decoração (Sunagawa, 1975; Reichelt e Lampert, 1980b).

As imagens dos defeitos superficiais que obtivemos para as caulinitas e a diquita não são aparentes nas nossas imagens de transmissão direta, nem de réplicas convencionais de Pt/C; elas não são resolvidas também por meio de microscopia de força atômica, como atestam por exemplo, as imagens de outros argilominerais (Inoué e Aoki, 1997; Garnaes et al. 1992).

Os argilominerais, especialmente a caulinita, são substâncias naturais de maior importância na indústria química e na cerâmica e principalmente na manufatura do papel, onde são usados como cobertura e material de carga (Souza Santos, 1989; Bundy e Islhey, 1991 em: Zbik e Smart 1997).

Nas caulinitas Pará, SPS e RG os núcleos de ouro marcam padrões pseudo-hexagonais de crescimento, que seguem os contornos da borda do respectivo cristal. As figuras poligonais com espaçamento dos degraus em uma direção determinada, sugerem crescimentos lentos dos cristais, que teriam sido formados a partir de soluções de baixa supersaturação, como as encontradas por Sunagawa e Koshino em 1975, em minerais do grupo das caulinitas procedentes de minas hidrotermais.

Na superfície decorada de diquita, onde o cristal tem quase 50µm de comprimento, observamos uma topografia bem diferente, havendo mais de um centro de crescimento, além dos padrões de entrelaçamento. Estes padrões de entrelaçamentos ocorrem em outros minerais (Sunagawa e Koshino, 1975; Kitagawa et al., 1994) e são originados geralmente quando a unidade estrutural é formada por camadas empilhadas em zig-zag (Sunagawa, 1975). Este é o caso da diquita, constituída por duas camadas de caulinita na sua unidade estrutural, rotacionadas por 120 °.

Cristais de calcita não apresentaram marcação bem definida com ouro em nossos experimentos.

O mineral pode ser clivado com facilidade, e apresenta inúmeros defeitos, talvez induzidos pelo próprio esforço da fratura (Barber e Wenk, 1976). Pudemos identificar facilmente estes degraus por microscopia de varredura; a dificuldade em decorar com ouro entretanto, pode ser explicada pelo grau de hidratação presente sempre na superfície, embora trabalhássemos com vácuo de 10^{-6} torr onde a umidade relativa medida foi zero.

O mesmo fenômeno decorrente da hidratação foi também observado em cristais de cloreto de sódio (Hucher e Oberlin, 1963; Oberlin e Hucher, 1966) quando estes foram submetidos a ambientes com diferentes valores de umidade relativa.

Em estudos de crescimento e dissolução de cristais de calcita (Stipp et al., 1996 e Hillner et al., 1992), usando microscopia de força atômica, demonstraram a existência de terraços planos com degraus de crescimento de altura de poucas monocamadas, mas também observaram artefactos causados pelo próprio mecanismo de varredura.

A calcita é um mineral natural, muito importante em processos de interesse industrial e de geoquímica ambiental; e por ser um material carbonato desempenha um papel importante no balanço de dióxido de carbono no ambiente (Stipp, et al., 1996).

Os cristais de haleto crescidos no laboratório apresentaram-se bastante marcados com ouro, em nossos experimentos, revelando a presença de degraus de crescimento, discordâncias, degraus de clivagem e defeitos pontuais. Alguns padrões decorados foram inusitados, na forma de arcos de círculo tendo raios de curvatura da ordem de 20 a 50 nm. Acreditamos que estes defeitos tenham se originado durante a cristalização, ou induzidos no cristal pelo tratamento térmico durante a decoração com ouro. Defeitos de dimensões bem maiores puderam ser identificados através de imagens de microscopia de varredura, tanto para o brometo de potássio (na forma de degraus recurvados), como para o cloreto de sódio (vacâncias quadrangulares, com cerca de 10-100 nm de lado). Vários cristais de KBr desenvolveram figuras de corrosão salientes ("hillocks"). Supomos que estes defeitos possam estar relacionados a um início de dissolução sob condições não controladas de umidade (Oberlin e Hucher, 1966). Kuzenetsov e outros (2000) atribuem a formação destes padrões de crescimento à presença de impurezas no cristal; estes autores estudaram cristais de KAP –ftalato ácido de potássio, mas no caso dos cristais de KBr que fizemos crescer, a probabilidade de contaminantes desconhecidos é alta. Assim também, é provável que mesmo os cristais de NaCl comercial que usamos contenham outros elementos, como iodo, por exemplo.

O estudo de defeitos em haleto interessa muito à indústria fotográfica, mas a literatura indica que apenas as formas lamelares, como AgBr, tem sido estudadas por microscopia de transmissão direta, devido às limitações de espessura (Goessens et al., 1998); ou então através de réplicas (Hamilton et al., 1958).

5. CONCLUSÃO

- ♦ Todas as amostras estudadas, com a exceção da calcita, puderam ser decoradas com ouro, definindo a presença de defeitos de várias ordens, na superfície.
Isto indica que as condições experimentais utilizadas foram ajustadas de modo adequado.
- ♦ Foi possível identificar os seguintes tipos de detalhes estruturais através destas réplicas de decoração: degraus de clivagem; degraus de crescimento; defeitos pontuais, espirais de crescimento.
- ♦ Os resultados obtidos por este método não podem ser apreciados no mesmo tipo de amostras, seja por MET das próprias partículas, seja por MEV ou em réplicas de superfície (Pt/C).
- ♦ A construção do forninho e dispositivos especiais, para o uso no evaporador Kinney, permitiu obter-se resultados reprodutivos e confiáveis com o método de decoração. Este sistema pode ser usado para experiências futuras que necessitem de um aquecimento controlado de amostras, em vácuo.

6. REFERÊNCIAS

1. ANDREETA, J. P., 1999. Cristalização. Teoria e Prática. Departamento de Física e Ciência dos Materiais. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 214 pp.
2. BACHMANN, R., BECKER, R. and LEUPOLD, G., 1985. Decoration and shadowing of freeze-etched catalase crystals. *Ultramicroscopy* **16** : 305-320.
3. BARBER D. J., and WENK, H. R., 1976. Defects in deformed calcite and carbonate rocks, *em* : Wenk, H. R., (Eds.) *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, New York, 428 – 442.
4. BASSETT, G.A., 1958. A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystal surfaces. *Phil. Mag. Ser. VIII.* **3** :1042-1045.
5. BINNIG, G. and QUATE, C.F., 1986. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **56** (9) : 930-933.
6. BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, Ch., and WEIBEL, E., 1982. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49** (1) : 57- 60.
7. BRAUN, N., TACK, J., BACHMANN, L., and WEINKAUF, S., 1996. Orientation of globular proteins adsorbed on solid substrates: an electron microscopic analysis. *Thin Solid Films* **284- 285** : 703-707.
8. BUSECK, P. and VELEN, D., 1981. Defects in minerals as observed with high-resolution transmission electron microscopy. *Bull Mineral.* **104** : 249 - 260 .
9. GARNAES, J., LINDGREEN, H., HANSEN, P.L., GOULD S. A. L. and HANSMA, P.K., 1992. Atomic force microscopy of ultrafine clay particles. *Ultramicroscopy* **42-44** : 1428-1432.

10. GOESSENS C., SCHRYVERS, D. and VAN LANDUYT, 1998. Transmission Electron Microscopy Studies of (111) Twinned Silver Halide microcrystals. *Micr. Res. Techn.* **42** : 85-99.
 11. GRITSAENKO, G.S. and SAMOTOYIN, N.D., 1966. The decoration method applied to the study of clay minerals. *Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, Israel*, **1**: 391- 400.
 12. HAMILTON, J., BRADY, L. and HAMM, F., 1958. Etching studies on photographic Grains. *J. Appl. Physics* **29** (5) : 800 - 803.
 13. HILLNER, P. E., MANNE, S., GRATZ, A. J. and HANSMA P.K., 1992. AFM images of dissolution and growth on a calcite crystal. *Ultramicroscopy* **42- 44** : 1387-1397.
 14. HÖCHE, H. and BETHGE, H., 1977. Observation and simulation of step motion on evaporating crystal surfaces. *J. Crystal Growth* **42** : 110 -120.
 15. HUCHER, M. and OBERLIN, A., 1963. Adsorption de l'eau sur une face de clivage de chlorure de sodium. *J. Microscopie* **2** : 165 –174.
 16. INOUE, A. and AOKI, M., 1997. In situ growing kaolinite under the hydrothermal conditions of Ohyunuma explosion crater lake, Hokkaido, Japan, em : Kodama, H. , Mermut, A. R., and Torrance, J. K. (Eds.) Clays for our future. *Proc. 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Canada*, 673 – 680 .
 17. KITAGAWA, R., 1997a. Surface microtopographies of illite crystals from different modes of occurrence, em : Kodama, H. , Mermut, A. R., and Torrance, J. K. (Eds.) Clays for our future. *Proc. 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Canada*, 603 – 611.
 18. KITAGAWA, R., 1997b. Surface microtopography of rectorite (allevardite) from Allevard, France. *Clay Minerals* **32** : 89-95.
 19. KITAGAWA, R., INOUE, A., and KOHYAMA, N, 1994. Surface microtopography of interstratified mica and smectite from the Goto pyrophyllite deposit, Japan. *Clay Minerals* **29** : 709-715
 20. KITAGAWA, R. and MATSUDA, T., 1992. Microtopography of regularly-interstratified mica and smectite. *Clays and Clay Minerals* **1** : 114-121
-

21. KUZNETSOV, V. A., SAMOTOIN, N. D. and OKHRIMENKO T. M., 2000. Ex situ and in situ observations of the surface morphology of the (010) face of potassium hydrogen phthalate (KAP) crystals. *Phys. Stat. Sol. (A)* **179** : 349-362.
 22. LEWIS, B. and ANDERSON J., 1978. Nucleation and Growth of Thin Films. Academic Press, Inc. (London). 504 pp.
 23. MURR, L.E., 1975. Interfacial Phenomena in Metals and Alloys. Addison – Wesley Publishing Company Inc., 376 pp.
 24. OBERLIN, A. and HUCHER M. 1966. Adsorption of water vapor on alkali halides. 6th Int. Congr. EM., Kyoto. 553 - 554.
 25. REICHELT, K. and LAMPERT, B., 1980a. The examination of crystal surfaces by metal decoration. Part I: theoretical background. *Vacuum* **30** (8-9): 307-313.
 26. REICHELT, K. and LAMPERT, B., 1980b. The examination of crystal surfaces by metal decoration. Part II: experiments. *Vacuum* **30** (10): 383-410.
 27. ROCHOW, T. G. and TUCKER, P. A., 1994. Introduction to Microscopy By Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustics. Plenum Press - New York and London. 2da.edição. 455 pp.
 28. RÜBENKAMM, E., BRAUN, N., BACHMANN, L., BACHER, A., BRANDT, J., BAUMEISTER, W. and WEINKAUF, S., 1995. Quantitative evaluation of heavy metal decoration on protein molecules: contrast, specificity and resolution. *Ultramicroscopy* **58** : 337-351.
 29. SOUZA SANTOS, P., 1989. Ciência e Tecnologia de Argilas. Edgar Blucher Ltda .2^a Vol. 1. 408 pp.
 30. STIPP, S.L.S., GUTMANN SBAUER, W. and LEHMANN, T., 1996. The dynamic nature of calcite surfaces in air. *American Mineralogist* **81** : 1- 8.
 31. SUNAGAWA I, 1975. Characterization of crystal surfaces by optical microscopy (III), em: Ueda, R. and Mullin, J.B. (Eds.) Crystal Growth and Characterization. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 347-359.
-

32. SUNAGAWA, I. and KOSHINO, Y., 1975. Growth spirals on kaolin group minerals. *American Mineralogist* **60** : 407-412.
 33. VENABLES, J.A., 1973. Rate equation approaches to thin film nucleation kinetic. *Phil. Mag.* **27** : 697-738.
 34. WEINKAUF, S. and BACHMANN, L., 1992. Metal decoration of biomacromolecules and molecular assemblies: a review. *Ultramicroscopy* **46** : 113-134.
 35. WILLISON, J. and ROWE, A., 1980. Replica, Shadowing and Freeze-etching em: Glauert, A. Practical Methods in Electron Microscopy. North Holland. Vol 8.
 36. WINKLER, H., WILDHABER, I. and GROSS, H., 1985. Decoration effects on the surface of a regular protein layer. *Ultramicroscopy* **16** : 331-339
 37. WUNDERLICH, B., 1973. Macromolecular Physics. Crystal structure, morphology, defects. Academic Press. New York and London. Vol. 1. 549 pp.
 38. YAGI, K. 1989. Electron microscopy of surface structure em: Mulvey, T. and Sheppard, C., (Eds.) Advances in Optical and Electron Microscopy. Vol. 11. Academic Press Inc., San Diego CA., 57- 100.
 39. ZBICK and SMART, 1997. Atomic force microscopy in the estimation of aspect ratio of colloidal kaolinite, em : Kodama, H. , Mermut, A. R., and Torrance, J. K. (Eds.) Clays for our future. Proc. 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Canada, 361 – 366.
-