FÍSICA DOS MATERIAIS E A TECNOLOGIA DO SÉCULO XX

O século XX presenciou uma revolução tecnológica comparável, segundo alguns especialistas, à revolução industrial. Os efeitos, benéficos ou não, dos avanços tecnológicos sobre a vida das pessoas e da sociedade é algo evidente e que pode ser notado todo dia. Com certeza os materias tiveram e ainda têm desempenhado um papel fundamental neste processo. Foi com o advento da chamada física moderna, no início do século, que foi possível entender melhor as propriedades físicas dos materias e desta forma ampliar sobremaneira as possibilidades de aplicações dos mesmos. Neste texto iremos abordar alguns aspectos da aplicação de quatro classes de materiais: os metais, supercondutores, semicondutores e os polímeros. Será feita inicialmente, com objetivo introdutório, uma abordagem rápida das principais idéias da chamada mecânica quântica e dos chamados materias sólidos.

FÍSICA DO SÉCULO XX

Prof. Pablo A. Venegas Urenda[*]

1.1 INTRODUÇÃO

A evolução da física no século XX tem produzido uma mudança na ênfase que se dá a pesquisa e ensino de ciências. A física do século XIX, chamada hoje de física clássica, constava basicamente do ensino de mecânica, acústica, calor e termodinâmica, eletricidade e magnetismo, e ótica. Em contraste, os cursos de física de hoje incluem disciplinas como física atômica, física nuclear, mecânica quântica, mecânica estatística, etc.

Estas diferenças indicam que se a física do século XIX pode-se chamar de *macroscópica*, no sentido que se ocupa principalmente das propriedades gerais que, na nossa escala humana, chamamos de tamanho normal (projéteis, cordas vibrantes, calorímetros, ímãs, lentes, planetas etc.), a física do século XX deve-se chamar de microscópica, dado que o principal interesse é o estudo das partículas atômicas ou subatômicas.

A diferença entre os diversos estados da matéria,isto é, sólido, líquido e gasoso, era considerada no século XIX como um fato fundamental, que servia como ponto de partida para desenvolver os diversos aspectos de cada um dos capítulos da física. Assim se desenvolveu a mecânica do corpo rígido e a de fluídos incompressíveis, a aerodinâmica, a teoria da elasticidade, a termodinâmica de gases ideais e dos gases reais. Também do ponto de vista das propriedades elétricas, as

---

* Professor Assitente do Departamento de Física da Faculdade de Ciências/UNESP - Câmpus de Bauru

substâncias foram classificadas em metais (ou condutores) e isolantes (ou dielétricos); do ponto de vista das propriedades magnéticas, definiu-se as substâncias diamagnéticas, paramagnéticas e ferromagnéticas e, do ponto de vista das propriedades ópticas, os corpos foram classificados em opacos e transparentes.

Entretanto, as razões fundamentais destas diferenças permaneceram obscuras e confusas até o segundo terço deste século. Só com o desenvolvimento de novas teorias, como a mecânica quântica e a relatividade, por exemplo, e um esforço mundial em prol do desenvolvimento de novas técnicas experimentais, foi possível a compreensão dos aspectos fundamentais da natureza. Este avanço nas *ciências da matéria* trouxe uma reestruturação geral da ciência e da tecnologia. O conhecimento e a compreensão das propriedades básicas da matéria têm permitido criar novos e melhores materiais, dotados de novas características, que tem redundado na expansão de nossos horizontes.

Nesta apresentação abordaremos somente uma pequena parte do enorme campo que representa as ciências dos materiais. Restringiremos a nossa revisão às propriedades dos materiais sólidos. Em particular, trataremos dos materiais semicondutores, supercondutores, metálicos e poliméricos.

Como mencionamos anteriormente, o desenvolvimento destes materiais só foi possível graças à descoberta de novas teorias, principalmente, a mecânica quântica. Começaremos então a nossa exposição mostrando como foi o desenvolvimento desta teoria, a qual usaremos para explicar como é a física dos novos materiais. Uma vez que tenhamos conseguido uma compreensão da física destes materiais, será feita uma descrição do desenvolvimento obtido e do impacto tecnológico.

1.2 UMA BREVE HISTÓRIA DA MECÂNICA QUÂNTICA

Quando trabalhamos em física devemos fazer distinção entre três regimes básicos, o que concerne à mecânica clássica, à mecânica relativística e à mecânica quântica. A física clássica trata dos aspectos macroscópicos da natureza, não se importando com a constituição microscópica dos corpos físicos, por outro lado, os processos tratados pela física clássica são eventos que ocorrem em baixa velocidade, se comparados com a velocidade da luz. Quando entramos no âmbito das altas velocidades, estamos no âmbito da mecânica relativística e quando nos interessa estudar os .detalhes. do sistema, ou o que chamamos de características microscópicas, entramos no âmbito da mecânica quântica, que é o que veremos nesta primeira parte.

Na reunião da Sociedade Alemã de Física, em 14 de dezembro de 1900, Max Planck apresentou o artigo .Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia do Espectro Normal.. Este artigo que a princípio atraiu pouca atenção, foi o início de uma revolução na Física. A data da sua apresentação é considerada como sendo a do nascimento da física quântica, embora só um quarto de século mais tarde a mecânica quântica moderna, base da nossa concepção atual da natureza, tenha sido desenvolvida por Schröedinger e outros.

Planck tinha feito estudos sobre a radiação térmica do corpo negro (emissor ou absorvedor perfeito) e diante da falha da teoria clássica, que supunha que

a superfície emissora era composta por osciladores harmônicos emitindo num espectro contínuo de freqüências, ele propôs uma nova interpretação. As idéias de Planck podem ser resumidas através do seu famoso postulado, da seguinte maneira: .se imaginamos que uma entidade física realiza oscilações harmônicas simples, esta só poderá ter energia total que satisfaça a relação $\varepsilon = n\,\mathbf{h}\nu$ (ν= frequência, n=1, 2, 3,....).. Onde h=6,626 10^{-27} erg.s é uma constante universal chamada constante de Planck. Ou seja, pela primeira vez foi proposto que, diferentemente do que acontece em mecânica clássica, onde o oscilador pode ter qualquer valor de energia, na mecânica quântica, a energia esta quantizada, ou seja, ele só pode ter valores discretos e proporcionais a **hν**. Entretanto só esta proposta não é suficiente para descrever uma série de experiências, como por exemplo o efeito fotoelétrico. Desde o princípio do século sabia-se que, numa experiência, na qual se faz incidir luz (na região visível ou ultravioleta) sobre uma superfície metálica esta emite elétrons, é o que chamamos de efeito fotoelétrico. Isto é um fato esperado já que a onda eletromagnética incidente pode exercer uma força sobre os elétrons na superfície metálica e provocar a emissão, entretanto, o fato surpreendente é que a energia cinética do elétron emitido não depende da intensidade da luz incidente mas da frequência, e numa forma muito simples, é linear com hν. Se aumentamos a intensidade aumentamos o número de elétrons emitidos mas não a sua energia. Isto não é possível de ser compreendido classicamente e uma explicação foi sugerida por Einstein. Planck acreditava que a energia eletromagnética, uma vez irradiada, se espalhava pelo espaço da mesma forma que ondas na água. Em vez disso Einstein propôs que a energia radiante, ou simplesmente radiação eletromagnética, está quantizada em pacotes concentrados que mais tarde vieram a ser chamados de *fótons*. Ele supôs que a energia do fóton está relacionada com sua frequência ν pela equação $\varepsilon = h\,\nu$, supôs também que no processo fotoelétrico um fóton é completamente absorvido por um elétron. Assim dobrar a intensidade da luz implica em dobrar o número de fótons e duplicar a corrente fotoelétrica mas não mudar a energia hν de cada fóton. Por outro lado, pelo fato da energia estar em pacotes concentrados, se houver luz incidindo sobre a superfície metálica este fóton será imediatamente absorvido por algum átomo, causando a imediata emissão de um fotoelétron, sem retardamento, como deveria acontecer na teoria ondulatória da luz. Isto é o que acostuma-se chamar de modelo corpuscular da radiação eletromagnética.

Como complemento às idéias de Einstein, em 1924 o físico francês Louis de Broglie propôs na sua tese de doutoramento que, .assim como um foton tem associada a ele uma onda luminosa, que governa o seu movimento, também uma partícula material (por exemplo um elétron) tem associada a ela uma onda de matéria que governa o seu movimento., é o que chamamos de comportamento dual. Isto foi comprovado experimentalmente por Davison e Germer num experimento de espalhamento de elétrons. Eles comprovaram que os resultados experimentais só poderiam ser explicados supondo os elétrons se comportavam como ondas, interferindo construtivamente. Podemos ver então que, sendo o universo inteiramente composto de matéria e radiação, a sugestão de de Broglie é essencialmente uma afirmação a respeito de uma grande simetria na natureza. É necessário ressaltar que os modelos corpuscular e ondulatório são complementares; se uma medida prova o

caráter ondulatório da radiação ou da matéria, então é impossível provar na mesma medida o caráter corpuscular, e vice-versa.

Uma consequência direta do comportamento ondulatório da matéria é a indeterminação que é introduzida nas medidas físicas pelo próprio processo de medida. Em mecânica clássica podemos determinar qualquer medida física com a precisão desejada sem perturbar apreciavelmente o seu movimento. Na Mecânica Quântica podemos determinar por meio de uma experiência real a posição e o momento linear no mesmo instante? A resposta é não com precisão maior que a determinada pelo princípio de incerteza de Heisenberg, que pode ser escrito como $\Delta x \Delta p \geq \eta / 2$, onde Δx *e* Δp representam a indeterminação ou imprecisão na medida da posição e do momento linear.

Apesar destas descobertas terem se constituído numa ajuda enorme para se conseguir uma melhor compreensão de alguns resultados experimentais, ainda não eram suficientes para explicar com precisão os resultados experimentais de espalhamento coulombiano, por exemplo; para isto era necessário entender em detalhe a composição da matéria. Embora já desde a época dos gregos (Demócrito) se supunha que a matéria era constituída de átomos, não se sabia como eles eram constituídos. Por volta de 1910, acumularam-se inúmeras evidências de que os átomos contêm elétrons (experimentos de espalhamento de raios X, efeito fotoelétrico, etc.). Estas experiências davam uma estimativa para Z, o número de elétrons em um átomo, como sendo igual a A/2, onde A é o peso químico do átomo considerado. Como normalmente os átomos são neutros, eles devem também conter uma carga positiva igual em módulo à carga negativa dos elétrons. Vários modelos para o átomo foram propostos inicialmente, mas o modelo de Bohr, proposto em 1913, foi o primeiro a descrever com sucesso alguns resultados experimentais, como o esquema de níveis de energia do átomo de Hidrogênio e, portanto, o seu espectro de emissão. Este modelo propunha basicamente o seguinte: a) Um elétron num átomo se move em órbita circular em volta do núcleo sob a influência da interação coulombiana, b) Em vez da infinidade de órbitas permitidas pela mecânica clássica, um elétron só pode-se mover numa órbita em que o seu momento angular L, é um múltiplo inteiro de η ($h/2\pi$), c) Um elétron numa dessas órbitas, apesar de acelerado, não emite radiação eletromagnética, d) É emitida radiação eletromagnética somente quando o elétron pula de um nível de energia E_i para outro E_j ($E_i > E_j$). Embora esta teoria tenha tido algum sucesso ela não consegue descrever, por exemplo, taxas de transição, as transições permitidas, fenômenos com entidades físicas realizando movimentos anarmônicos (com comprimentos de onda não definidos). A teoria não é, também, adequada para descrever átomos com mais de um elétron (inclusive o átomo de He). Para resolver este problema Schrõedinger propôs uma teoria quântica em que a carga positiva esta também no núcleo, diferentemente da teoria de Bohr (os elétrons não se movem em órbitas bem definidas) e corresponde a uma generalização do postulado de de Broglie.

O postulado de de Broglie diz que o movimento de uma partícula microscópica é governado pela propagação de uma onda associada. Na teoria de Schrõedinger as partículas são descritas através de uma função de onda que descreve um único estado de movimento da partícula, no entanto nesta teoria, a função de onda é apenas um instrumento de cálculo e não tem significado físico. A ligação básica

entre as propriedades da função de onda e o comportamento da partícula associada é expressa em termos da densidade de probabilidade, que é calculada a partir da função de onda. A teoria de Schröedinger não pode nos dizer que uma partícula, em um dado estado de energia, será encontrada em uma posição precisa em um certo instante mas apenas a probabilidade de ser encontrada numa determinada posição, num determinado instante, ou seja, contrariamente às previsões da teoria de Bohr e da mecânica clássica, as previsões da mecânica quantica são *estatísticas*.

O princípio de incerteza nos dá a justificativa fundamental de por que a mecânica quântica se expressa na forma de probabilidades, e não de certezas. O princípio de incerteza nos diz que a medida necessariamente perturba o sistema de uma forma que não pode ser completamente determinada, de modo que não é surpreendente que não possamos prever, com certeza, onde a partícula será encontrada quando fizermos uma medida da posição, por exemplo. Entretanto, apesar de não podermos especificar de maneira exata as grandezas físicas, é possível especificar algum tipo de valor médio da grandeza. É necessário ressaltar que na teoria de Schröedinger a mecânica clássica pode ser considerada como um limite em que as partículas aumentam de tamanho.

O nascimento da mecânica quântica, que levou conhecimento detalhado da estrutura atômica, foi o que permitiu um conhecimento aprofundado da matéria e o desenvolvimento de novos materiais. Baseados nesta teoria faremos agora uma breve descrição dos materiais sólidos, em particular, definiremos o que são as bandas de energia num sólido, e a partir disso definiremos o que é um metal, um isolante e um semicondutor. Veremos rapidamente também o mecanismo supercondutor convencional.

I.3 - FÍSICA DOS SÓLIDOS

A palavra *sólido* faz parte do nosso vocabulário cotidiano. O dicionário o define como .maciço, que tem consistência, encorpado; aplica-se ao corpo no qual suas moléculas tem maior coesão que um líquido..

Entretanto na física, esta definição não é bastante específica, já que pode ser aplicar igualmente para um pedaço de madeira , a um cristal de sal de cozinha, a um pedaço de granito ou uma lâmina de vidro. Para o físico, sólido é equivalente a cristalino, ou seja, se refere a corpos homogêneos (o qual elimina do nosso exemplo a madeira e o granito) e que apresentam formas geométricas com caras e ângulos bem definidos ainda em troços de tamanho microscópico (isto elimina o vidro, que é amorfo e pode ser considerado como um líquido de extrema viscosidade). Portanto, dos quatro exemplos mencionados anteriormente, só o cristal de sal é considerado sólido (ou cristalino) em física.

A física do estado sólido diz respeito, em grande parte, ao estudo dos cristais e dos elétrons nos cristais. O estudo do estado sólido como uma extensão da Física Atômica começou nos primeiros anos deste século, após a descoberta dos raios X, que permitiu determinar as estruturas dos cristais, e de uma série de artigos contendo cálculos e previsões simples sobre propriedades cristalinas. No dia 8 de junho de 1912, um artigo intitulado .Interference effects with Röntgen rays. foi

apresentado na Academia Bávara de Ciências em Munich. Na primeira parte deste trabalho, Laue desenvolveu uma teoria elementar para a difração de raios X por uma estrutura periódica de átomos. Posteriormente Friedrich e Knipping relataram as primeiras observações experimentais sobre a difração de raios X produzida por cristais. O trabalho demonstrou decisivamente que os cristais são constituídos por uma estrutura periódica de átomos e marcou o início dos estudos sistemáticos da Física do Estado Sólido. De posse de um modelo atômico para a estrutura de um cristal, os físicos puderam desenvolver os estudos com maior profundidade.

Para entendermos o efeito de se colocar um grande número de átomos próximos num sólido, devemos considerar primeiro dois átomos somente, que estão inicialmente distantes ou não interagentes. Supomos que os dois átomos têm níveis de energia iguais, o qual define para o *sistema* de dois átomos pares de níveis com o mesmo valor de energia, chamamos isto de duplamente degenerados. Quando os átomos são aproximados, eles interagem, e as funções de onda que descrevem o comportamento dos elétrons dos átomos individuais se superpõem, fazendo com que cada par de níveis, que tinham energias iguais, agora se desdobrem, dando origem a dois níveis de energia diferentes. Assim, se tivéssemos pego inicialmente 3 átomos, ao juntá-los, teríamos dado origem a 3 níveis de energia, e se pegássemos N átomos, teríamos um desdobramento em N níveis de energia diferentes. Agora, de acordo com a maneira como os elétrons se distribuem na rede cristalina, ao juntar os átomos, alguns dos níveis desdobrados têm a sua energia diminuída e outros aumentada. A diferença de energia entre os níveis mais alto e mais baixo de um conjunto particular de níveis, depende da distância de separação entre os átomos, assim quanto mais átomos tenhamos, separados de uma dada distância, maior será o número de subníveis de energia no mesmo conjunto desdobrado. Se consideramos que um sólido contem da ordem de 10^{23} átomos/mol, veremos que os níveis de cada conjunto num sólido estão de tal forma próximos que na verdade constituem uma *banda* de energia. Cada conjunto de níveis esta separado por bandas em que não há níveis de energia, é o que chamamos de *bandas proibidas*.

Até aqui temos discutido quais os valores de energia possíveis para os elétrons mas, ainda não vimos quais são os valores em que eles realmente podem estar. Quando a temperatura é T=0 K (-273 °C) os elétrons tendem a ocupar aqueles estados de menor energia possível. Esse estado de mínima energia é o que chamamos de *estado fundamental*. Se um elétron se encontra no nível de energia mais alto da banda ocupada, que chamamos de E_i, e o nível de energia mais baixa dos estados vazios (estados da banda superior) que chamamos de E_s, podemos definir um valor de energia E_F, que se encontra entre E_s e E_i, que chamamos de nível de Fermi. A muito baixas temperaturas todos os estados com energia menor que a energia de Fermi, estão ocupados.

Usando estas definições, podemos definir agora o que é um isolante, um metal, e um semicondutor:

Metal: é toda substância na qual, a temperaturas muito próximas do zero absoluto, 0 K, a energia do primeiro estado eletrônico vazio se encontra imediatamente adjacente à energia do último estado eletrônico ocupado. Em outras palavras, é um sólido cuja energia de Fermi se encontra no médio de uma banda permitida, como se mostra na figura aabaixo.

Isolante: é toda substância em que a temperaturas muito próximas do zero absoluto, 0 K, a energia do primeiro estado eletrônico vazio se encontra separada da energia do último estado eletrônico ocupado por um intervalo finito de energias. Ou seja, a energia de Fermi de um isolante está situada no meio de uma banda proibida, como podemos ver na figura abaixo.

Semicondutor: é um isolante tal que a temperatura ambiente (por exemplo 27° C = 300 K), o topo da última banda ocupada e o fundo da primeira banda vazia se encontram na zona de ocupação parcial. Ou seja é o material que apresenta uma condutividade com valores entre a alta condutividade dos metais e a baixa condutividade dos isolantes, como mostramos na figura abaixo. É necessário ressaltar que a descrição anterior corresponde ao que se chama de semicondutor intrínseco, ou puro, isto é, sem impurezas. Na realidade as condições de pureza absoluta não são em geral satisfeitas. No entanto, é possível acrescentar impurezas em forma controlada e com isso controlar as características do semicondutor, já que com isso modificamos a posição do nível de Fermi.

O estado supercondutor é um pouco mais complicado de ser descrito e o veremos agora separadamente. No estado supercondutor, a resistividade elétrica para corrente contínua é nula ou tão próxima de zero, que as correntes elétricas persistentes fluem sem atenuação, em anéis supercondutores, durante mais de um ano, até que o físico experimental se canse da experiência. O decaimento das correntes num solenóide foi estudado usando métodos precisos e se concluiu que o uma supercorrente pode persistir por mais de 100.000 anos.

A supercondutividade ocorre em muitos metais e ligas metálicas, em polímeros e em alguns semicondutores e na maioria das vezes se manifesta a baixas temperaturas (abaixo de 25 K). O mecanismo que descreve a supercondutividade é conhecido como teoria BCS, devido ao nome dos seus autores (Bardeen, Cooper e Schrieffer). Estes são os chamados supercondutores convencionais, e alguns exemplos são o Nb_3Ge, NbN, $(SN)_x$-polímero, V_3Ga, etc. Outros tipos de supercondutores baseados em compostos contendo terras raras e actinídeos são conhecidos como .heavy fermions., e foram descobertos durante a última década, alguns desses compostos são o YBe_{13} e $CeCu_2Bi_2$. Estes apresentam supercondutividade a temperaturas abaixo de 1 K e o mecanismo não é bem conhecido. Também apresentam transição supercondutora os compostos chamados de .fulerenos., baseados no C_{60}, como por exemplo $RbCs_2C_{60}$, apresentando supercondutividade por volta dos 33 K. O mecanismo supercondutor não é conhecido. Na procura de materiais que apresentassem supercondutividade a altas temperaturas foram descobertos, em 1977, as cerâmicas supercondutoras, baseadas em óxidos de cobre, como por exemplo $YBa_2CuO_{7-\delta}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, etc., sendo que este último composto apresenta supercondutividade a 133 K. O fonômeno responsável pela supercondutividade neste caso também não é conhecido ainda.

O único mecanismo conhecido para a supercondutividade, é a teoria BCS, como mencionamos anteriormente e em forma bastante simplificada, ela funciona da seguinte maneira. Enquanto em condutores normais, os elétrons sofrem colisões, que dão origem à resistividade elétrica, a teoria BCS estabelece que os elétrons, quando fluem através do supercondutor, juntam-se em pares, comumente chamados de pares de Cooper. O pareamento é possível devido ao fato que a interação

destes com as vibrações da rede blinda a interação coulombiana repulsiva, dando origem a uma interação efetiva atrativa entre os elétrons. Assim os pares interagem com a rede de tal maneira a evitar colisões, reduzindo assim a resistividade a níveis muito baixos ou nulos.

Com isto damos por finalizada esta parte em que discutimos brevemente os conceitos físicos mais importantes desenvolvidos durante este século. As características detalhadas e o impacto tecnológico dos novos materiais será discutida a seguir.

I.4 -BIBLIOGRAFIA

1 - R. Eisberg e R. Resnick, .Física Quântica., Editora Campus.
2 - C. Kittel, .Introdução à Física do Estado Sólido., Editora Guanabara Dois.
3 - P. A. Tipler, .Física., vol. 3, Editora Guanabara Dois.

II - MATERIAIS METÁLICOS

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini *

II.1 - INTRODUÇÃO

Os metais estão entre as substâncias mais úteis usadas pelo ser humano. Seus diversos benefícios são aproveitados há mais de oito mil anos, e ainda hoje eles continuam a desempenhar importante papel em nossas vidas. Além do cobre, do ouro e do ferro, empregados em tempos pré-históricos, a prata, o chumbo, o mercúrio, o antimônio e em seguida o estanho foram extraídos cinco mil anos antes da era cristã pelos caldeus, assírios e egípcios. Na antiguidade grega e romana, o bronze e depois o latão foram utilizados de modo habitual.

A maioria dos metais é brilhante e maleável, podendo transformar-se em folhas delgadas. Muitos também são dúcteis, capazes de formar fios delgados. São ainda bons condutores de eletricidade e de calor. Os metais apresentam-se normalmente no estado sólido à temperatura ambiente - com exceção do mercúrio, que é líquido. Este elemento sofre uma considerável expansão com a temperatura, razão pela qual é muito utilizado na fabricação de termômetros.

Os elementos que não exibem as características dos metais são chamados não-metais. Há importantes diferenças no comportamento químico de uns e outros. Os metais raramente reagem com hidrogênio, enquanto os não metais produzem facilmente compostos com esse elemento. Ambos os grupos reagem com oxigênio,

---

* Professor Assistente do Departamento de Física da Faculdade de Ciências/UNESP - Câmpus de Bauru.

dando origem a óxidos. A hidratação dos óxidos, porém, produz em cada caso substâncias de naturezas distintas. Da hidratação de óxidos metálicos resultam produtos de comportamneto alcalino (básico), enquanto a dos óxidos de não metais originam ácidos.

Dos noventa e dois elementos naturais, cerca de sessenta e nove são classificados como metais. Não há, contudo, uma distinção nítida entre metais e não metais. Há uma classe de elementos, chamada anfóteros - que inclui entre outros o alumínio, o cromo e o zinco -, cujos óxidos em certas circunstâncias têm comportamento básico e, em outras, ácido.

II.2 - PROPRIEDADES

Para explicar as propriedades físicas dos metais, existem dois modelos largamente utilizados. O modelo das esferas rígidas, usado para representar a estrutura cristalina dos metais, que descreve um metal como um empilhamento de esferas duras, em contacto umas com as outras e outro modelo, onde o metal é representado como um reticulado de íons positivos circundado por um gás de elétrons livres, fracamente ligados ao núcleo. Esses elétrons movem-se livremente e continuamente pelo metal.

Um metal difere de todos os outros em termos de sua estrutura cristalina e propriedades físicas. Desta forma, podemos agrupá-los de acordo com suas propriedades comuns em dois grandes grupos, os *metais ferrosos*, que possuem coloração cinza escuro, alta densidade (exceto os metais alcalinos terrosos), alto ponto de fusão e dureza relativamente alta; e os *metais não ferrosos*, que não possuem uma coloração definida, alguns são vermelhos, outros são amarelos e outros são brancos, possuem alta plasticidade, baixa dureza e ponto de fusão relativamente baixo.

Alguns metais apresentam uma propriedade interessante chamada oclusão, que consiste na absorção de gases pelo metal.

As diferentes propriedades apresentadas pelos metais permitem grande variedade de aplicações. A abundância com que são encontrados na natureza, porém, é o principal fator na determinação de sua real utilidade para o ser humano. O ouro e a prata, por exemplo, são excelentes condutores de eletricidade e calor, contudo, por serem substâncias raras são muito valorizadas. Por esse motivo, o cobre, também bom condutor e muito mais abundante, é o principal constituinte de cabos e fiações elétricas, bem como de canos para geladeiras, aquecedores e aparelhos de ar condicionado, que necessitam de boa condutividade térmica.

Os metais apresentam ***propriedades térmicas***, que são modificações provocadas por variação de temperatura, mantendo-se constante a pressão. As mais importantes são a *dilatabilidade*, que consiste na modificação do volume provocada por variação de temperatura. Os metais apresentam pequeno cooeficiente de dilatação térmica volumétrica, com exceção para o mercúrio; a *fusibilidade*, que é a propriedade que caracteriza a passagem do estado sólido para o estado líquido. O mercúrio apresenta o ponto de fusão mais baixo, -39 ^{o}C. Em geral, os metais se fundem com o aumento de volume, com exceção do ferro, bismuto e prata, que se fundem com a contração do volume; a *volatibilidade*, que é a propriedade que caracteriza a passagem

do estado líquido para vapor, por variação de temperatura. O mais volátil é o mercúrio.

Os metais também apresentam ***propriedades elásticas*** e ***propriedades plásticas***. As ***propriedades elásticas*** são modificações nos corpos através da variação da pressão. As mais importantes são a *compressibilidade*, que é a propriedade que o metal apresenta de poder diminuir seu volume sem modificar sua forma sob a ação de forças perpendiculares à sua superfície. O coeficiente de compressibilidade dos metais é muito pequeno; e a *rigidez*, que é a propriedade que o metal apresenta de modificar sua forma mantendo seu volume constante, sob a ação de forças tangenciais à sua superfície. As ***propriedades plásticas***, são as deformações permanentes experimentadas pelos metais sob a ação de forças externas. As principais são maleabilidade, ductilidade, tenacidade e dureza. A *maleabilidade*, caracteriza a redução da forma do metal a lâminas; quanto mais fina a lâmina, mais maleável é o metal. O ouro é o metal mais maleável da natureza. A *ductibilidade*, é a propriedade que permite reduzir o metal a fios; quanto mais fino for o fio, mais dúctil é o metal. Os metais mais dúcteis são o ouro, a prata, a platina, o alumínio, o ferro e o níquel. A *tenacidade* é a capacidade que um metal tem de se deformar sem se romper. Os mais tenases são o ferro, o cobre, a platina, a prata, o ouro e o zinco. A *dureza* é a resistência que o metal apresenta ao risco em sua superfície. A dureza varia muito de um metal para o outro; os de maior dureza são o cromo, o manganês e o molibdênio.

Os metais ainda apresentam ***propriedades eletromagnéticas***, que são propriedades referentes ao movimento dos elétrons entre os átomos. As principais são a condutibilidade e a susceptibilidade magnética. A *condutibilidade*, é a facilidade que os metais tem de conduzir eletricidade e calor. Em geral, os metais são bons condutores de eletricidade e calor. A *susceptibilidade magnética* é a propriedade que caracteriza a maior ou a menor facilidade com que os metais reúnem ou dispersam as linhas de força de um campo magnético. Os metais que reúnem ordenadamente as linhas de força de um campo magnético são chamados "ferromagnéticos". Exemplos de metais que exibem este comportamento são o ferro, o níquel e o cobalto. Os metais que reúnem de modo desordenado as linhas de um campo magnético são chamados "paramagnéticos". A maioria dos metais são paramagnéticos. Os metais que dispersam as linhas de força de um campo magnético são chamados "diamagnéticos".

Em inúmeras apliações, as transformações advindas da corrosão pelo ataque de substâncias químicas presentes no ambiente é um fator extremamente importante. Duas substâncias muito resistentes a este ataque são o chumbo, por exemplo, muito usado em baterias de automóveis, e o alumínio, que tem ampla aplicação, devido à sua baixa densidade e à facilidade com que pode ser trabalhado. Além das tradicionais panelas e esquadrias, o elemento integra a constituição de carrocerias de automóveis, estruturas de aviões e cabos elétricos de altíssima tensão. O alumínio ocorre na natureza na forma de um minério chamado bauxita.

Os metais que apresentam a menor reatividade química são a prata, o ouro e a platina. Por isso eles são preferidos na confecção de objetos duráveis, como jóias. A construção de istrumentos de alta precisão também emprega esses metais. Todas as conexões elétricas mais importantes de satélites artificiais são feitas de ouro. Muitos computadores usam-no em conectores mais sensíveis.

A resistência química desses metais preciosos pode explicar o fato de suas jazidas serem constituídas da substância em estado puro, ao contrário de todos os outros metais, que existem na forma de óxidos e sais em minérios. Para produzir a substância com grau elevado de pureza, em geral esses materiais precisam ser beneficiados.

II. 3 - LIGAS METÁLICAS

O metal mais abundante na Terra é o ferro que em liga com o carbono produz o aço. Outras substâncias, como o níquel, o cromo, o manganês, o vanádio, o nióbio, o titânio, o molibdênio, também podem ser incorporadas às ligas de ferro e carbono, dando origem a aços especiais, nos quais propriedades como a resistência mecânica e outras são muito maiores do que a do ferro.

O ferro oxida-se facilmente quando em contacto com o ar e a água, produzindo a ferrugem. O mesmo não acontece com algumas dessas ligas, por isso são chamadas inoxidáveis.

As ligas são misturas que apresentam propriedades metálicas, constituídas por dois ou mais elementos diferentes, onde pelo menos um deles é um metal. As ligas podem ser classificadas de acordo com o número de seus elementos em ligas *binárias*, quando possuem dois elementos; *ternárias*, quando possuem três elementos e *multi-ligas*, quando possuem mais de três elementos.

As ligas podem ser preparadas através de diversos métodos, dentre os quais destacamos quatro: o método da fusão conjunta, o método da metalurgia conjunta, o processo eletrolítico e o método da metalurgia do pó. O primeiro deles, o *método da fusão conjunta*, consiste no aquecimento dos metais até a fusão completa e por resfriamento rápido se obtém a liga. O segundo deles, o *método da metalurgia conjunta*, consiste em misturar em proporções adequadas dois ou mais minérios que depois serão colocados em um forno metalúrgico. Os minérios possuindo comportamentos químicos semelhantes fornecem diretamente a liga metálica. O terceiro, o *processo eletroquímico*, consiste na eletrólise simultânea de dois ou mais sais que depositam sob a mesma força eletromotriz, no catodo, os metais que formam a liga metálica. O quarto, e último, o método da *metalurgia do pó*, consiste na colocação de uma mistura do pó de dois ou mais metais em um molde coberto com carvão em pó e aquecida a 500 ^{o}C, sob pressão de até 500 atm e a seguir, aquece-se a mistura até uma temperatura um pouco abaixo do ponto de fusão da liga por várias horas e resfria-se rapidamente.

As propriedades físicas das ligas são em geral diferentes dos metais que a constituem. A tenacidade, a dureza e a elasticidade de uma liga são, em geral, superiores às dos seus componentes e as outras propriedades são inferiores as dos seus componentes.

A liga mais comum é o aço. Quando o níquel e o cromo são adicionados produz-se o aço inoxidável. A resistência à corrosão é proporcionada pelo cromo, que reage com o oxigênio do ar e forma uma delgada camada protetora na superfície do aço. A adição de manganês torna o aço mais duro; o molibdênio, enquanto o tungstênio e o nióbio dão à liga resistência a deformações. A produção mundial de

aço é de setecentos milhões de toneladas por ano. Isso seria suficiente para fazer um fio de um milímetro de diâmetro que daria a volta na Terra vinte e oito milhões de vezes.

Outra liga importante é o latão, formado por cobre e zinco. Com o estanho, o cobre dá origem ao bronze, uma liga de baixo ponto de fusão muito utilizada em moldagem. O amálgama muito utilizada pelos dentistas é uma liga de mercúrio e cobre. A prata de lei contém 7,5 % de cobre e o ouro de 18 quilates contém 25 % de cobre e prata.

As ligas são associações de um metal com outros metais ou não metais. Nestas associações ocorrem soluções sólidas. Numa solução sólida, a rede cristalina do solvente fica constituída de íons do solvente e do soluto. Quando alguns pontos do reticulado cristalino estão ocupados por átomos (íons) do soluto, a solução sólida é chamada substitucional. No caso dos átomos (íons) do soluto ocuparem posições entre os átomos (íons) do reticulado cristalino, a solução sólida é chamada intersticial.

II.4 - PROGRESSO TECNOLÓGICO

Apesar de utilizados há mais de 80 séculos, os metais continuam ainda hoje desempenhando um importante papel no dia-a-dia. O passado nos ensina que novas tecnologias exercem profunda influência positiva sobre o consumo de metais tradicionais e o desenvolvimento de novas ligas. o termo "novas tecnologias" pode ser interpretado de maneiras diversas, principalmente se aplicado a conceitos gerais ou específicos em campos de atividades individuais. Destacamos algumas áreas tecnológicas, nas quais vem se atuando nos últimos anos: Eletrônica, Bioquímica, Aeronáutica e Tecnologia Aeroespacial, Geração e Transmissão de Energia e Tecnologia Ambiental. Todas essas cinco áreas importantes são intrinsicamente complexas e novos conhecimentos tecnológicos estão sendo desenvolvidos e aplicados a cada uma, de vários modos. Apesar da complexidade, destacamos algumas características essenciais do metal para satisfazer plenamente as exigências de aplicação.

A **Eletrônica** requer as propriedades físicas dos metais, tais como a condutividade elétrica e térmica, suas propriedades magnéticas e suas características de expansão, conjugadas com resistências mecânicas relativamente elevadas. A tendência constante na miniaturização e desempenho mais elevado, impõe requisitos cada vez mais rigorosos, relativos à pureza e resistência mecânica, devido ao fato de que as dimensões dos elementos se tornarem cada vez menores. Propriedades físicas e resistência mecânica são os principais critérios para a escolha de um material destinado a confecção de elementos eletrônicos funcionais modernos. Metais tradicionais e várias ligas atendem ao desafio destes requisitos.

A **Bioquímica** constitui uma área que inicia sua participação em estágio industrial e que poderá provocar mudanças marcantes em engenharia de usinas químicas. Apesar da resistência à corrosão e altas temperaturas se constituirem em requisitos principais na seleção de materiais para a construção de usinas químicas, segundo o processo utilizado, a bioquímica exigirá características adicionais de superfície de qualidade elevada e boas propriedades de limpeza.

A **Aeronáutica e Tecnologia Aeroespacial** exigirão melhores materiais para temperaturas elevadas, na medida em que temperaturas de combustão de turbinas se elevam para alcançar rendimentos de propulsão mais elevados. Para aeronaves ou mísseis, o realce tecnológico principal será uma relação favorável resistência mecânica-peso. Isto oferece novas oportunidades ao titânio e aos aços tradicionais de alta resitência.

A **Geração de Eletricidade** recebeu grande impacto devido ao sucesso inicial da energia nuclear, trazendo uma família completamente nova de metais adotados, como o zircônio, o háfmio e uma série de ligas deles derivadas. O impacto político e ambiental, fez a geração de energia reverter à fontes de combustíveis mais tradicionais e os metais tradicionais vem satisfazendo os requisitos operacionais das usinas, alimentadas por combustíveis fósseis, devido às características de estabilidade térmica e boa resistência à corrosão. Modernos processos de combustão, combinados frequentemente com sistemas de recuperação de calor, também vem estimulando a utilização de materiais resistentes a alta temperatura e à corrosão.

A **Transmissão de Energia** certamente passará por uma revolução nos próximos anos. A supercondutividade com seu balanço positivo de energia e o rápido progresso, oferece grandes probabilidades de mudança no papel dos metais. Novos condutores serão desenvolvidos. Todavia, abrirão novos campos para a expansão do uso de metais na área de criogenia, onde os aços inoxidáveis que apresentam uma capacidade exclusiva de reter a resistência mecânica integral em temperaturas próximas do zero absoluto.

Na **Tecnologia Ambiental**, área onde a aplicação industrial está em pleno andamento, embora não tendo atingido o pleno desenvolvimento, os problemas dominantes são a resistência à corrosão e exigências de resistência mecânica dos materiais metálicos, o que incentivará a procura de novas e materiais de alta qualidade, para garantir a segurança das usinas e confiabilidade de operação.

II.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - A. Gulyaev, "Physical Metallurgy", Editora MIR, Moscou, 1980.

2 - J. M. Freire, "Materiais de Construção Mecânica", Livros Técnicos e Científicos Editora, São Paulo, 1983.

3 - L. H. Van Vlack, "Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais", 4a. Edição, Editora Câmpus, Rio de Janeiro, 1984.

4 - B. H. Kear, .Advanced Metals., Scientific American, 255, 137 (1986).

5 - .Descobrir, Uma Aventura no Mundo da Ciência., Editora Globo, Rio de Janeiro, 1990.

6 - H. Hauck, .Metais Tradicionais e Sua Importância Futura., Metalurgia-ABM, 47, 159 (1991).

III - SUPERCONDUTORES

Profª Drª Dayse Iara dos Santos*

III.1 - INTRODUÇÃO

O fenômeno da supercondutividade foi verificado pela primeira vez em 1911, quando o físico holandês, Heike Kamerlingh Onnes, pesquisava sobre os efeitos de temperaturas extremamente baixas nas propriedades dos metais. Em seus experimentos observou que o mercúrio perdia toda a resistência ao fluxo de eletricidade quando resfriado abaixo de 4 Kelvins (-269° C). Após esta data este fenômeno foi verificado em diversos outros metais e ligas metálicas tais como: chumbo, nióbio, e as ligas Nb_3Sn, Nb_3Ge e outros.

Embora a supercondutividade venha sendo estudada por cientistas desde a sua descoberta, somente após 75 anos, com a chegada dos supercondutores cerâmicos, passou a ser conhecida pelo público em geral através de sua divulgação nos meios de comunicação de massa. Isto se deve ao fato de que até então, a despeito da importância da supercondutividade na vida do homem, existia a necessidade de um extremo resfriamento do sistema para que pudesse aplicá-la. Este resfriamento só podia ser feito com hélio, fluido refrigerante que, para ser obtido, necessita de equipamento complexo e caro.

Em janeiro de 1986, nos laboratórios de pesquisa da IBM de Zurique, Suíça, os físicos J. G. Bednorz e K. A. Müller realizavam seus estudos de condução elétrica em cerâmicas baseadas em óxido de cobre (Ba:La:Cu:O) quando observaram que estes materiais também apresentavam supercondutividade, uma queda abrupta de resistividade, em temperatura próxima a 30 K (-243° C). Esta observação lhes valeu o Prêmio Nobel de 1987.

Em fevereiro do ano seguinte, na Universidade de Houston, Estados Unidos, um grupo de pesquisadores liderados por Paul Chu, desenvolveu um material cerâmico, do sistema Y:Ba:Cu:O, que superconduzia a 94 K (-179° C), bem acima da temperatura de nitrogênio líquido, 77 K (-196 °C). Pela primeira vez, este fluído, que é relativamente barato, podia ser usado como agente resfriador tornando os sistemas feitos de supercondutores cerâmicos altamente viáveis comercialmente, pelo menos sob o ponto de vista de resfriamento.

Apesar da descrença inicial ocorrida na comunidade científica, a descoberta da primeira cerâmica supercondutora deu início à corrida, a nível mundial, aos supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. Desde então, milhares de artigos têm sido publicados em periódicos científicos sobre estes materiais. Dezenas de novos sistemas cerâmicos foram estudados, e a temperatura crítica (Tc), na qual o

---

* Professora Assistente do Departamento de Física da Faculdade de Ciências / UNESP - Câmpus de Bauru.

material se torna supercondutor, foi elevado, até o momento, para cerca de 150 K (-123° C).

Abaixo listamos alguns dos sistemas cerâmicos mais citados na literatura científica. Dentre eles destaca-se o Y:Ba:Cu:O como o mais estudado. Em 1990 os compostos de carbono, também citados na lista abaixo, começaram a ser sintetizados com dopantes alcalinos dando origem a mais uma classe de supercondutores. Mais recentemente (1994) surgiram os borocarbetos e os boronitretos, também supercondutores novos, porém de temperatura crítica mais baixa.

ALGUNS SISTEMAS E COMPOSTOS SUPERCONDUTORES NOVOS.

	Tc (K) aproximado	Descoberto em
La:Ba:Cu:O	30	1986
La:Sr:Cu:O	40	1986
Y:Ba:Cu:O	90	1987
Bi:Sr:Ca:Cu:O	110*	1987
Tl:Ba:Ca:Cu:O	125*	1988
Hg:Ba:Ca:Cu:O	150*	1993
K_3C_{60}	18	1991
Rb_3C_{60}	28	1991
Cs_2RbC_{60}	33	1991
$LaPd_2B_2C$	5	1994
$La_3Ni_2B_2N_3$	13	1994

* Estes compostos são multifásicos e o valor indicado corresponde à fase de maior temperatura crítica.

III.2 - SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade ocorre em alguns materiais quando resfriados abaixo da temperatura crítica (Tc). Além desse parâmetro existem outros que delimitam a região na qual o material é supercondutor (veja a Figura 1). Estes são: o campo magnético crítico (Hc) e a densidade de corrente crítica (Jc), acima dos quais o material volta ao estado normal não supercondutor, mesmo estando resfriado à temperatura crítica.

Uma peculiaridade dos materiais que se encontram no estado supercondutor é a expulsão do campo magnético no seu interior, ou seja, o chamado Efeito Meissner (veja a Figura 2). O fenômeno de levitação de magnetos, demonstrado amplamente dentro e fora dos laboratórios, é uma conseqüencia desta propriedade.

Figura 1:

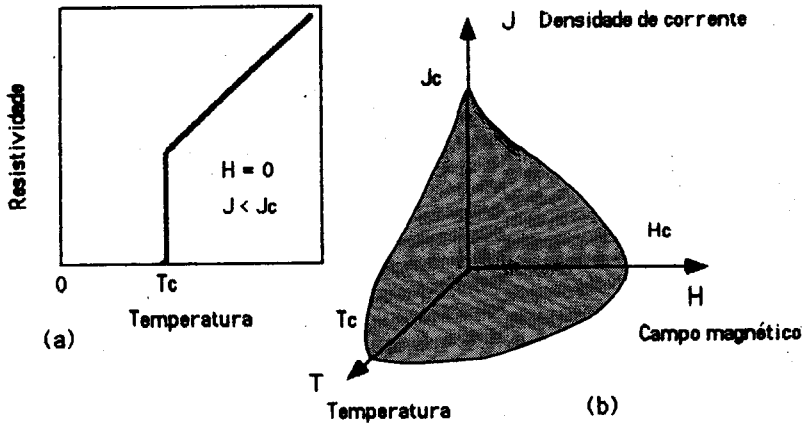

Figura 1 - (a) Gráfico do comportamento da resistividade em função da sua temperatura para uma amostra que se encontra sob campo magnético nulo e é atravessada por uma corrente elétrica cuja densidade é menor do que a densidade de corrente crítica. (b) Região dentro da qual a amostra se encontra no estado supercondutor. O diagrama mostra a região que é delimitada por T < Tc, H < Hc e J < Jc, os parâmetros críticos.

Figura 2:

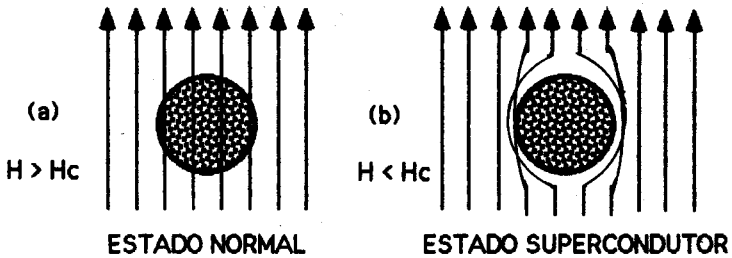

Figura 2 - Ao resfriarmos até Tc uma esfera feita de material supercondutor (a) o campo magnético penetrará no material se este campo aplicado, H, for maior que o campo crítico , Hc, e, (b) será expulso do interior se H for menor que o Hc (EFEITO MEISSNER).

No momento, o sonho dos físicos teóricos que trabalham nesta área é desenvolver uma teoria que descreva o mecanismo supercondutor nas cerâmicas de óxidos de cobre. Embora existam teorias como a BCS, estabelecida em 1957 pelos americanos J. Bardeen, L. Cooper e J.R. Schrieffer (Prêmio Nobel de 1972), que supõe que a supercondutividade resulta da formação de pares de elétrons (pares de Cooper) que se deslocam ao longo da rede cristalina, ou a Teoria de Gorter-Casimir, que usa um tratamento termodinâmico de dois fluídos para justificar a presença da supercondutividade nos metais e ligas metálicas em temperaturas extremamente baixas, estas não estão em acordo com a supercondutividade presente nos materiais cerâmicos e nem justificam as temperaturas críticas tão altas como as verificadas nestes materiais.

Por outro lado, o sonho de quem trabalha com esta tecnologia tem sido a descoberta de materiais que superconduzam a temperatura ambiente, e muitos se dedicam a esta procura. Entretanto as barreiras a serem derrubadas atualmente dizem respeito às limitações que a corrente e o campo magnético impõem ao seu uso. A maioria da suas aplicações, tais como, linhas de transmissão, transporte magnético, armazenamento de energia, motores, geradores e elementos conectores de circuito eletrônico, exigiriam densidades de corrente, ao longo de todo o material, acima de 10^4 A/cm^2 sob campos magnéticos de, ao menos, 1 Tesla (= 10^4 Gauss, sendo o campo magnético na superfície da Terra cerca de 1 Gauss). Veja a Figura 3.

Figura 3:

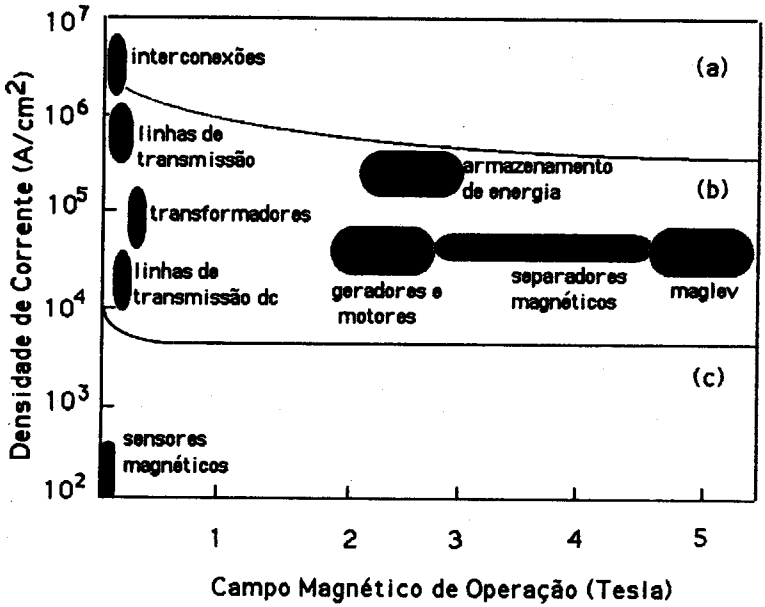

Figura 3 – Requisitos desejáveis dos supercondutores no caso de algumas aplicações. Na região (a) somente os supercondutores metálicos resfriados até 4 K poderiam ser empregados. Na região (b) os filmes finos feitos pela Sumitomo, resfriados a 77 K, poderiam ser utilizados. E a região (c) delimita a região na qual as pastilhas preparadas pela AT&T e resfriadas a 77 K poderiam operar (Copiado de A. M. Wolsky et al. TE/EES/ANL, 1990).

Outra limitação que o novo material apresenta é a dificuldade de processá-lo na forma desejada da aplicação como, por exemplo, fios. As cerâmicas não são flexíveis e a qualquer esforço mecânico podem apresentar microrrachaduras que prejudicariam o seu desempenho. Alguns pesquisadores já tentaram utilizar uma composição de polímeros com o pó cerâmico sem no entanto obter os efeitos desejados. Esse tipo de problema vem sendo contornado, em alguns casos, com o uso de um suporte de prata metálica. A prata metálica também tem como justificativa para seu uso o fato de que quando ocorre uma falha no sistema de resfriamento do supercondutor é necessário que a corrente continue a fluir em um sistema paralelo de boa condução elétrica tal como a prata metálica.

Das diversas formas do material cerâmico existentes: pastilha, fita, filme ou fio, a que se mostrou de mais fácil aplicação (como conexão entre componentes eletrônicos) foi o filme fino (espessura abaixo de 1 $\mu m = 10^{-3}$ mm) depositado sobre substrato isolante elétrico (cerâmica ou cristais). Neste caso não há esforço mecânico e nestes verificou-se densidades de corrente suficientemente altas (> 10^5 A/cm^2 , 77 K, sob campos próximos de 5 Tesla).

Em termos de fios e fitas, só mais recentemente foram alcançados bons resultados. Um deles, considerado entre os melhores, é aquele obtido pela equipe japonesa da Sumitomo Electric: sob resfriamento de até 4,2 K, fitas de cerâmica do composto Bi:Sr:Ca:Cu:O sobre prata possuem densidade de corrente crítica de cerca de 10^5 A/cm^2 sob um campo magnético de 25 teslas. Porém a 77 K este valor cai para 10^4 A/cm^2 sob 1 tesla de campo.

Uma das aplicações mais desejadas para os supercondutores são bobinas geradoras de altos campos magnéticos. Para isso é necessário desenvolver longos fios que possuam densidade de corrente acima de 10^5 A/cm^2 sob altíssimos campos, e isto ainda se encontra muito além da capacidade dos materiais atuais quando se trata de grandes dimensões.

Embora ainda existam muitas questões a serem entendidas e contornadas estes materiais continuam a ser de grande interesse científico e tecnológico. Afinal, houve muito progresso nesta área desde que aquele simples artigo sobre .Possível Supercondutividade em Alta Temperatura., de Bednorz e Müller foi publicado há menos de dez anos.

COMO FAZER UMA PASTILHA SUPERCONDUTORA DA CERÂMICA $Y_1Ba_2Cu_3O_x$

5g de Óxido de Ytrio (Y_2O_3)
20g de Óxido de Bário (BaO)
30g de Óxido de Cobre (CuO)

Os produtos são misturados, com um pouco de álcool isopropílico, por algumas horas em um almofariz (peça de ágata semelhante a um pilão de triturar grãos). A calcinação é feita submetendo-se a pasta a uma temperatura de 900° C por seis horas. A taxa de aquecimento deve ser em torno de 8° C/min e a de resfriamento em torno de 4° C/min. Em seguida o pó deve ser novamente moído em almofariz e

novamente calcinado. Após triturado por várias horas o pó é prensado em forma de pastilha em uma caixa de aço, utilizando uma prensa (ou um macaco de automóvel) até uma pressão de mil atmosferas. A pastilha volta ao forno e é mantida por mais 12 horas a 1050° C com bastante ventilação. Para que a pastilha flutue entre os pólos de um imã, mostrando o Efeito Meissner, é necessário resfriá-la em nitrogênio liquido (vendido, por exemplo, pela White Martins).

III.3 - BIBLIOGRAFIA

1 - J. L. Mayo, .Supercondutividade - O Limiar de uma Nova Tecnologia., McGraw-Hill (1989).

2 - C. Balseiro e F. de la Cruz, .Supercondutividade., Ciência Hoje, 9 (49), 26 (1988).

3 - D. Larbalestier, .Critical Currents Magnet Applications of High-Tc Superconductors., Physics Today, junho, 74 (1991).

4 - T. H. Geballe, .Superconductivity: from Physics to Technology., Physics Today, 46 (10), 52 (1993).

5 - N. Bontemps, R. Combescot e P. Monod, .Les Supraconducteus à Haute Température., La Recherche 240, 23, 180 (1992).

6 - J. M. Triscone e O. Fischer, .Les Super Réseaux de Supraconducteurs., La Recherche 252, 24, 279 (1993).

IV - A FÍSICA DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS E A TECNOLOGIA DO SÉCULO XX

Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda*

IV.1 - INTRODUÇÃO

Com o profundo entendimento que a Física Moderna possibilitou obter da natureza da matéria neste século, a humanidade experimentou a, talvez, mais radical mudança em suas condições de conforto e sobrevivência.

Tradicionalmente a Física se ocupa do estudo das substâncias nas duas pontas opostas em uma escala de tamanho da unidade básica de matéria: aquelas substâncias onde as unidades básicas são compostas por muitos poucos átomos (1 a 4 átomos), como ocorre em gases e líquidos, e aquelas em que o número de átomos associados é extremante elevado, como em sólidos. Materiais com unidades básicas intermediárias sempre foram mais estudados pelos químicos. De uma forma geral, a Física se ocupa do estudo daquelas propriedades que decorrem diretamente da natureza quântica dos átomos constituintes.

Os materiais poliméricos mais conhecidos são os denominados "plásticos". São materiais que apresentam uma característica especial: as unidades básicas (átomos ou moléculas) se encadeiam de tal maneira que formam uma linha, ou cadeia polimérica. Interações mais fracas e o enovelamento, fazem com que as cadeias vizinhas se unam e formem um material com características tridimensionais. O estudo destes materiais sempre foi objeto de estudo da química, muito especialmente da petroquímica, um ramo da química orgânica.

Os materiais poliméricos começaram a atrair a atenção dos físicos em duas frentes distintas:

1) As macromoléculas relacionadas com constituição dos seres vivos são bastante grandes e algumas delas são na verdade polímeros. O DNA é apenas um exemplo e talvez seja o biopolímero mais estudado hoje. Profundo conhecedor dos processos que envolvem as células que compõem o organismo humano, um dos mais proeminentes bioquímicos deste século (Szent-Györgyi, prêmio Nobel de 1937) fez uma previsão: "a cura do câncer virá pela Física".

2) Por volta de 1977 descobriu-se que o poliacetileno (PA) puro, que é um plástico isolante, quando exposto a determinados gases torna-se altamente condutor. Hoje, os valores obtidos para a condutividade elétrica σ de amostras de PA são similares ao cobre. Para se ter uma idéia, a variação da σ do PA é a grandeza física que apresenta a maior variação já vista até hoje (mais de 10^{15} vezes). A busca por novos materiais que tivessem o mesmo comportamento deu início à área de Polimeros Condutores, que hoje desenvolve pesquisas relacionadas principalmente com propriedades ópticas e elétricas.

---

* Professor Assistente do Departamento de Física da Faculdade de Ciências/UNESP - Câmpus de Bauru

Existe ainda uma miríade de estudos de Física que dizem respeito aos mais diferentes tipos de polímeros que não temos condições de tratar aqui. Nos restringimos a estas duas áreas, que tem recebido uma maior atenção por parte da comunidade de físicos. Mas somente para se ter uma idéia, é possível simular o enovelamento da malha polimérica através de cálculos de Mecânica Estatística.

IV.2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Quanto às aplicações dos polímeros, trataremos aquelas que mais tem tido impacto na literatura especializada, quer pelo seu interesse científico, quer pelas possibilidades de aplicações práticas.

IV.2.1 - Polímeros de Interesse Biológico: Biopolímeros.

Existem plásticos que efetivamente encontram aplicações em sistemas biológicos, tais como em membranas e em próteses. Estes materiais são estudados por uma gama grande de profissionais, mas geralmente do ponto de vista de propriedades macroscópicas, uma vez que os fenômenos quânticos não são tão importantes.

Biopolímeros, por sua vez, apresentam interesse não por uma real aplicação e sim pelos benefícios que o conhecimento de suas propriedades possa trazer em termos de novas metodologias e possibilidades de cura.

Como já falamos, o DNA é o biopolímero mais importante e o mais estudado hoje. Uma das abordagens bioquímicas para o tratamento do câncer consiste em atingir o DNA de células cancerígenas de alguma forma. Dentro da indústria farmacêutica, investe-se quantias enormes na busca de novas drogas que tenham o DNA como alvo final.

A pesquisa de novos produtos dentro da área de fármacos quase sempre se dá dentro de um esquema simples: através de substituições de partes de uma molécula que reconhecidamente tenha alguma propriedade terapêutica. Este é um processo longo e caro. Pois dezenas de drogas aparentadas da droga-mãe são submetidas a testes, que por vezes são muito demorados.

O desenvolvimento dos computadores permitiu que a Física contribuísse nesta área através de cálculos extensivos que simulam as propriedades das drogas bem como a sua reação próxima de uma cadeia de DNA. Em comparação com alguns resultados experimentais, estes cálculos podem eliminar drogas que possivelmente serão inócuas. Assim as pesquisas experimentais podem ser concentradas naquelas drogas mais promissoras.

Hoje já é possível observarmos diretamente, através de animações, o comportamento de uma determinada droga nas proximidades de uma cadeia de DNA. Daí pode-se deduzir qual o efeito daquela droga sobre o DNA: se causa degeneração deste, se impede o desmembramento da dupla hélice (fenômeno básico para a reprodução da célula), etc...

Outro biopolímero bastante estudado tem sido a classe das melaninas. Pelo menos duas atividades biológicas são atribuídas a estes biopolímeros: a sua presença protege as camadas superficiais da pele frente aos raios

ultra-violetas e a sua ausência no cérebro seria uma das causas do Mal de Parkinson. Cálculos de física quântica preveêm várias propriedades para as melaninas que podem ajudar a elucidar a suas funções biológicas, como por exemplo, a real função deste biopolímero na captação de radicais livres.

IV.2.2 - Polímeros de Interesse Eletrônico: Polímeros Condutores.

A alta condutividade elétrica chamou a atenção dos físicos para os polímeros condutores. Mas esta característica não é considerada a mais importante, e sim o fato de que σ pode ser modulada. Os materiais semicondutores, que proporcionaram a atual revolução da informática, justamente são importantes por que apresentam esta mesma propriedade. Daí se pode especular que os plásticos condutores podem vir a ter enorme importância no nosso cotidiano. A seguir procuramos esquematizar os fatores que fazem dos polímeros condutores materiais de grande interesse.

Propriedades atraentes:

- Condutividade elétrica modulável: através de mudanças nos próprios polímeros (até certo ponto fáceis de serem executadas) e variando o grau de "dopagem" do material com substâncias doadoras ou aceitadoras de elétrons, pode-se obter um valor para σ que pode variar de valores típicos de um isolante para aqueles típicos de um metal.

- Emissão luminosa modulável: mudanças nos polímeros podem variar o tipo de cor emitido pelo plástico quando "sanduichado" numa junção apropriada.

- Resposta extremamente rápida à interações com a luz: isto faz com que plásticos possam ser usados como comutadores de sistemas ópticos, tais como sistemas de telefonia por fibras ópticas.

Principais aplicações:

- Baterias elétricas: o uso de eletrodos de plástico, com uma enorme redução no peso das bateriais, traria uma verdadeira revolução em determinadas áreas como automação e automóveis. Para este último setor, finalmente viabilizaría-se o automóvel elétrico não-poluente. Já existem algumas pilhas de plástico no mercado, mas as pesquisas nesta área concentram-se em obter plásticos condutores mais estáveis.

- Componentes eletrônicos: pelo fato de poder ter sua condutividade elétrica variada, todos os dispositivos eletrônicos atuais podem, em princípio, ter similares plásticos. Na realidade, as pesquisas com polímeros condutores deram um impulso muito grande à eletrônica molecular, que tende a reduzir em muito a escala de tamanho dos dispositivos eletrônicos.

- Visualizadores: talvez este será o primeiro grande sucesso de aplicação dos polímeros condutores. Como já se obteve polímeros com emissão luminosa para praticamente todas as cores importantes do espectro, a possibilidade de construir uma tela de televisão é bastante plausível. Dadas as características dos plásticos, poderíamos ter um telão de televisão para espaços abertos que, após o uso, poderia ser enrolado como uma tela de projeção atual.

Sem dúvida, a principal vantagen dos plásticos é o barateamento dos produtos finais, tanto pelo menor custo da matéria-prima como do processo de fabricação. O principal empecilho para a utilização prática de produtos já testados em laboratório é a baixa durabilidade destes materiais. Busca-se atualmente novos materiais poliméricos modificados que apresentem o melhor dos dois mundos.

IV.3 - Perspectivas para o Futuro

Percebe-se hoje que é crescente o número de trabalhos sobre as mais diferentes espécies de polímeros, notadamente nas duas áreas tratadas aqui. Dados os progressos já alcançados, com certeza teremos um futuro promissor nestas áreas.

Apesar da complexidade que existe nos sistemas biológicos, a compreensão das funções exercidas pelos biopolímeros certamente será fundamental para elucidar problemas como o do câncer. Os físicos devem prosseguir com o objetivo de concretizar a previsão de Szent-Györgyi.

Quanto aos polímeros de interesse eletrônico, estes já possuem no momento as suas aplicações e alguns produtos já estão sendo comercializados. O vertiginoso aumento dos resultados positivos nesta área, em comparação com a revolução causada pelos materiais semicondutores, iniciada há mais de 50 anos, nos leva a acreditar em um futuro com muito mais plásticos do que o atual. Que tal passar no supermercado daqui a vinte anos e comprar uma televisão do tamanho de um caderno e todinha de plástico?

IV.4 - BIBLIOGRAFIA

1 - .As Moléculas da Vida., G. Nass, Ed. UnB, Brasília, 1985.
2 - .Electronic Biology and Cancer, A New Theory of Cancer., A. Szent-Györgyi, Ed. M. Dekker, New York, 1976.
3 - .Polímeros Condutores de Eletricidade., C. P. de Mello, Revista Ciência Hoje, out-87, no. 36, p. 38.

V - OS SEMICONDUTORES E A REVOLUÇÃO TECNOLÓGICA

.One shouldn't work on semiconductors, that is filthy mess; who knows whether they really exist.. (W. Pauli - 1931)[7].

V.1 - INTRODUÇÃO

Alguns especialistas dizem que os semicondutores têm influenciado a sociedade mais do que a bomba atômica, o que permitiria, inclusive, trocar o termo era nuclear por era dos semicondutores.

A frase destacada acima proferida pelo grande cientista Wolfgang Pauli, em 1931, mostra que a ciência que trata dos semicondutores é relativamente nova e que no início encontrou resistência entre os membros da comunidade científica. Na frase Pauli diz que .estudar os semicondutores é uma coisa nojenta, sem valor; ninguém sabe se eles realmente existem..[7]

A influência dos semicondutores no nosso dia a dia é marcante, embora não apareçam aos nossos olhos, eles estão nos circuitos eletrônicos, de dimensões extremamente reduzidas dentro dos nossos aparelhos eletrônicos, computadores, sistemas de telefonia, etc.

O surgimento dos dispositivos eletrônicos de semicondutores possibilitou a miniaturização, barateamento e aumento da eficiência dos aparelhos. As consequências para a sociedade são óbvias. Certamente as relações entre países e mesmo entre pessoas não são as mesmas depois da revolução tecnológica ocorrida. Para se ter uma idéia, a previsão é que, no final deste século, a industria micro-eletrônica movimente um trilhão de dólares, mais que o PIB (Produto Interno Bruto) da maioria dos países.[1]

A história dos dispositivos semicondutores começa na década de 30 quando Walter Schottky juntou um material semicondutor com um metal e construiu, assim, o chamado contato retificador. A necessidade de melhorar as comunicações, durante a segunda Guerra Mundial, fez com que muitos investimentos fossem alocados para esta área, principalmente nos EUA. O ponto mais marcante desta história foi em 1947 quando um grupo nos EUA, liderado por J. Bardeen e W. Brattain, construiu o primeiro transistor, feito com Si. Os transistores vieram substituir as válvulas nas mais diversas aplicações. A partir daí houve um desenvolvimento vertiginoso nesta área.[7]

Mostraremos, abaixo, algumas caracterísiticas e aplicações dos chamados dispositivos semicondutores.

V.2 - OS MATERIAIS SEMICONDUTORES

Inicialmente se usava principalmente Si na frabricação dos dispositivos. Na verdade ainda hoje, devido ao preço e devido ao fato de se conhecer bem suas propriedades, o Si é muito usado. Porém, uma série de outros materiais e ligas semicondutoras têm sido usadas atualmente, como por exemplo: GaAs, InP,

InGaAsP, GaAlAs, etc. Estes materiais não estão disponíveis na natureza e devem ser obtidos em laboratório.[4]

Um aspecto muito importante na fabricação dos dispositivos foi a idéia proposta, na década de 30, por A. H. Wilson, de introduzir cargas elétricas, positivas ou negativas, através de átomos apropriados, dentro dos semicondutores. Ao se introduzir estas cargas dizemos que estamos dopando o semicondutor.

Outro marco na história dos dispositivos semicondutores foi a invenção, em 1970, da técnica chamada MBE (Molecular Beam Epitaxy). Esta técnica, proposta por L. Esaki e R. Tsu consiste em .crescer., isto é, construir materiais semicondutores controlando cada camada atômica. [4]

A MBE possibilitou a obtenção das ligas, citadas acima, e principalmente um controle muito grande das dimensões dos dispositivos, além de ampliar enormemente, as possibilidades de se desenvolver novas estruturas e, consequentemente, novos dispositivos. Existem no Brasil três máquinas MBE. Outro fator importante nesta área foi o desenvolvimento da técnica de fotolitografia, a qual consiste em .gravar. os circuitos eletrônicos desejados sobre as pastilhas semicondutoras.

É importante salientar as dimensões destes circuitos, onde um dispositivo chega a ter o tamanho de 1 micro-metro (1 milésimo de milímetro). Isto significa que é possível colocar mil deles lado a lado num espaço de um milímetro.

V. 3 - OS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Com as técnicas disponíveis atualmente pode se construir pastilhas de 1 cm^2 com até um milhão de dispositivos. Isto explica, por exemplo, a possiblidade atual de construir computadores de bolso. Nestes circuitos existem: resistores, capacitores, transistores, etc; embora todos os dispositivos sejam importantes, sem dúvida o transistor desempenha o papel principal.

As operações em computador são feitas usando-se a álgebra Booleana. Esta álgebra trabalha com os chamados bites. A base de toda a operação são dois bites: 0 e 1. Estes dois bites podem ser representados por uma chave que esteja .ligada. (1) ou .desligada. (0).

O transistor faz esta função de chave eletrônica, além de ter a capacidade de amplificar um sinal elétrico. Por isso é tão importante. Um conjunto de transitores apropriadamente colocados num circuito possibilita executar as operações matemáticas mais diversas.

Um transistor bastante comum e muito usado é o chamado transistor bipolar pnp. A figura 1, abaixo, mostra um esquema deste dispositivo. Ele possui duas regiões (coletor e emissor) onde o semicondutor está dopado com cargas positivas (regiões p) e uma outra (a base) onde está dopado com cargas negativas (região n).

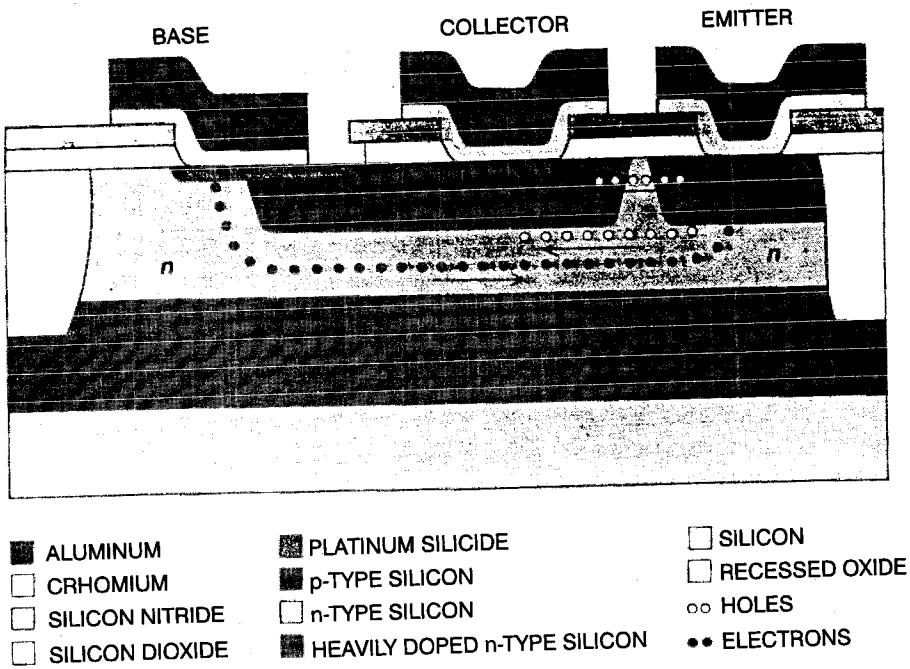

Fig. 1. Esquema básico de um transistor de junção npn (ref. 8)

Quando o transistor está .ligado. uma corrente elétrica flui do emissor para o coletor, quando está .desligado. está corrente deixa de existir. Durante o funcionamento aplica-se uma voltagem nula no emissor e uma voltagem negativa e alta no coletor. Aplicando-se uma pequena voltagem negativa na base haverá fluxo de corrente (ligado), retirando-se a voltagem da base a corrente pára (desligado).[6]

O funcionamento destas chaves eletrônicas, e também a amplificação, são obtidos controlando-se adequadamente a polaridade das tensões aplicadas.

Um dos dispositivos mais usados atualmente na microeletrônica é o chamado Transistor de efeito-campo FET (Field-Effect Transistor). Seu funcionamento é muito parecido com o do transistor bipolar pnp. Uma corrente elétrica, entre duas regiões chamadas fonte e dreno, aparece e desaparece dependendo da ddp aplicada numa outra região chamada gate (porta).

Existe uma variedade enorme de dispositivos similares a estes, cujo funcionamento básico é o mesmo, como por exemplo os MOSFET, que é um FET que usa camadas de metal, óxido e semicondutor, o diodo Tunel, baseado num fenômeno chamado tunelamento quântico, etc.

V. 4 - DISPOSITIVOS ÓPTICOS-ELETRÔNICOS

Há uma série de componentes que, devido às propriedades dos semicondutores, emitem luz ao receberem um sinal elétrico, ou vice-versa. São chamados de ópto-eletrônicos. Exemplos destes dispositivos são os comuns LED's (Light Emission Diode), que indicam quando um aparelho está ou não ligado, até os sofisticados fotodetetores e lasers de poços quânticos usados em telecomunicações por fibras óptica.[3]

A partir da década de 70 desenvolveu-se a tecnologia de fibras ópticas, onde informações podem ser transmitidas através da luz que caminha por meio de .tubos. bastante finos ao invés de sinais elétricos. A vantagem desta tecnologia é que se pode transmitir muito mais informações simultaneamente e com maior rapidez e eficiência. Neste processo um sinal elétrico é convertido em sinal luminoso e transmitido até a outra extremidade da fibra onde é convertido em sinal elétrico novamente e decodificado.

A luz perde intensidade dentro da fibra. Por isso, para transmissões a longa distâncias, são necessárias estações repetidoras onde o sinal é detectado, convertido e amplificado. Em todos estes processos os dispositivos ópto-eletrônicos de semicondutores estão presentes. A detecção é feita por fotodetetores, a emissão por lasers e os transistores fazem a amplificação do sinal elétrico. Deve-se notar que estes dispositivos fazem, inclusive, o processo de modulação, como por exemplo o controle da emissão dos lasers.

Através de um sistema deste tipo é possível transmitir algo como 4 Mb (4 milhões de bites) por segundo de informações a uma distância de 120 Km, sem necessidade de amplificação.

A figura 2, abaixo, mostra o esquema de um fotodetetor elementar. Ele é constituído de um semicondutor que possui uma região dopada negativamente (n), outra positivamente (p) e uma sem dopagem (camada de depleção). Quando a luz incide sobre o fotodetetor criam-se pares de cargas (negativas e positivas) que alteram a voltagem na resistência R_L, sendo assim detectado. Os chamados fotodetetores de avalanche, além da detecção amplificam o sinal recebido sendo, portanto, mais sofisticados.

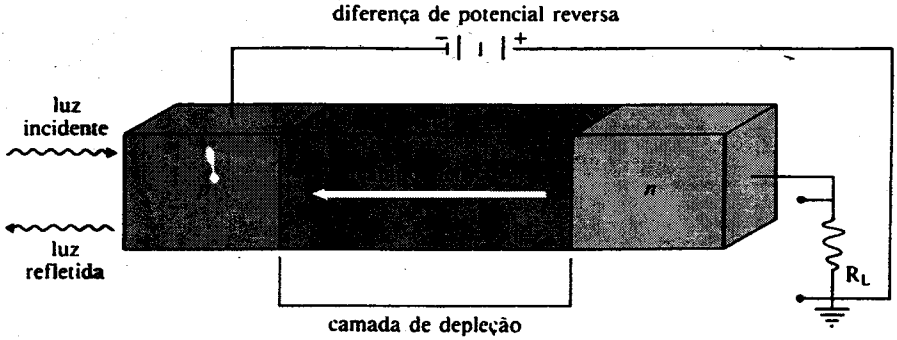

Fig. 2. Esquema de um fotodetetor elementar (Ref. 4)

No caso dos lasers de semicondutores a aplicação de uma corrente elétrica induz o material a emitir um feixe bastante intenso e com uma frêquencia (cor) muito dem definida. Os lasers de semicondutores, além de estar presentes nos sistemas de telecomunicações, são encontrados nos aparelhos CD´s, impressoras lasers. Podem ainda ser usados como fonte de luz em lugares de difícil acesso com aplicações na medicina. Para maiores detalhes sobre o funcionamento destes lasers consultar a referência 2.

Num computador tradicional a transmissão de informações se dá por meio de sinais elétricos, sendo então um processo sequencial. Na transmissão por sinal luminoso, pode se transmitir informações em paralelo, o que aumentaria sobremaneira a velocidade dos computadores, caso fosse usado.

Atualmente tem se tentado construir o computador óptico, baseado nesta idéia. Ja´existem as chamadas chaves quânticas semicondutoras. São dispositivos que deixam um sinal luminoso passar ou não, dependendo da ddp aplicada a ele. Não é difícil de notar que um dispositivo deste tipo faz com a luz a mesma tarefa que o transistor faz com um sinal elétrico, ao simular os bites 0 e 1.[5] Esta tecnologia embora ainda não disponível, pois ainda existe limitações técnicas, será certamente outro marco na história da micro-eletrônica e deixará também suas consequências para a sociedade.

V.5 - LIMITAÇÕES E PERSPECTIVAS

A gama de aplicações dos dispositivos semicondutores, no momento, é enorme e poderá ainda ser ampliada. Podemos citar duas delas, apenas para exemplificar.

Temos os chamados .Self-electro-optic-devices. que além de funcionarem como uma chave quântica, se auto-modulam, isto é, fazem o auto-controle na transmissão de informações.[3]

Há possibilidades de se construir dispositivos baseados no confinamento de cargas elétricas em regiões muito reduzidas no semicondutor, que são os chamados gases bi-dimensionais (2 dimensões), fios quânticos (1 dimensão) e pontos quânticos (dimensão zero).

Embora a tecnologia baseada nos dispositvos eletrônicos e ópticos venha sendo altamente eficiente poderá apresentar muitos avanços, as limitações existente não podem ser desconsideradas.

A primeira limitação consiste no fato que os circuitos não podem ser miniaturizados indefinidamente. Há o limite técnico de se construir dispositivos cada vez menores e também o limite funcional. Se um canal condutor de eletricidade for muito pequeno a densidade de potência (potência por unidade de área) transmitida será extremamente alta, gerando problemas de aquecimento, por exemplo.

Outra limitação destes dispositivos é intrínseca devido aos fenômenos físicos. Para dimensões reduzidíssimas ocorrem os chamados ruídos quânticos que atrapalham o desempenho dos dispositivos.

Estas limitações, e outras, têm levado cientistas a buscar outros tipos de dispositivos que funcionem de forma totalmente diferenciada da atual. Um exemplo

são os trabalhos em redes neurais, cujo objetivo seria entender e depois usar o mecanismo do cérebro humano, para processar informações.

V. 6 - REFERÊNCIAS

1 - R. W. Keyes, .The future of solid-state electronics., Physics Today, 45 (8), 42 (1992).
2 - Y. Suematsu, .Advances in semiconductor lasers., Physics Today, 38 (5), 32 (1985).
3 - D. S. Chemla, .Quantum wells for photonics., Idem, idem, idem, 56 (1985).
4 - E. C. Valadares, M. V. B. Moreira, J. C. B. Filho e I. F. L. Dias, .Super-redes: harmonia das bandas cristalinas., Ciência Hoje, 6(5), 44 (1987).
5 - C. D. de Araujo, .Optoeletrônica ultra-rápida: o chaveamento da luz., Ciência Hoje, 9(51), 36 (1989).
6 - H. A. Mello e E. Intrator, .Dispositivos Semicondutores., Livros Técnios e Científicos Editora S.A., 4ª ed., cap. 3, p. 84 (1983).
7 - A. B. Fowler, .A Semicentury of Semiconductor., Physics Today, 46(10), 59 (1993).
8 - B. Chaudhari, .Electronic And Magnetic Materials., Scientific American, 225(4), 114(1986).