

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDO IN SITU DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO
SOLUTO DURANTE O PROCESSO DE CRESCIMENTO
E DISSOLUÇÃO DE MONOCRISTAL DE α -HgI₂.

Antonio Carlos Hernandez



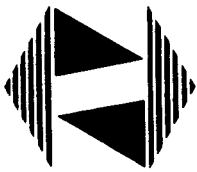
Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Ciências (Física Aplicada).

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ PEDRO ANDREETA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

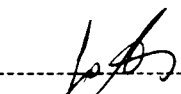
São Carlos - 1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANTONIO CARLOS HERNADES APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 01/09/1997

COMISSÃO JULGADORA:



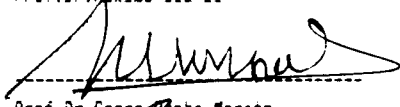
Prof. Dr. José Pedro Andrade



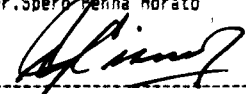
Prof. Dr. Michel André Regenter



Prof. Dr. Maximo Siu Li



Prof. Dr. Spero Benha Morato



Prof. Dr. Jorge Ivan Cisneros

À minha família com todo carinho.

Ao falecido amigo Valdenir Botura e família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreetta pela orientação, apoio e incentivo durante o desenvolvimento de parte deste trabalho. Agradeço-o também pelas oportunidades e responsabilidades concedidas para a execução de diferentes projetos de pesquisa no Grupo de Crescimento de Cristais, que muito contribuíram para a minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Federico Bedarida pela orientação de parte deste trabalho, pela bolsa de estudo que possibilitou aumentar a minha estadia em seus laboratórios e pela confiança em desenvolver um projeto de pesquisa em conjunto.

Aos Profs. Drs. Emanuele Piano e Carlo Pontiggia pela co-orientação, auxílio na realização das medidas e pelo carinho dedicado aos meus filhos.

Ao colega Dr. Gianni Dall'Aglio pelo auxílio nas medidas e por toda a ajuda dispensada a minha família em Genova.

Ao Prof. Dr. A.A. Chernov pelo incentivo e discussão de parte deste trabalho.

Aos amigos do Grupo de Crescimento de Cristais que tem colaborado para a realização de outros projetos de pesquisa.

A minha esposa Lenecy e meus filhos, André e Marina, por terem sabido suportar-me nas horas mais difíceis dessa caminhada.

Aos professores, secretárias, bibliotecárias, técnicos e demais funcionários que direta ou indiretamente tem contribuído para a realização de parte deste trabalho.

Ao CNPq e a Agência Espacial Italiana pelas bolsas de estudo.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	I
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A FÍSICA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	7
2.1 - Introdução.....	8
2.2 - Nucleação.....	9
2.2.1 - Nucleação homogênea.....	10
2.2.2 - Nucleação heterogênea.....	16
2.3 - Crescimento de cristal e a natureza da interface.....	18
2.4 - Cinética de crescimento.....	23
2.5 - Crescimento em camadas.....	26
2.5.1 - Mecanismo de crescimento de faces perfeitas: Nucleação bidimensional.....	28
2.5.2 - Mecanismo de crescimento de faces com defeitos: Crescimento espiral.....	34
2.6 - Crescimento contínuo ou normal.....	39
2.7 - Transporte de massa em crescimento por solução.....	42
2.7.1 - Transporte de massa difusivo-convectivo.....	47
CAPÍTULO III - MEDIDA DE FASE POR DIFRAÇÃO: Dispositivo e experimento anterior.....	53
3.1 - Introdução.....	54
3.2 - Dispositivo de medida de fase por difração - Diffrator.....	55
3.3 - Experimento anterior.....	62
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL.....	67
4.1 - Descrição do diffrator.....	68

4.2 - Alinhamento dos componentes do diffrator.....	71
4.3 - Procedimento para determinação da posição da interface	73
4.4 - Preparação das soluções.....	75
4.5 - Índice de refração das soluções.....	77
4.6 - Crescimento dos cristais de α -HgI ₂	79
CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO	81
5.1 - Crescimento do cristal com a superfície com marcas de clivagem e uma face vinculada.....	83
5.2 - Crescimento do cristal com a superfície plana e uma face vinculada.....	88
5.3 - Interpretação dos resultados de crescimento do cristal: uma face vinculada.....	95
5.4 - Crescimento do cristal com a superfície plana e duas faces vinculadas.....	103
5.5 - Interpretação dos resultados de crescimento: Duas faces vinculadas.....	112
5.6 - Dissolução do cristal com a superfície com marcas de clivagem.....	115
5.7 - Interpretação dos resultados de dissolução do cristal.....	119
5.8 - Deslocamento da posição do mínimo em função do tempo.....	121
5.9 - Espessura da camada de contorno.....	124
6.0 - Velocidade de crescimento da face (001).....	126
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	129
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Variação da energia livre total (ΔG) em função do tamanho do núcleo cristalino.....	12
Figura 02 - Variação da energia livre associada com a formação de núcleos de tamanho crítico a diferentes supersaturações $\Delta\mu$	15
Figura 03 - Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido.....	16
Figura 04 - Tipos de interface. (a) interface "sharp", (b) interface difusa.....	19
Figura 05 - Crescimento sobre interfaces singulares.....	20
Figura 06 - Energia livre em função dos sítios ocupados.....	22
Figura 07 - Estágios no crescimento de cristais por solução.....	25
Figura 08 - Estrutura de superfície de um cristal.....	27
Figura 09 - Modelo mononuclear. A velocidade de crescimento lateral é infinitamente rápida	31
Figura 10 - Modelo polinuclear. A velocidade de crescimento normal depende fortemente da temperatura e da supersaturação.....	32
Figura 11 - Modelo "birth and spread". A velocidade de crescimento normal depende fortemente da supersaturação.....	33
Figura 12 - Representação esquemática da formação de um degrau.....	34
Figura 13 - Processos elementares envolvidos no crescimento de um cristal.....	36
Figura 14 - Dependência da velocidade de crescimento em função da supersaturação relativa, segundo o modelo de BCF.....	38
Figura 15 - Energia livre de uma partícula próximo a interface sólido-líquido....	40
Figura 16 - Fenômenos envolvidos em crescimento de cristais por solução em sistemas reais.....	42
Figura 17 - Variação da concentração com a distância da superfície de um cristal em crescimento por solução.....	43

Figura 18 - Concentração da solução em função da distância da superfície do cristal.....	45
Figura 19 - Representação esquemática da concentração das unidades de crescimento na interface cristal/solução.....	49
Figura 20 - Representação esquemática do deslocamento do padrão de difração (a) sem a presença de gradiente de índice de refração; (b) na presença de um gradiente de índice de refração.....	56
Figura 21 - Modelo usado para relacionar a variação do deslocamento da posição do mínimo com o gradiente de concentração na interface.....	57
Figura 22 - Geometria entre o raio incidente e o raio refratado, para pequenos ângulos θ' do feixe com respeito ao eixo x, no ponto $(0, y_0)$	59
Figura 23 - (a) Deslocamento do padrão de difração x'' versus a distância x do cristal a 28°C. A solução foi saturada a 30°C. (b) Gradiente de concentração versus a distância do cristal. S é a superfície do cristal. (c) Concentração da solução versus distância da superfície de crescimento	63
Figura 24 - Gradiente de concentração em função da distância da superfície do cristal de NaClO_3	65
Figura 25 - Concentração da solução em função da distância da superfície do cristal. O perfil de concentração obtido mostra uma diminuição de 20% na concentração de 140 μm até 20 μm da superfície.....	66
Figura 26 - (a) Diagrama de blocos do "diffrator"; (b) Geometria do recipiente usado para o crescimento e dissolução dos cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$	68
Figura 27 - Distribuição de temperatura no recipiente de crescimento.....	69
Figura 28 - Vista geral do Dispositivo de Medida de Fase por Difração.....	70
Figura 29 - Perfil do padrão de difração mostrando a variação das intensidades dos máximos laterais.....	72

Figura 30 - Deslocamento da posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função do deslocamento da fenda para diferentes temperaturas da solução.....	73
Figura 31 - (a) Perfil do padrão de difração para uma posição distante da superfície do cristal. (b) Perfil do padrão de difração obtido quando a fenda é coberta por uma parte do cristal.....	75
Figura 32 - Curva de solubilidade do α -HgI ₂ em função da temperatura para uma mistura de dimetil sulfoxido mais metanol como solvente.....	76
Figura 33 - Índice de refração das soluções de iodeto de mercúrio em função da concentração.....	78
Figura 34 - Morfologia dos cristais de iodeto de mercúrio obtidos por evaporação do solvente a temperatura constante de 28°C.....	80
Figura 35 - Microfotografia óptica da superfície (001) de um cristal de iodeto de mercúrio após vários processos de crescimento e dissolução.....	80
Figura 36 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 28 segundos.....	84
Figura 37 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 25 segundos. Essa medida foi realizada 48 minutos após a medida mostrada na figura 36.....	85
Figura 38 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 23 segundos. Essa medida foi realizada 45 minutos após a medida mostrada na figura 37.....	86
Figura 39- Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tem-	

	po entre cada medida foi de 41 segundos.....	89
Figura 40 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 30 segundos. Essa medida foi realizada 50 minutos após a medida mostrada na figura 39.....	90
Figura 41 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 23 segundos. Essa medida foi realizada 80 minutos após a medida mostrada na figura 40.....	91
Figura 42 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 23 segundos. Essa medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 41.....	92
Figura 43 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 28 segundos. Essa medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 42.....	93
Figura 44 -	Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de α -HgI ₂ , para diferentes condições da supersaturação da solução. A superfície do cristal apresentava as marcas características do processo de clivagem.....	96
Figura 45-	Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de α -HgI ₂ . A superfície era completamente plana (como crescido).....	97
Figura 46-	Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de α -HgI ₂ . A superfície do cristal era plana (como crescido) mas o cristal foi submetido anteriormente a realização do	

experimento a um processo de dissolução	98
Figura 47- Concentração do soluto em função da distância da superfície do cristal de α -HgI ₂ , calculada para as curvas de ajuste da figura 44.....	100
Figura 48 - Concentração do soluto em função da distância da superfície do cristal, calculada para as curvas de ajuste das figuras 45 e 46.....	101
Figura 49 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 52 segundos.....	105
Figura 50 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 51 segundos. Essa medida foi efetuada 120 minutos após a medida da figura 49.....	106
Figura 51 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 50 segundos. Essa medida foi efetuada 100 minutos após a medida da figura 50.....	107
Figura 52 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 60 segundos. Essa medida foi efetuada 50 minutos após a medida da figura 51.....	108
Figura 53 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas	

	faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 48 segundos. Essa medida foi efetuada 40 minutos após a medida da figura 52.....	109
Figura 54 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 55 segundos. Essa medida foi efetuada 55 minutos após a medida da figura 53.....	110
Figura 55-	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal α -HgI ₂ , para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 60 segundos. Essa medida foi efetuada 40 minutos após a medida da figura 54.....	111
Figura 56 -	Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de α -HgI ₂ , para diferentes condições de supersaturação. A superfície do cristal era plana e o cristal estava com duas faces vinculadas.....	113
Figura 57 -	Concentração do soluto em função da distância da superfície do cristal, calculada pelas curvas de ajuste da figura 56.....	114
Figura 58 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 40 segundos.....	116
Figura 59 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 36 segundos. Essa medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 58.....	117
Figura 60 -	Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da	

distância da superfície (001) do cristal α -HgI ₂ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de 40 segundos. Essa medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 59.....	118
Figura 61 - Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de iodeto de mercúrio	120
Figura 62 - Concentração do soluto calculada em função da distância da superfície do cristal de iodeto de mercúrio.....	121
Figura 63 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função do tempo para uma posição fixa da fenda sobre a superfície do cristal.....	123
Figura 64 - Posição média do primeiro mínimo do padrão de difração em função da temperatura. As posições médias foram obtidas de diferentes medidas da posição do primeiro mínimo em função do tempo.....	123
Figura 65 - Espessura da camada de contorno em função da supersaturação relativa da solução, para a face (001) do cristal de α -HgI ₂	125
Figura 66 - Velocidade de crescimento da face (001) do α -HgI ₂ em função da supersaturação relativa do "bulk" da solução.....	128

RESUMO

O perfil de concentração do soluto próximo à interface cristal/liquido foi estudado durante o processo de crescimento e dissolução de cristais de iodeto de mercúrio ($\alpha\text{-HgI}_2$) com a técnica óptica medida de fase por difração, denominada de "diffrator". A técnica é simples, sensível a fenômenos hidrodinâmicos e pode ser usada tanto em macro como em micro-observações. Com essa técnica medimos, pela primeira vez, o perfil de concentração do soluto até 10 μm da superfície do cristal. Os resultados mostram que o crescimento do $\alpha\text{-HgI}_2$ é fortemente afetado pela supersaturação da solução, a qualidade da superfície cristalina, a convecção da solução, a história do processo de crescimento e o número de faces vinculadas. A difusão do soluto e o fluxo interfacial são considerados os responsáveis pelo transporte de massa durante o processo de crescimento da face (001) do $\alpha\text{-HgI}_2$. Uma anomalia no perfil de concentração próximo da interface foi detectada, pela primeira vez, durante a dissolução de um cristal de iodeto de mercúrio. Nós acreditamos que essa anomalia está diretamente associada aos fluxos de soluto.

SERVICÓ DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
VIII
FÍSICA

ABSTRACT

The solute concentration profile near to the crystal/liquid interface was studied during mercuric iodide crystal growth and dissolution with phase measurement by diffraction optical technique - "diffrason". It's simple, sensitive to hydrodynamics phenomena and may be used either in macro or in micro-observations. With this technique we measured, for the first time, the solute concentration profile up to 10 μm from the $\alpha\text{-HgI}_2$ crystal surface. The state of the art results tell us first that $\alpha\text{-HgI}_2$ is strongly affected by supersaturation, convection in the solution, history of the growth process, surface quality and of the tied facets numbers. The solute diffusion and interfacial flow are considered responsible by mass transport during crystal growth. A anomaly in the concentration profile near interface was detected, for the first time, during the mercuric iodide crystal dissolution. We believe that this anomaly is directly associated with the solute flux during dissolution process.

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

As propriedades de um sólido cristalino que resultam de sua estrutura particular podem ser largamente modificadas pela presença de defeitos cristalográficos e químicos. Muitos dos dispositivos de estado sólido utilizados atualmente são provenientes de cristais obtidos através de controlada introdução de impurezas na rede cristalina ou de desvios de sua estequiometria. O desempenho destes dispositivos depende, geralmente, da homogeneidade na composição do cristal. O ajuste da composição é frequentemente realizado durante o processo de crescimento do cristal em nutrientes ("melt", vapor ou solução). Como esses defeitos aparecem e se desenvolvem, depende das condições de transporte de calor e massa próximo e na interface cristal/nutriente durante a cristalização. Logo, tanto o crescimento de cristais de alta qualidade e a preparação de componentes com propriedades particulares pré-determinadas requer um completo conhecimento da dinâmica de transporte em nutrientes na interface.

Fundamentalmente, existem dois problemas de transporte de massa em considerações sobre o crescimento do cristal: O primeiro é o cálculo do coeficiente de segregação de uma impureza quando a velocidade de crescimento é conhecida, como nos processos de solidificação controlada realizados através das técnicas Czochralki, Bridgman, fusão zonal, etc.. O segundo, é o cálculo da velocidade de crescimento do cristal em processos por solução e vapor, quando a supersaturação é conhecida. Neste caso, a supersaturação do "bulk" do nutriente é tomada como a força motora para o crescimento do cristal [01]. A velocidade de crescimento de uma face do cristal depende da habilidade do nutriente em fornecer material para a superfície e da habilidade da face em assimilar este material. Em

crescimento de cristais por solução, a velocidade média de crescimento é facilmente medida, mas o registro dos fenômenos de transporte na interface cristal/solução é somente possível com técnicas ópticas.

A primeira tentativa experimental de conhecer o campo de concentração ao redor de um cristal crescendo por solução é devido ao trabalho de Lehmann em 1879 [02]. Usando cristais que produziam soluções fortemente coloridas ele obteve uma representação qualitativa do campo de concentração observando a variação da intensidade cromática nas proximidades do cristal. Somente mais tarde, em 1904, Nernst e Brunner [03] estudando a velocidade de crescimento e dissolução de cristais em solução aquosa postularam que o perfil de concentração à frente da interface, para uma geometria unidimensional, era linear e a concentração da solução em contacto com o cristal era a de equilíbrio. Eles postularam a existência de uma camada estagnante de solução na superfície do cristal. A espessura desta camada foi imaginada ser função inversa da agitação da solução. Assim, Nernst e Brunner concluíram que o fluxo de soluto através desta camada fictícia podia ser descrito pela primeira lei de Fick e, conseqüentemente, o processo de transporte era governado somente pela difusão do soluto. Dois anos depois, Miers e Isaac (1906) [04] medindo o índice de refração de soluções de NaClO_3 , $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ e NaNO_3 durante o processo de crescimento, concluíram que a concentração na interface era maior do que a concentração de saturação. Sucessivamente, Berthoud (1912), Valenton (1924) e Friedel (1926) estabeleceram que o mecanismo de crescimento de um cristal acontecia em duas etapas: a difusão da matéria e a incorporação no cristal [05].

Experimentalmente um estudo sistemático dos fenômenos de transporte na interface cristal/solução iniciou-se somente em 1938 com Berg [06]. Usando de

métodos interferométricos ele determinou o campo de concentração ao redor de um pequeno cristal de NaClO_2 crescendo num filme de solução aquosa supersaturada. Berg obteve uma representação qualitativa do campo de concentração e foi capaz de descrever as linhas de isoconcentração próximo do cristal crescendo. A técnica empregada por Berg foi modificada por Bunn (1949) [07], Humpherys-Owen (1949) [08] e Krueger e Muller (1953) [09] e os resultados qualitativos mostraram que a variação de concentração próximo à superfície do cristal era consequência da retirada do soluto da solução ocasionada pelo crescimento do cristal. Nesta mesma época Burton, Cabrera e Frank, BCF, (1951), [10] desenvolveram uma teoria fenomenológica de crescimento de cristais baseada na presença de discordâncias nos cristais reais.

O primeiro estudo experimental quantitativo dos fenômenos de transporte em crescimento de cristais por solução surgiu somente em 1970 com o trabalho desenvolvido por Goldsztaub et al [11]. Estudando o crescimento de cristais de KBr através de técnicas interferométricas com luz branca polarizada eles concluíram que o perfil de concentração a frente da interface, para uma geometria unidimensional, não era linear como havia postulado Nernst e Brunner. No entanto, Goldsztaub et al. mediram uma velocidade de crescimento quase duas vezes a calculada pela primeira lei de Fick. Eles concluíram que esta diferença era devido a influência da convecção do bulk da solução no processo de crescimento.

Seguiram-se, então, na década de 70 e 80, diferentes estudos teóricos e experimentais para melhor compreender os fenômenos de transporte de massa na interface sólido/líquido e os mecanismos de crescimento de uma dada face cristalina. A importância tecnológica que os cristais desempenhavam na microeletrônica, optoeletrônica, dispositivos de estado sólido e o surgimento de

novos materiais cristalinos impulsionaram esses estudos e um grande avanço científico foi dado na área de crescimento de cristais. No entanto, o verdadeiro comportamento do soluto na interface cristal/líquido ainda permanece um problema em aberto. Para compreendermos a real relação entre a cinética de crescimento na superfície e os fenômenos de transporte precisamos conhecer a concentração interfacial local. Todas as interpretações teóricas dos experimentos de cinética de crescimento sofrem pela falta do conhecimento real do desvio do equilíbrio em que ocorre o processo. Assim, novas técnicas de medida ainda precisam ser desenvolvidas para que possamos conhecer a real concentração na interface.

Neste trabalho apresentaremos uma nova técnica óptica para a medida do gradiente de concentração muito próximo da interface cristal/líquido em soluções transparentes. A técnica óptica, chamada de medida de fase por difração, ou simplesmente "diffrator", fornece informações muito bem localizadas do gradiente de concentração e pode ser usada para medida em pequenos volumes tanto na Terra como no Espaço. A mais relevante característica desta técnica é o seu poder de resolução espacial, que é fixado pela largura da fenda usada para produzir o padrão de difração. Com essa técnica fomos capazes de medir a concentração da solução a até 10 μm da superfície de um cristal de iodeto de mercúrio. A escolha por este material está relacionada ao seu grande potencial tecnológico na área de detectores de raios X e γ , no intervalo de energia de 0.5 keV a 1 MeV [12].

Monocristais de iodeto de mercúrio são vermelhos quando crescidos na sua fase alfa (α - HgI_2) e apresentam uma estrutura cristalina tetragonal ($a=b= 4.361 \text{ \AA}$; $c = 12.450 \text{ \AA}$). A estrutura consiste de camadas de Hg e I alternadamente, onde as ligações Hg-Hg e Hg-I são covalentes. As ligações I-I intercamadas são do tipo Van der Waals [13]. O cristal apresenta um plano de clivagem perpendicular ao eixo c.

α -HgI₂ é um semicondutor com grande banda gap ($E_g = 2.1$ eV) na temperatura ambiente possibilitando o seu uso como detetor livre de ruído térmico. Outros materiais semicondutores (Si, Ge, GaAs) para terem o mesmo desempenho que os detetores de α -HgI₂, necessitam de refrigeração e, portanto, não permitem a miniaturização e a introdução destes detetores nas configurações eletrônicas modernas [13].

A ênfase de nosso trabalho é na medida do gradiente de concentração à frente da interface cristal/líquido para as diferentes condições de crescimento e dissolução do cristal de iodeto de mercúrio. Os nossos resultados comprovam, de uma maneira definitiva que o perfil de concentração à frente da interface é do tipo exponencial e, conseqüentemente, tanto a difusão do soluto como a convecção gerada pelo próprio cristal em condições de crescimento são os responsáveis pelo transporte de massa, sem a presença de agitação mecânica. Mostraremos também, pela primeira vez, que em crescimento de cristais por solução a qualidade da superfície e o número de faces vinculadas alteram significativamente as condições de transporte na interface. Além disso, nossos resultados mostram, também pela primeira vez, que o real perfil de concentração à frente da interface de dissolução apresenta uma região em que a concentração é constante. Este comportamento sugere que existem duas regiões muito bem definidas dentro do recipiente de crescimento quando não temos agitação mecânica da solução.

Os experimentos que serão apresentados neste trabalho foram efetuados nos laboratórios de pesquisa do Dipartimento di Fisica da Università di Genova, Itália, sob a orientação dos Profs. Federico Bedarida e Carlo Pontiggia.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A FÍSICA DE CRESCIMENTO DE CRISTAL

2.1 - INTRODUÇÃO

A física de crescimento de cristais envolve basicamente dois mecanismos fundamentais: *nucleação e crescimento*.

A formação e o subsequente crescimento de um núcleo são estágios do mesmo processo de formação da nova fase. Entretanto, devido a certas características específicas desses estágios eles são, usualmente, considerados separadamente. Em geral, a formação de núcleos requer um maior grau de supersaturação do nutriente do que é necessário para o subsequente crescimento do cristal. Nutriente é usado como um termo geral para a fase em que um cristal cresce. Ele pode ser vapor, solução (aquosa, fluxo, etc.) ou "melt"; ambos estequiométricos ou não com respeito a composição química do cristal.

O crescimento de cristal é governado no mínimo por dois processos: a difusão das moléculas, ou átomos, ou íons, denominados unidades de crescimento, para a superfície de crescimento e a sua incorporação na rede cristalina.

Esse mecanismo de dois estágios para o processo de crescimento de cristal engloba diferentes fatores que afetam a taxa de crescimento de uma dada face cristalina, quando a temperatura e a supersaturação termodinâmica do sistema são conhecidas. Estes fatores podem ser divididos em:

a : Fatores que dependem da estrutura do cristal

a estrutura de superfície de uma face e a sua perfeição (ou não);

b : Fatores que dependem do nutriente

basicamente as características do nutriente afetam as propriedades de equilíbrio da interface cristalina e as propriedades de transporte.

Todos esses fatores determinam os assim chamados mecanismos de crescimento de

uma dada face cristalina.

Neste capítulo apresentaremos os dois mecanismos fundamentais envolvidos na física de crescimento de cristal e discutiremos alguns dos fatores que afetam a taxa de crescimento de uma dada face cristalina. Naturalmente, não detalharemos todos os aspectos envolvidos na física de crescimento de cristais, por não ser este o objetivo principal deste trabalho, mas acreditamos que os subsídios fornecidos no presente capítulo são suficientes para a discussão dos mecanismos de crescimento já consolidados e de nossos resultados obtidos.

2.2 - NUCLEAÇÃO

A palavra nucleação designa um conjunto de processos que conduz à formação de uma nova fase estável dentro de uma fase mãe ("mother phase") instável.

A explicação teórica para essa transição de fase foi dada pela primeira vez por Gibbs [14] e posteriormente por Volmer, Becher e Döring [15] enfocando as propriedades termodinâmicas do núcleo da nova fase. Mais recentemente, Mutaftschiev [16] tem considerado o processo inicial da transição de fase como uma reação química de polimerização; a associação de um número muito pequeno de moléculas, ou átomos, ou íons da fase mãe. No entanto, a consideração puramente química apresenta um grande inconveniente: necessita de um número muito grande de parâmetros para descrever os estágios intermediários da reação total associado com diferentes tamanhos de núcleos.

Faremos, portanto, nesta seção, uma breve apresentação da teoria de Gibbs-Volmer para nucleação homogênea usando somente considerações termodinâmicas. A separação em nucleação homogênea e heterogênea é devido a presença ou não de

interfaces na formação do núcleo.

2.2.1 - NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Flutuações dos parâmetros termodinâmicos numa fase mãe dão origem a pequenos aglomerados de moléculas, ou átomos, ou íons, conhecidos como núcleos. O processo é imaginado ocorrer num nutriente perfeitamente livre de superfícies sólidas. A probabilidade de um núcleo crescer e tornar-se estável depende da mudança na energia livre associada ao seu crescimento.

Quando uma nova fase é formada a variação da energia livre do sistema, a temperatura e pressão constantes, é, em primeira aproximação, devida ao aparecimento desta fase e a formação de um contorno entre elas:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (01)$$

Na equação (01) ΔG_S representa a variação da energia livre de superfície, que é sempre positiva, enquanto ΔG_V , a variação da energia livre devido ao volume da nova fase, é sempre negativa.

A variação da energia livre de superfície depende somente das dimensões do núcleo (r) e da tensão superficial (γ), ou seja,

$$\Delta G_S(r) = \beta_1 \gamma r^2 \quad (02)$$

onde β_1 é um fator de correção geométrico.

A variação da energia livre de volume, devido a formação de um núcleo com Δn moles, é dada pela diferença entre os potenciais químicos da fase sólida e da fase mãe, ou seja,

$$\Delta G_V = \Delta \mu \Delta n \quad (03)$$

onde $\Delta\mu$ para os sistemas relevantes ao crescimento de cristais pode ser escrito como:

(a) para nucleação de líquidos ou sólidos de vapor

$$\Delta\mu = R T \ln \left(\frac{P}{P_e} \right) \quad (04)$$

(b) para nucleação de sólidos de soluções líquidas

$$\Delta\mu = R T \ln \left(\frac{C}{C_e} \right) \quad (05)$$

(c) para nucleação de sólidos de "melts"

$$\Delta\mu = L \frac{\Delta T}{T_m} \quad (06)$$

onde P é a pressão de vapor num dado instante, P_e é a pressão de equilíbrio, C é a concentração atual da solução num dado instante, C_e é a concentração de equilíbrio, T é a temperatura, T_m é a temperatura de fusão, R é a constante dos gases e L é o calor latente. A variação do número de moles, na equação (03), pode ser escrita como:

$$\Delta n = \frac{\beta_2 r^3}{v_m} \quad (07)$$

onde β_2 é um fator de correção geométrico e v_m é o volume molar.

Portanto, substituindo as equações (02), (03) e (07) em (01), teremos a variação da energia livre total do sistema:

$$\Delta G(r) = \beta_1 \gamma r^2 - \Delta\mu \frac{\beta_2 r^3}{v_m} \quad (08)$$

onde o sinal negativo surge do fato que a variação de energia livre de volume é sempre negativa. Dessa maneira, ΔG depende das dimensões do núcleo como mostrado na figura 01. A função $\Delta G = f(r)$ possui um ponto de máximo para $r = r_c$ (tamanho crítico), de tal forma que:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dr}\right)_{r=r_c} = 0 \quad (09)$$

e

$$\left(\frac{d\Delta G}{dr}\right)_{r>r_c} < 0 \quad (10)$$

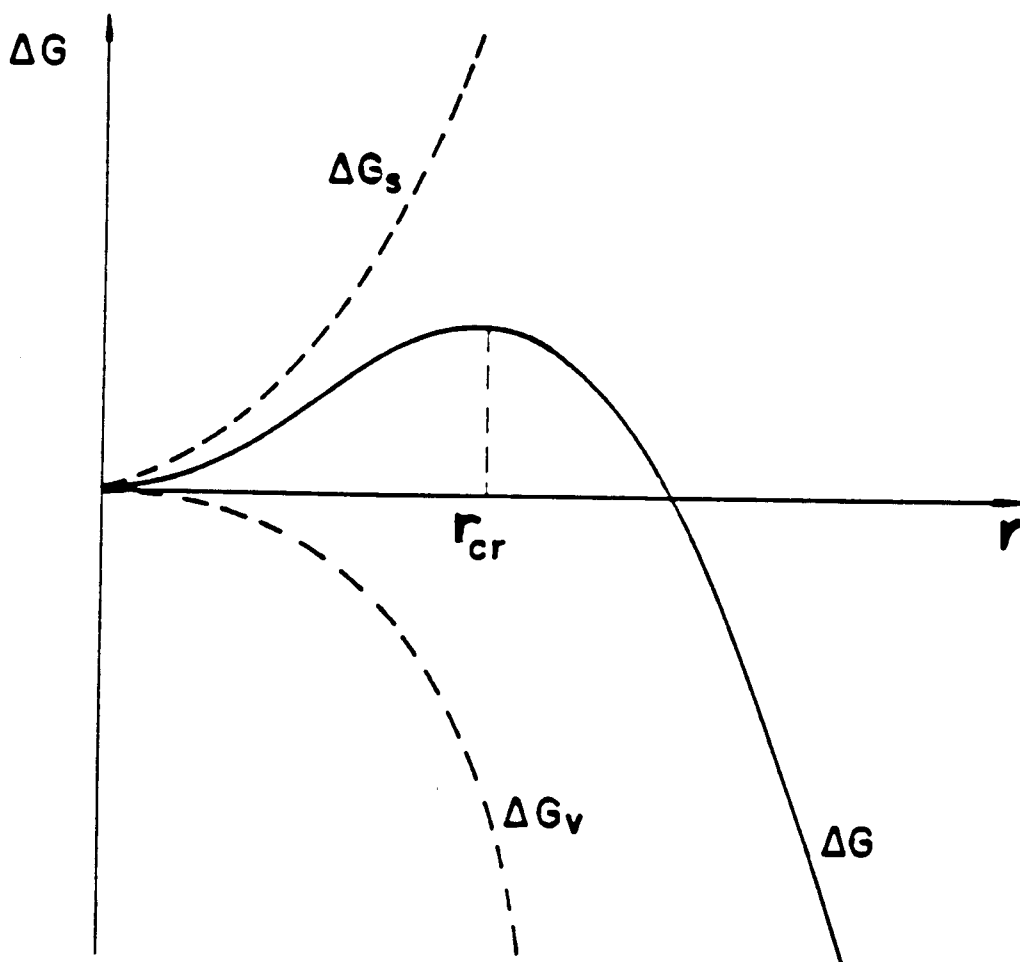


Figura 01 - Variação da energia livre total (ΔG) em função do tamanho do núcleo cristalino [17].

As equações (09) e (10) estabelecem as condições de aparecimento e crescimento do

núcleo. De (09) obtém-se que o raio crítico para a nucleação do sólido é:

$$r_c = \frac{2 \beta_1 \gamma v_m}{3 \beta_2 \Delta\mu} \quad (11)$$

Para um núcleo esférico a relação entre os fatores geométricos, β_1/β_2 , é igual a 3, e logo:

$$r_c = \frac{2 \gamma v_m}{\Delta\mu} \quad (12)$$

Substituindo as equações (04), (05) e (06) em (12), encontramos:

$$r_c \sim \frac{2 \gamma v_m}{R T \sigma} \quad \text{para nucleação de sólidos em soluções} \quad (13)$$

$$r_c \sim \frac{2 \gamma v_m}{R T k} \quad \text{para nucleação de líquidos ou sólidos em vapor} \quad (14)$$

$$r_c \sim \frac{2 \gamma v_m}{R T \eta} \quad \text{para nucleação de sólidos em melts} \quad (15)$$

Na dedução dessas equações fizemos o uso da definição de supersaturação relativa (ou superresfriamento):

$$\sigma = \frac{C - C_e}{C_e} \quad \text{para solução} \quad (16)$$

$$k = \frac{P - P_e}{P_e} \quad \text{para vapor} \quad (17)$$

$$\eta = \frac{T_m - T}{T_m} \quad \text{para fusão} \quad (18)$$

Além disso, aproximamos o logaritmo neperiano das expressões de $\Delta\mu$ por σ

(solução) e K (vapor). O erro devido a essa aproximação é, segundo Ohara e Reid [18], de $(100 \sigma/2)$, isto é, para $\sigma = 10^{-2}$ e 10^{-1} os erros são de 0.5% e 5%, respectivamente.

Portanto, a substituição de r_c na expressão (08) fornece a variação de energia livre máxima do sistema:

$$\Delta G_{\text{máx}} = \frac{16 \pi \gamma^3 v_m^2}{3 R^2 T^2 \sigma^2} \quad \text{para solução} \quad (19)$$

$$\Delta G_{\text{máx}} = \frac{16 \pi \gamma^3 v_m^2}{3 R^2 T^2 K^2} \quad \text{para vapor} \quad (20)$$

$$\Delta G_{\text{máx}} = \frac{16 \pi \gamma^3 v_m^2}{3 L^2 \eta^2} \quad \text{para fusão} \quad (21)$$

Essa é a barreira de energia, ou energia de ativação, necessária para o crescimento do núcleo. É evidente nas equações (13), (14), (15) e (19), (20) e (21) que o tamanho do núcleo e a altura da barreira que ele deverá transpor para o seu crescimento é inversamente proporcional a supersaturação ou o superresfriamento, como mostra a figura 02.

As equações acima representam as relações termodinâmicas que governam o tamanho do núcleo e as condições para a nucleação, para sistemas em quase equilíbrio, mas não fornecem informações sobre a taxa de nucleação. Contudo, fazendo uso da teoria de flutuações e da probabilidade de formação do núcleo (que é governado pelo valor do trabalho que deve ser realizado para formá-lo, isto é, $\Delta G_{\text{máx}}$), a taxa de formação do núcleo (que é proporcional à sua probabilidade de

seu aparecimento), pode ser escrita como:

$$I = \Omega \exp \left(- \frac{\Delta G_{\text{máx}}}{kT} \right) \quad (22)$$

onde Ω é uma constante e k é a constante de Boltzman. Usando a equação (19) obtemos a seguinte expressão para a taxa de formação do núcleo em solução:

$$I = \Omega \exp \left[- \frac{16 \pi \gamma^3 v_m^2}{3 k^3 T^3 N \sigma^2} \right] \quad (23)$$

onde N é o número de Avogadro (mol^{-1}) e a taxa de formação do núcleo é fortemente dependente da supersaturação e da temperatura.

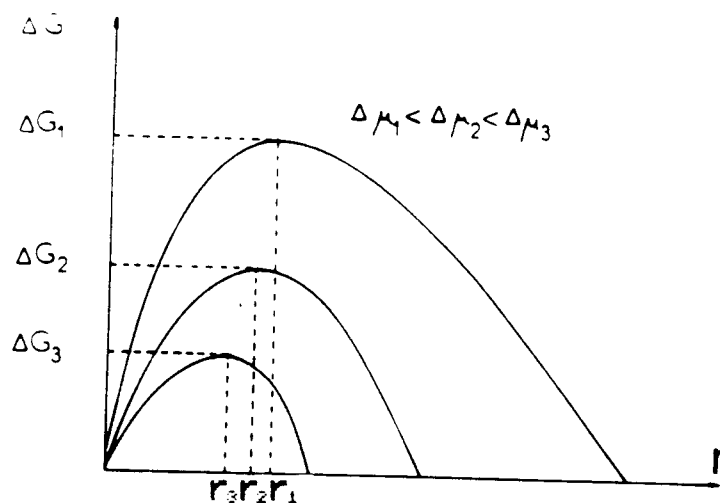


Figura 02 - Variação da energia livre associada com a formação de núcleos de tamanho crítico, a diferentes supersaturações $\Delta\mu$. Note que quando $\Delta\mu$ aumenta, o tamanho do núcleo crítico e a barreira de nucleação diminui [16].

2.2.2 - NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A formação de uma nova fase em condições de laboratório ocorre na presença de superfícies sólidas (impurezas, parede do cristalizador, suporte de semente, etc.) no nutriente. Esse processo de formação do núcleo é denominado heterogêneo. O mecanismo de formação do núcleo, nessas condições, difere do descrito na seção 2.2.1. Nesse caso, o trabalho necessário para nuclear sobre um substrato é menor do que no caso de nucleação homogênea. Consequentemente, deveremos ter:

$$\Delta G_{\text{het}} \leq \Delta G_{\text{hom}} \quad (24)$$

A maior probabilidade de formação de núcleos em sistemas heterogêneos está relacionado com a tensão superficial (γ) no contorno de fase. Considerando uma superfície plana e a aproximação de que o formato do núcleo é um segmento de esfera, cuja superfície forma um ângulo de contacto com o substrato, figura 03, teremos sob condições de equilíbrio:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sc} + \gamma_{cl} \cos\theta \quad (25)$$

onde os índices s, l e c significam substrato, líquido e cristal, respectivamente.

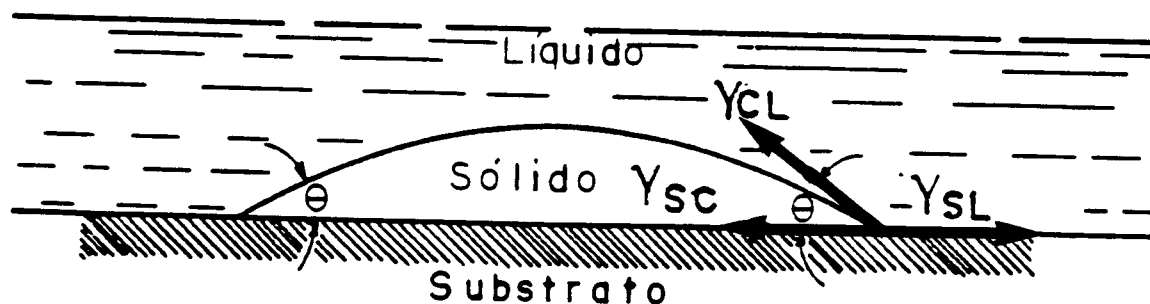


Figura 03 - Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido [17].

Em analogia às considerações de nucleação homogênea, a variação da energia livre de formação de um núcleo em sistemas heterogêneos pode ser escrita como [19]:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = A_{cl} \gamma_{cl} + (\gamma_{sc} - \gamma_{sl}) A'_{sc} - \Delta \mu \frac{V}{v_m} \quad (26)$$

onde $\gamma_{cl} A_{cl}$ é a energia de superfície do contorno esférico do núcleo com o nutriente; $(\gamma_{sc} - \gamma_{sl}) A'_{sc}$ é a energia devido a troca da interface substrato-nutriente pela interface substrato-núcleo; e $\Delta \mu \frac{V}{v_m}$ é a energia devido ao volume da nova fase. Desenvolvendo a equação (26), com base na figura 03, temos:

$$\Delta G = \gamma_{cl} 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) + (\gamma_{sc} - \gamma_{sl}) \pi r^2 \sin^2 \theta - \frac{\Delta \mu \pi r^3}{3 v_m} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

Assim, o tamanho da barreira de energia que o núcleo de tamanho crítico deverá transpor para o seu subsequente crescimento será dado pelas condições (09) e (10). Logo, o raio do núcleo crítico será:

$$r_c = \frac{2 v_m \gamma_{cl}}{\Delta \mu} \quad (28)$$

que é idêntico ao tamanho do núcleo crítico para sistemas homogêneos. E a variação da energia livre do sistema heterogêneo será:

$$\Delta G_{\text{máx,het}} = \frac{16 \pi v_m^2 \gamma^3}{3 \Delta \mu} \cdot f(\theta) \quad (29)$$

onde $f(\theta) = \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}$ é chamada de função de molhamento e $0 \leq f(\theta) \leq 1$.

Portanto, comparando as expressões (19) e (29), encontramos:

$$\Delta G_{\text{het}} = f(\theta) \Delta G_{\text{hom}} \quad (28)$$

Na ausência de qualquer afinidade entre a fase cristalina e o substrato, temos $\theta = 180^\circ$. Logo, nessas condições, devemos ter $\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}}$. No caso de uma afinidade parcial entre as fases, temos $0^\circ < \theta < 180^\circ$ e $\Delta G_{\text{het}} < \Delta G_{\text{hom}}$. Se a fase cristalina e o substrato são idênticos, então $\theta = 0^\circ$ e $\Delta G_{\text{het}} = 0$, ou seja, não há barreira de energia para a cristalização ou condensação sobre um substrato.

2.3 - CRESCIMENTO DE CRISTAL E A NATUREZA DA INTERFACE

O crescimento de um cristal é um processo dinâmico e envolve uma troca recíproca de átomos, ou moléculas, ou íons entre a fase cristalina e o nutriente. No equilíbrio termodinâmico, o balanço efetivo desta troca é zero, ou seja, uma fase não cresce em relação à outra. Se o potencial químico da fase sólida μ_s é menor que o seu valor de equilíbrio ($\Delta\mu = \mu_s - \mu_e < 0$) a fase cristalina cresce. Por outro lado, se o potencial químico da fase sólida for maior, ou seja, $\Delta\mu = \mu_s - \mu_e > 0$, o cristal se dissolve ou funde. O parâmetro $\Delta\mu$ é a força motora para o crescimento e está relacionada com a supersaturação ou superresfriamento do sistema [20].

Em geral, quando um cristal altera seu tamanho a uma taxa finita, os processos cinéticos envolvidos podem levar a desvios consideráveis na estrutura da superfície. Os átomos, ou moléculas, ou íons que atingem a superfície nem sempre são incorporados ao cristal em crescimento. Isto pode acontecer, por exemplo, se o átomo, ou molécula, ou íon possuir orientação não condizente com as ligações estáveis no cristal e/ou a posição atingida por eles na superfície não supre um número suficiente de ligações de modo a não permitir que o átomo, ou molécula, ou íon a ser incorporado seja desalojado por vibrações térmicas. Naturalmente, este último efeito é o principal responsável pela estrutura da

interface e pela velocidade de crescimento nos processos controlados pela cinética de interface. Nesse caso, a presença de degraus ("steps"), discordâncias ("dislocations") e aglomerados ("clusters") na superfície exerce um papel predominante sobre a natureza dos possíveis lugares para a incorporação.

Esses processos cinéticos são governados pela natureza da interface cristal-nutriente, exceto para a transição sólido-sólido. Se a mudança de sólido para líquido ocorre descontinuamente sobre um plano atômico, de tal forma que partindo do sólido e "olhando" sucessivas camadas atômicas uma mudança abrupta ocorrer quando o líquido for atingido (uma camada é sólido e a próxima é líquido), chamamos a interface de "sharp". Por outro lado, teoricamente é possível ocorrer mudança sobre algumas camadas, de modo que teremos camadas que não poderão ser rotuladas nem de sólido e nem de líquido, e a interface é chamada de *difusa*. No entanto, todas as informações experimentais existentes sobre cinética de crescimento de cristal podem ser explicadas com base em interfaces "sharp" [21]. A figura 04 mostra os dois tipos de interface.

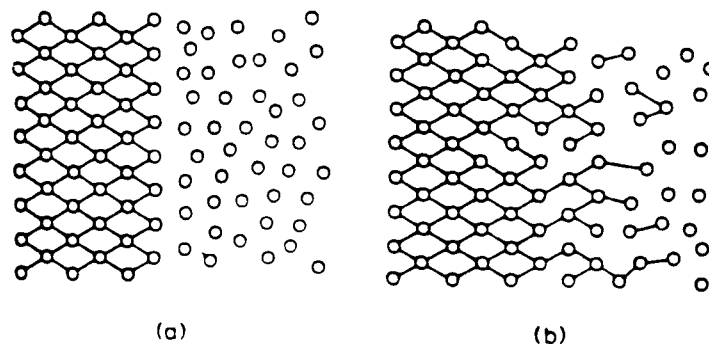


Figura 04 - Tipos de interface sólido à esquerda e líquido à direita. (a) interface "sharp", (b) interface difusa [21].

Nesta seção apresentaremos somente as características de interface "sharp", que são mais relevantes para os processos de crescimento de cristal. Interfaces sharp podem ser classificadas em três grupos: singular perfeita (plana ou faces com baixos índices de Miller); singular imperfeita e rugosa. A figura 05 mostra, esquematicamente, os três grupos de interfaces "sharp" [21]. Portanto, o mecanismo de crescimento de uma face cristalina depende da rugosidade da superfície, que pode ser especificada em termos de dois parâmetros: σ (fator de entropia da superfície) e β (afinidade de crescimento adimensional) [21,22].

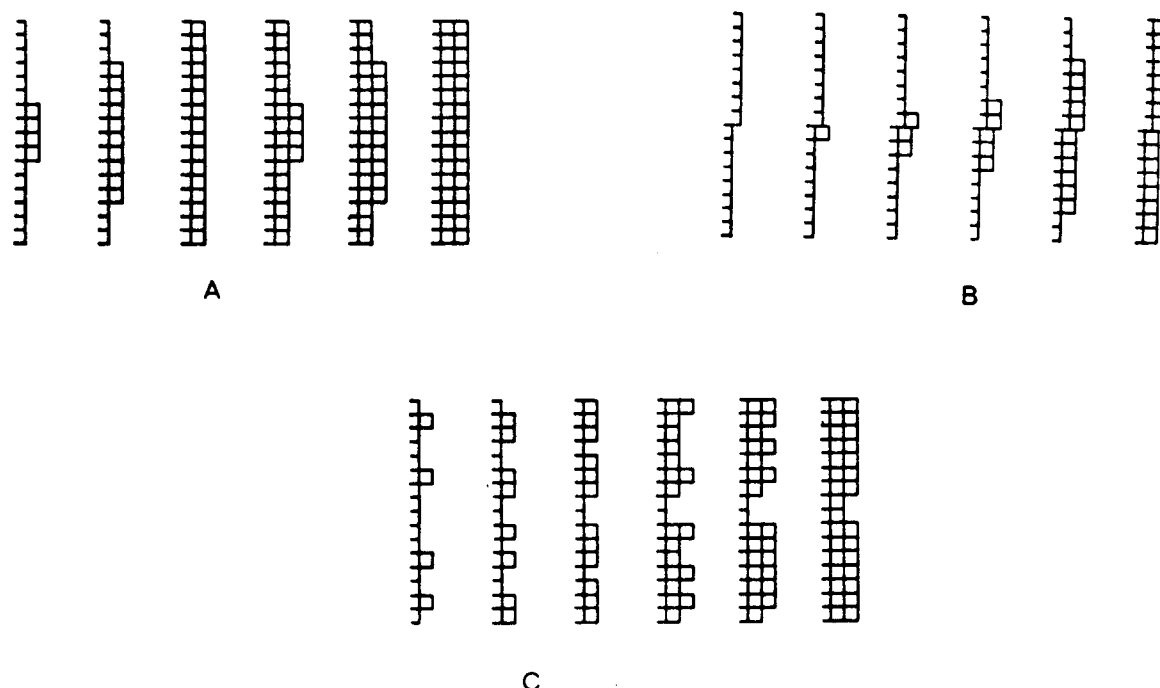


Figura 05 - Crescimento sobre interfaces singulares: (a) perfeita, (b) imperfeita e (c) rugosa [21].

Jackson [22] mostrou que é possível determinar se uma face é singular ou

rugosa conhecendo somente a entropia de fusão (ou solução) e a vizinhança dos átomos. Calculando a energia livre para arranjar N_a átomos adicionais no topo de uma camada completa de N átomos, isto é, a energia necessária para arranjar N_a átomos ao acaso em N sítios, ele mostrou que a variação de energia livre para incorporar os N_a átomos na temperatura de equilíbrio é:

$$\frac{\Delta F_e}{N k T_e} = q x (1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (31)$$

onde x , igual a $\frac{N_a}{N}$, é a fração ocupada dos N possíveis sítios e T_e é a temperatura de equilíbrio e q é igual a:

$$q = \frac{\Delta S w}{k u} \quad (32)$$

em que ΔS é a entropia de transição, k é a constante de Boltzman, w é o número de primeiros vizinhos num plano paralelo à interface e u é o número de primeiros vizinhos no "bulk" do sólido.

A figura 06 mostra a forma da função dada pela equação (31) para diferentes valores de q . O resultado interessante é que para $0 < q < 2$ ΔF_e tem um mínimo somente quando a superfície está meia populada, i.e., $x = 0.5$, que pode ser tomada para representar uma interface atômica rugosa. Neste caso, a adição ou a subtração de poucos átomos faz pouca diferença para a energia livre. Por outro lado, para $q > 2$ existem dois mínimos, correspondendo a $N_a \sim 0$ e $N_a \sim N$, que pode ser tomado para representar interfaces singulares (adicionar ou subtrair átomos pode fazer uma grande diferença para a energia livre).

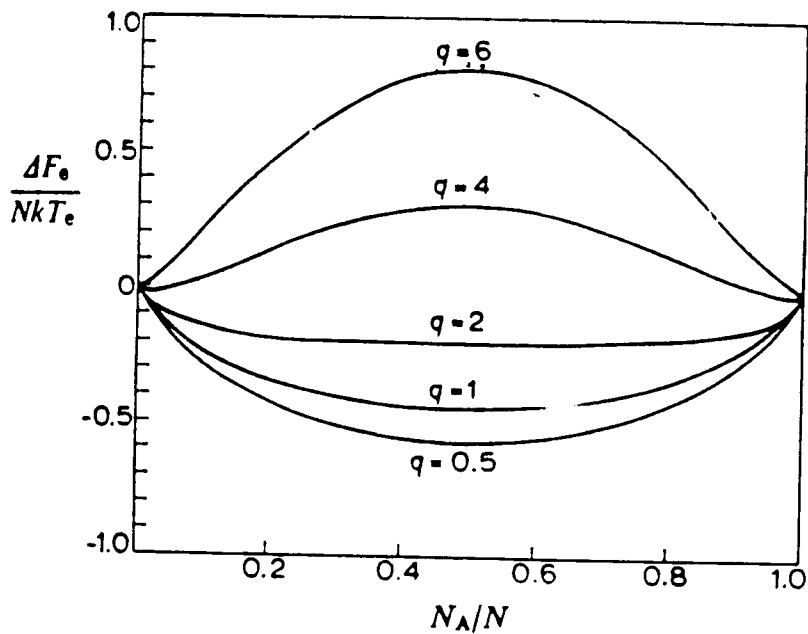


Figura 06 - Energia livre relativa em função dos sítios ocupados, segundo o modelo de Jackson [22].

A afinidade de crescimento adimensional, também chamada de força motora adimensional, para a cristalização é definida [23] como:

$$\beta = \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (33)$$

onde $\Delta\mu$ é a diferença entre os potenciais químicos das fases; R é a constante universal dos gases; e T é a temperatura absoluta. Portanto, altos valores de β , ou seja, da supersaturação relativa ou do superresfriamento, favorecem a rugosidade da superfície.

Do ponto de vista atômico podemos dizer que interfaces facetadas e não facetadas crescerão com diferentes mecanismos. Uma facetada, logo uma interface atômicamente plana, pode somente crescer por adição lateral de átomos, isto é, crescimento em camadas via nucleação bidimensional ou crescimento espiral. Não facetadas, logo uma superfície atômicamente rugosa, por outro lado, fornecem muitos sítios de crescimento e podem crescer continuamente, isotropicamente.

2.4 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Um grande progresso tem se conseguido atualmente no estudo da cinética de crescimento de cristais, quer seja na formulação de modelos teóricos e simulações por computador como na determinação dos parâmetros fundamentais destes modelos experimentalmente. Os resultados, entretanto, não permitem ainda uma apresentação unificada de todos os modos de crescimento. Desta forma, apresentaremos os modelos clássicos existentes, ou seja, crescimento em camadas e crescimento contínuo, separadamente.

Esquemáticamente, crescimento de cristal pode ser separado em dois processos consecutivos (mecanismos de 2 estágios) [24]:

- a - Transporte das unidades de crescimento (átomos, moléculas ou íons) para a interface cristal/nutriente, chamado de difusão de volume ou, simplesmente, transporte de massa;
- b - Incorporação das unidades num sítio de crescimento dentro da rede cristalina, chamado de difusão de superfície ou cinética de interface.

É importante salientar que o transporte para o sítio de crescimento e a

incorporação dentro da rede cristalina deveriam ser entendidos como *efeitos resultantes*, desde que existe sempre a probabilidade para processos inversos.

No caso específico de crescimento de cristais por solução, entendido como o crescimento através de um líquido multicomponente ou a cristalização de um soluto através de um solvente, o processo sempre ocorre sob condições de interação entre o soluto e o solvente. A natureza detalhada desse tipo de interação não é ainda bem conhecida, mas, naturalmente, íons de sinais opostos tenderão a difundir-se juntos devido a sua atração eletrostática. Além disso, o solvente altera as condições de transporte da solução para a face de crescimento e uma evidência indireta é a modificação do hábito cristalino de um mesmo cristal em diferentes solventes [25].

Elwell e Scheel [26] detalharam os dois processos básicos envolvidos no crescimento de um cristal por solução enumerando sete estágios para todo o processo de crescimento, sendo que os dois primeiros referem-se ao transporte de massa e os demais à cinética de interface. Os estágios são:

- (i) Transporte das unidades de crescimento para a vizinhança da superfície cristalina;*
- (ii) Difusão através de uma camada de contorno adjacente à superfície, em que um gradiente de concentração existe na interface cristal/solução;*
- (iii) Adsorção sobre a superfície cristalina da unidade de crescimento liberando parte de seu calor latente;*
- (iv) Difusão através da superfície;*
- (v) Adesão a um degrau;*
- (vi) Difusão ao longo de um degrau; e*
- (vii) Integração num canto ("kink"), liberando o calor latente restante.*

Os estágios de (i) a (vii) são reversíveis e estão ilustrados na figura 07. Por simplicidade, as partículas do soluto na figura 07 são mostradas circunvizinhadas na solução por seis partículas do solvente formando um octaedro regular. As interações soluto-solvente são descritas pelo termo solvatação, que será usado aqui para incluir todas as formas de interação. A solvatação pode reduzir a tendência de partículas do soluto de formar aglomerados próximos à superfície cristalina.

Os estágios (iii), (v) e (vii) são acompanhados por desolvatação parcial e existirá um novo fluxo de solvente fora do cristal. As partículas do soluto podem ser desadsorvidas em qualquer estágio após (iii) e o processo de desadsorção está representado na figura 07 por (iv)*. O soluto não torna-se completamente parte do cristal até que o calor latente tenha sido liberado.

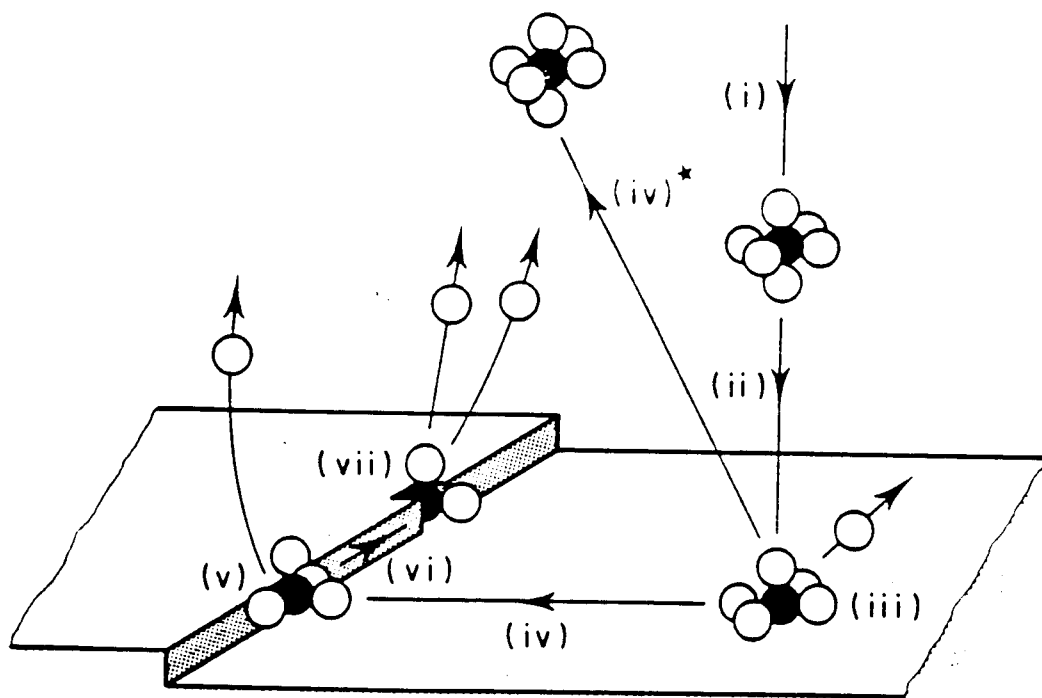


Figura 07 - Estágios no crescimento de cristais por solução, segundo Elwell e Scheel [26].

Entretanto, partículas do soluto podem difundir-se diretamente para um sítio canto por migração superficial e, assim, eliminar (v) e (vi). Para a maioria dos casos de crescimento multicomponente (solução e vapor) parece que os mecanismos de crescimento por difusão superficial são os melhores para ajustar as informações experimentais disponíveis. Este fato vem corroborar a discussão da estrutura da superfície discutida no item anterior, ou seja, cristais com interfaces singulares crescem em camadas via nucleação bidimensional ou crescimento espiral. No entanto, devemos reafirmar que não existe ainda um modelo físico unificado para o entendimento completo dos resultados experimentais obtidos nos processos de crescimento de cristais.

2.5 - CRESCIMENTO EM CAMADAS

Antes de discutir os mecanismos de crescimento em camadas propriamente dito vamos analisar quais são as posições energeticamente mais favoráveis (normalmente com o maior número de ligações) que as unidades de crescimento podem ocupar na superfície de um cristal. Por simplicidade discutiremos uma rede cúbica simples em que as unidades de crescimento são representadas por cubos que ocupam os sítios da rede. Neste modelo estamos explicitamente considerando somente a cinética de interface (estágios de (iii) a (vii) apresentados no item anterior), como mostrado na figura 08, para uma superfície plana. O problema de difusão de volume (estágios (i) e (ii)) será tratado em tópico separado.

Unidades de crescimento movendo-se no "bulk" do nutriente para uma eventual incorporação na rede cristalina devem, em algum momento, adsorver na superfície. Como as faces cristalinas são consideradas planas, novas unidades de crescimento chegando na superfície devem procurar um sítio conveniente

(favorável energeticamente) para a incorporação. As áreas planas de uma face são energeticamente muito desfavoráveis, pois a mobilidade de superfície e os processos de desadsorção não favorecem a incorporação de únicas unidades de crescimento sobre a face do cristal, tal como a posição mostrado por A na figura 08. Neste caso, somente uma ligação da unidade de crescimento é permitido na superfície.

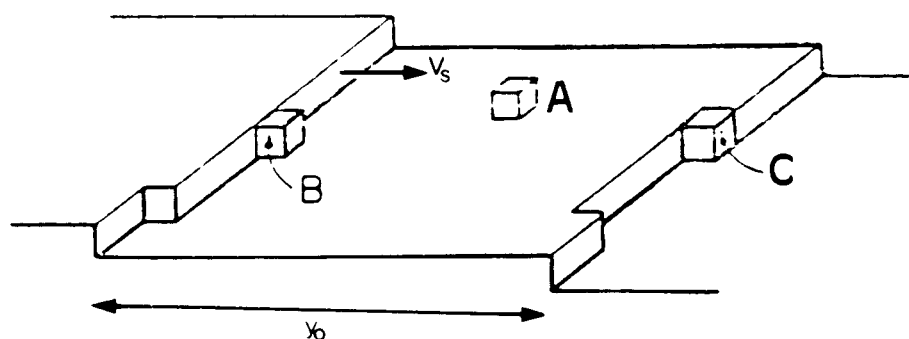


Figura 08 - Estrutura de superfície de um cristal. Unidades de crescimento são representadas por cubos [18].

A localização energeticamente mais favorável seria aquela mostrada por B na figura 08, onde as unidades de crescimento adsorvidas na superfície tem migrado e torna-se ligada a um degrau; deste modo, fazendo duas ligações. Continuando nesta linha de raciocínio, a posição C é ainda mais favorável energeticamente, onde três lados do hipotético cubo são ligados. A posição C é denominada uma posição canto ("kink").

O crescimento, então, ocorre por um fluxo de degraus através da superfície. Com uma velocidade do degrau, v_S , um espaçamento entre eles, y_0 , e uma altura, h , é imediato que a velocidade de crescimento normal a superfície, R , é [18]:

$$R_{(hkl)} = \frac{h v_S}{y_0} \quad (34)$$

Algumas questões surgem imediatamente. Não somente como computaremos v_S na equação (34), mas também, e mais basicamente, quais são as origens dos cantos e degraus? O problema dos cantos é resolvido facilmente. Cantos não são absolutamente necessários no desenvolvimento teórico. No entanto, do ponto de vista termodinâmico é de se supor que ao longo de qualquer degrau deverá existir uma concentração de tais sítios numa dada temperatura finita. Por outro lado, a origem dos degraus é um problema muito mais sutil. Os dois modelos clássicos de geração de degraus numa superfície singular dependem da qualidade da superfície, ou seja, se são planas perfeitas ou não. Esses dois modelos são: nucleação bidimensional e o de crescimento espiral - modelo de Burton, Cabrera e Frank (BCF), respectivamente.

2.5.1 - Mecanismo de Crescimento de Faces Perfeitas: Nucleação Bidimensional

Considere um núcleo cilíndrico de raio r e altura h sobre uma interface cristal-restrigente plana perfeita. Procedendo como no item 2.2, a variação de energia livre devido a formação do núcleo pode ser escrita como:

$$\Delta G(r) = 2\pi r \gamma_e - \frac{\pi r^2 h \Delta \mu}{v_m} \quad (35)$$

onde γ_e é a energia livre de superfície por unidade de comprimento do núcleo.

Analogamente aos processos de nucleação tridimensionais podemos calcular o raio crítico para que o núcleo permaneça estável. Assim obtemos:

$$r_c = \frac{\gamma_e v_m}{h \Delta\mu} \quad (36)$$

onde $\Delta\mu$ é dado pelas equações (04), (05) e (06). Para o crescimento de cristais por solução $\Delta\mu$ pode ser aproximado por $RT\sigma$, como discutido anteriormente. Logo a substituição de $\Delta\mu$ em (36) mostra que o raio crítico depende inversamente da supersaturação:

$$r_c = \frac{\gamma_e v_m}{R T h \sigma} \quad (37)$$

A energia correspondente para a formação do núcleo crítico é :

$$\Delta G_{\text{máx}} = \frac{\pi \gamma_e^2 v_m}{R T h \sigma} \quad (38)$$

Portanto, a energia de ativação para a formação do núcleo de tamanho crítico depende inversamente da supersaturação e da temperatura.

Para calcular a velocidade de crescimento normal de uma face perfeita, através do mecanismo de nucleação bidimensional, é necessário conhecer a taxa de formação dos núcleos críticos. Segundo Dhara e Reid [18] essa taxa é dada por:

$$I = C_1 \sigma^p \exp \left(- \frac{\Delta G_{\text{máx}}}{kT} \right) \quad (39)$$

onde C_1 ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) é uma constante, p é um expoente que depende do número de núcleos críticos sobre a face cristalina e da sua velocidade de crescimento

lateral, e $\Delta G_{\text{máx}}$ é dado pela equação (38). A velocidade de crescimento normal é, então, definida como:

$$R_{(\text{nm})} = z \cdot A \cdot I \quad (40)$$

onde z é a altura do núcleo e A é a área superficial. Substituindo as equações (38) e (39) em (40), encontramos a expressão geral da velocidade de crescimento normal em função da supersaturação relativa do sistema:

$$R_{(\text{nm})} = h A C_1 \sigma^p \exp \left(- \frac{B}{\sigma} \right) \quad (41)$$

onde $B = \frac{\pi \gamma_e^2 v_m}{h k^2 T^2 N}$ é uma constante para uma dada condição experimental.

Podemos, agora, discutir três situações distintas com relação a velocidade de crescimento lateral do núcleo crítico, a sua localização e o número destes que são formados durante o estágio de aparecimento do núcleo-crescimento lateral. Como primeira situação consideremos que somente um núcleo é permitido formar sobre a face cristalina e, após atingido o tamanho crítico, desenvolve-se com velocidade infinita (modelo mononuclear), como mostrado na figura 09. Neste caso, a área superficial, A , é a própria área da face cristalina e o expoente p , segundo Ohara e Reid [18], é igual a 0.5. Portanto, a velocidade de crescimento normal será:

$$R_{(\text{nm})} = h A C_1 \sigma^{0.5} \exp \left(- \frac{B}{\sigma} \right) \quad (42)$$

Assim, no modelo mononuclear a velocidade de crescimento normal é diretamente proporcional a área da superfície da face do cristal em crescimento.

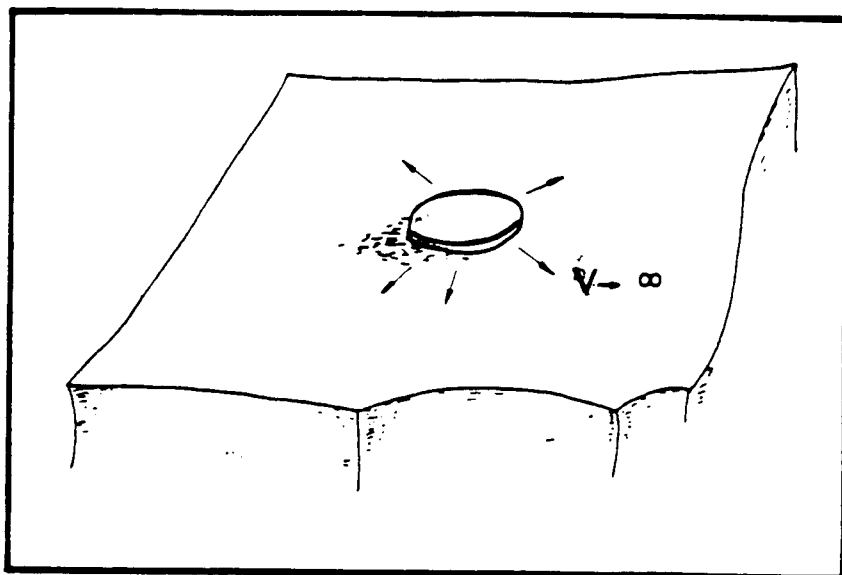


Figura 09 - Modelo mononuclear. A velocidade de crescimento lateral é infinitamente rápida e a velocidade de crescimento normal é diretamente proporcional a área da superfície da face do cristal [18].

Uma outra situação extrema é considerar a deposição de núcleos críticos em toda a face cristalina e com velocidade de crescimento lateral nula (modelo polinuclear), como mostrado na figura 10. Neste caso, não é permitido um núcleo formar-se sobre o outro. Desta maneira, a face do cristal em crescimento só é preenchida com a deposição dos núcleos de tamanho crítico e, portanto, a área superficial A de cada núcleo é que contribuirá para a velocidade de crescimento

normal. Considerando um núcleo cilíndrico, teremos que:

$$R = h \pi r_c^2 C_1 \sigma^{0.5} \exp \left(-\frac{B}{\sigma} \right) \quad (43)$$

Substituindo a equação (37) em (43), para evidenciar a dependência da velocidade de crescimento normal com a supersaturação, temos:

$$R = C_1 \left(\frac{\pi \gamma e^2 v_m^2}{R^2 h T^2} \right) \sigma^{-3/2} \exp \left(-\frac{B}{\sigma} \right) \quad (44)$$

Neste caso, modelo polinuclear, a velocidade de crescimento normal depende fortemente da temperatura e da supersaturação.

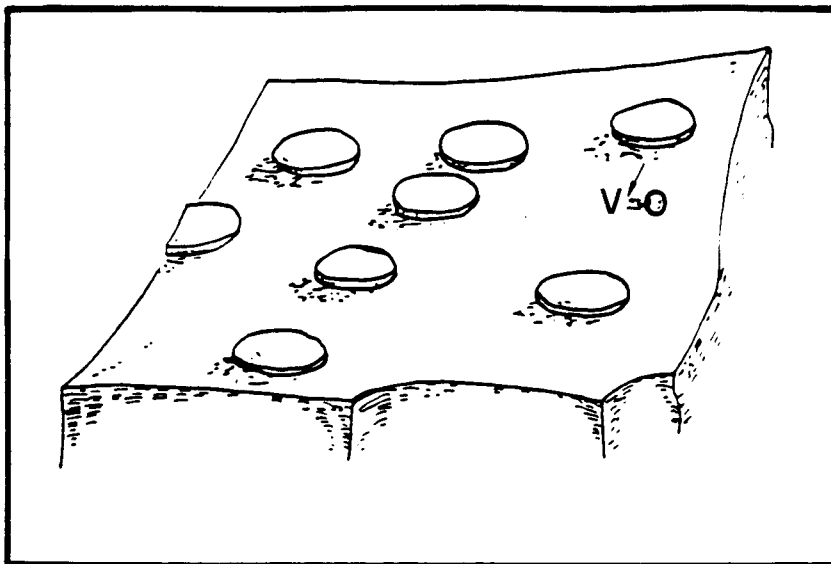


Figura 10 - Modelo polinuclear. A velocidade de crescimento normal depende fortemente da temperatura e da supersaturação [18].

As duas situações discutidas acima são os extremos da velocidade de crescimento lateral e da formação do núcleo sobre a face. No entanto, uma representação onde a velocidade de crescimento lateral é finita, o número de núcleos e a sua localização não sofrem nenhuma restrição, é mais realística, figura 11. Nesse caso, segundo Ohara e Reid [18], a velocidade de crescimento normal é dada por:

$$R_{(nm)} = C_2 \sigma^{5/6} \exp \left(- \frac{B}{\sigma} \right) \quad (45)$$

onde C_2 é uma constante. Esse modelo é conhecido como "birth and spreading". Cálculos de valores de B indicam que $10^{-2} \leq B \leq 10^{-1}$. Para $\sigma \gg B$ a velocidade de crescimento normal tende a $\sigma^{5/6}$ e para $\sigma \ll B$ a velocidade de crescimento é muito pequena ou nula.

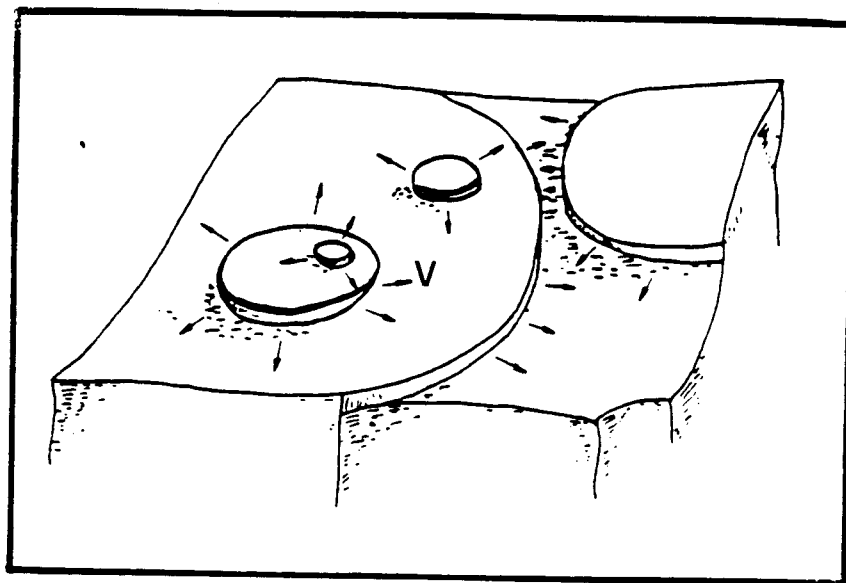


Figura 11 - Modelo "birth and spread". A velocidade de crescimento normal depende fortemente da supersaturação [18].

A grande crítica a todos os modelos de nucleação bidimensional é que a baixas supersaturações nenhum ou muito pouco crescimento é previsto ocorrer. Por outro lado, inúmeros experimentos de crescimento de cristais são realizados em sistemas com pequenos valores de supersaturação. Essa aparente contradição foi esclarecida pela teoria de Burton, Cabrera e Frank [10], que será discutida a seguir.

2.5.2 - Mecanismo de Crescimento de Faces com Defeitos : Crescimento Espiral

Um cristal real não é perfeito; ele contém um grande número de discordâncias (cunha, espiral e mista). Para nosso propósito é suficiente que uma discordância em espiral cruze uma face plana e que seu vetor de Burger tenha uma componente perpendicular à face não nula. Neste caso um degrau, de comprimento l , "ancorado" em P será observado sobre a face, como mostrado na figura 12. Ao redor de P os planos são fortemente deformados, mas distante dele tornam-se não deformados novamente. Esse tipo de defeito possui grande importância na cinética de adsorção, uma vez que são fontes inesgotáveis de degraus que se propagam nas superfícies cristalinas. Esse mecanismo elimina a necessidade da nucleação bidimensional discutida no item anterior e explica o crescimento a supersaturações moderadas [27].

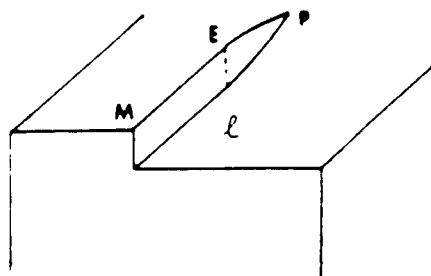


Figura 12 - Representação esquemática da formação de um degrau sobre uma face [27].

Para se construir uma teoria que prediz valores da velocidade de crescimento do cristal é necessário calcular a taxa com que as unidades de crescimento são adsorvidas nos degraus da espiral. Essa teoria, incluindo o mecanismo de geração dos degraus e o transporte para os mesmos, foi desenvolvida por Burton, Cabrera e Frank- BCF, [10], em 1951, para crescimento da fase vapor e suas conclusões generalizadas para crescimento de cristais por solução.

Vamos considerar os processos elementares descritos na figura 13. Um átomo proveniente de um nutriente supersaturado atinge a superfície após a difusão. O degrau presente na superfície cristalina cria um campo de difusão ao seu redor, devido ao gradiente de concentração dos átomos adsorvidos. Os átomos movendo-se, estatisticamente, em direção ao degrau percorrem um caminho livre médio X_S , antes de serem desadsorvidos para o nutriente. Se o átomo encontra um canto no degrau, antes de sua desadsorção, ele pode ser capturado no degrau que avança de um comprimento a .

Os dois caminhos de difusão (no nutriente e na superfície) são consecutivos e a cinética de crescimento é determinada pelo processo mais lento. Em crescimento nas fases vapor e solução os coeficientes de difusão de volume e de superfície são da ordem de $10^{-5} - 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ e $10^{-10} - 10^{12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ respectivamente. BCF consideraram razoável omitir o caminho de difusão de volume e limitaram o problema a difusão de superfície, como a taxa determinante do processo.

Considerando o processo de difusão de superfície e assumindo que o movimento dos degraus podia ser omitido, BCF aplicaram a equação da continuidade na superfície e encontraram que:

$$X_S^2 \nabla^2 \phi = \phi \quad (46)$$

onde ϕ é a diferença entre as supersaturações relativas no nutriente e na

superfície ($\sigma_v - \sigma_s$). Assumindo que $\sigma_s = 0$ no degrau e $\sigma_s = \sigma_v$ muito distante do degrau, e que a solução deve ser simétrica com respeito ao degrau, determinaram que a velocidade de avanço do degrau, para um único degrau na superfície, é:

$$v_s = \frac{2 X_s}{\tau} \sigma_v \exp \left(- \frac{E_k}{kT} \right) \quad (47)$$

onde τ é o tempo de vida média de uma partícula na superfície e E_k é a energia relacionada a um canto. A equação (47) mostra que o avanço do degrau é devido aos átomos que entram na área de captura $2 X_s$.

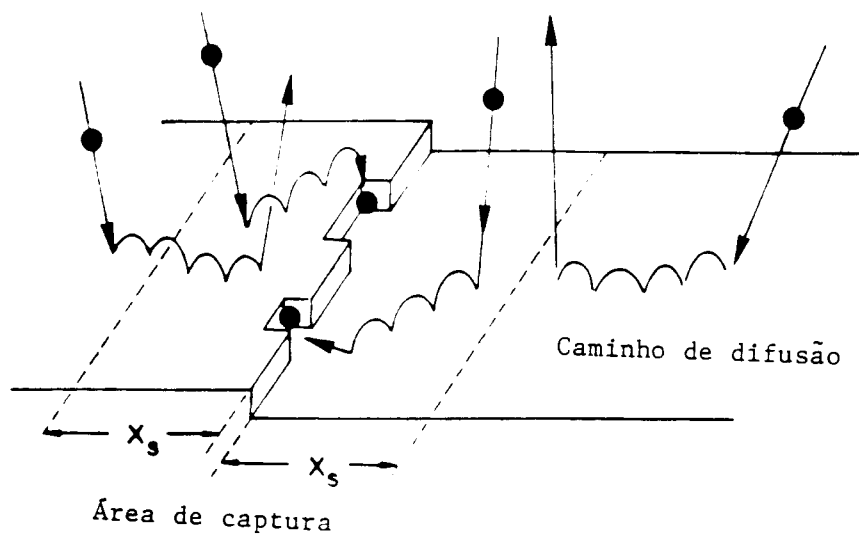


Figura 13 - Processos elementares envolvidos no crescimento de um cristal, segundo modelo de Burton, Cabrera e Frank [27].

BCF também consideraram uma outra possibilidade na solução da equação (46): a existência de uma espiral de crescimento, representada por uma sequência de degraus paralelos e equidistantes, sobre a superfície. Neste caso, a

velocidade do "pacote" de degraus encontrada foi:

$$V_t = \frac{2 X_S}{\tau} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \sigma_v \tanh\left(\frac{y_0}{2 X_S}\right) \quad (48)$$

onde y_0 é o espaçamento entre os degraus. A equação (48) reduz-se na equação (47) quando $y_0 \rightarrow \infty$ (um único degrau na superfície).

O espaçamento entre os degraus y_0 , segundo BCF, é:

$$y_0 = 4 \pi r_c \quad (49)$$

onde r_c é o raio crítico de um núcleo bidimensional. Substituindo a equação (37) em (49), encontramos que:

$$y_0 = 4 \pi \left(\frac{\gamma_e v_m}{R T h \sigma_v} \right) \quad (50)$$

A velocidade de crescimento normal, para um "pacote" de degraus na superfície, agora pode ser obtida substituindo as equações (48) e (50) em (34):

$$R_{(hk)} = C \frac{\sigma_v^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_v}\right) \quad (51)$$

onde C é uma constante igual a $\frac{h}{\tau} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)$ e σ_1 é igual a $\frac{2 \pi \gamma_e v_m}{R T h X_S}$. Dois casos limites interessantes são geralmente considerados:

1) Se $\sigma_v \ll \sigma_1 \rightarrow y_0 \gg 2 X_S$:

$$R_{(hk)} = \frac{C}{\sigma_1} \sigma_v^2 \quad (52)$$

Neste caso o espaçamento entre os degraus é muito maior que a área de captura e cada degrau avança independentemente de seu vizinho. Em outras palavras, não ocorre superposição dos campos de difusão superficiais. Esta lei parabólica para a velocidade de crescimento normal somente ocorrerá em condições de baixas supersaturações durante o processo de crescimento de cristal.

2) Se $\sigma_v \gg \sigma_1 \rightarrow y_0 \ll 2x_s$:

$$R_{(nm)} = C \sigma_v \quad (53)$$

Neste caso o espaçamento entre os degraus é muito menor do que a área de captura, devido ao aumento da supersaturação, e então qualquer unidade de crescimento chegando na superfície poderá entrar em quaisquer dos degraus existentes. Assim, uma lei linear é mantida a altas supersaturações.

A transição da lei parabólica para a linear surge da interação dos degraus com os campos de difusão superficiais. O parâmetro σ_1 é uma medida da interação destes campos e seu valor determina a forma da curva $R_{[nk]}$ versus σ_v , mostrada na figura 14.

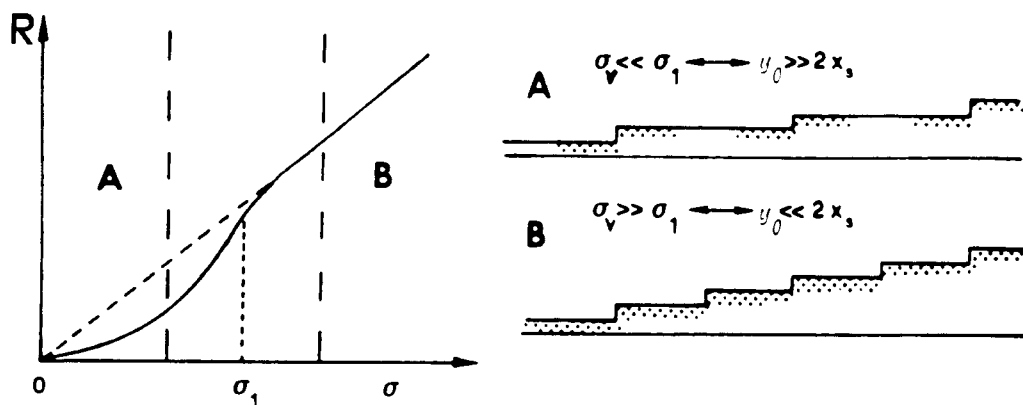


Figura 14 - Dependência da velocidade de crescimento em função da supersaturação relativa, segundo o modelo de BCF. Na região A o espaçamento entre os degraus é muito maior que a área de captura e cada degrau avança independente de seu vizinho. Na região B temos o oposto [27].

A teoria de BCF tem sido modificada com referência particular ao crescimento de cristais por solução [28], mas as mudanças na forma da equação (51) são menores do que o erro nos resultados experimentais obtidos até o momento.

2.6 - CRESCIMENTO CONTÍNUO OU NORMAL

Crescimento sobre interfaces atômicamente rugosas não apresentam problemas de nucleação. Átomos, ou moléculas, ou íons podem ser adicionados unicamente ao acaso. Isto permite-nos fazer uma simples descrição para o cálculo da velocidade de crescimento de uma face particular de um cristal, desde que nenhuma suposição explícita tem que ser feita a respeito das quantidades de sítios favoráveis ao crescimento. É assumido que fusão e cristalização podem ocorrer simultaneamente e independentemente sobre qualquer sítio da interface e são considerados como processos ativados termicamente [29]. A figura 15 mostra um diagrama esquemático da energia livre próximo a interface sólido-líquido.

A frequência com que os átomos transpõem a barreira de energia $\Delta\phi_i$ será aproximadamente a frequência de vibração ν_0 vezes o número de átomos que, em algum dado momento, possuem energia livre suficiente para transpor a barreira $\Delta\phi_i$. Assumindo uma concentração de equilíbrio de tais átomos proporcional à altura da barreira que deverão transpor, podemos escrever a frequência com que os átomos passam do líquido para o sólido e do sólido para o líquido como:

$$\nu_{ls} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_i}{kT}\right) \quad (54)$$

$$\nu_{sl} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_i + \Delta\phi}{kT}\right) \quad (55)$$

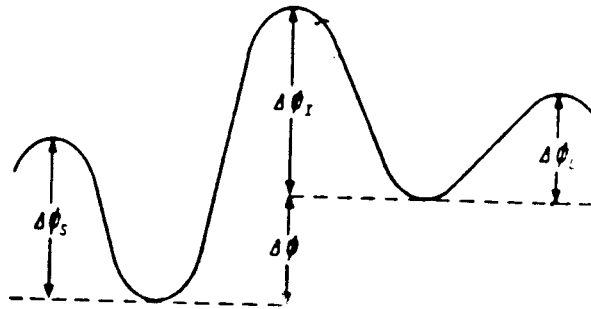


Figura 15 - Energia livre de uma partícula próximo a interface sólido-líquido (sólido a esquerda e líquido a direita). $\Delta\phi$ é a diferença de energia livre entre átomos no sólido e líquido em suas posições de equilíbrio. $\Delta\phi_s$ é a energia livre de ativação para movimento no sólido e $\Delta\phi_l$ é a energia de ativação para movimento no líquido. $\Delta\phi_i$ é a energia de ativação necessária para transferir um átomo do líquido para o sólido [21].

A frequência resultante desses processos de transição será:

$$v_r = v_{ls} - v_{sl} \quad (56)$$

Substituindo as equações (54) e (55) em (56), encontramos que:

$$v_r = v_{ls} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta\phi_i}{kT}\right) \right) \quad (57)$$

Considerando $\frac{\Delta\Phi}{kT} \ll 1$, o que equivale a dizer um pequeno superresfriamento na frente de cristalização, e expandindo o termo da exponencial, teremos que a frequência resultante dos processos de transição será dado por:

$$\nu_r = \nu_{1s} \frac{\Delta\Phi}{kT} \quad (58)$$

A velocidade de crescimento do cristal então pode ser escrita como:

$$R_{(rnt)} = \nu_r \lambda \quad (59)$$

onde λ é o espaçamento entre as camadas de uma dada face cristalina. Substituindo as equações (55) e (56) em (58) e depois substituindo ν_r em (59), teremos a velocidade de crescimento em função dos parâmetros do processo:

$$R_{(rnt)} = \lambda \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_i}{kT}\right) \frac{L \Delta T}{kT T_m} \quad (60)$$

Portanto, a velocidade de crescimento de uma face particular de um cristal sobre interfaces atômicamente rugosas é diretamente proporcional ao superresfriamento do sistema. Na prática existe uma grande dificuldade em se conhecer todos os parâmetros do processo e a equação (60) é, geralmente, simplificada como:

$$R_{(rnt)} = \omega \Delta T \quad (61)$$

onde ω [cm/s °C] é chamado de coeficiente cinético de crescimento. Resultados experimentais em processos de crescimento de cristais por fusão e, em alguns casos por solução, tem mostrado que a velocidade de crescimento de uma dada face é diretamente proporcional a diferença de temperatura [19,21].

2.7 - TRANSPORTE DE MASSA EM CRESCIMENTO POR SOLUÇÃO

Nesta seção apresentaremos os dois primeiros estágios, (i) e (ii) enumerados na seção 2.4, referentes a contribuição do transporte de massa na cinética de crescimento do cristal. Rigorosamente, o processo de cristalização por solução envolve simultaneamente o transporte de massa e calor entre a superfície do cristal e o nutriente circunvizinho [30]. A figura 16 mostra os fenômenos envolvidos em crescimento de cristais por solução em sistemas reais.

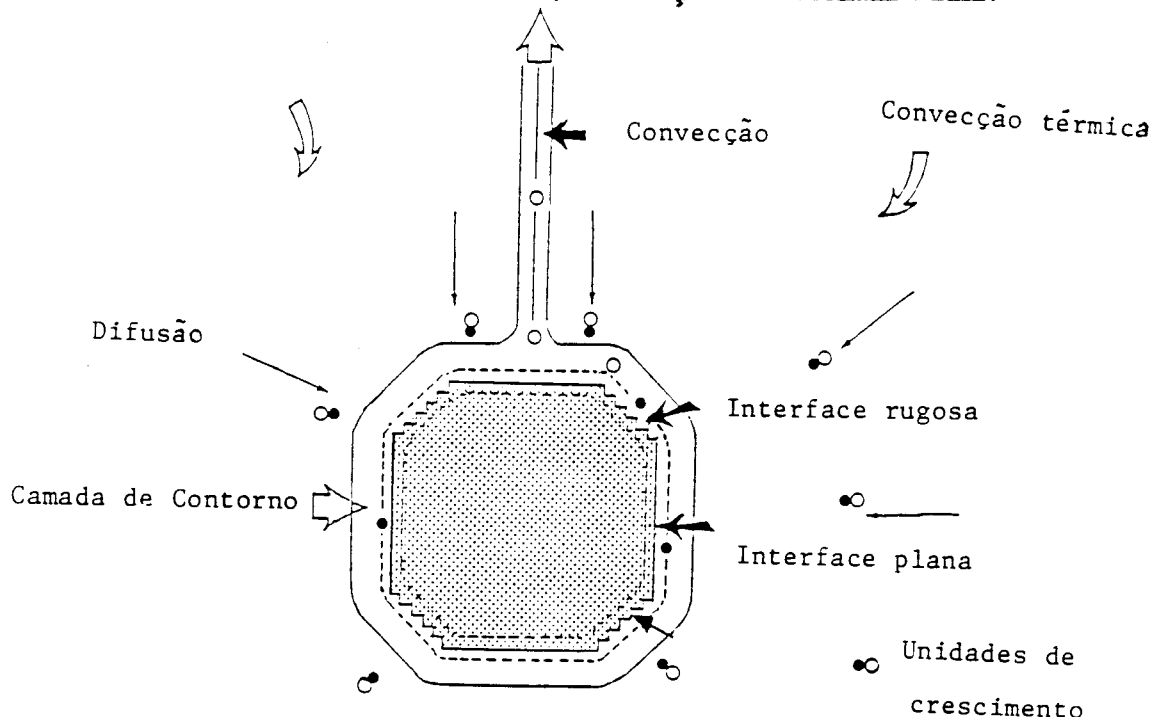


Figura 16 - Fenômenos envolvidos em crescimento de cristais por solução em sistemas reais. Unidades de crescimento acopladas com moléculas do solvente são transportadas do bulk da solução, por difusão e convecção, para a camada de contorno. Através dos processos de desolvatação e incorporação das unidades de crescimento na interface a solução ao redor de um cristal crescendo torna-se mais leve gerando convecção ("buoyancy driven convection").

A supersaturação da solução, isto é, a diferença entre a concentração real na solução e a concentração de equilíbrio, é chamada de força motora para o crescimento. De acordo com Lewis [31] a força motora total, ΔC , pode ser dividida em algumas contribuições, cujas variações com a distância da face do cristal estão ilustradas na figura 17:

$$\Delta C = \Delta C_m + \Delta C_i + \Delta C_t + \Delta C_c \quad (62)$$

onde os subscritos m, i, t e c significam transporte de massa, cinética de interface, temperatura, devido ao calor latente de cristalização, e curvatura, que é omitida para crescimento de cristais macroscópicos, respectivamente.

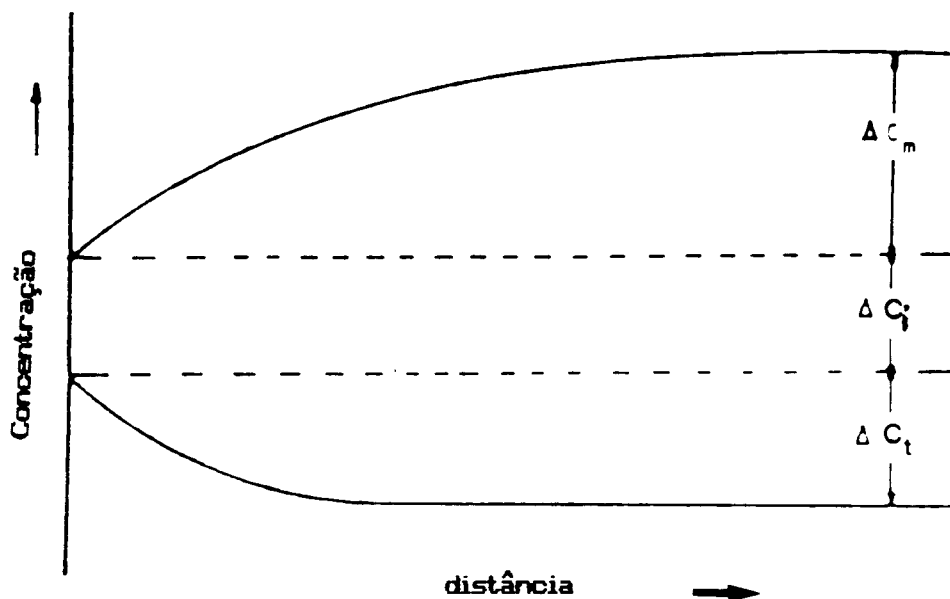


Figura 17- Variação da concentração com a distância da superfície de um cristal em crescimento por solução [32].

O termo ΔC_t é pequeno quando comparado com os outros termos de ΔC em

processos de crescimento por solução, visto que não existem trocadores de calor em contacto direto com o cristal em crescimento. Por outro lado, existe um gradiente de concentração associado com a difusão do soluto da solução para a face de crescimento que diminui a concentração na face abaixo do valor C_{∞} e é representado pelo termo ΔC_m . O termo ΔC_i é a supersaturação associada com os processos de cinética de interface (adsorção, migração e captura na superfície do cristal). A cinética pode depender da perfeição do cristal, como discutimos anteriormente, da deformação da rede, de impurezas e da temperatura.

Fundamentalmente, existem dois problemas de transporte de massa em considerações sobre o crescimento: O primeiro é o cálculo do coeficiente de segregação de uma impureza quando a velocidade de crescimento é conhecida, como nos processos de solidificação controlada das técnicas Czochralski, Bridgman, fusão zonal, etc.. O outro é o cálculo da velocidade de crescimento do cristal em processos por solução, quando a supersaturação é conhecida. Para resolver os dois problemas a superfície do cristal é escolhida como origem do sistema de coordenadas, isto é, a interface é considerada estacionária [33]. Neste trabalho estamos particularmente interessados no segundo problema.

Inicialmente, para calcularmos a velocidade de crescimento, vamos considerar que o processo de transporte das unidades de crescimento (soluto) é conduzido somente por difusão ordinária através de um filme completamente estagnante que reside na superfície do cristal. A solução fora deste filme é imaginada ser completamente uniforme, como mostrado na figura 18. A espessura deste filme, denotado por $\delta^{\frac{1}{2}}$, é assumida constante e de dimensões macroscópicas. Este modelo é conhecido como modelo de filme estagnante e foi introduzido por Nernst e Brunner [03] em 1904. O modelo prediz uma mudança linear na

concentração à frente da interface cristal/solução.

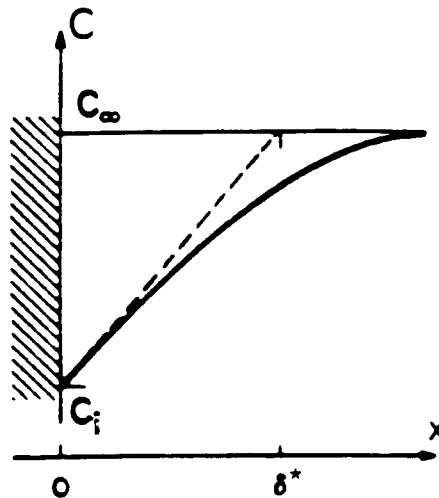


Figura 18 - Concentração da solução em função da distância da superfície do cristal. δ^* é a espessura do filme estagnante como proposto por Nernst e Brunner [30].

A condição de fluxo resultante zero, normal à interface, é válida somente quando a taxa de transferência de massa é pequena, como ocorre em alguns casos em crescimento de cristais por solução. Portanto, considerando a interface estacionária, teremos que o fluxo de crescimento do cristal deve ser igual ao fluxo difusivo. Matematicamente, temos:

$$R \rho_s = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \quad (63)$$

onde R é a velocidade de crescimento linear [cm/s], ρ_s é a densidade do cristal [g/cm³], $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração na interface normal à superfície, D é o coeficiente de difusão de volume, da ordem de 10^{-5} - 10^{-6} $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ e assumido independente da concentração. Logo substituindo o valor de $\frac{dC}{dx}$, com base na figura 18, encontramos que:

$$R_{\text{lim}} = \frac{D}{\rho \delta^*} (C_{\infty} - C_i) \quad (64)$$

onde C_i é a concentração na interface, C_{∞} é a concentração do "bulk" da solução e a velocidade de crescimento linear é diretamente proporcional à supersaturação da solução.

Se considerarmos o processo de crescimento de cristal separado em dois processos consecutivos, como discutimos anteriormente na seção 2.4, e se a incorporação das unidades de crescimento na superfície é o processo mais lento, então podemos escrever a velocidade de crescimento como [33]:

$$R_{(lin)} = K_i (C_i - C_e) \quad (65)$$

onde K_i é chamado de coeficiente cinético interfacial e C_e é a concentração de equilíbrio. O valor de K_i geralmente depende da direção cristalográfica da face em crescimento.

Para processos consecutivos nós podemos eliminar C_i entre as equações (64) e (65), de modo que:

$$R_{(lin)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_i} + \frac{\rho \delta^{\frac{2}{3}}}{D}\right)} (C_{\infty} - C_e) \quad (66)$$

A equação (66), sob o ponto de vista de um modelo elétrico, lembra a lei de Ohm, onde a "corrente de cristalização" R é proporcional à "diferença de potencial de cristalização" ($C_{\infty} - C_e$). O termo no denominador da equação (66) reflete a resistência total no circuito de cristalização. Desta maneira, a velocidade de crescimento linear de uma dada face cristalina é função linear da supersaturação. Como discutimos anteriormente, isto corresponde a processos de crescimento em altas supersaturações.

2.7.1 - TRANSPORTE DE MASSA DIFUSIVO-CONVECTIVO

Na seção anterior derivamos uma expressão para a velocidade de crescimento considerando a existência de um filme estagnante na superfície. No entanto, estudos teóricos e experimentais [33-37] em transferência de calor e massa tem mostrado que o conceito fictício de filme estagnante não existe. A velocidade do fluido, paralela a superfície, somente aproxima-se de zero quando nos aproximamos da superfície. Assim, em processos de crescimento de cristais, tanto a difusão como o fluxo de fluido interfacial, devido a convecção, são responsáveis pelo transporte de massa.

Em estudos de transporte de massa, entretanto, tem-se definido uma camada de contorno de difusão que dá o gradiente de concentração correto na superfície do cristal. O perfil de concentração previsto nesta camada de contorno é exponencial, como veremos abaixo. Rigorosamente, a definição de uma camada de contorno de difusão é do mesmo modo fictícia, mas neste caso a velocidade transversal não é nula. Geralmente, é assumido que a espessura da camada de contorno é independente do fluxo interfacial. No entanto, como temos realmente um perfil de velocidade, ao invés de um filme estagnante na superfície, é de se supor que a espessura da camada de contorno se altere com as condições de crescimento, como mostraremos neste trabalho.

Fluxos convectivos podem ser benéficos para o crescimento de cristal porque reduzem a barreira de difusão para o transporte de massa e calor na interface. Desta forma, a convecção, forçada ou natural, modifica a cinética de crescimento, a incorporação de impurezas, a homogeneidade na composição, a estabilidade morfológica e a nucleação. A convecção forçada pode ser introduzida em processos de crescimento de inúmeras maneiras, como por exemplo, o

bombeamento de solução supersaturada em processos de crescimento de cristais por solução aquosa, girando o dispositivo no qual o cristal é mantido durante o crescimento, como nas técnicas de fusão e solução, etc. A convecção natural pode ser gerada devido a expansão térmica, dependência da solubilidade com a temperatura, de situações gravitacionalmente instáveis devido a gradientes de temperatura e/ou concentração, etc. [36].

Por outro lado, mesmo na ausência de convecção forçada, o próprio crescimento do cristal gera convecção [36,37], como mostrado na figura 16. Isto acontece de duas maneiras: primeiro, a superfície do cristal avança durante o crescimento em direção ao nutriente, incorporando parte da solução (soluto) e rejeitando uma outra parte (solvente), isto é, parte do soluto e, algumas vezes parte do solvente, tornam-se cristal. Esta incorporação causa um *fluxo líquido* de solução em direção ao cristal. Este fluxo, portador de soluto, é chamado de fluxo de cristalização ou fluxo interfacial e, algumas vezes, contribui mais para a velocidade de crescimento do que a difusão. Segundo, as propriedades volumétricas da solução e do cristal nem sempre são iguais e podem depender da composição da solução.

Vamos agora combinar os conceitos de transporte de massa difusivo-convectivo para determinarmos a velocidade de crescimento normal de uma dada face cristalina e o perfil de concentração adjacente à interface. Assumimos que um cristal cresce em um fluido multicomponente e que as unidades de crescimento são transportadas no sentido da interface. Os outros componentes do fluido (solventes), considerados quantitativamente rejeitados pelo cristal, impedem este transporte. Dependendo das taxas relativas da cinética de ligação na interface e da cinética de transporte através do fluido, encontraremos diferentes perfis de

concentração.

Se a cinética de ligação é a taxa limitante do crescimento, a concentração de soluto no fluido será uniforme, como mostrado na figura 19a. Quando o transporte de massa é a taxa limitante, cria-se uma região com menor número de unidades de crescimento próximo a interface, como mostrado na figura 19b.

No estado estacionário, estes perfis de concentração, considerando o problema somente em uma dimensão, mover-se-ão rigidamente ligado a interface que se move. Para obter uma solução independente do tempo para $C(y)$, temos que transformar o problema em um sistema de coordenadas que se move com a taxa de crescimento da interface, R , a taxa de crescimento normal da face cristalina.

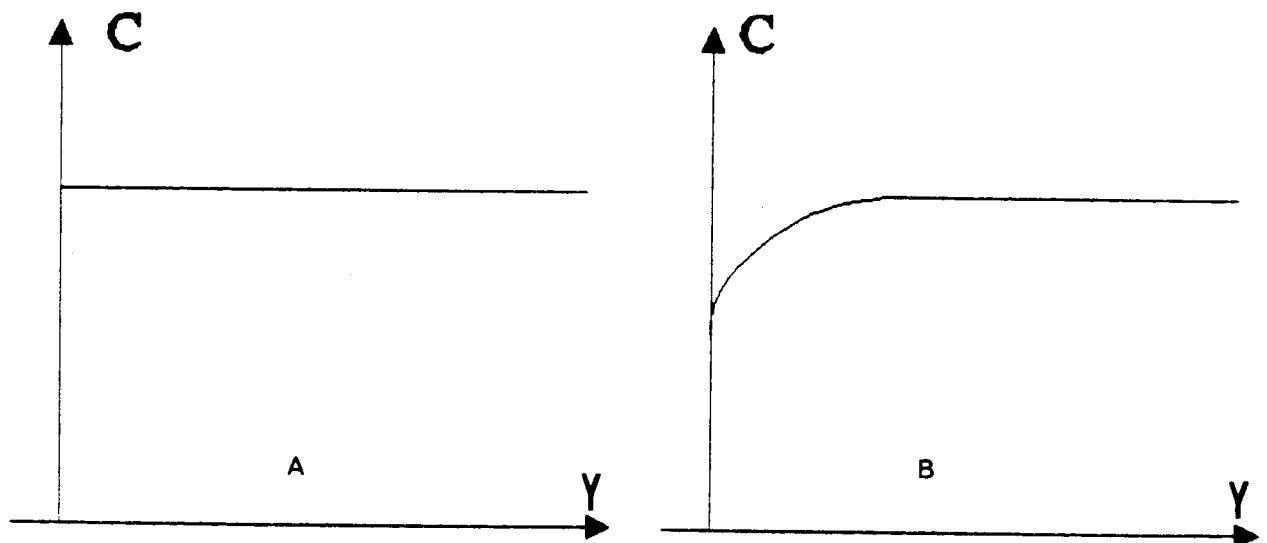


Figura 19 - Representação esquemática da concentração das unidades de crescimento na interface cristal/solução. (a) cinética de superfície é a taxa limitante (b) transporte de massa é a taxa limitante do crescimento .

O crescimento é então considerado como o fluxo de sólido deixando a

interface estacionária no cristal. Este fluxo de crescimento do sólido deve ser balanceado pelo fluxo de soluto do fluido em direção à interface. Portanto, na interface (em $y=0$), devemos ter:

$$R C_S = V_f C_0 + D \left(\frac{dC}{dy} \right)_0 \quad (67)$$

onde V_f é a velocidade do fluido interfacial, C_0 é a concentração da solução na interface, D é o coeficiente de difusão do soluto, $\frac{dC}{dy}$ é o gradiente de concentração na interface e C_S é a concentração do sólido, definida como a densidade do sólido dividida pelo seu peso (ou massa) molecular. Neste caso, o fluxo de crescimento do cristal é considerado com a superposição do fluxo interfacial mais o fluxo difusivo.

Para resolver a equação (67) para a velocidade de crescimento, devemos conhecer V_f . Na literatura de crescimento de cristais [30,33,36,37] três definições tem sido adotadas no estudo do processo de transporte de massa, ou seja: a velocidade média de massa, quando a densidade da solução é independente da composição; a velocidade média molar, quando a concentração molar total é constante; e a velocidade média de volume, quando os volumes molares parciais são constantes. Em crescimento de cristais por solução é mais comum que os volumes molares parciais sejam constantes [33,38]. Considerando a velocidade média de volume podemos escrever, segundo Wilcox [33], a velocidade do fluido V_f como:

$$V_f = C_S (v_{S,f}) R \quad (68)$$

onde R é a velocidade de crescimento do cristal e $v_{S,f}$ é o volume molar parcial do soluto na solução $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$. Portanto, substituindo a equação (68) na equação (67) podemos então calcular a velocidade de crescimento do cristal. Considerando a presença de uma camada de contorno de difusão (δ) na superfície, onde o

gradiente de concentração é dado por $\frac{C_{\infty} - C_0}{\delta}$, teremos a velocidade de crescimento:

$$R_{(min)} = \frac{D}{C_s \delta} \frac{(C_{\infty} - C_0)}{(1 - v_{s,f} C_0)} \quad (69)$$

onde a concentração agora é dada em $\frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$ e a velocidade de crescimento é diretamente proporcional à supersaturação, como na equação (66), mas com a correção do fluxo interfacial devido a convecção gerada pelo próprio crescimento do cristal. Em situações práticas de crescimento de cristais a contribuição da convecção, gerada pelo próprio cristal durante o processo de crescimento, para o fluxo total pode tornar-se comparável ou mesmo maior do que a parte difusiva. Como exemplo, podemos citar o trabalho realizado por Goldsztaub e outros [11], onde a discrepância encontrada entre a velocidade de crescimento medida e a calculada pela equação (66) é explicada se a correta formulação dos fluxos de massa são consideradas, sem a necessidade de formular hipóteses controvertidas. Situações similares podem surgir em quaisquer outros processos de crescimento de cristais incongruentes. É importante salientar que a equação (69) contém toda hidrodinâmica do sistema para processos de crescimento sem convecção forçada [39].

A apropriada equação diferencial para o transporte no fluido, no estado estacionário, sob condições de crescimento e no mesmo sistema de referência é dado por:

$$D \frac{d^2 C(y)}{dy^2} + v_f \frac{dC(y)}{dy} = 0 \quad (70)$$

Esta equação é válida para porções planares do cristal. Para resolver a equação (70) para $C(y)$ devemos especificar as condições de contorno, ou seja, na superfície

do cristal, em $y=0$, teremos que $C(0) = C_0$ e na borda da camada de contorno, em $y=\delta$, teremos que $C(\delta) = C_{\infty}$. Logo, o perfil de concentração será:

$$C(y) = C_0 + (C_{\infty} - C_0) \left(\frac{\exp(-V'y) - 1}{\exp(-V'\delta) - 1} \right) \quad (71)$$

onde V' é $\frac{V_f}{D}$ e o perfil de concentração varia exponencialmente à frente da interface e dentro da camada de contorno.

Vamos analisar uma situação especial em que $\frac{V_f \delta}{D} \ll 0.1$ e y é muito pequeno. Considerando somente o primeiro termo da expansão das exponenciais encontraremos que:

$$\frac{C(y) - C_0}{C_{\infty} - C_0} = \frac{y}{\delta^*} \quad (72)$$

onde δ^* é a espessura do filme estagnante, como introduzido por Nernst e Brunner [03]. O perfil de concentração, nesta condição, é linear à frente da interface de cristalização e foi erroneamente utilizado por Nernst e Brunner para explicar a cinética de crescimento de cristais por solução aquosa.

CAPÍTULO III

MEDIDA DE FASE POR DIFRAÇÃO: Dispositivo e experimento anterior

3.1 - INTRODUÇÃO

Os objetivos deste capítulo são apresentar o princípio do método óptico para o estudo do perfil de concentração do soluto à frente da interface de crescimento ou dissolução de cristais, bem como mostrar e analisar os resultados obtidos com este método.

Durante o processo de crescimento (ou dissolução) de cristais por solução são formados, próximos da interface cristal-nutriente, campos de concentrações, como discutimos anteriormente no capítulo 2. O índice de refração da solução, e logo o comprimento do caminho óptico, depende da concentração do soluto. Assim, gradientes de concentração geram gradientes de índice de refração. Deste modo, campos de concentrações, em soluções transparentes, podem ser observados através de métodos ópticos.

Existem vários métodos ópticos convenientes para o estudo do perfil de concentração: Schlieren; interferometria clássica; interferometria holográfica uni e multidirecional, por exemplo. O método de Schlieren tem sido particularmente empregado somente para estudos qualitativos dos fenômenos de transporte de massa. Geralmente, a sua aplicação está restrita a análises do movimento convectivo durante o processo de crescimento do cristal [40,41]. Interferometria clássica e holográfica tem sido usadas para estudos quantitativos do perfil de concentração existente à frente da interface, mas somente em regiões da superfície do cristal onde o movimento convectivo é estável [11,42,43,44]. Isso faz com que as informações obtidas nem sempre revelem o verdadeiro gradiente de concentração em que todas as faces em crescimento ou dissolução estão submetidas.

Por outro lado, o dispositivo de medida de fase por difração - "DIFFRASOR", possibilita a determinação do perfil de concentração em quaisquer condições de fluxo da solução e sobre quaisquer faces cristalinas em crescimento ou dissolução. Além disso, a mais relevante característica deste dispositivo é o seu poder de resolução espacial, fornecendo informações bem localizadas do gradiente de concentração, que normalmente são difíceis de assegurar com os outros métodos ópticos [45].

3.2 - DISPOSITIVO DE MEDIDA DE FASE POR DIFRAÇÃO - "DIFFRASOR"

O princípio do dispositivo de medida de fase por difração já foi apresentado anteriormente [45-50] e é bastante simples: um feixe de laser propagando-se através de uma solução com um cristal em condições de crescimento ou dissolução sofre deflexão devido ao gradiente de índice de refração gerado pelo processo de crescimento ou dissolução do cristal. Se interceptarmos o feixe do laser com uma fenda retangular, após ter propagado pela solução, o padrão de difração obtido também é desviado em relação a uma situação inicial onde o gradiente de índice de refração é nulo. A figura 20 mostra esquematicamente a idéia básica deste método. Assim, fixando uma posição de referência no padrão de difração, por exemplo a posição do primeiro mínimo lateral, e medindo o seu deslocamento para diferentes posições da fenda em relação a superfície do cristal, para uma dada condição experimental de crescimento ou dissolução, o perfil do índice de refração (ou concentração) é obtido. A intensidade e a forma do padrão de difração também são alteradas, mas não tão fortemente quanto ao deslocamento. Neste trabalho somente consideramos o deslocamento do primeiro mínimo lateral à esquerda.

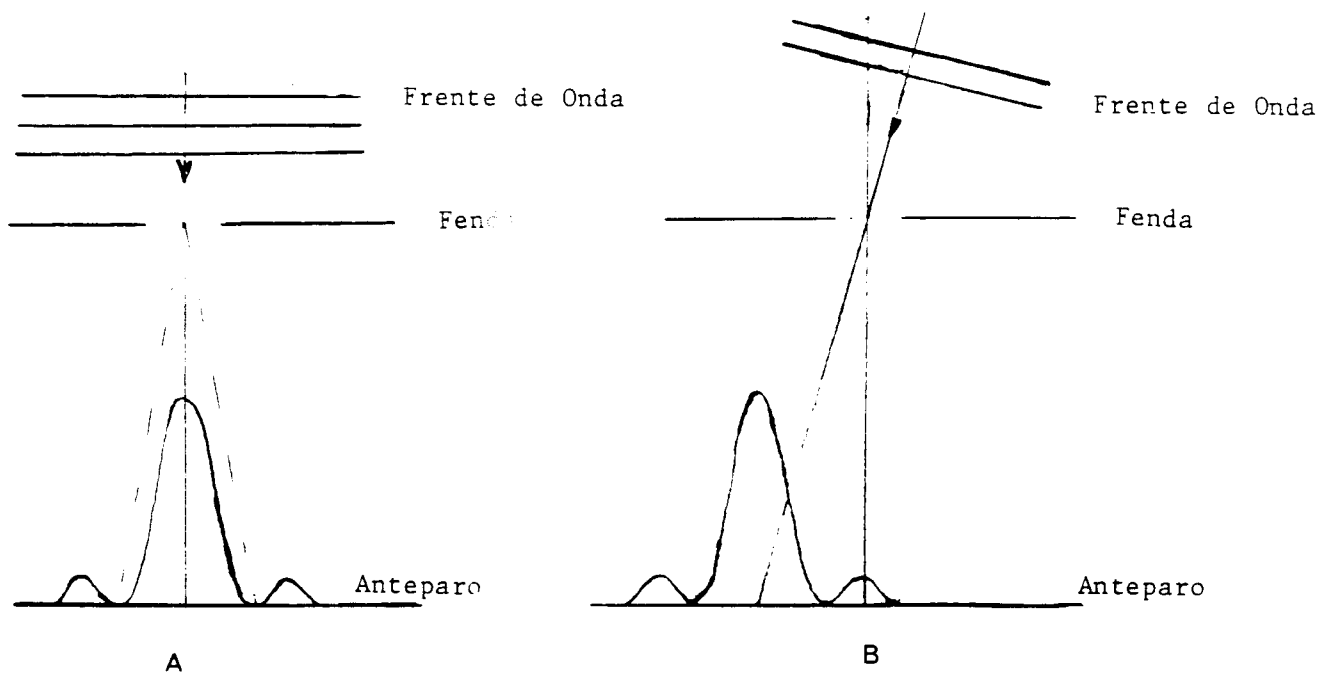


Figura 20 - Representação esquemática do deslocamento do padrão de difração após ter propagado pela solução. (a) sem a presença do cristal; (b) na presença de um cristal em condições de crescimento ou dissolução.

A posição do mínimo do padrão de difração, que será a grandeza a ser medida, deve ser traduzida em parâmetros relacionados com as características de crescimento ou dissolução do cristal para posteriores análises da influência dos fenômenos de transporte no processo de crescimento ou dissolução. Em outras palavras, precisamos encontrar uma função que relacione o gradiente de concentração com o deslocamento da posição do mínimo.

Considere a figura 21. Uma frente de onda incide sobre o recipiente de crescimento a uma altura y_0 da superfície do cristal. Omitiremos os efeitos devido as paredes do recipiente. A expressão da onda num ponto P e tempo t pode ser escrita como [5]:

$$\hat{E}(P,t) = \hat{E}_0(P) e^{i\phi(P)} e^{-i 2\pi\nu t} \quad (73)$$

onde $\hat{E}(P,t)$ é o vetor campo elétrico da onda, $E_0(P)$ é a amplitude, ν é a frequência e $\phi(P)$ é a "função de fase". Na verdade entende-se por fase da onda o termo $(\phi(P) - 2\pi\nu t)$, mas em seguida deixaremos de usar tal definição enquanto discutiremos somente $\phi(P)$, que chamaremos de fase, pois estamos somente interessados no deslocamento da posição do mínimo. A expressão (73) é a expressão de uma onda monocromática, mas não mais plana enquanto $\phi(P)$ pode ser qualquer função de P .

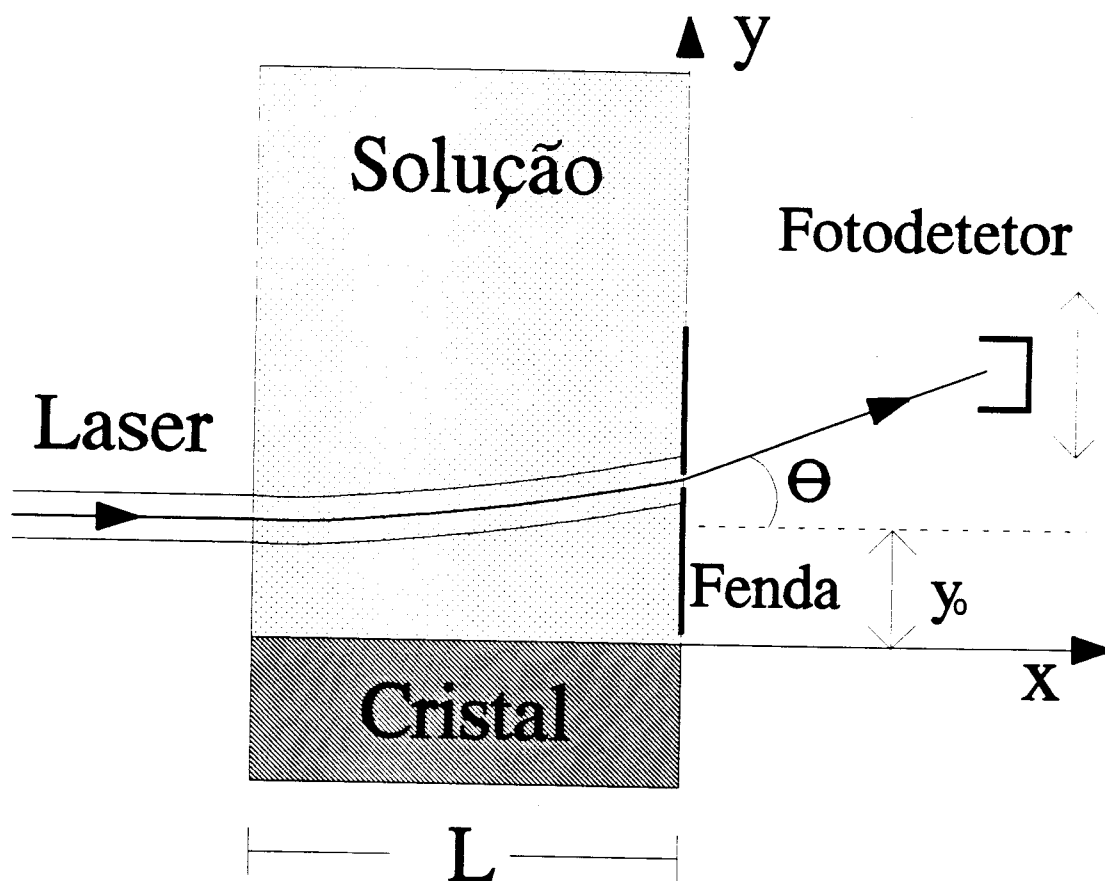


Figura 21 - Modelo usado para relacionar a variação do deslocamento da posição do mínimo com o gradiente de concentração na interface cristal/solução.

Considerando o gradiente de índice de refração, gerado pelo cristal

crystal durante o processo de crescimento ou dissolução, de geometria linear, de tal forma: $n=n(y)$; $n(x)=0$ e $n(z)=0$, podemos desenvolver a fase ao redor de um ponto P_0 , de coordenadas $(0, y_0)$, (figura 21), considerando $E_0(P)$ constante, teremos:

$$e^{i\phi(P)} \sim e^{i[\phi(P_0) + \left(\frac{d\phi}{dy}\right)_{P_0} (y - y_0)]} \quad (74)$$

Por outro lado, a expressão geral das ondas planas pode ser escrita como [51]:

$$e^{i k' [\cos \alpha' (x - x_0) + \cos \beta' (y - y_0) + \cos \gamma' (z - z_0)]} \quad (75)$$

que se reduz, em nosso caso a:

$$e^{i k' [\cos \beta' (y - y_0)]} \quad (76)$$

lembrando que $x = x_0 = 0$; $\cos \gamma' = 0$; β' é o ângulo dado pelo desvio do raio de luz com coordenada y_0 com respeito ao eixo y , imediatamente antes de sair do recipiente de crescimento e k' é igual $n(y_0) k$, onde k é o vetor de onda e igual a $\frac{2\pi}{\lambda}$.

Não levando em consideração o termo constante $e^{i\phi(P_0)}$ e comparando as equações (74) e (76), obtemos:

$$\left(\frac{d\phi}{dy}\right)_{y_0} = k' \cos \beta' = n(y_0) \frac{2\pi}{\lambda} \cos \beta' \quad (77)$$

Para pequenos desvios θ' do feixe com respeito ao eixo x , figura 22, temos:

$$\theta' = \cos \beta' \quad (78)$$

Aplicando a a lei de Snell-Descartes para o feixe refratado, figura 22, na saída do recipiente de crescimento, conseguimos:

$$n(y_0) \theta' = \theta(y) n_{ar} \quad (79)$$

onde n_{ar} é o índice de refração do ar e será assumido igual a unidade.

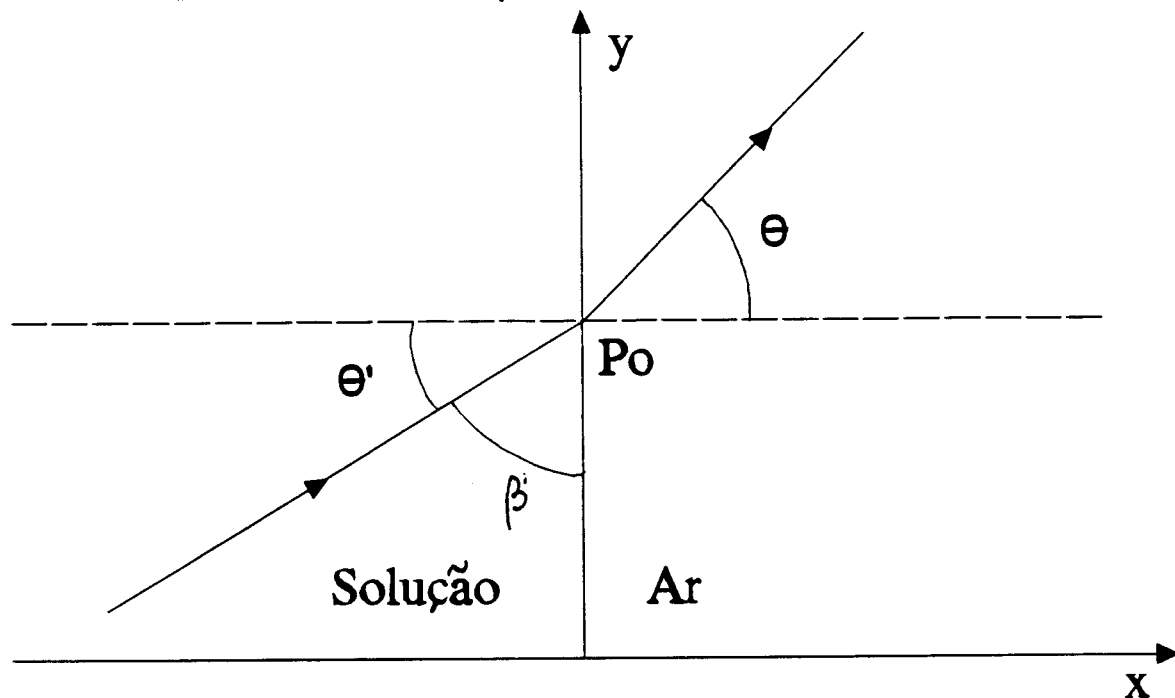


Figura 22 - Geometria entre o raio incidente e o raio refratado, para pequenos ângulos θ' do feixe com respeito ao eixo x , no ponto $(0, y_0)$. O deslocamento do feixe devido a parede do recipiente de crescimento (espessura de 1 mm) é da ordem de 1 μm e é desprezado.

Substituindo as equações (78) e (79) em (77), encontramos que:

$$\left(\frac{d\phi}{dy}\right)_{y_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \theta(y) \quad (80)$$

Por outro lado, podemos escrever que a fase de uma onda plana, dentro da solução e na vizinhança do recipiente de crescimento, ou seja, no ponto P_0 , como:

$$\phi(y) = \frac{2\pi}{\lambda} L n(y) \quad (81)$$

onde L é o comprimento do caminho óptico efetivo e $n(y)$ é o índice de refração da

solução, que é função de y . Diferenciando a equação (81) em relação a y , no ponto P_0 , encontramos:

$$\left(\frac{d\phi}{dy}\right)_{y_0} = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn(y)}{dy} \quad (82)$$

Comparando as equações (80) e (82), encontramos:

$$\frac{dn(y)}{dy} = \frac{\theta(y)}{L} \quad (83)$$

Está é uma equação diferencial, função de $\theta(y)$, que podemos resolver numericamente ou literalmente, com a condição de contorno que $n(\infty)$ é constante distante da superfície do cristal.

O ângulo de deflexão, $\theta(y)$, é proporcional ao deslocamento do padrão de difração no eixo de detecção; eixo y . Distante da superfície do cristal o sinal obtido é devido a luz difratada pela fenda, cujo índice de refração é constante. Quando nos aproximamos da superfície do cristal um gradiente $\frac{dn}{dy}$ é formado e o novo sinal detectado é deslocado com referência ao primeiro. Na aproximação de θ pequeno, podemos escrever:

$$\Delta m(y) = f \cdot \theta(y) \quad (84)$$

onde Δm é a diferença no deslocamento do primeiro mínimo do padrão de difração, dado por $\Delta m = m(\infty) - m(y)$, onde $m(\infty)$ é a posição dentro da solução onde o deslocamento é, em média, constante.

O índice de refração da solução é, também, função da sua concentração e podemos escrever :

$$\frac{dC}{dy} = \left(\frac{dn}{dy}\right) / \left(\frac{dn}{dC}\right) \quad (85)$$

onde $\frac{dC}{dy}$ é o gradiente de concentração ao longo da direção normal a face do cristal. Substituindo as equações (83) e (84) em (85) encontramos que o gradiente de

concentração está relacionado com o deslocamento do primeiro mínimo do padrão de difração por:

$$\left(\frac{dC}{dy}\right) = \frac{\Delta m(y)}{f L \left(\frac{dn}{dc}\right)} \quad (86)$$

que para uma dada condição experimental o denominador na equação (86) será constante. A sensibilidade na medida do gradiente de concentração depende da sensibilidade na medida de Δm , do comprimento do caminho óptico e do termo dn/dc . Além disso, a medida do gradiente de concentração é integrada sobre L , da mesma maneira que é realizado em interferometria holográfica unidimensional e clássica. Em nossos experimentos, capítulo IV, o comprimento do caminho óptico L , dado pela espessura da solução, foi constante e igual a 1.00 cm. A distância focal da lente era de 6.0 cm e o termo dn/dc igual a $6.775 \times 10^{-2}(\text{ml/g})$. Portanto, podemos escrever o gradiente de concentração como:

$$\left(\frac{dC}{dy}\right) = 2.46 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ ml}} \right] \Delta m(y) \quad (87)$$

Deve-se ressaltar que o gradiente de concentração depende diretamente da diferença no deslocamento da posição do mínimo, $\Delta m(y)$. A integração da equação (87) fornecerá o perfil de concentração em função da distância da interface cristal/solução :

$$C(y) = C(\infty) - \left(2.46 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ ml}} \right] \int_y^{\infty} \Delta m(y) dy \right) \quad (88)$$

onde $C(\infty)$ é a concentração do "bulk" da solução e o limite superior da integral representa a posição dentro da solução onde o gradiente de índice de refração é, em média, nulo. Nós assumimos este limite como sendo a distância da superfície onde a posição do primeiro mínimo lateral mantém-se, em média, constante. Das equações acima verificamos que $C(y)$ é função direta de $m(y)$ para uma dada

condição experimental, ou seja, o perfil do deslocamento do primeiro mínimo do padrão de difração obtido experimentalmente é o próprio perfil da concentração à frente da interface cristal/líquido.

3.3 - EXPERIMENTO ANTERIOR

Em 1990, o grupo de pesquisa de F. Bedarida [45], da Università di Genova (Itália), apresentou pela primeira vez o novo método óptico, denominado "diffrator", para medida do perfil de concentração em solução aquosa. Crescendo um cristal de 180 mm^3 de NaClO_3 em uma solução aquosa supersaturada (0.51% em peso) a temperatura de 28°C , num recipiente de 2.8 cm^3 , eles mostraram a eficiência do novo método e a possibilidade de medir a concentração a até $20 \mu\text{m}$ da superfície do cristal. As medidas do deslocamento da posição do mínimo foram efetuadas movendo-se o cristal a frente da fenda, mantida fixa, somente na região onde o movimento convectivo é estável. Cada medida foi realizada 2 minutos após a colocação do cristal numa certa distância do feixe do laser.

As principais conclusões deste experimento foram:

- a - O método tem um alto poder de resolução espacial, que é fixado pela largura da fenda;
- b - A técnica é altamente sensível, fornecendo informações localizadas do gradiente de concentração da solução numa região muito pequena próximo a superfície do cristal;
- c - A simplicidade da técnica permite tanto macro como micro-observações;
- d - A técnica pode ser aplicada em experimentos tanto na Terra como no Espaço;
- e - O gradiente de concentração encontrado mantém-se constante a partir de $140 \mu\text{m}$ da superfície do cristal e apresenta um mínimo próximo da superfície do cristal;

f - O perfil de concentração encontrado apresenta um comportamento não linear à frente da superfície de crescimento.

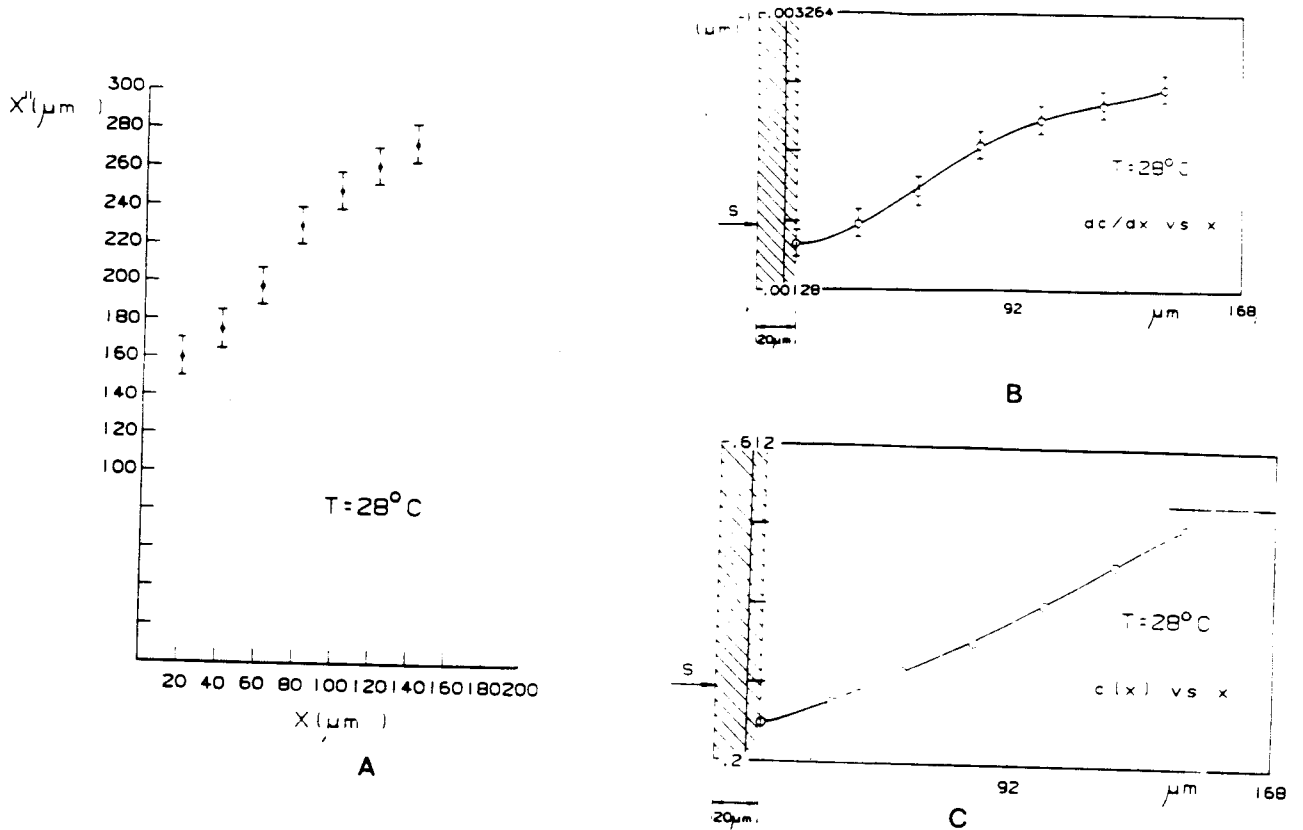


Figura 23 - (a) Deslocamento do padrão de difração X' versus distância x do cristal a 28°C . A solução foi saturada a 30°C . (b) Gradiente de concentração versus a distância do cristal. S é a superfície do cristal. (c) Concentração da solução versus distância da superfície de crescimento [45].

Das conclusões relativas ao novo método podemos notar que ele é mais vantajoso para a medida da concentração próximo a superfície do cristal do que as técnicas interferométricas, onde a medida da concentração próximo da superfície depende muito da largura das franjas de interferência. Por outro lado, as

conclusões referentes ao processo de crescimento são, no mínimo, estranhas e carecem de significado físico, se considerarmos somente o processo de transporte do soluto para a interface. A figura 23 mostra os resultados deste experimento como publicados no J. Crystal Growth. Os autores não propuseram uma interpretação para os resultados obtidos.

Analisando os resultados do perfil do deslocamento do mínimo do padrão de difração verificamos que este varia linearmente em função da distância da superfície do cristal. Como mostramos na seção anterior, o gradiente de concentração é ligado à *variação da posição do mínimo*, $\Delta m(y)$, e não à posição do mínimo, $m(y)$, como interpretado neste experimento. Assim, recalculando o gradiente de concentração para este experimento verificamos que a partir de $140 \mu\text{m}$ o gradiente vai a zero, como mostrado na figura 24.

O fato do gradiente de concentração, distante da superfície do cristal, tender a um valor constante, e não ir a zero, como mostrado na figura 23-B, implica que a concentração aumenta linearmente. E isto significa aumentar a concentração real da solução, o que não é possível.

Agora corrigindo a equação do gradiente de concentração fornecida no trabalho e considerando a curva de ajuste da figura 24, podemos calcular o verdadeiro perfil de concentração em função da distância da superfície do cristal para este experimento. O resultado obtido, figura 25, agora mostra que a concentração varia linearmente muito próximo da interface, como deveria ser esperado, devido a alta supersaturação relativa usada no processo de crescimento do cristal de NaClO_3 .

Dois outros fatores podem ter afetados os resultados deste experimento: O primeiro foi a movimentação do cristal durante a realização das medidas. Este

procedimento perturba as condições de crescimento na interface, mesmo esperando 2 minutos após a movimentação do cristal na solução para a medida da posição do mínimo. Segundo, o pobre controle da temperatura da solução, pode também afetar as condições de crescimento. Além disso, como o cristal foi movimentado no recipiente de crescimento pode estar superposto a estes resultados um gradiente de temperatura.

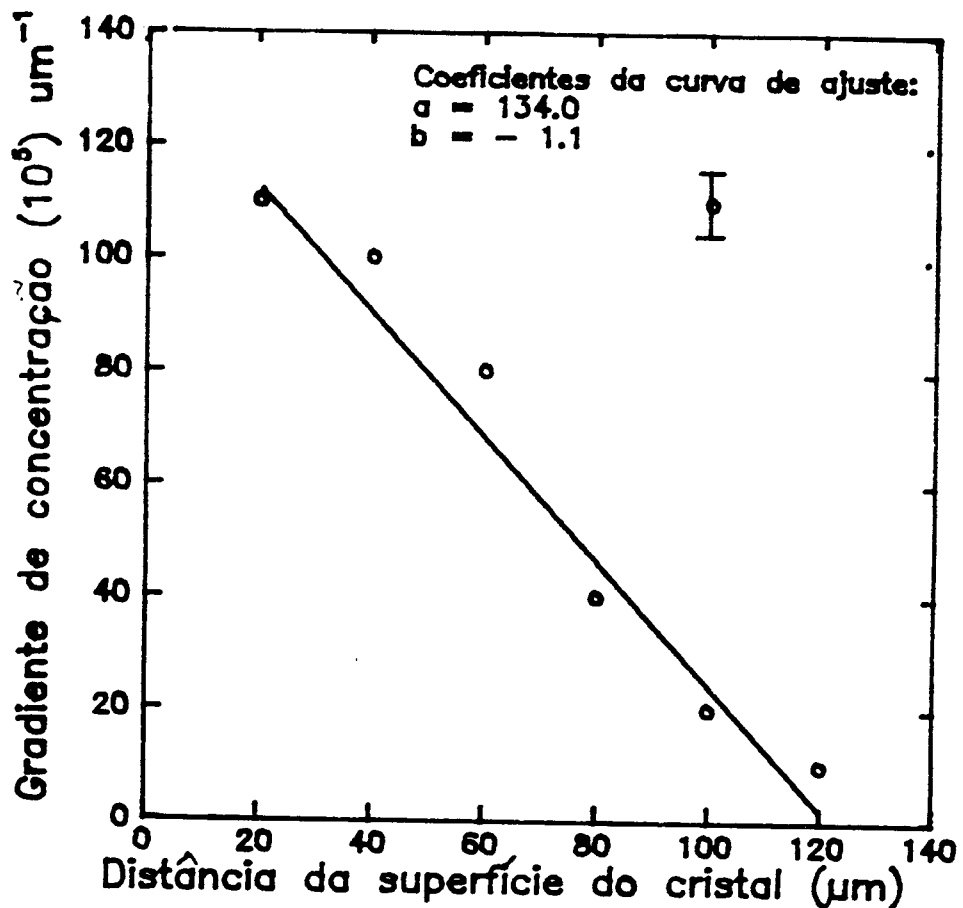


Figura 24 - Gradiente de concentração em função da distância da superfície do cristal de NaClO_3 . O gradiente de concentração foi recalculado usando a expressão $\left(\frac{dC}{dx} = 10^{-5} \Delta n(y)\right)$ fornecida no trabalho [45].

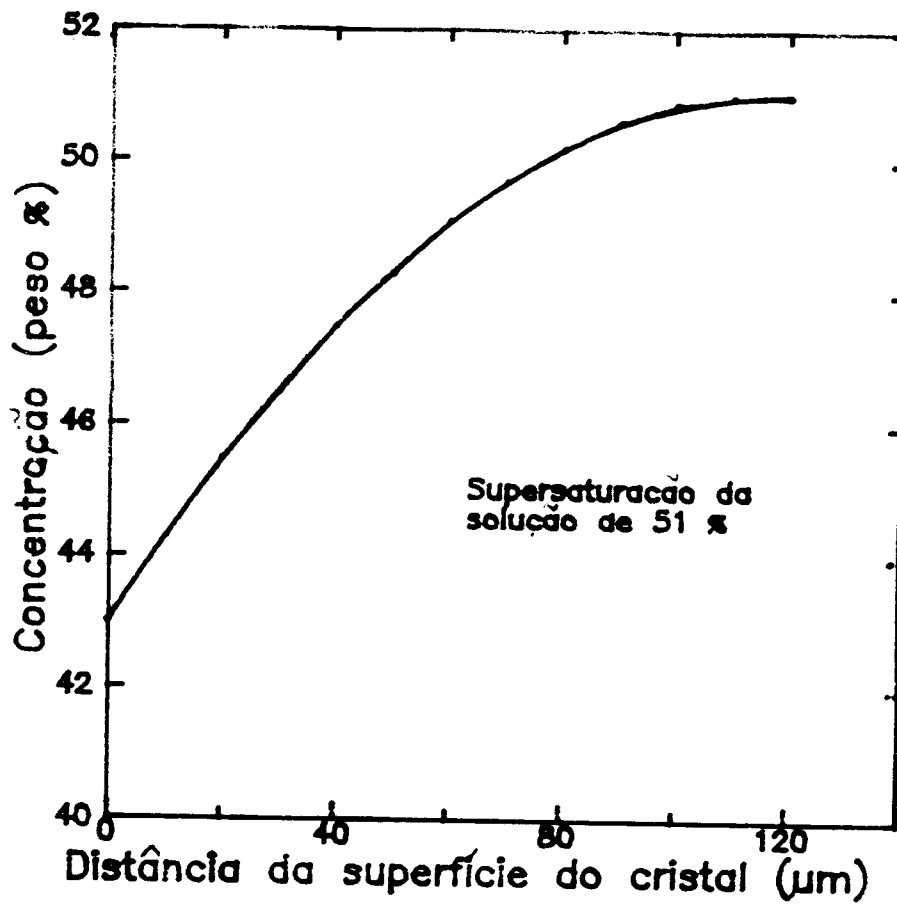


Figura 25 - Concentração da solução em função da distância da superfície do cristal. O perfil de concentração obtido mostra uma diminuição de 20% na concentração de 140 µm até 20 µm da superfície do cristal.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - DESCRIÇÃO DO DIFFRASOR

O "diffrator" consiste basicamente de uma fonte de luz monocromática, um recipiente para crescimento ou dissolução dos cristais, uma unidade de controle de temperatura, uma fenda retangular e um fotodetector, como mostrado em diagrama de blocos na figura 26.

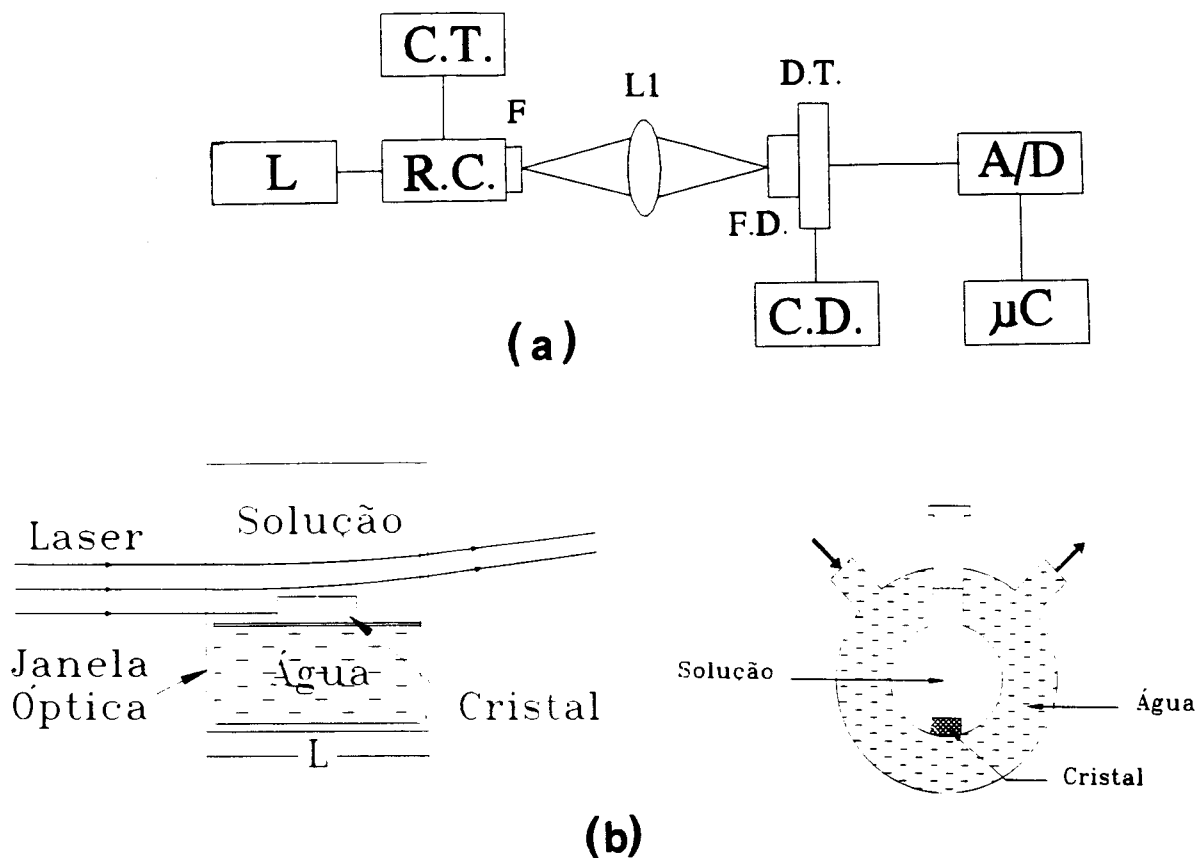


Figura 26 - (a) Diagrama de blocos do diffrator: L laser de He-Ne; R.C. recipiente de crescimento; C.T. controlador de temperatura; F fenda retangular; L_1 lente; F.D. fotodetector; D.T. dispositivo de translação; C.D. controlador; A/D conversor analógico-digital; μC microcomputador. (b) Geometria do recipiente usado para o crescimento e dissolução dos cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$.

A fonte de luz usada foi um laser de He-Ne (Uniphase), 5 mW de potência, com diâmetro do feixe de 1 mm. O recipiente de crescimento e dissolução dos monocristais de iodeto de mercúrio consistia de dois cilindros de quartzo concêntricos, como mostrado na figura 26(b). O cilindro externo, com diâmetro de 20 mm e altura de 10 mm, era fechado e isto permitia a circulação de água termostaticada para o controle da temperatura de crescimento ou dissolução dos cristais. No cilindro interno, com diâmetro de 10 mm e altura de 10 mm, era colocado a solução de iodeto de mercúrio. Um banho termostático de alta capacidade térmica foi usado para controlar a temperatura no recipiente de crescimento. A flutuação de temperatura no recipiente foi menor do que 0.02°C. A distribuição de temperatura no recipiente, com solução de iodeto de mercúrio, é mostrado na figura 27. A temperatura foi medida com um termopar de Chromel-Alumel, com compensação de junção fria.

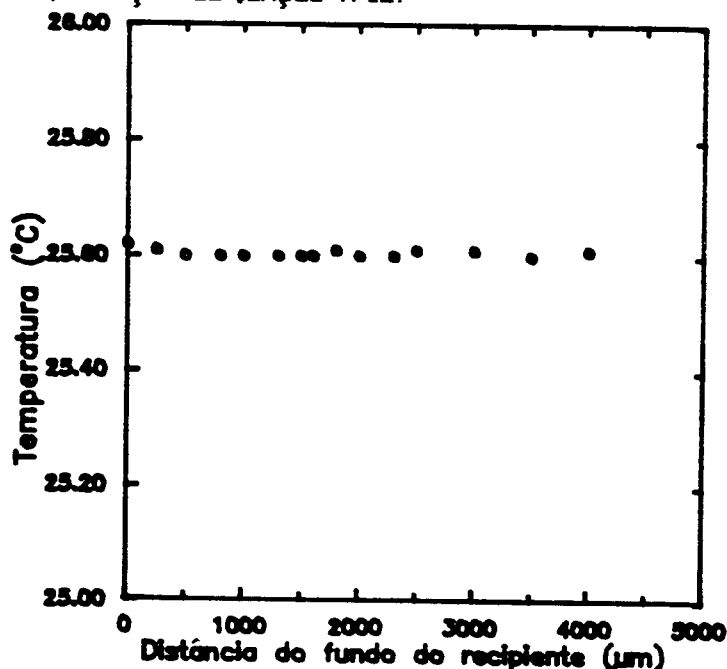


Figura 27 - Distribuição de temperatura no recipiente de crescimento.

O processo de funcionamento do "diffractor" é o seguinte:

- O feixe do laser de He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) incidindo normal à janela óptica do

recipiente de crescimento, contendo o cristal em estudo, atravessava-o e atingia uma fenda retangular, de $10\ \mu\text{m}$ ou $20\ \mu\text{m}$ de largura, colocada no plano focal de uma lente convergente ($f = 60\ \text{mm}$). Recipiente e fenda eram fixados no mesmo suporte, cujo movimento na direção vertical é controlado por micromanipuladores (passo mínimo de $10\ \mu\text{m}$). No outro plano focal da lente o fotodetector recebia o sinal do padrão de difração. A frente do fotodetector fixou-se um "pinhole" de $5\ \mu\text{m}$ de diâmetro para diminuir a intensidade do feixe do laser e aumentar a sensibilidade de detecção na separação das franjas do padrão de difração. Um circuito elétrico filtra e amplifica o sinal gerado pelo fotodetector e envia a um conversor analógico/digital de 12 bits. As informações são então processadas num microcomputador. A figura 28 mostra uma vista geral do dispositivo de medida de fase por difração - "diffrator".

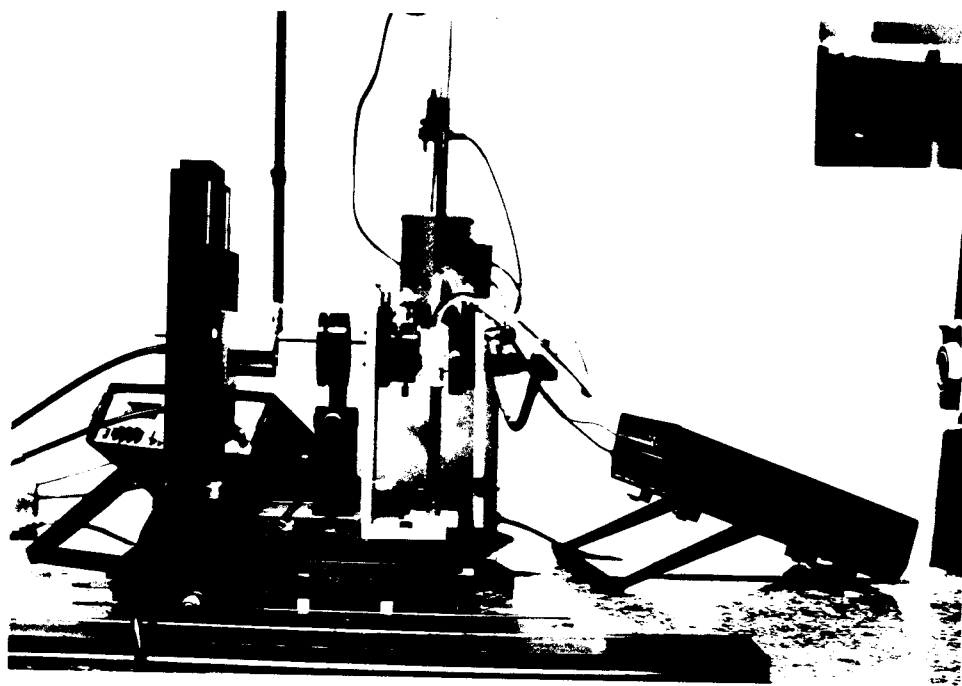


Figura 28 - Vista geral do Dispositivo de Medida de Fase por Difração - "Diffrator".

O fotodetector foi usado no modo fotovoltaico e em tal configuração produzia uma corrente elétrica proporcional a intensidade de luz de entrada com linearidade de 0.1%. Para efetuar a leitura do padrão de difração, gerado pela fenda retangular, o fotodetector movimentava-se num suporte, de alta estabilidade mecânica, com velocidade constante e controlada eletronicamente por um "driver". O suporte estava montado numa mesa x-y dotada de parafusos micrométricos.

4.2 - ALINHAMENTO DOS COMPONENTES DO DIFFRASOR

Como qualquer outra técnica óptica o diffrator é constituído de componentes que são montados separadamente. Logo, o procedimento inicial adotado foi alinhar esses componentes. Dois procedimentos experimentais foram usados: a análise da simetria do padrão de difração e a medida do deslocamento da posição do mínimo em função do deslocamento da fenda na presença da solução de iodeto de mercúrio.

Inicialmente um alinhamento prévio foi realizado medindo-se a intensidade do feixe de laser sem a presença da fenda retangular e da solução no recipiente de crescimento. Quando o máximo de intensidade foi encontrado fixamos a fenda na montagem. Para completar o alinhamento efetuamos varreduras de toda a figura de difração e analisamos a simetria das posições dos dois primeiros mínimos laterais e de suas respectivas intensidades. Através de parafusos micrométricos as correções necessárias foram efetuadas e o diffrator foi considerado alinhado quando as posições dos mínimos e as intensidades dos máximos laterais eram completamente simétricas com relação ao máximo central.

O segundo procedimento adotado, medida do deslocamento da posição do mínimo em função do deslocamento na vertical da fenda, foi realizado com dois

objetivos: Primeiro, verificar se o movimento da fenda não distorceria a figura de difração e, segundo, estudar a influência da solução na posição do mínimo.

Inicialmente efetuamos varreduras do padrão de difração sem a presença de solução para diversas posições da fenda. Neste caso não ocorreram mudanças na figura de difração. Para avaliar a influência da solução introduzimos uma solução saturada de iodeto de mercúrio no recipiente e esperamos o equilíbrio térmico ser atingido. A temperatura de saturação da solução foi de 28 °C. Varreduras do padrão de difração, a diferentes temperaturas, mostraram uma alteração das intensidades dos máximos laterais, como mostrado na figura 29, e uma pequena flutuação das posições dos mínimos. Com o objetivo de assegurar que essa flutuação não seria tão significativa, quando estivessemos com o cristal em condições de crescimento ou dissolução, realizamos uma série de medidas do deslocamento da posição do primeiro mínimo em função do deslocamento da fenda para diferentes temperaturas da solução. Os resultados obtidos, figura 30, mostraram que, em média, a posição do mínimo é constante.

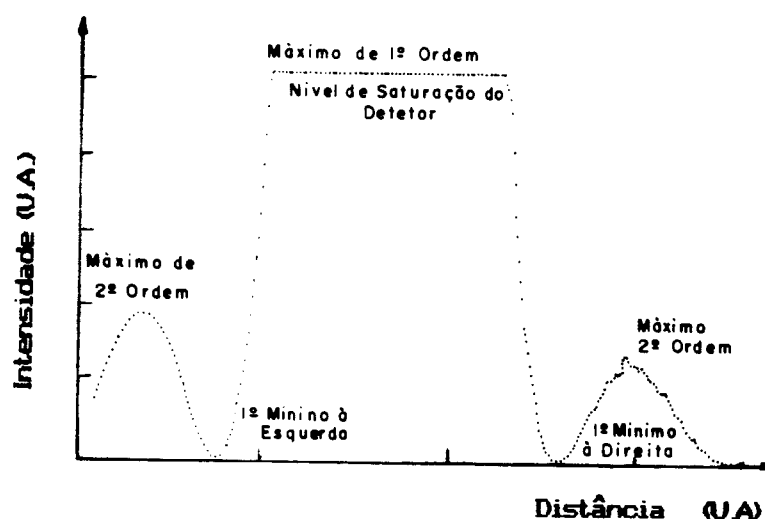


Figura 29 - Perfil do padrão de difração mostrando a variação das intensidades dos máximos laterais.

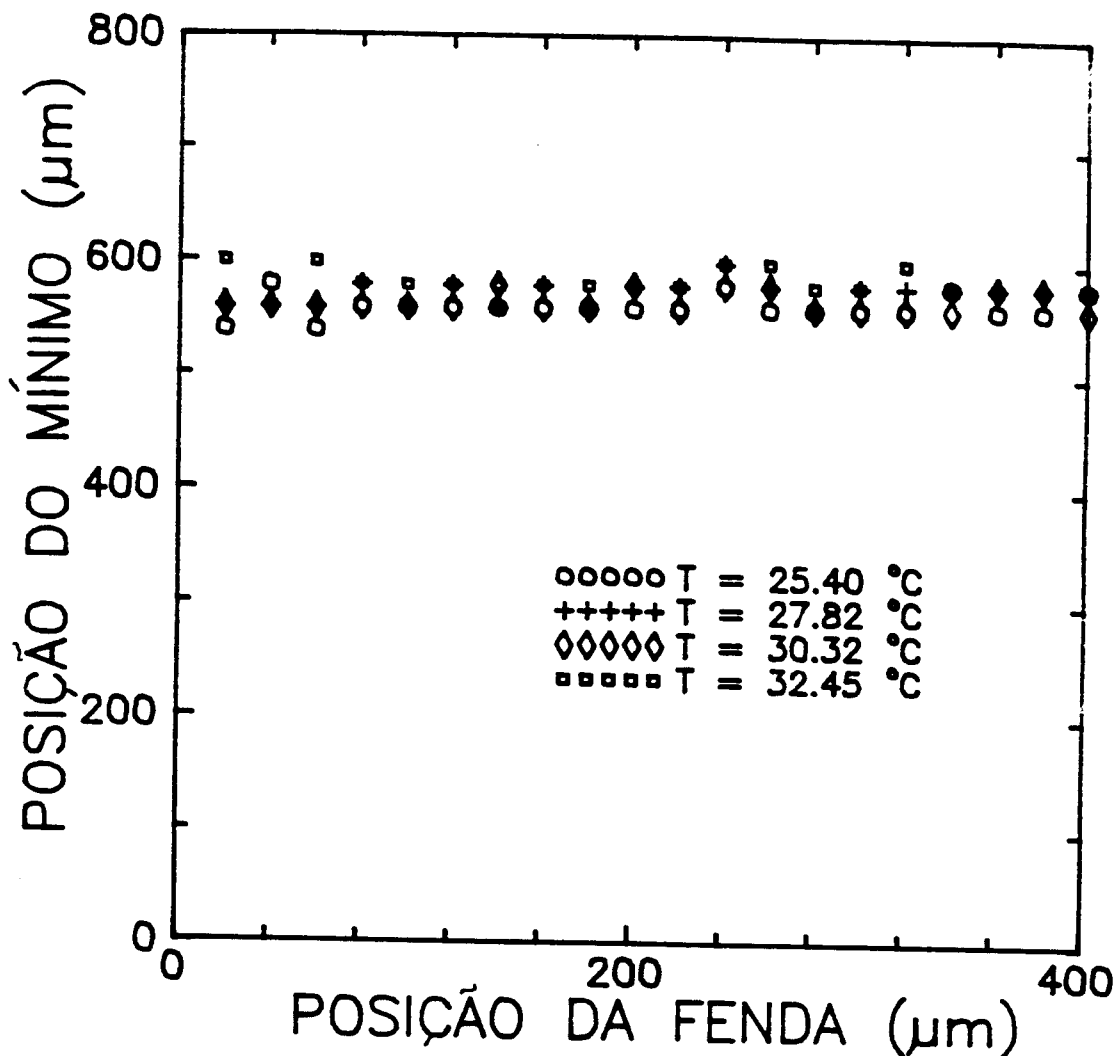


Figura 30 - Deslocamento da posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função do deslocamento da fenda para diferentes temperaturas da solução.

4.3 - PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA POSIÇÃO DA INTERFACE

A determinação da posição da interface cristal/solução foi realizada através do estudo da largura do máximo central, tomada como a distância entre os dois primeiros mínimos laterais do padrão de difração. Distante da superfície do cristal, a largura do máximo central, para uma fenda retangular, é função inversa da largura da fenda [51]. Logo, quando parte da fenda é bloqueada, por exemplo

pelo cristal, sua largura original diminui e, portanto, aumenta a largura do máximo central. Assim, o procedimento experimental adotado para a determinação da interface foi o seguinte:

_ Efetuamos uma varredura de toda a figura de difração com a fenda posicionada distante da superfície do cristal. Medimos a largura do máximo central. Movimentando-se a fenda em direção a superfície do cristal, e ao mesmo tempo medindo todo o padrão de difração, encontramos uma posição a partir da qual a largura do máximo central começava aumentar. A posição anterior à variação da largura do máximo central foi tomada como a distância mínima da interface.

Em nossos experimentos utilizamos duas fendas retangulares: uma de 10 μm e a outra de 20 μm de largura. Usando o procedimento descrito acima asseguramos, para a fenda de 10 μm de largura, que a parte inferior da fenda estava no máximo a 10 μm da superfície do cristal. Da mesma maneira, quando usamos a fenda de 20 μm de largura a parte inferior da fenda estava no máximo a 20 μm da superfície do cristal. A figura 31 mostra o efeito de alargamento do máximo central para duas distintas posições da fenda.

A partir do momento que foi estabelecida a distância mínima da interface cristal/solução a medida do deslocamento da posição do mínimo em função do deslocamento da fenda foi iniciado. Para cada condição de crescimento, ou seja, para cada temperatura, verificávamos a distância da interface. O objetivo era garantir que o cristal em condições de crescimento ou dissolução não havia alterado as condições pré-estabelecidas anteriormente. Dentro do erro experimental, na determinação da posição da interface, não foi necessário efetuar nenhuma correção devido ao crescimento ou dissolução do cristal durante a mesma série de medidas realizadas.

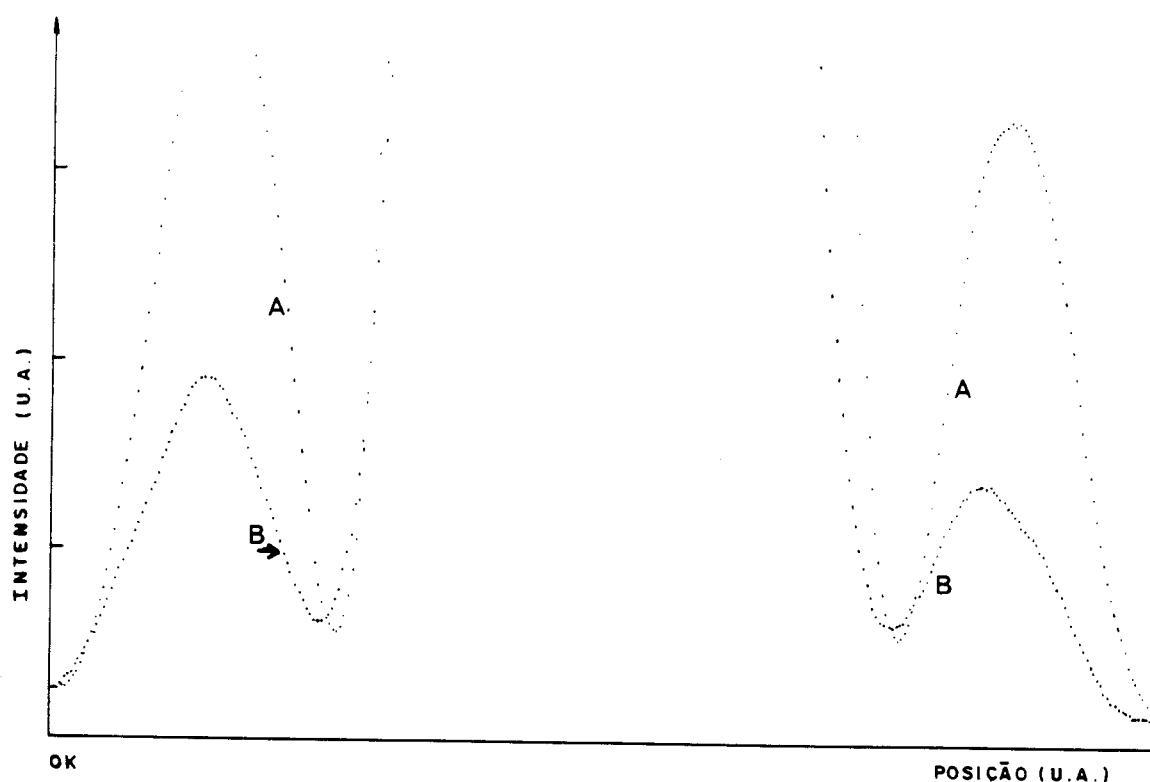


Figura 31 - (a) Perfil do padrão de difração para uma posição distante da superfície do cristal. (b) Perfil do padrão de difração obtido quando a fenda é coberta por uma parte do cristal. Neste caso a largura do máximo central aumenta.

4.4 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para prepararmos uma solução saturada de qualquer substância necessitamos determinar ou conhecer a sua solubilidade em função dos parâmetros termodinâmicos do processo, tais como: pressão, temperatura e concentração do solvente. No presente trabalho as soluções de iodeto de mercúrio foram preparadas segundo a curva de solubilidade determinada por I.F. Nicolau e J.P.

Joly [52], em função da temperatura e da concentração do solvente, como mostrado na figura 32. Na realização de nossos experimentos estabelecemos a fração molar de dimetil sulfóxido (DMSO) igual a 0.8.

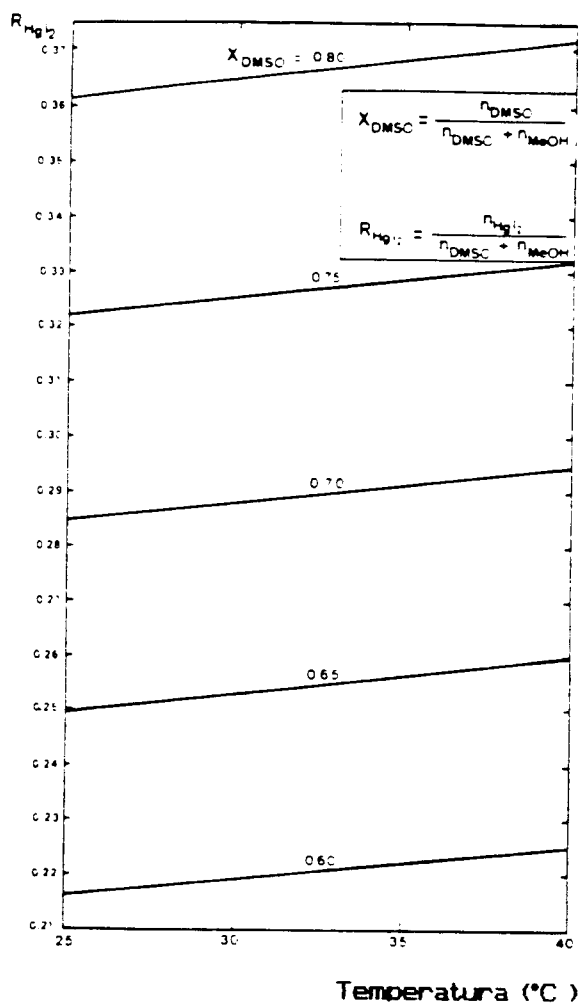


Figura 32 - Curva de solubilidade do $\alpha\text{-HgI}_2$ em função da temperatura para uma mistura de dimetil sulfóxido e metanol como solvente [52].

Com essas informações preparamos soluções saturadas de iodeto de mercúrio utilizando reagentes originários da Merck (Metanol) e da Carlo Erba ($\alpha\text{-}$

HgI₂ e DMSO) de grau P.A.. É importante salientar que os produtos são tóxicos e o seu manuseio exige cuidados adicionais. Além disso, deve-se evitar o superaquecimento das soluções no momento do preparo, uma prática muito usada na preparação de soluções aquosas para acelerar o processo de dissolução do soluto, devido a baixa temperatura de ebulição do metanol (64.1°C a 760 Torr) e a sua alta pressão de vapor (100 mm Hg a 21°C).

Após a preparação da solução esta é filtrada e colocada cuidadosamente no recipiente de crescimento, que deve ser mantido numa temperatura superior a temperatura de saturação para evitar a precipitação do iodeto de mercúrio.

4.5 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

O "diffractor" foi construído para medir a variação da posição do mínimo do padrão de difração na presença de um gradiente de índice de refração, ou podemos dizer que ele foi construído para medir a deflexão de um raio de luz num campo de concentração. Assim, para relacionarmos os resultados experimentais obtidos com os parâmetros de crescimento ou dissolução dos cristais fez-se necessário determinar a relação entre o índice de refração e a concentração da solução de iodeto de mercúrio.

O índice de refração da solução foi medido usando a técnica de espectroscopia de prisma [53]. O equipamento usado foi o Precision Goniometer-Spectrometer SGO 11, com precisão de 1". As soluções de iodeto de mercúrio foram preparadas como descrito anteriormente. Medindo-se o ângulo de desvio mínimo (δ) e conhecendo-se o ângulo do prisma oco podemos calcular o índice de refração através da seguinte equação :

$$n = \frac{\text{sen } \frac{1}{2} (\delta + A)}{\text{sen } \frac{1}{2} A} \quad (89)$$

onde A é o ângulo do prisma e, em nossos experimentos, igual a 60° .

Para cada definida concentração da solução realizamos um conjunto de cinco medidas do ângulo de desvio mínimo, à temperatura constante de 25°C . A fonte de luz usada foi um laser de He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Os resultados obtidos estão mostrados na figura 33.

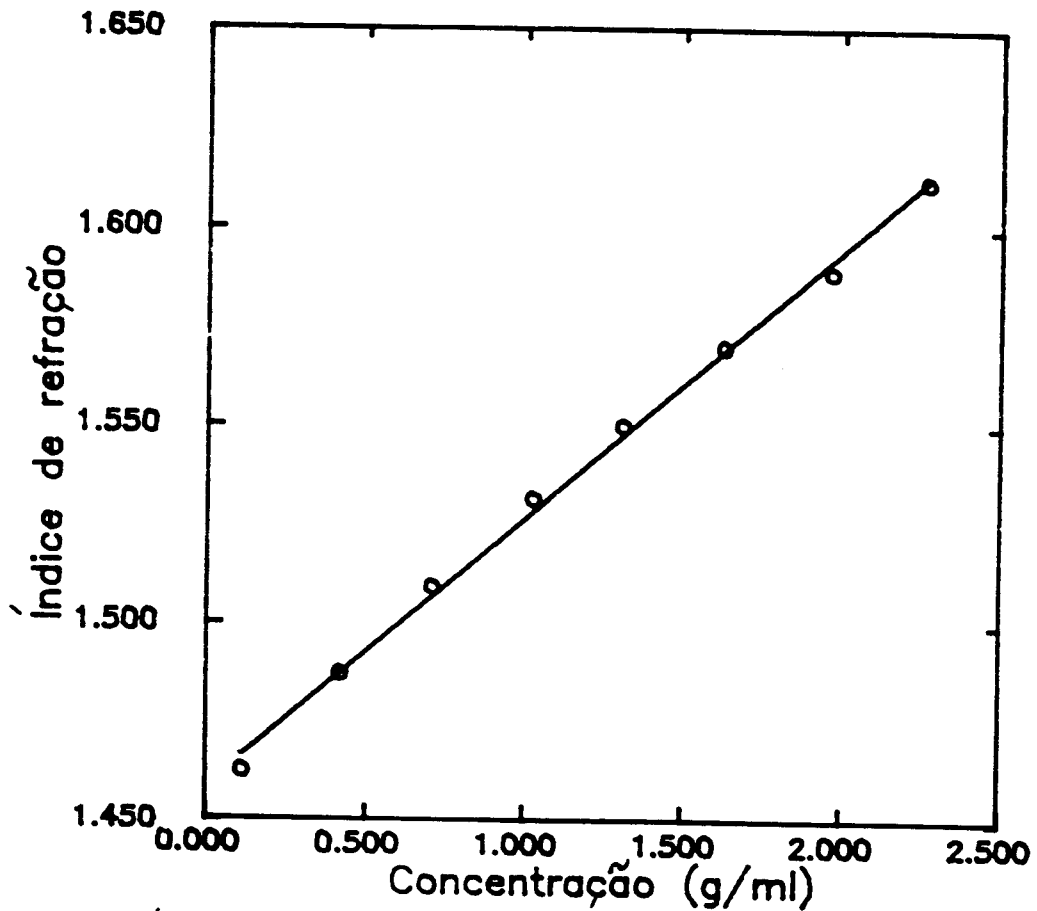


Figura 33 - Índice de refração das soluções de iodeto de mercúrio em função da concentração. A curva de ajuste obtida por um programa de mínimos quadrados foi : $n(C) = 1.4593 + 6.775 \times 10^{-2} C$, onde C [g/ml] é a concentração da solução. O desvio padrão das medidas foi de 4×10^{-5} .

4.6 - CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Analisando a curva de solubilidade em função da temperatura, figura 32, verificamos que podemos obter cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$ através da supersaturação de soluções de iodeto de mercúrio por evaporação isotérmica do solvente e resfriamento lento da solução. Nós usamos o método de evaporação do solvente para a obtenção dos cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$, que posteriormente foram utilizados nas medidas do perfil de concentração a frente da interface cristal-nutriente. O método de abaixamento da temperatura foi usado para supersaturar a solução nos experimentos de perfil de concentração.

No método de evaporação do solvente a solução torna-se supersaturada devido a diferença das taxas de evaporação do solvente, que geralmente possui uma maior pressão de vapor, e do soluto. Para a obtenção de cristais de boa qualidade estrutural usando este método é necessário um ótimo controle da temperatura, para evitar flutuações nas condições de nucleação e de crescimento, que acarretam em inclusões macroscópicas de solvente. Em nossos experimentos as soluções de iodeto de mercúrio foram colocadas num banho termostático com flutuações de temperatura menores do que 0.02°C . Os cristais obtidos mostraram-se sem inclusões macroscópicas e com um hábito cristalino bem definido, evidenciando os planos cristalográficos (001), (101), (011) e (012), como mostrado esquematicamente na figura 34. A velocidade média de crescimento da face (001) foi de $4.5 \mu\text{m/h}$. Os cristais são vermelhos, frágeis e podem ser facilmente clivados perpendicular a direção cristalográfica (001). A figura 35 mostra as características da face (001) após vários processos de crescimento e dissolução. As setas na figura mostra a presença de pequenos cristais recristalizados na superfície.

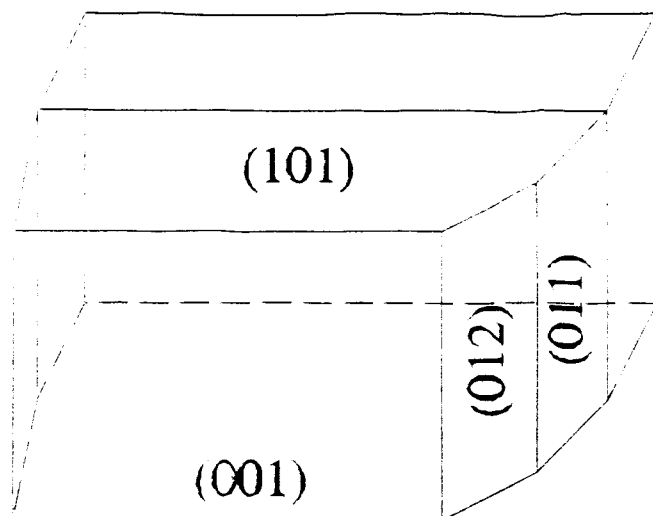


Figura 34 - Morfologia dos cristais de iodeto de mercúrio obtidos por evaporação do solvente a temperatura constante de 28°C.

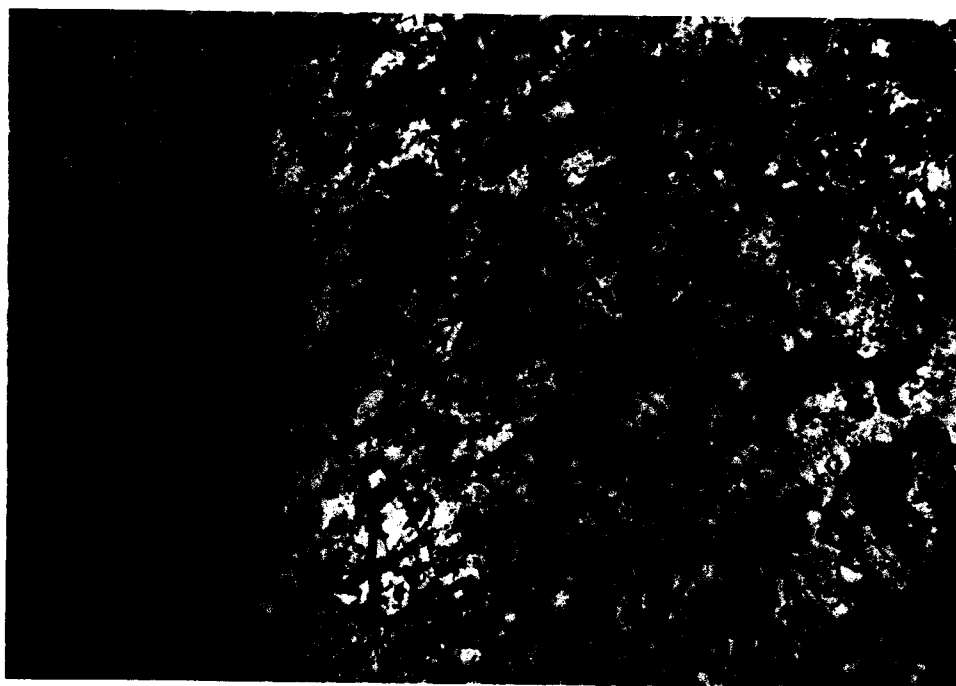


Figura 35 - Microfotografia óptica da superfície (001) do cristal α -HgI₂ após vários processos de crescimento e dissolução. Note os pequenos cristais recrystalizados na superfície.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO

5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO

Vamos agora descrever e interpretar os resultados de nossos experimentos de deslocamento da posição do mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal durante os processos de crescimento e dissolução de monocristais de α -HgI₂ em solução de DMSO+MeOH. Apresentaremos, também, os resultados obtidos do deslocamento do mínimo em função do tempo para uma posição fixa da fenda sobre a superfície do cristal em condições de crescimento. Três situações experimentais serão analisadas, levando-se em consideração as características da superfície do cristal e a vinculação das faces cristalinas durante o processo de crescimento, a saber:

- a - monocristal com a superfície com marcas de clivagem; uma face vinculada (no fundo do recipiente) e equidistante das janelas ópticas;*
- b- monocristal com faces planas (como crescido); uma face vinculada (no fundo do recipiente) e equidistante das janelas ópticas; e*
- c- monocristal com faces planas (como crescido); duas faces vinculadas (no fundo do recipiente e na janela óptica de saída do feixe do laser).*

É importante salientar que todas as medidas foram realizadas sobre a superfície do cristal, onde o movimento convectivo é mais pronunciado (figura 16; seção 2.7) e é praticamente impossível de medi-lo com técnicas interferométricas. Tentativas de medir o perfil de concentração do soluto com o cristal suspenso não foram bem sucedidas, devido a alta reatividade da solução de iodeto de mercúrio com quaisquer adesivos comerciais e a alta fragilidade dos monocristais. A vantagem em ter o cristal suspenso é a possibilidade de medir o perfil de

concentração onde o movimento convectivo é mais estável. Essa é uma prática comum quando técnicas interferométricas são usadas em análise de processos de transporte de massa.

5.1 - Crescimento do Cristal com a Superfície com Marcas de Clivagem e uma Face Vinculada.

Preparamos solução saturada de iodeto de mercúrio, temperatura de equilíbrio de 28 °C, adotando o procedimento experimental descrito anteriormente em 4.4. Um pequeno monocristal (~ 50 mg) de 2.5 x 3.0 x 1.1 mm³, clivado de um monocristal maior, foi colocado no fundo do recipiente de crescimento, equidistante das janelas ópticas, e com a face (001) paralela ao feixe do laser. Inicialmente a solução foi mantida numa temperatura superior (30°C) à de saturação para evitar o aparecimento de cristais nucleados espontaneamente. Após introduzir o cristal no recipiente a solução foi supersaturada através do abaixamento da temperatura. Depois de atingir o equilíbrio térmico foi iniciado o procedimento de determinação da posição da interface cristal/solução, como descrito anteriormente em 4.3.

As medidas da posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função do deslocamento da fenda foram realizadas, após o conhecimento da posição da interface, alterando-se a fenda de 20 µm de largura de 10 em 10µm. O tempo de aquisição de cada posição do mínimo foi de 7.2 segundos. O erro sistemático na determinação do primeiro mínimo está mostrado nas figuras abaixo.

Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 36, 37 e 38, juntamente com as informações do tempo da medida, e estão na ordem em que as medidas foram realizadas. Esses fatos são relevantes porque alteram-se as características de superfície do cristal durante o processo de crescimento e a posição da interface

crystal/líquido, devido ao crescimento da face (001) do cristal de iodeto de mercúrio durante a realização das medidas.

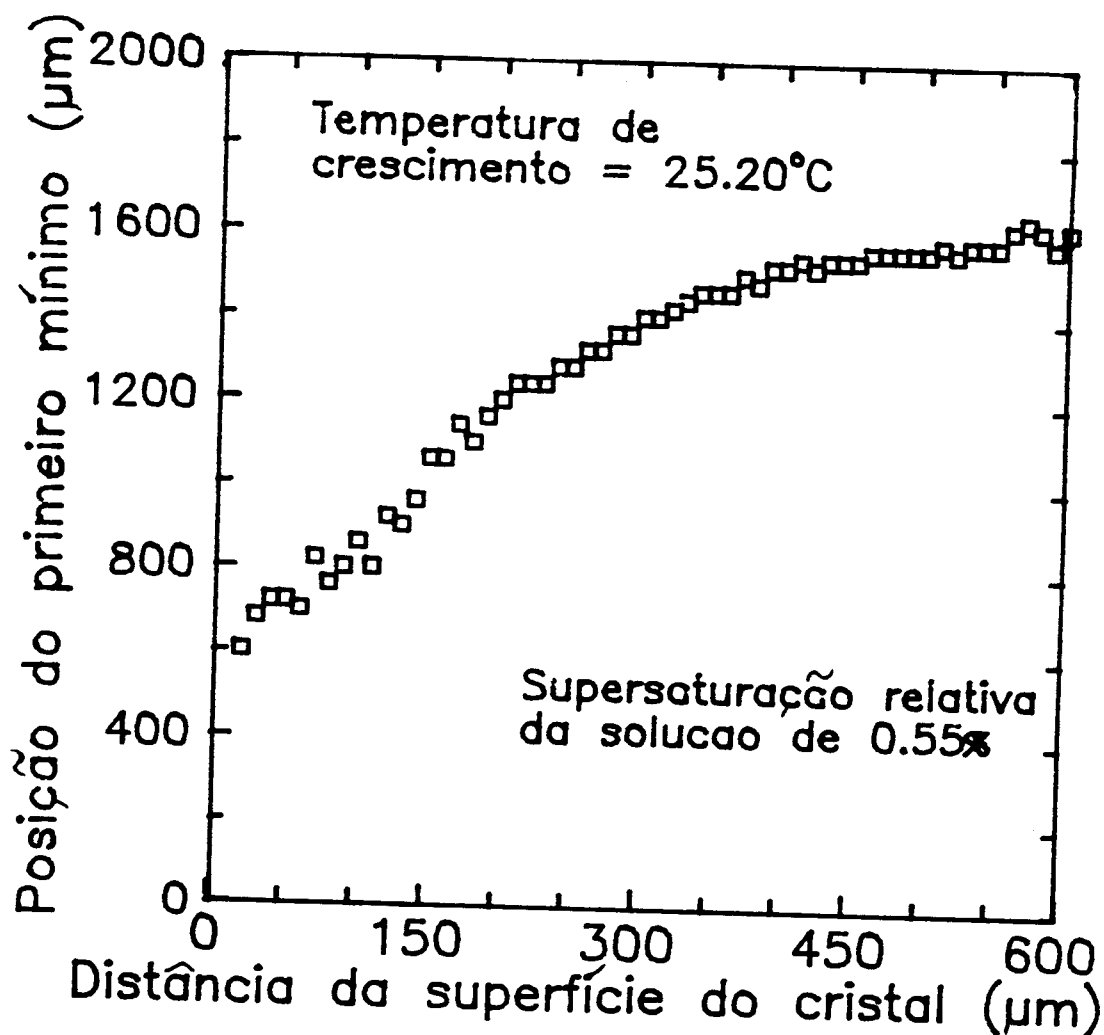


Figura 36 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 28 segundos. O erro sistemático da medida é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

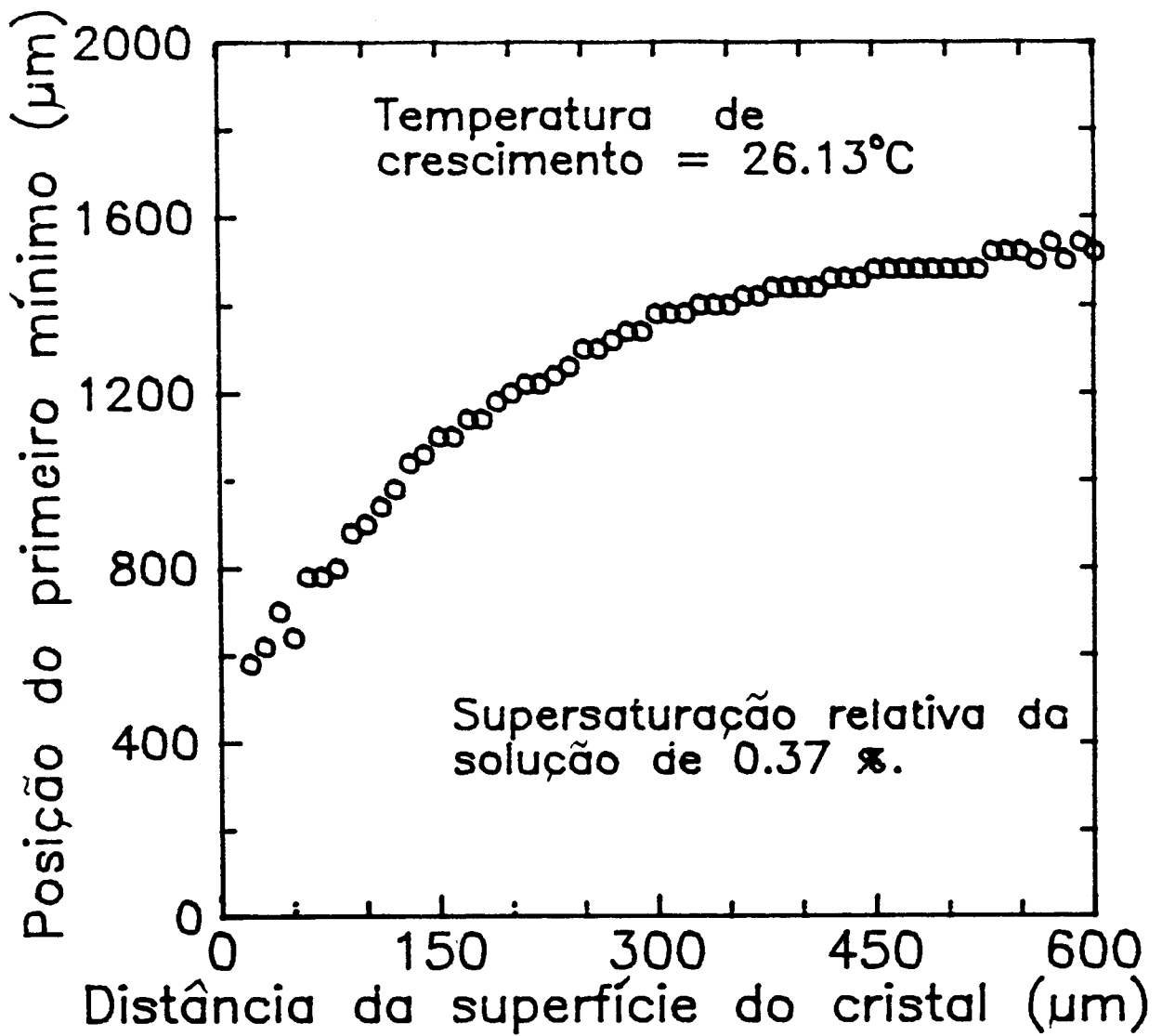


Figura 37 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 25 segundos. Essa medida foi realizada 48 minutos após a medida mostrada na figura 36. O erro é dado pelas dimensões do símbolo usado na figura.

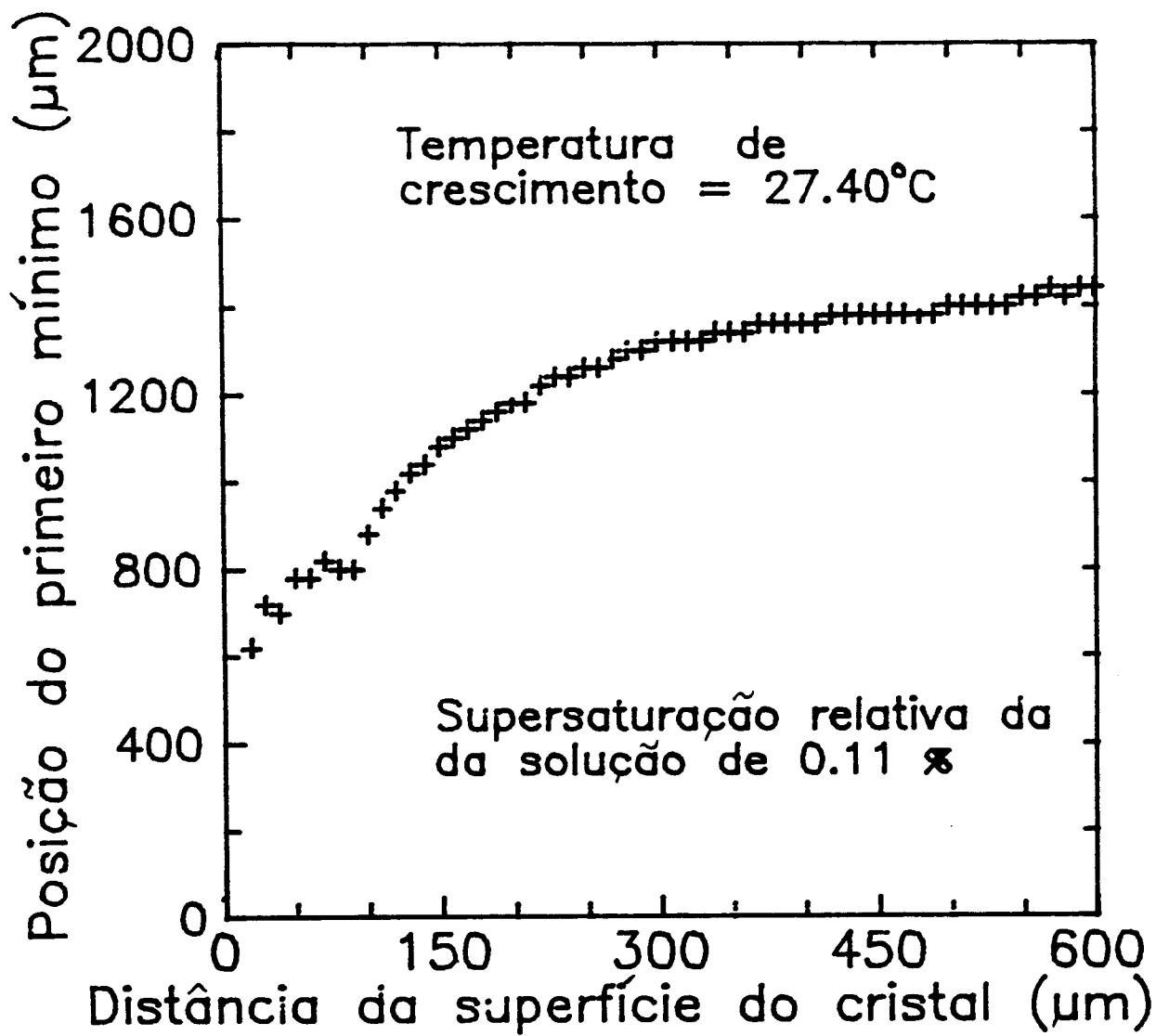


Figura 38 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 23 segundos. Essa medida foi realizada 45 minutos após a medida mostrada na figura 37. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo usado na figura.

Observando as figuras 36, 37 e 38 verificamos que a posição do primeiro mínimo do padrão de difração a uma distância de 20 μm da interface é aproximadamente constante ($\sim 600 \mu\text{m}$) para as diferentes condições de supersaturação da solução. Isto implica que o índice de refração dentro de um estrato de solução da largura da fenda é aproximadamente constante. Por outro lado, podemos também verificar que distante da superfície do cristal a posição do primeiro mínimo diminui quando a supersaturação relativa da solução diminui; em outras palavras, diminui o gradiente de índice de refração da solução. Como vimos anteriormente no capítulo 3 (seção 3.2) o gradiente de índice de refração é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e, portanto, baseados nas observações acima, podemos dizer que o gradiente de concentração diminui de acordo com as condições de crescimento do cristal, como veremos adiante.

Um resultado interessante verificado nestes experimentos é o aparecimento de uma oscilação na posição do primeiro mínimo no intervalo de 40 a 80 μm da superfície do cristal. Nós temos sugerido [46-50] que essa oscilação caracteriza uma região de inversão no perfil de concentração e poderia indicar a presença de uma camada de contorno próximo à superfície do cristal. No entanto, para confirmar a presença desta camada seria ainda necessário realizar medidas simultâneas do comportamento da convecção próximo à interface e da velocidade de crescimento da face cristalina. Além disso, podemos dizer que existe somente uma pequena região próxima à interface onde a concentração varia linearmente com a distância da superfície do cristal.

5.2 - Crescimento do Cristal com a Superfície Plana e uma Face Vinculada

Após a realização das medidas apresentadas no item 5.1, o cristal foi deixado dentro do recipiente de crescimento por um período de 24 horas e numa supersaturação relativa de 0.24%. Nesse período de tempo o cristal cresceu e desenvolveu faces naturais. Assim com, praticamente, as mesmas condições pudemos avaliar o efeito da superfície durante o processo de crescimento. A temperatura de equilíbrio da solução foi de 28°C. Antes de iniciarmos o experimento determinamos novamente a posição da interface cristal/líquido.

Os resultados obtidos da posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal estão mostrados nas figuras de 39 a 43 e estão dispostos na ordem em que as medidas foram efetuadas.

Analisando os resultados verificamos que ocorreu uma mudança drástica no perfil do deslocamento da posição do mínimo (figuras 39, 41-43) quando comparado com as medidas anteriores de crescimento (figuras 36-38). Estes resultados mostram a forte influência que a qualidade da superfície exercem sobre as condições iniciais de crescimento, mesmo mantendo praticamente constantes a supersaturação relativa da solução. Isto é extremamente relevante em crescimento de cristais por solução, pois vem comprovar que a baixa qualidade da superfície de um cristal leva a um rápido crescimento inicial, o que geralmente acarreta uma grande quantidade de defeitos estruturais, inclusões de solvente, incorporação de impurezas, etc.. Esse resultado também deve ser verdadeiro quando temos um cristal crescendo na presença de agitação mecânica.

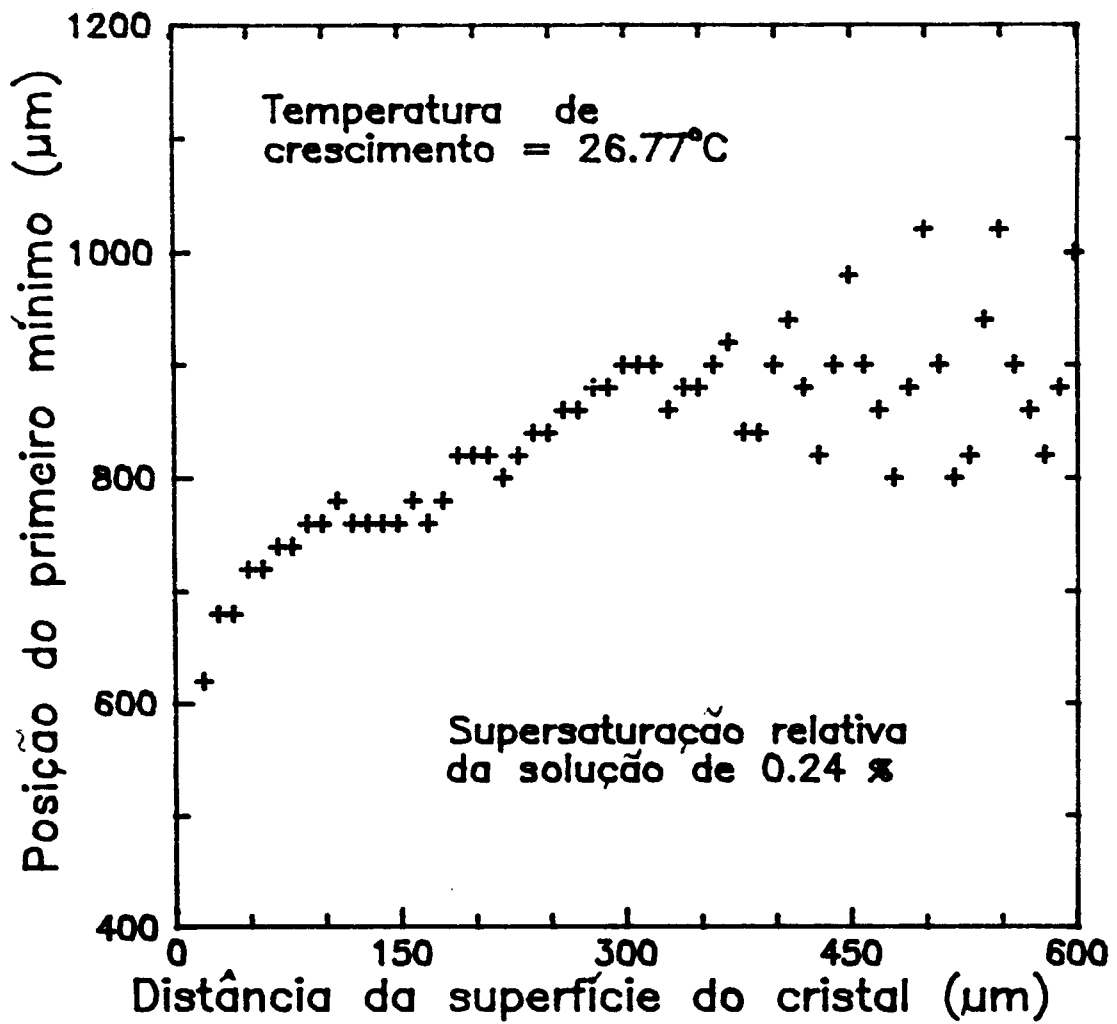


Figura 39 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 41 segundos. O erro sistemático da medida é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

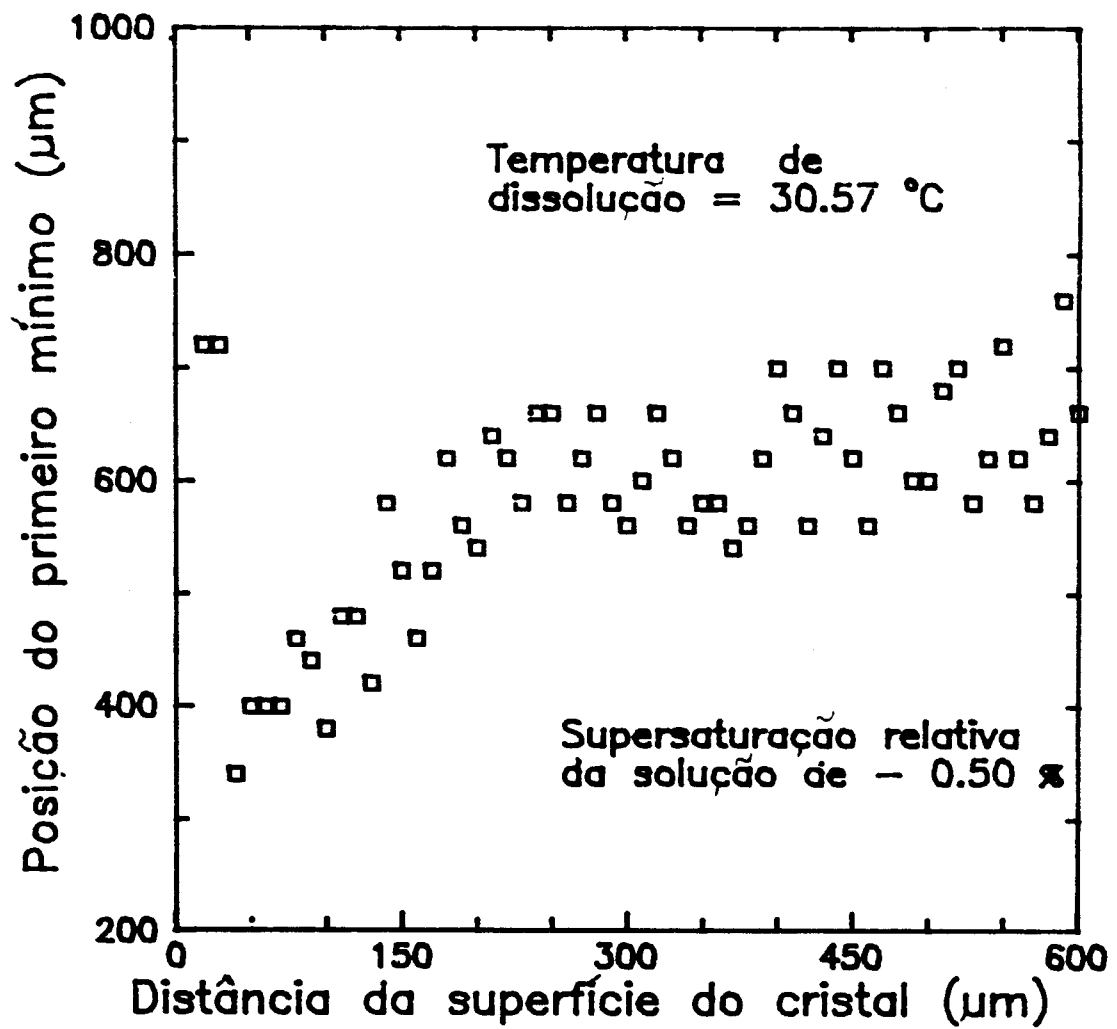


Figura 40 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 30 segundos. Essa medida foi realizada 50 minutos após a medida mostrada na figura 39. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

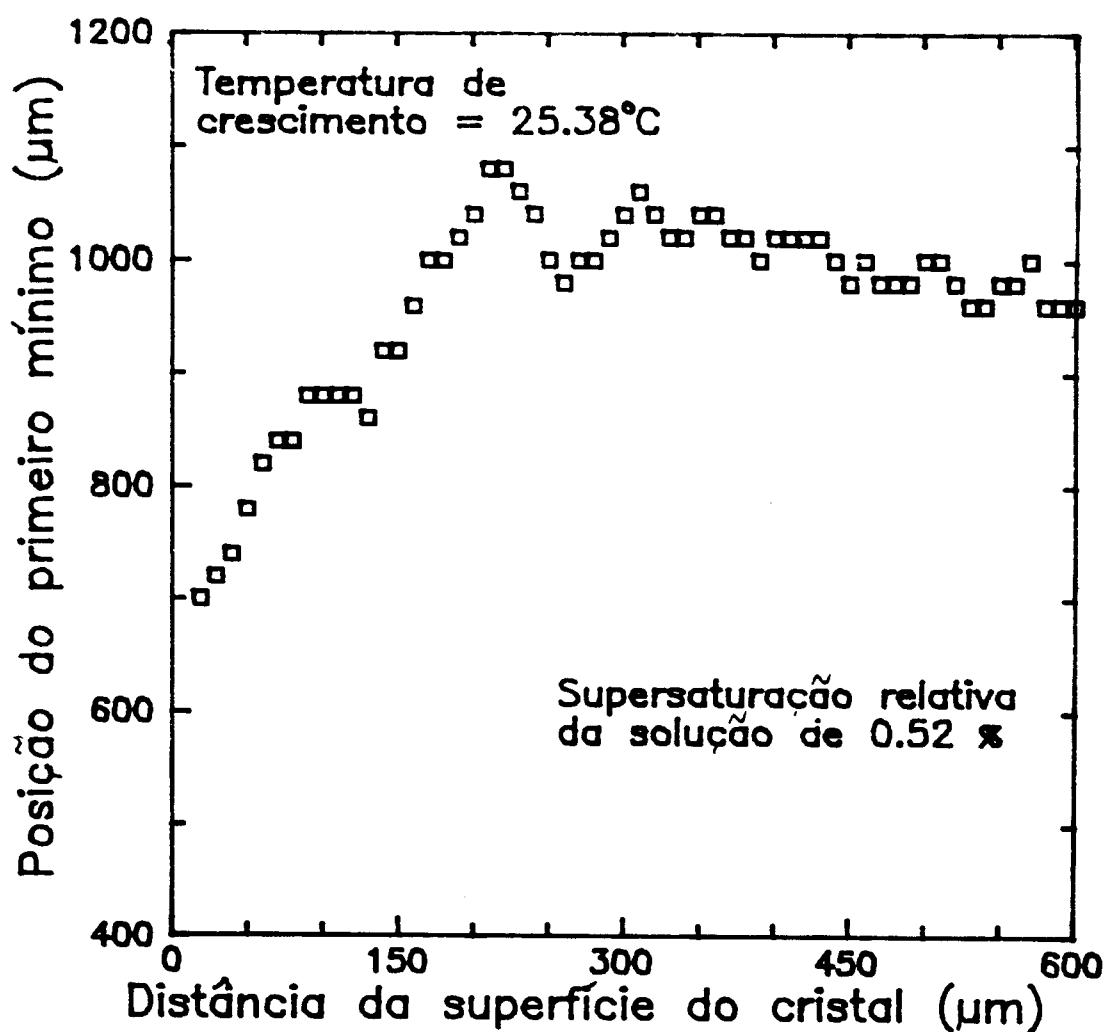


Figura 41 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 23 segundos. Essa medida foi realizada 80 minutos após a medida mostrada na figura 40. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

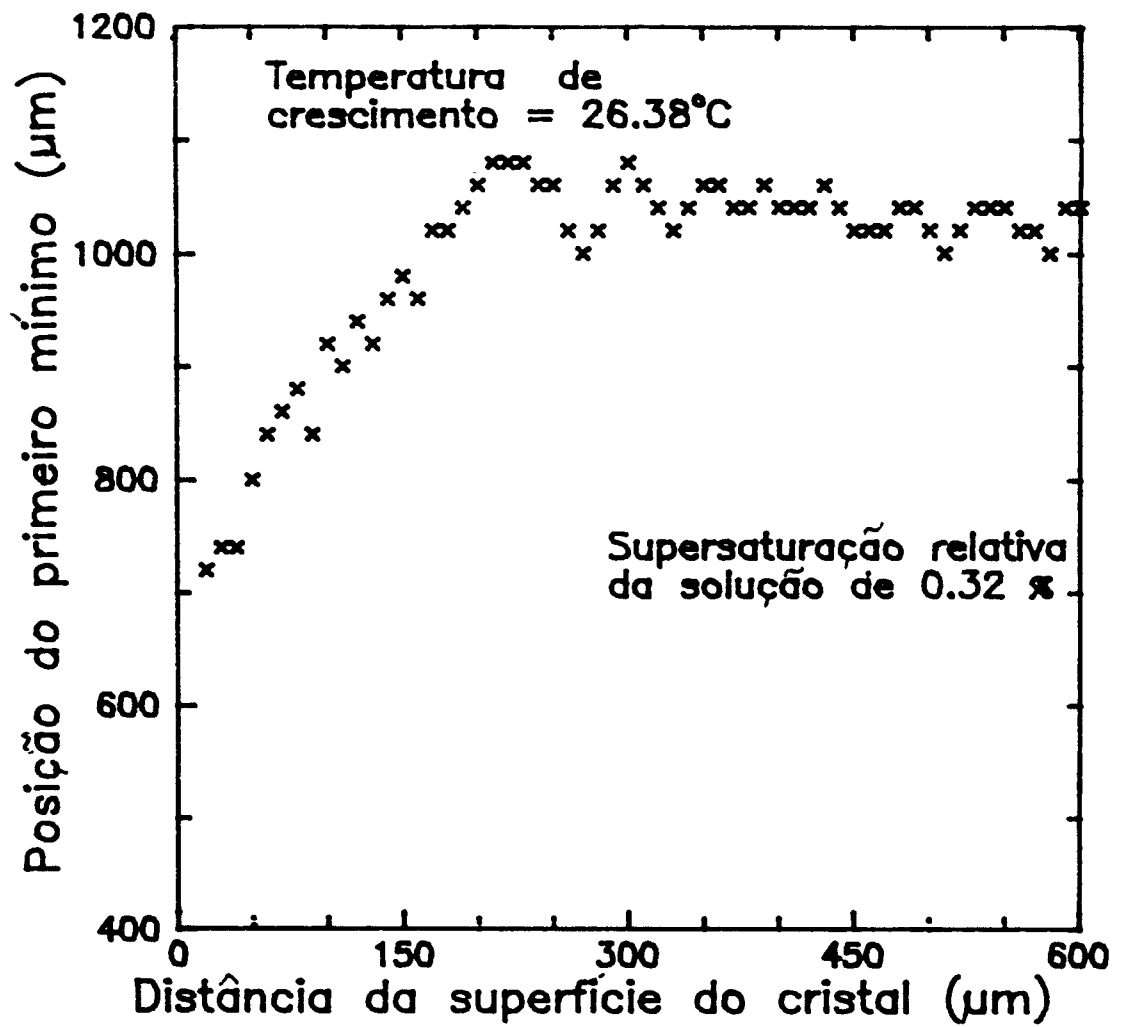


Figura 42 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 23 segundos. Essa medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 41. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

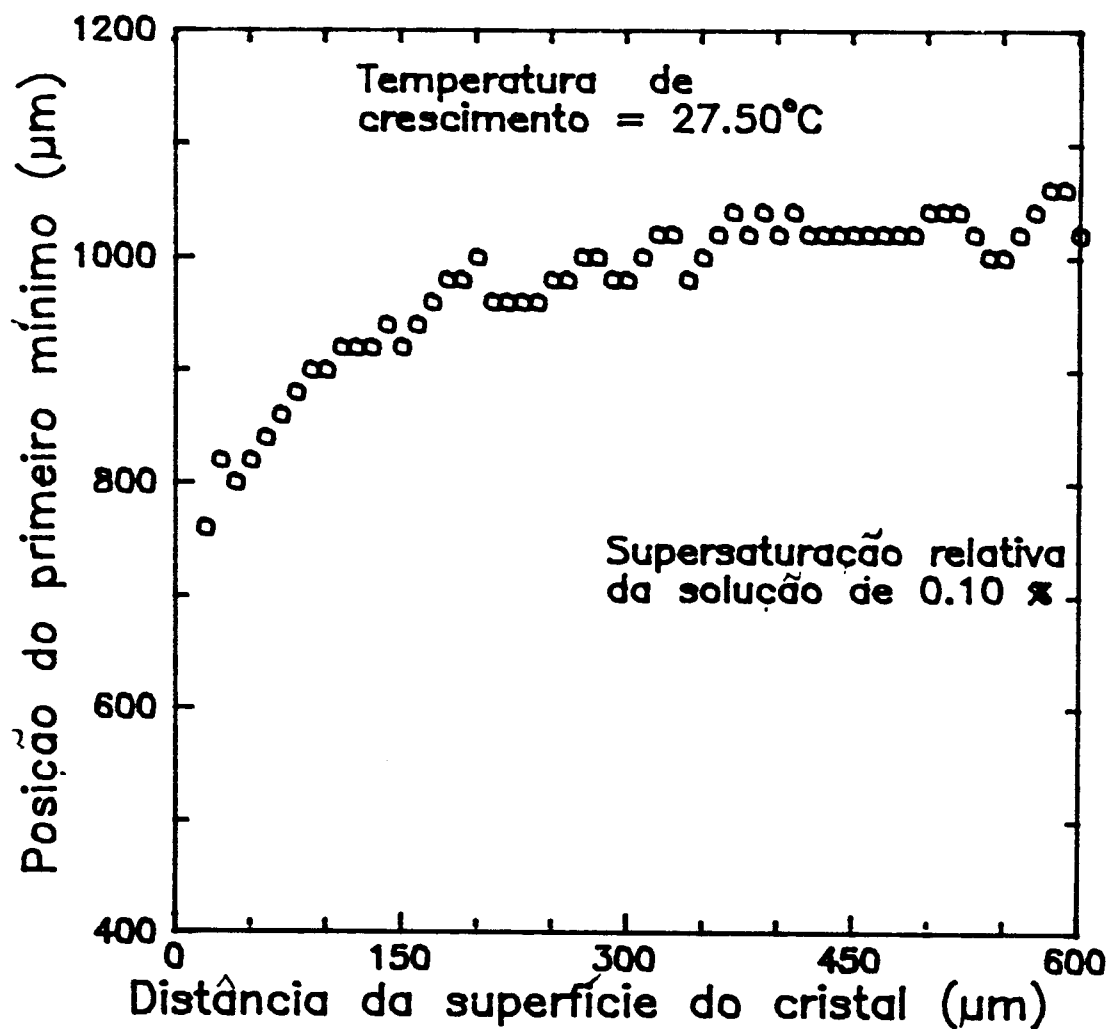


Figura 43 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 28 segundos. Essa medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 42. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

A realização destes experimentos, na sequência mostrada pelas figuras 39 - 43, permitiu-nos avaliar a influência da qualidade da superfície do cristal também num intervalo de tempo menor do que 24 horas. O resultado mostrado na figura 39 corresponde a um tempo de crescimento do cristal de 24 horas e após a realização desta medida submetemos o cristal a uma condição de insaturação (figura 40) por um tempo de 50 minutos, correspondendo ao tempo necessário para o equilíbrio térmico do sistema, mais o tempo efetivo da medida. Esta transição crescimento/dissolução alterou a qualidade da superfície do cristal e, conseqüentemente, quando o cristal foi submetido novamente a condição de crescimento (figura 41) a superfície apresentava muito mais posições favoráveis para a incorporação do soluto. Esse maior fluxo de soluto sendo incorporado no cristal gerou um maior gradiente de concentração na interface e, portanto, um maior gradiente de índice de refração. O efeito resultante é um maior deslocamento da posição do primeiro mínimo do padrão de difração, como pode ser visto nas figuras 41 a 43.

Analisando figura 39 verifica-se que, a partir de $300 \mu\text{m}$, existe uma grande flutuação da posição do mínimo do padrão de difração. Essa flutuação está associada a mudanças na concentração da solução, devido ao movimento convectivo dentro do recipiente de crescimento, durante o intervalo de tempo da medida. Por outro lado, da interface até $150 \mu\text{m}$ à frente da superfície do cristal o comportamento obtido é similar ao anterior (5.1) de crescimento.

Na figura 40, onde a supersaturação relativa da solução foi igual - 0.50% e, portanto, tínhamos o cristal em condições de dissolução, verificamos a presença de uma região de inversão, como discutiremos adiante neste capítulo.

5.3 - Interpretação dos Resultados de Crescimento do cristal: uma Face Vinculada

O gradiente de concentração, na qual os cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$ foram submetidos durante o processo de crescimento, está relacionado à variação da posição do primeiro mínimo do padrão de difração, como vimos anteriormente na seção 3.2, pela seguinte expressão:

$$\left(\frac{dC}{dy}\right) = 2.46 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ ml}}\right) \cdot \Delta m(y) \quad (87)$$

A substituição dos valores de $\Delta m(y)$ (cm) obtidos em cada experimento de crescimento do cristal na equação (87) resulta na obtenção do perfil do gradiente de concentração à frente da interface cristal/solução, como mostrado nas figuras 44, 45 e 46. Os resultados da figura 44 referem-se ao gradiente de concentração para o cristal que apresentava marcas de clivagem. As figuras 45 e 46 mostram o comportamento do perfil do gradiente de concentração para o mesmo cristal com a superfície plana (como crescido). No entanto, nos perfis mostrados na figura 46 o cristal foi submetido anteriormente a um processo de dissolução (ver figura 40). Somente a figura 45 representa o perfil do gradiente de concentração para a superfície completamente plana.

Uma diferença significativa pode ser vista quando comparamos esses resultados: a forte influência da qualidade da superfície do cristal para aproximadamente as mesmas condições de supersaturação do "bulk" da solução. Por outro lado, uma relação direta é observada entre o abaixamento da supersaturação do "bulk" da solução e o gradiente de concentração, independente da qualidade da superfície.

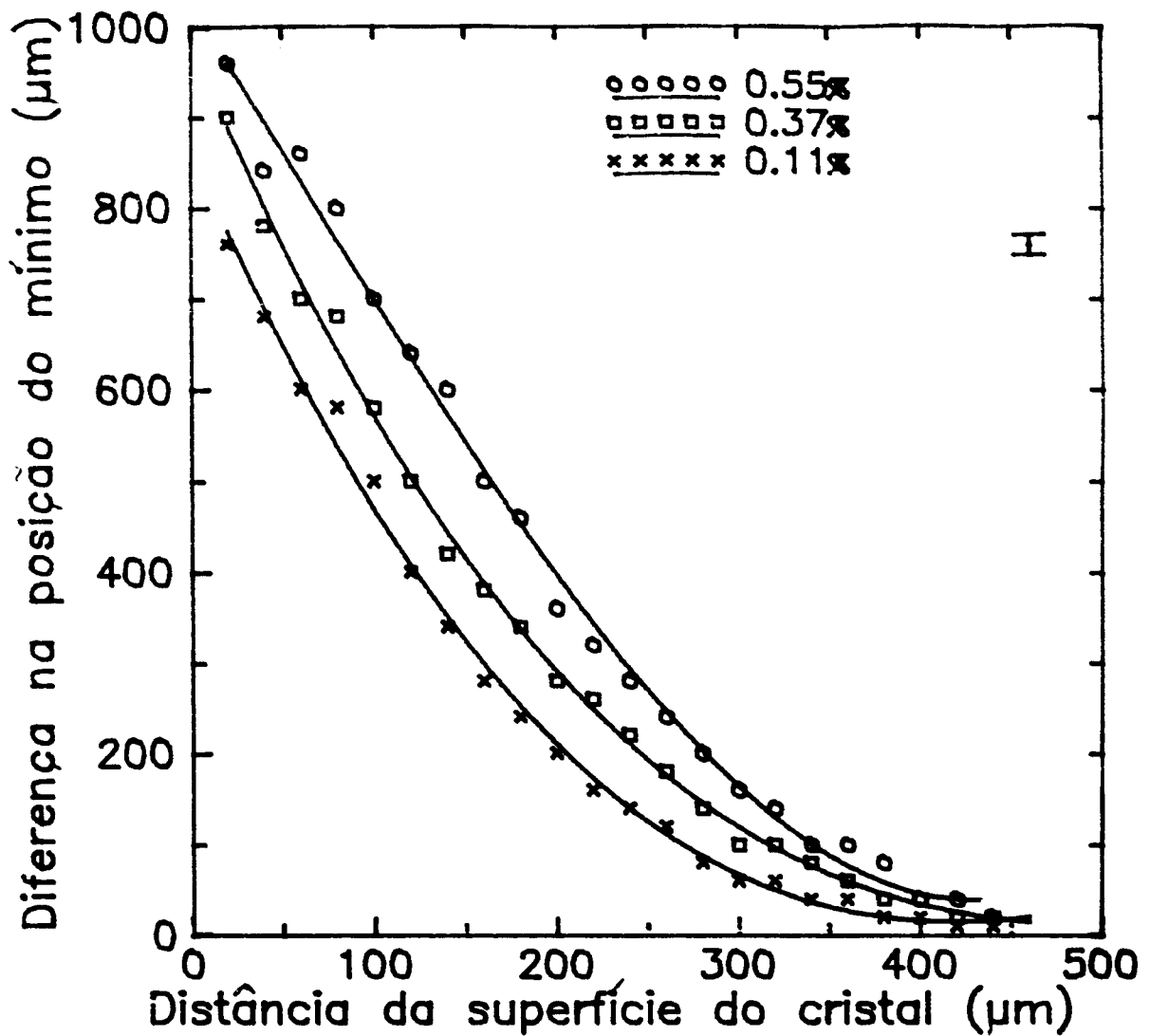


Figura 44 - Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para diferentes condições da supersaturação da solução. A superfície do cristal apresentava as marcas características do processo de clivagem. Os resultados experimentais são melhores ajustados por um polinômio de grau 3, cujos coeficientes são: $a = 992$, $b = -2.83$, $c = 2.57 \times 10^{-3}$, $d = 9.30 \times 10^{-6}$, para $\sigma_b = 0.55\%$; $a = 991$, $b = -5.00$, $c = 8.34 \times 10^{-3}$, $d = -4.54 \times 10^{-6}$, para $\sigma_b = 0.37\%$; e $a = 856$, $b = -4.60$, $c = 7.47 \times 10^{-3}$, $d = -3.02 \times 10^{-6}$, para $\sigma_b = 0.11\%$.

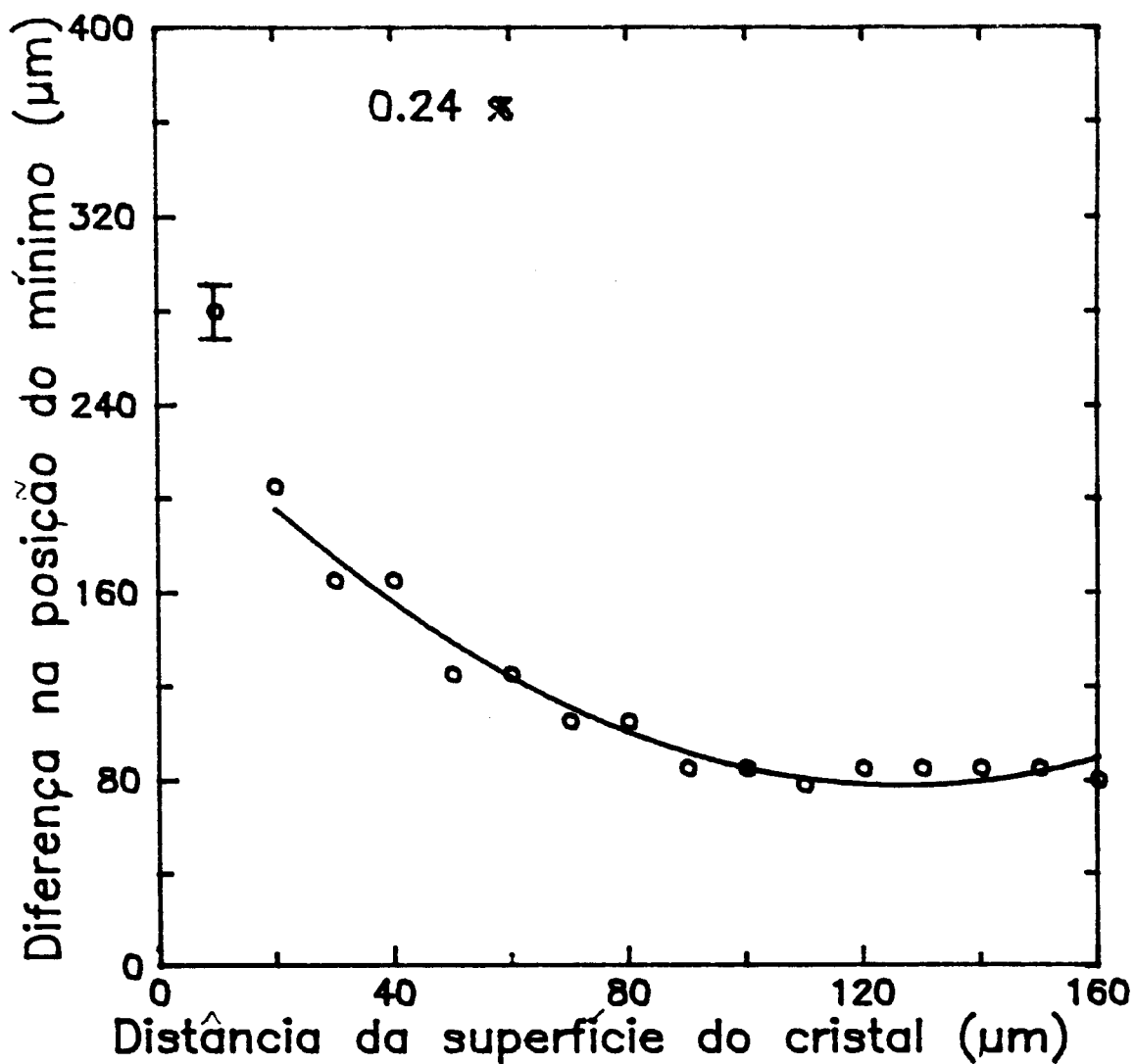


Figura 45 - Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$. A superfície do cristal era completamente plana (como crescido). Os resultados são melhores ajustados por um polinômio de grau 2, cujos coeficientes são: $a = 270$, $b = -2.94$ e $c = 1.09 \times 10^{-2}$

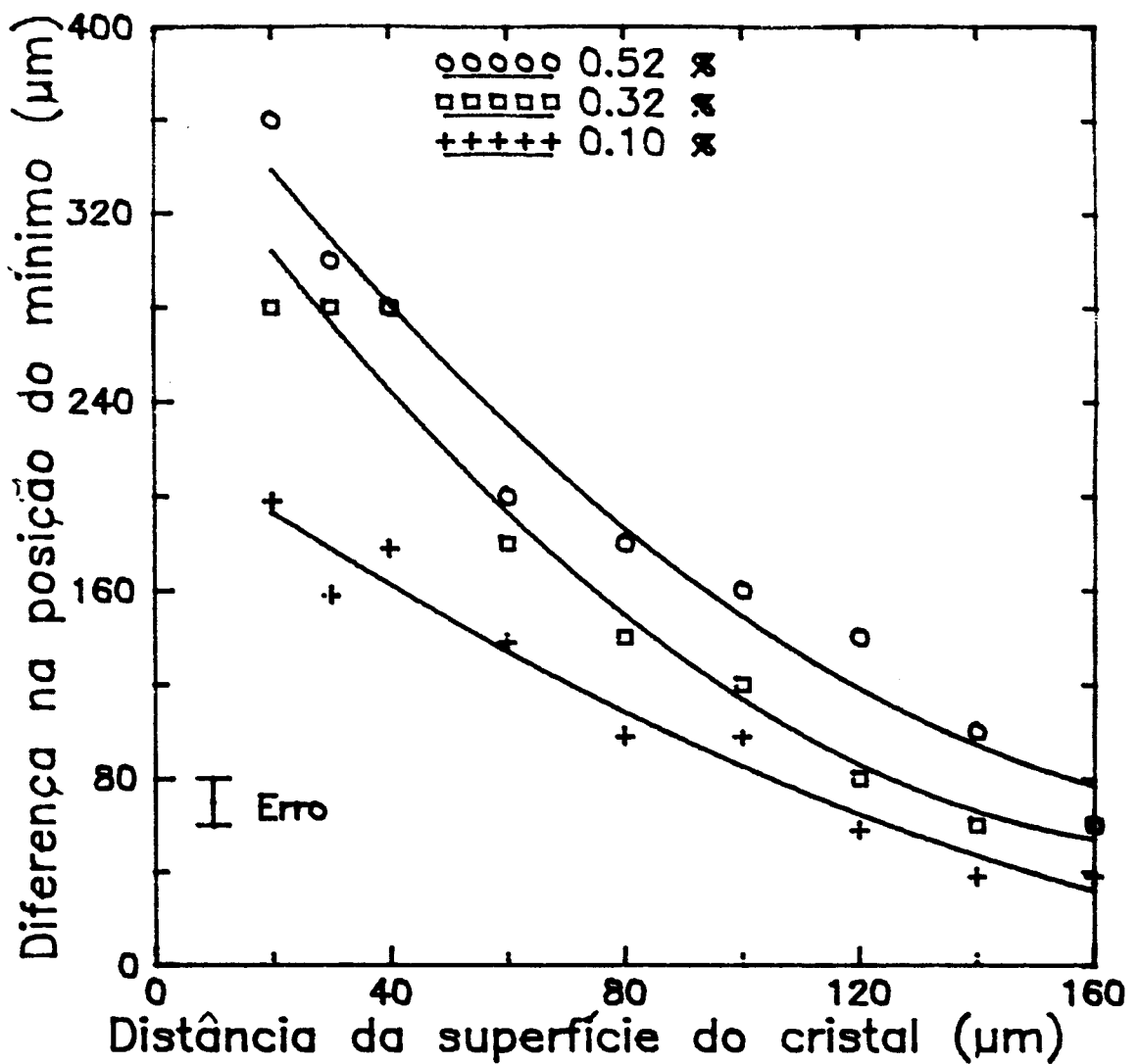


Figura 46 - Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$. A superfície do cristal era plana (como crescido), mas o cristal foi submetido anteriormente a realização do experimento a um processo de dissolução. Os resultados são melhores ajustados por um polinômio de grau 2, cujos coeficientes são:

$a = 403$, $b = -3.53$ e $c = 9.33 \times 10^{-3}$, para $\sigma_b = 0.52\%$;

$a = 384$, $b = -4.03$ e $c = 1.23 \times 10^{-2}$, para $\sigma_b = 0.32\%$; e

$a = 261$, $b = -2.59$ e $c = 7.45 \times 10^{-3}$, para $\sigma_b = 0.10\%$.

O fato do gradiente de concentração aumentar quando aproximamos da interface está relacionado diretamente ao processo de crescimento do cristal, ou seja, quando a solução (soluto + solvente) chega na superfície e existem posições energeticamente favoráveis à cristalização, o soluto cristaliza-se e o solvente retorna a solução. Isto será verdade mesmo se ainda uma parte do solvente entra no cristal formando inclusões, o que geralmente ocorre quando submetemos o cristal a altos gradientes de concentração ou a superfície apresenta um número muito grande de posições favoráveis ao crescimento, como por exemplo os resultados obtidos na figura 44. Distante da interface o gradiente de concentração tende a zero, significando que a concentração do soluto tende a concentração do "bulk" da solução.

Conhecendo-se o gradiente de concentração podemos determinar o perfil de concentração do soluto na solução existente à frente da interface, para uma dada condição experimental, integrando a equação (88), como vimos no capítulo 3:

$$C(y) = C_{\infty} - \left(2.46 \left[\frac{g}{cm^2 \cdot ml} \right] \int_Y^{\infty} \Delta m(y) dy \right) \quad (88)$$

Desse modo, usando a melhor curva de ajuste para os resultados experimentais do gradiente de concentração calculamos a concentração do soluto para diferentes posições da interface. As curvas de ajuste foram obtidas por um programa de mínimos quadrados e os resultados mostrados nas figuras 44, 45 e 46.

Os resultados destes cálculos estão mostrados nas figuras 47 e 48 para as diferentes condições experimentais. Observando as figuras 47 e 48 verificamos que o perfil de concentração calculado tem o mesmo comportamento que os resultados experimentais obtidos na posição do primeiro mínimo em função da distância da

superfície do cristal. No entanto, perdemos as informações reais do comportamento da solução próximo a interface, como a região de inversão e a influência da convecção.

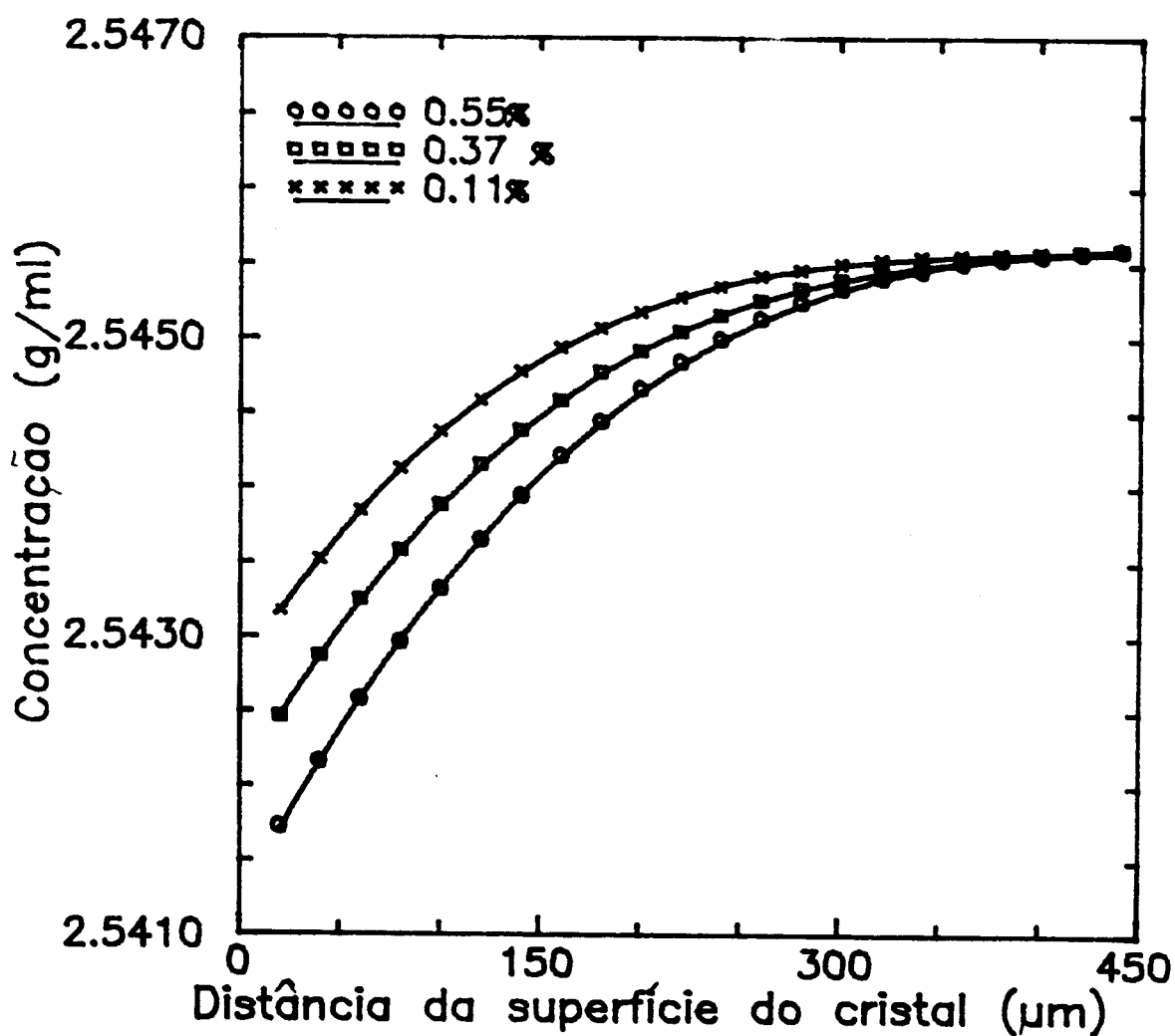


Figura 47 - Concentração do soluto em função da distância da superfície do cristal, calculada para as curvas de ajuste da figura 44. Os pontos usados na figura são para distinguir as curvas de concentração.

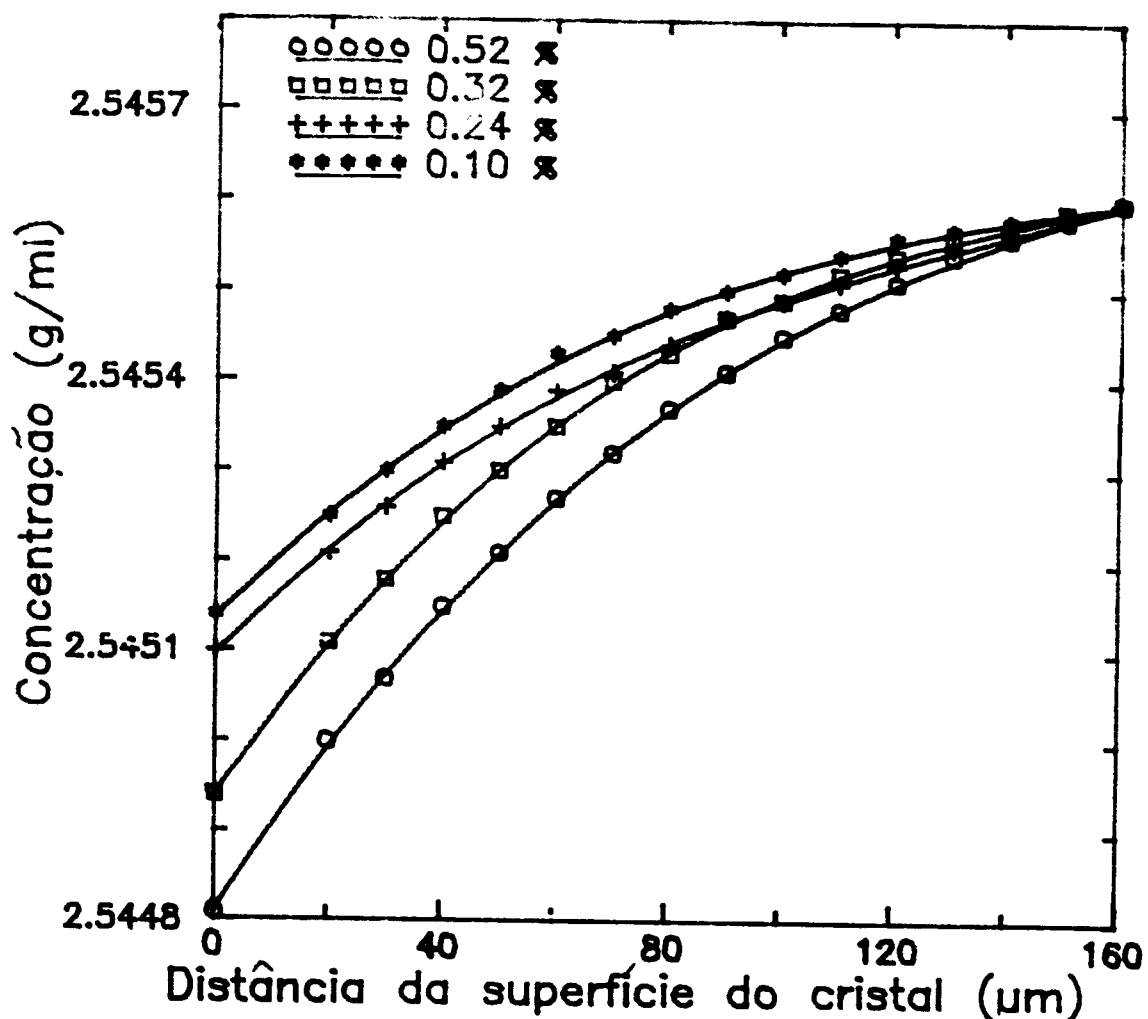


Figura 48 - Concentração do soluto em função da distância da superfície do cristal, calculada para as curvas de ajuste das figuras 45 e 46.

É claro das figuras 47 e 48 que quando diminuimos a supersaturação da solução a concentração do soluto na interface tende ao valor da concentração do "bulk" da solução, o que equivale a dizer que o gradiente de concentração diminui, como vimos anteriormente. Em outras palavras, quando a supersaturação da solução for nula teremos o potencial químico da fase sólida igual ao potencial químico da

fase líquida ($\Delta\mu = 0$) e, portanto, teremos atingido o estado de equilíbrio.

O perfil de concentração mostrado nas figuras 47 e 48 pode ser apropriadamente interpretado com base na equação (71), como vimos anteriormente na seção 2.7.1. Esse comportamento refere-se a um transporte das unidades de crescimento do tipo difusivo-convectivo (seção 2.7.1), evidenciando a importância do fluido interfacial durante o processo de crescimento do cristal. Comparando as figuras 47 e 48 devemos esperar uma maior contribuição do fluido interfacial para a velocidade de crescimento da face (001) para o cristal com a superfície com marcas de clivagem. Para determinar a importância dos fenômenos de transporte no processo de crescimento da face (001) do $\alpha\text{-HgI}_2$, para as duas características da superfície, calculamos a supersaturação relativa na superfície do cristal:

$$\sigma_s = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (89)$$

onde C_0 é a concentração na interface, em $y = 0$, e C_e é a concentração de equilíbrio da solução para a temperatura de crescimento do cristal. Para o cristal com a superfície com marcas de clivagem, a supersaturação relativa da superfície é menor do que a supersaturação do "bulk" (σ_b) da solução em até 96%, para o caso em que $\sigma_b = 0.11\%$. Para as outras supersaturações do "bulk" encontramos 31% e 40%, respectivamente para σ_b igual a 0.55% e 0.37%. Por outro lado, para o cristal com a superfície plana, a supersaturação superficial é menor do que a do "bulk" da solução no máximo em 11%, para $\sigma_b = 0.10\%$. Para as outras condições de supersaturação do "bulk", σ_s é da ordem de 8%.

Portanto, para aproximadamente as mesmas condições de supersaturação do "bulk" da solução encontramos uma grande diferença na supersaturação da

superfície, o que implica que a resistência da cinética de crescimento da superfície predomina em relação ao transporte de massa para o cristal com a superfície plana (como crescido).

5.4 - Crescimento do Cristal com a Superfície Plana e duas Faces Vinculadas

Nesta configuração experimental utilizamos um cristal de $1.2 \times 1.0 \times 3.0 \text{ mm}^3$, com faces planas (como crescido), para as medidas da posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície cristalina. As medidas foram efetuadas sobre três pequenas faces de orientação cristalográfica desconhecida. O cristal foi vinculado ao fundo do recipiente de crescimento e à janela óptica de saída do feixe do laser. Nas janelas ópticas não circulava água termostaticada e, portanto, é provável que um pequeno gradiente de temperatura esteja superposto ao gradiente de concentração medido. O procedimento experimental para a realização destas medidas foi o mesmo das anteriores. A temperatura de equilíbrio da solução foi de 30°C . A largura da fenda retangular usada neste experimento foi de $10 \mu\text{m}$.

Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras de 49 a 55, bem como as informações de tempo de cada experimento e da supersaturação relativa da solução. Os resultados estão na sequência em que os experimentos foram efetuados.

Duas diferenças podem ser vistas nesses resultados em comparação com os anteriores de crescimento, seções 5.1 e 5.2. Primeiro, o deslocamento da posição do primeiro mínimo próximo à interface é menos acentuado, mesmo para condições de crescimento em altas supersaturações (figuras 49 e 50). Isto, provavelmente, deve-se a menor área das faces do cristal (6 vezes menor) usado neste experimento em comparação com os anteriores e a vinculação de um maior número de faces durante

o processo de crescimento. Segundo, a vinculação de mais uma face alterou significativamente o comportamento do fluxo da solução distante da superfície do cristal, principalmente para supersaturações relativas menores do que 0.72 %. Neste caso, encontramos a posição do primeiro mínimo constante, dentro do erro experimental. Essa estratificação da solução acontece até muito próximo da superfície do cristal para $\sigma_b = 0.11\%$ e 0.02% . Por outro lado, em altas supersaturações a posição do primeiro mínimo apresenta oscilações distantes da superfície do cristal, no período de tempo da medida, provenientes do movimento da solução dentro do recipiente de crescimento.

Além disso, o resultado obtido para $\sigma_b = 0.02\%$ mostra que o deslocamento da posição do mínimo à frente da interface é praticamente constante, como mostrado na figura 54. Isto revela que a velocidade de crescimento do cristal é muito pequena, como veremos adiante, e, portanto, podemos dizer que o mecanismo de crescimento do cristal de iodeto de mercúrio é dependente somente da cinética de interface.

Quando passamos da condição de quase equilíbrio da solução, figura 54, para uma situação de insaturação da solução obtivemos um resultado da posição do primeiro mínimo similar ao obtido na figura 40. Novamente encontramos uma posição a partir da qual o deslocamento da posição do mínimo começa aumentar; mesmo para condições menos extremas das características da superfície do cristal e com maior número de faces vinculadas. Portanto, parece claro que quando submetemos o cristal a uma condição de insaturação duas regiões muito bem definidas aparecem, independente das características da superfície cristalina e do número de faces vinculadas. O mesmo efeito também pode ser verificado quando estamos com o cristal em condições de crescimento.

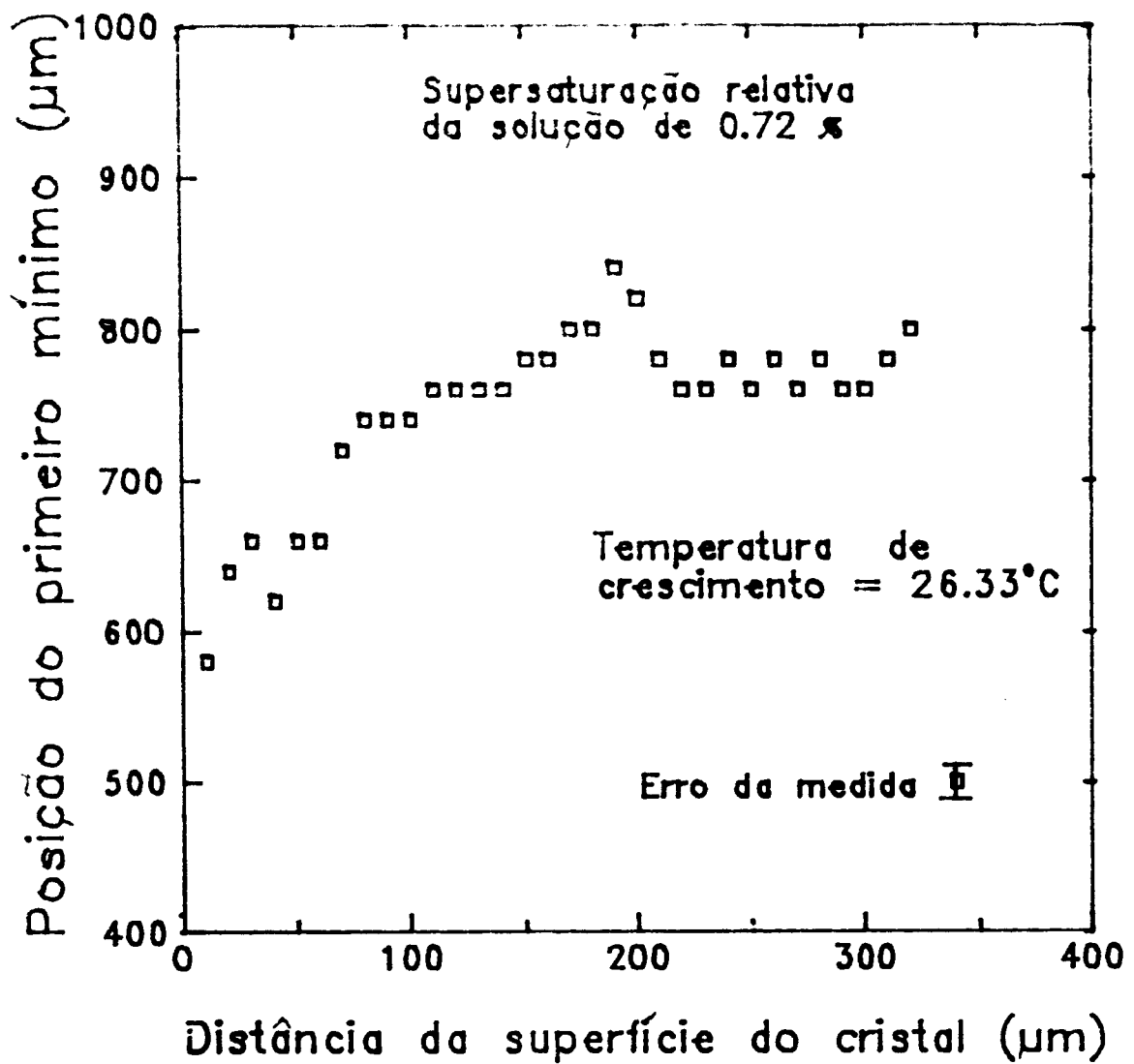


Figura 49 Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e com a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 52 segundos.

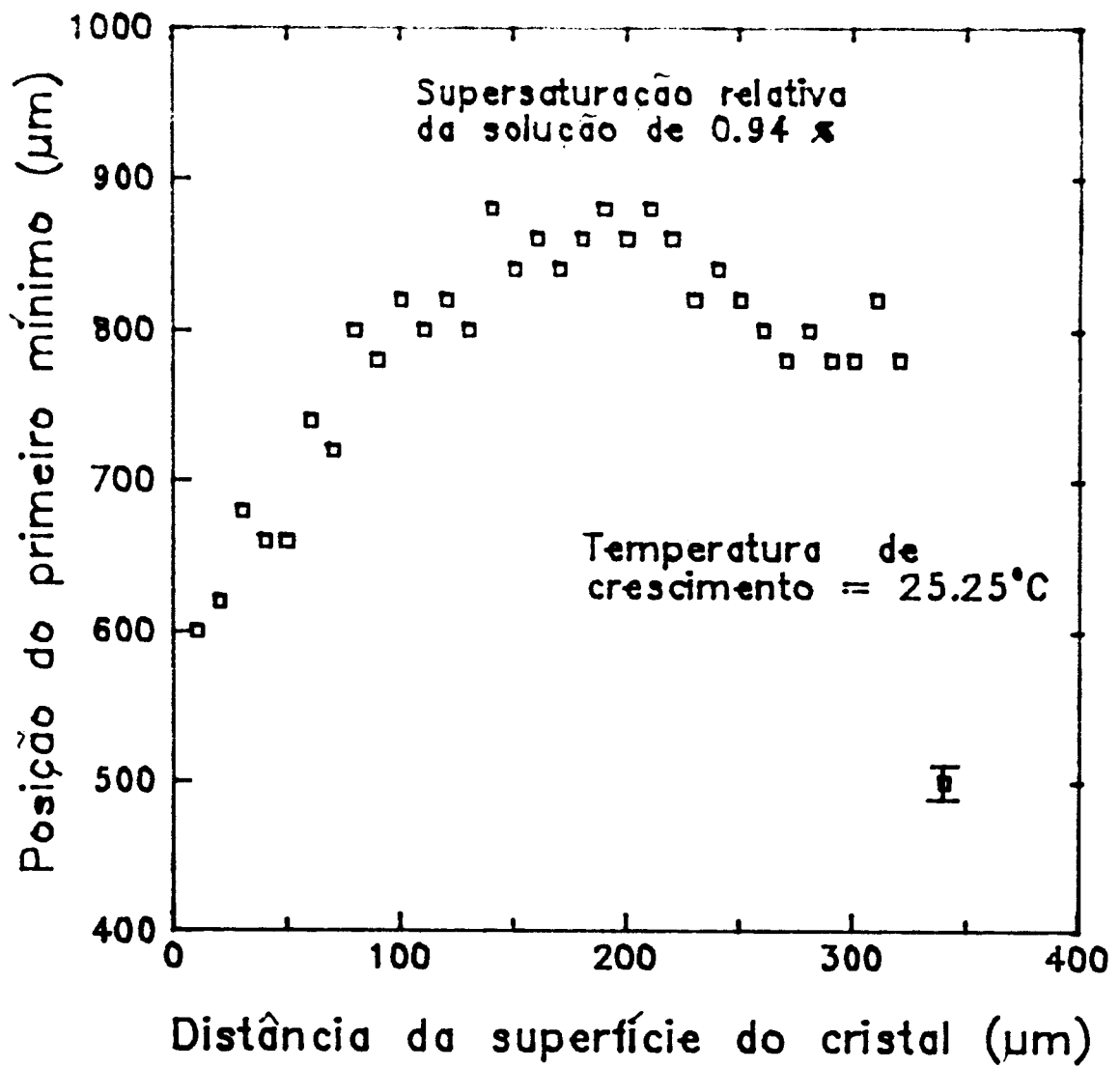


Figura 50 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 51 segundos. Essa medida foi efetuada 120 minutos após a medida da figura 49.

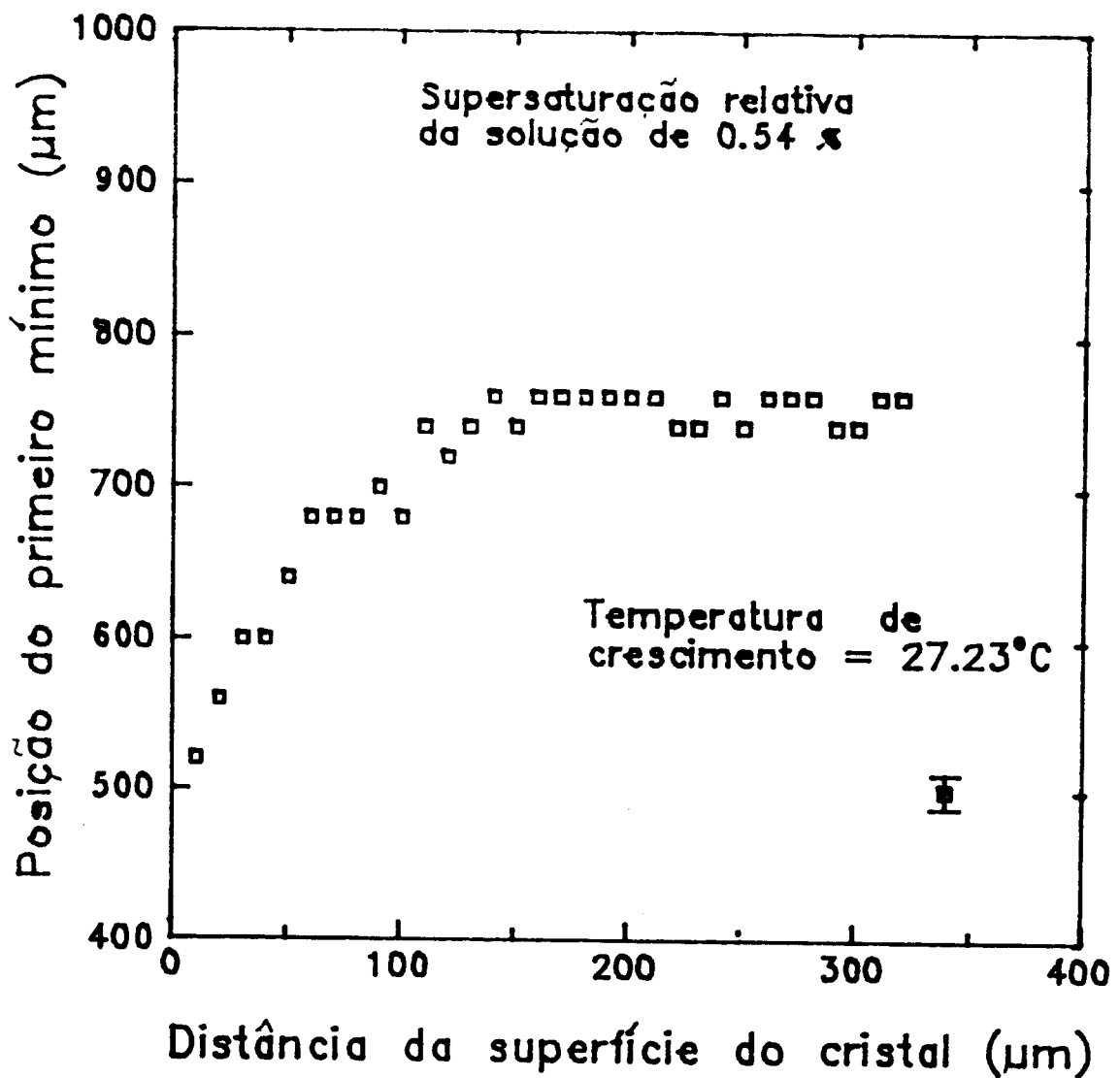


Figura 51 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 50 segundos. Essa medida foi efetuada 100 minutos após a medida da figura 50.

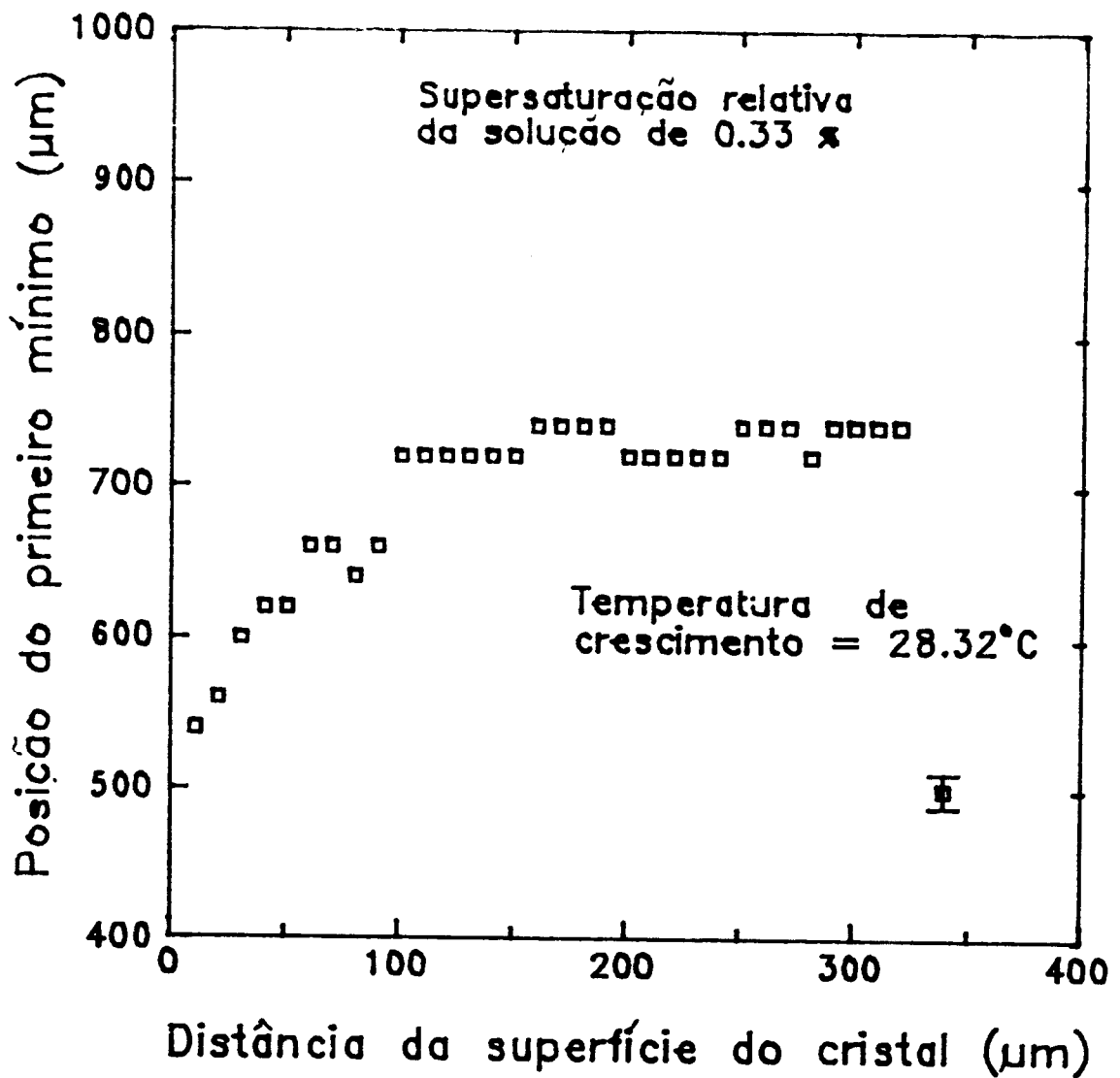


Figura 52 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 60 segundos. Essa medida foi efetuada 50 minutos após a medida da figura 51.

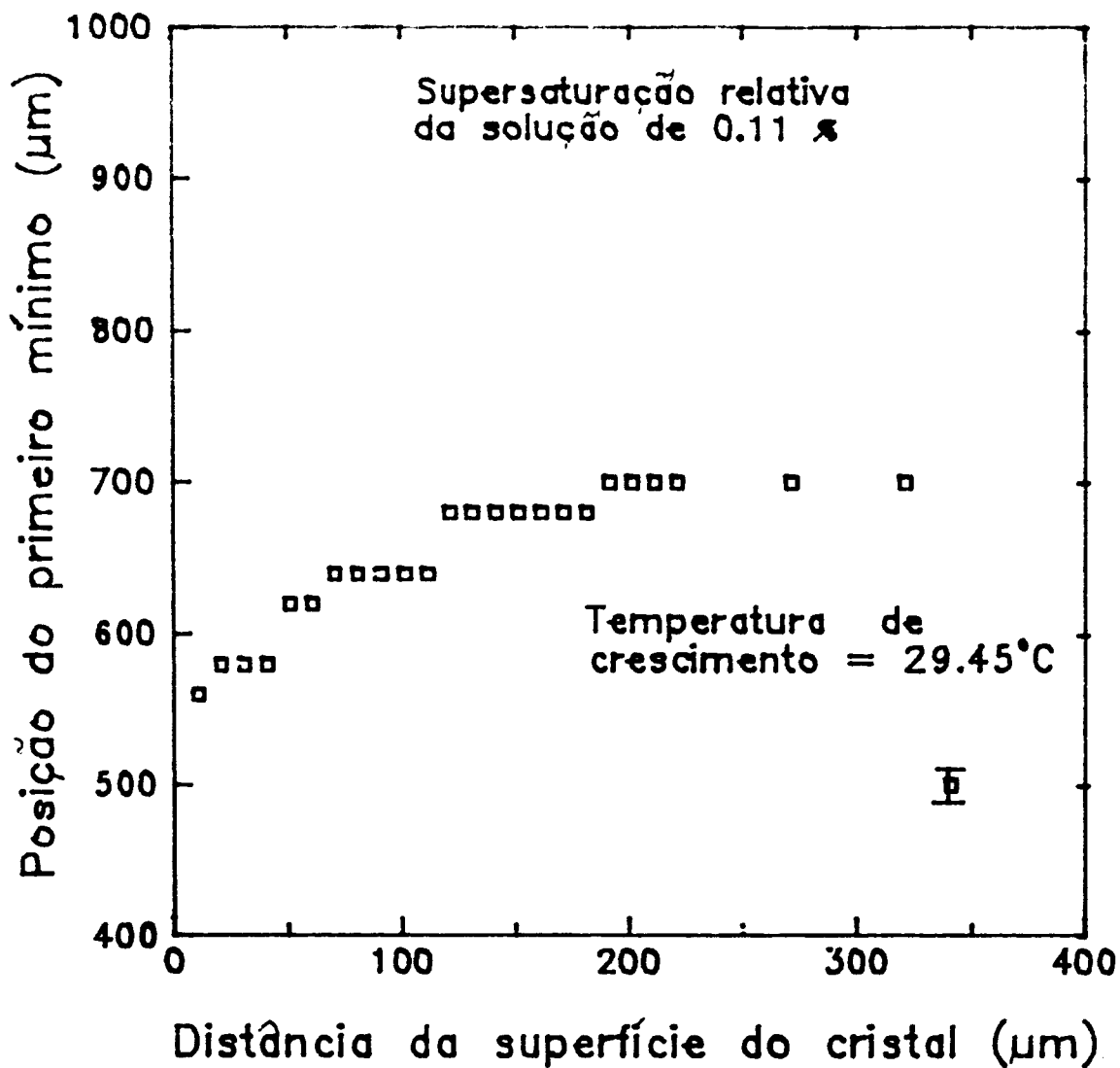


Figura 53 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 48 segundos. Essa medida foi efetuada 40 minutos após a medida da figura 52.

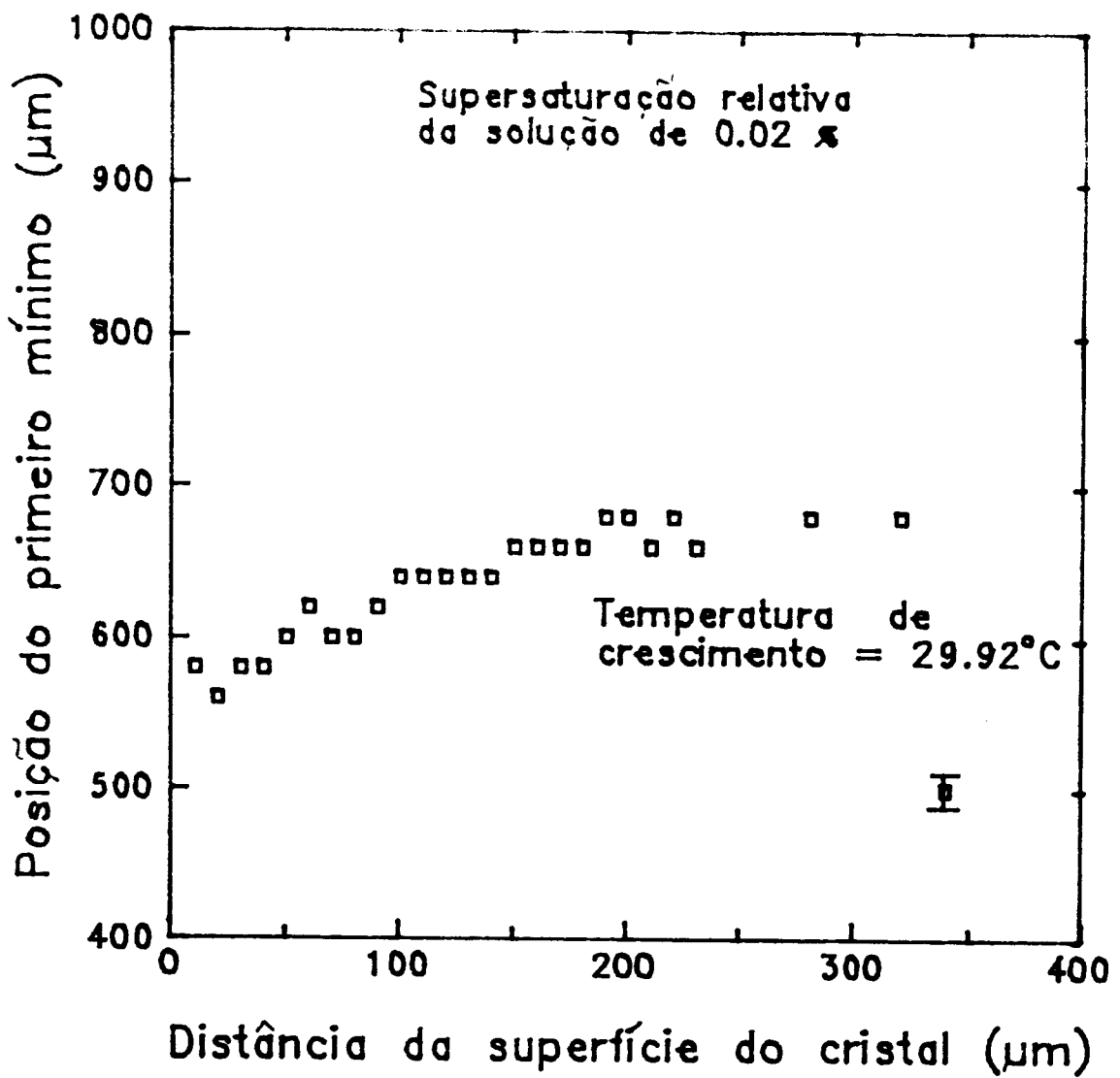


Figura 54 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 55 segundos. Essa medida foi efetuada 55 minutos após a medida da figura 53.

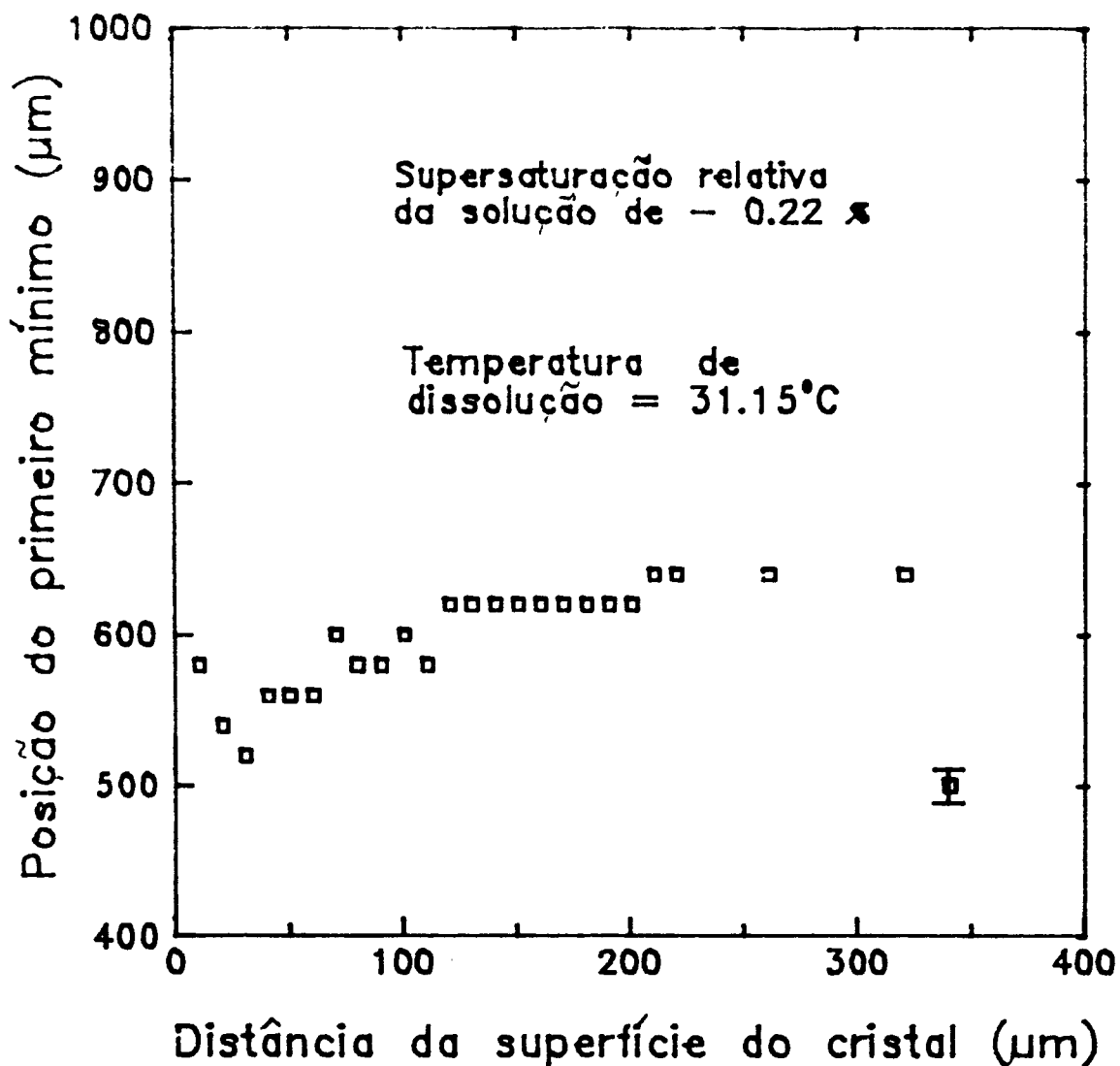


Figura 55 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para o cristal com duas faces vinculadas e a superfície plana. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 60 segundos. Essa medida foi efetuada 40 minutos após a medida da figura 54.

5.5 - Interpretação dos Resultados de Crescimento: Duas Faces Vinculadas

Dos resultados experimentais obtidos da posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície do cristal, mostrados nas figuras 49 a 55, para o cristal com a superfície plana (como crescido) e duas faces vinculadas, somente três deles serão usados para a discussão do comportamento do gradiente de concentração. Os três resultados referem-se a duas condições extremas de supersaturação relativa da solução ($\sigma_b = 0.94\%$ e 0.02%) e a uma similar ($\sigma_b = 0.33\%$) a situação de crescimento com somente uma face vinculada.

Procedendo da mesma maneira que na seção anterior obtivemos o gradiente de concentração próximo à interface cristal/líquido, como mostrado na figura 56. O gradiente de concentração encontrado, para $\sigma_b = 0.33\%$, é menor do que os obtidos anteriormente (figuras 44 e 46), para aproximadamente a mesma supersaturação relativa da solução. No entanto, a área superficial do cristal usado neste experimento é 6 vezes menor do que a área do cristal analisado anteriormente. Além disso, nesse caso temos uma face a mais vinculada. Portanto, um menor campo de concentração foi formado ao redor do cristal durante o processo de crescimento e, conseqüentemente, teremos uma menor inhomogeneidade da solução e um menor gradiente de concentração.

Essa mesma argumentação também aplica-se aos dois casos extremos de supersaturação relativa. O gradiente de concentração para $\sigma_b = 0.02\%$ é muito pequeno, mas não nulo, próximo à interface, indicando que a velocidade de crescimento também é muito pequena. Para $\sigma_b = 0.94\%$ encontramos um gradiente de concentração somente 4 vezes maior do que para $\sigma_b = 0.02\%$.

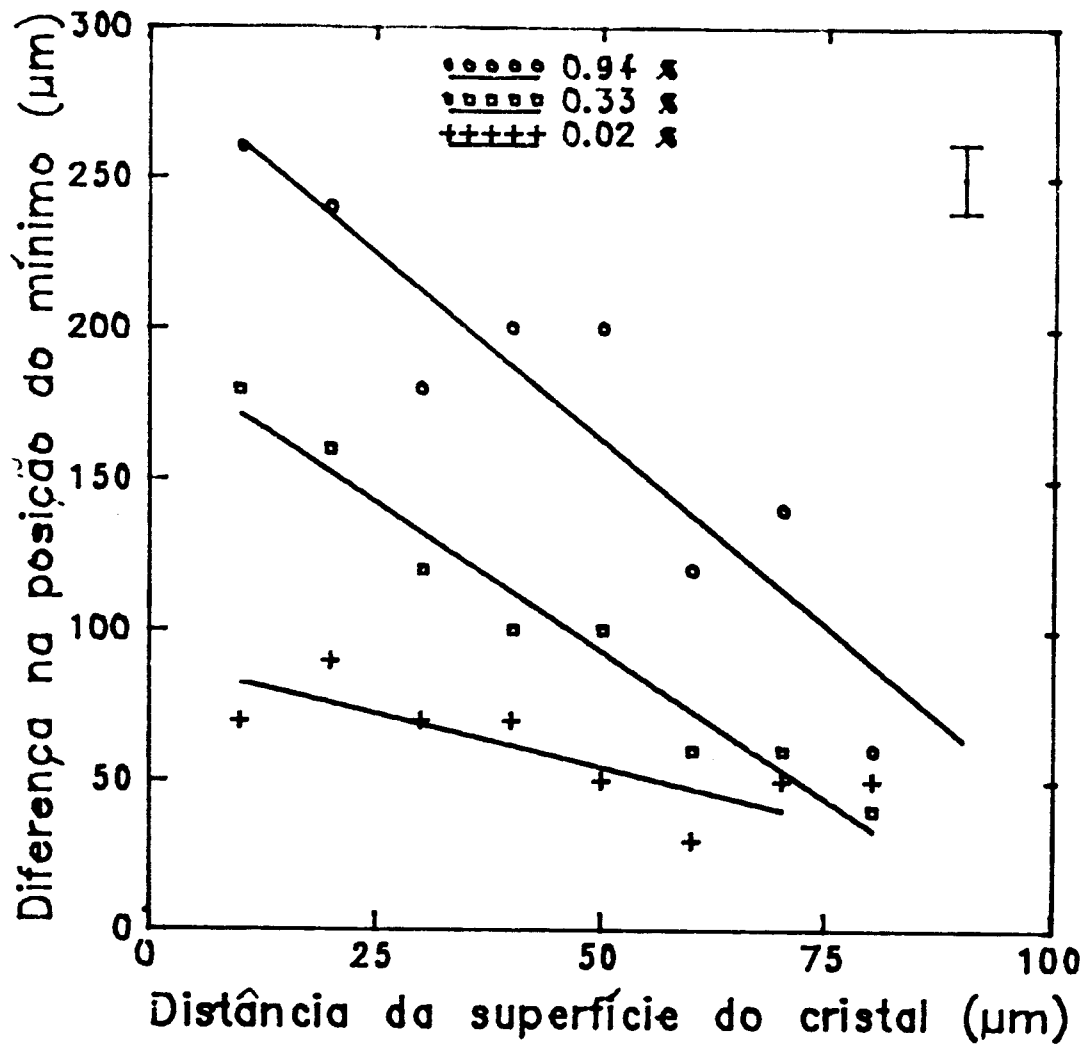


Figura 56 - Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, para diferentes condições de supersaturação da solução. A superfície do cristal era plana e o cristal estava com duas faces vinculadas. Os resultados são melhores ajustados por uma reta. Os coeficientes são: $a = 282$, $b = -2.35$, para $\sigma_b = 0.94\%$; $a = 177$, $b = -1.51$, para $\sigma_b = 0.33\%$; $a = 88$, $b = -0.64$, para $\sigma_b = 0.02\%$.

Usando o mesmo procedimento da seção anterior podemos também calcular os perfis de concentração para estes três experimentos. Os resultados estão mostrados na figura 57 e, novamente, revelam que quando diminuimos a supersaturação do "bulk" da solução mais próximo estamos do estado de equilíbrio. As diferenças entre as supersaturações relativas do "bulk" da solução e da superfície são de 2% e 3% para $\sigma_b = 0.94\%$ e 0.33% , respectivamente, e para $\sigma_b = 0.02\%$ a diferença é de 50%, ou seja, 0.01% . Esses resultados mostram novamente a predominância da cinética de superfície no processo de crescimento do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$.

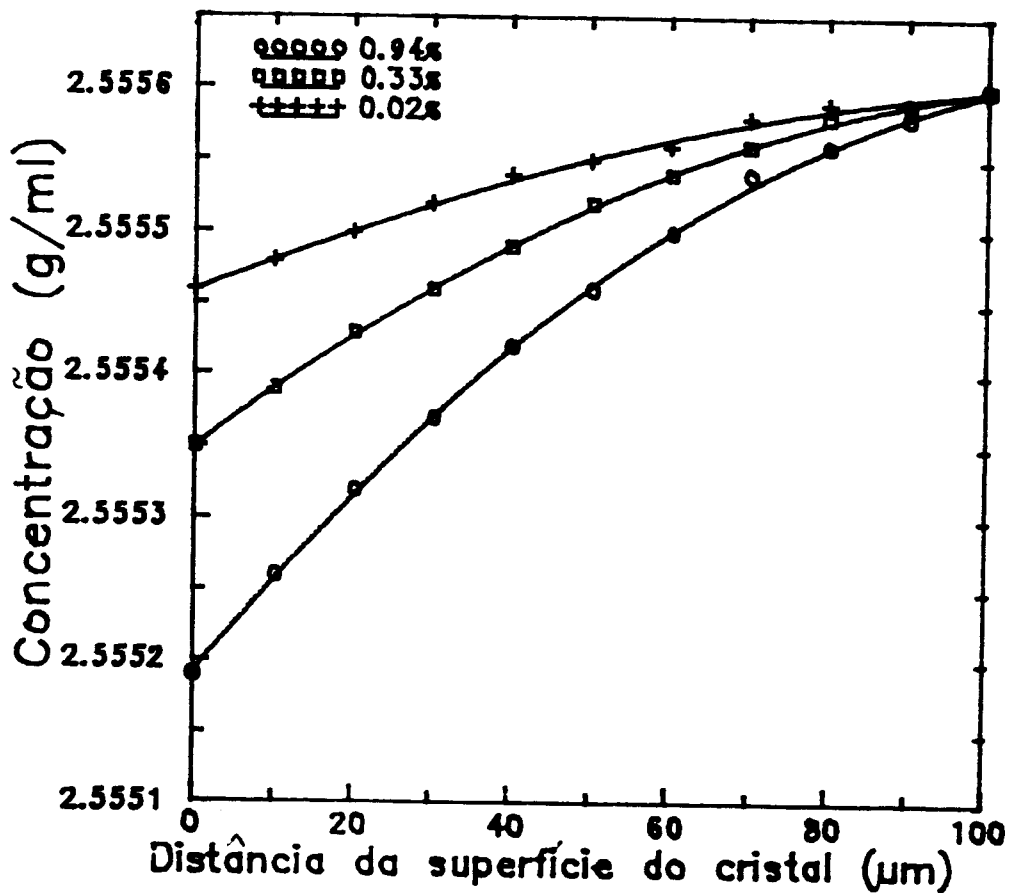


Figura 57 - Concentração do soluto em função da distância da superfície do cristal, calculada pelas curvas de ajuste da figura 56.

5.6 - Dissolução do Cristal com a Superfície com Marcas de Clivagem

Os mesmos procedimentos experimentais anteriores foram adotados para a realização dessas medidas. A temperatura de equilíbrio da solução foi de 24 °C. As medidas de deslocamento da posição do mínimo foram efetuadas também sobre a face (001) do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, de 2.0 x 2.3 x 1.5 mm³. A fenda de 20 μm de largura foi usada neste experimento. Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 58, 59 e 60, juntamente com as informações do tempo do experimento e na ordem em que as medidas foram realizadas.

Analisando os resultados de dissolução do cristal de iodeto de mercúrio verificamos que a posição do primeiro mínimo a 20 μm da interface varia com a supersaturação relativa da solução, diferentemente do que ocorreu para o experimento anterior em que tínhamos o cristal em condições de crescimento. Além disso, todo o perfil do deslocamento do mínimo modifica-se com a alteração das condições de dissolução.

É claro nos resultados obtidos que existe uma região de inversão no perfil do deslocamento da posição do primeiro mínimo. A largura desta região diminui quando aumentamos a insaturação da solução e mantém-se, dentro do erro experimental, constante para uma dada condição de dissolução. A partir dessa região o deslocamento começa a aumentar novamente. Isto equivale a dizer que a partir desta região a concentração da solução aumenta. A existência dentro do recipiente de crescimento dessas duas regiões muito bem definidas pode ser entendido se lembrarmos que durante o processo de dissolução há um fluxo de soluto do cristal para a solução. Assim, nós temos um fluxo de soluto à frente da superfície do cristal e direcionado para a solução e um outro fluxo de soluto, devido a convecção, distante da superfície direcionado para a interface. A

resultante destes fluxos cria então a região de inversão. Quando aumentamos a insaturação da solução aumentamos também a contribuição do fluxo direcionado para a interface, devido ao maior movimento da solução dentro do recipiente, e, conseqüentemente, a largura da região de inversão diminui.

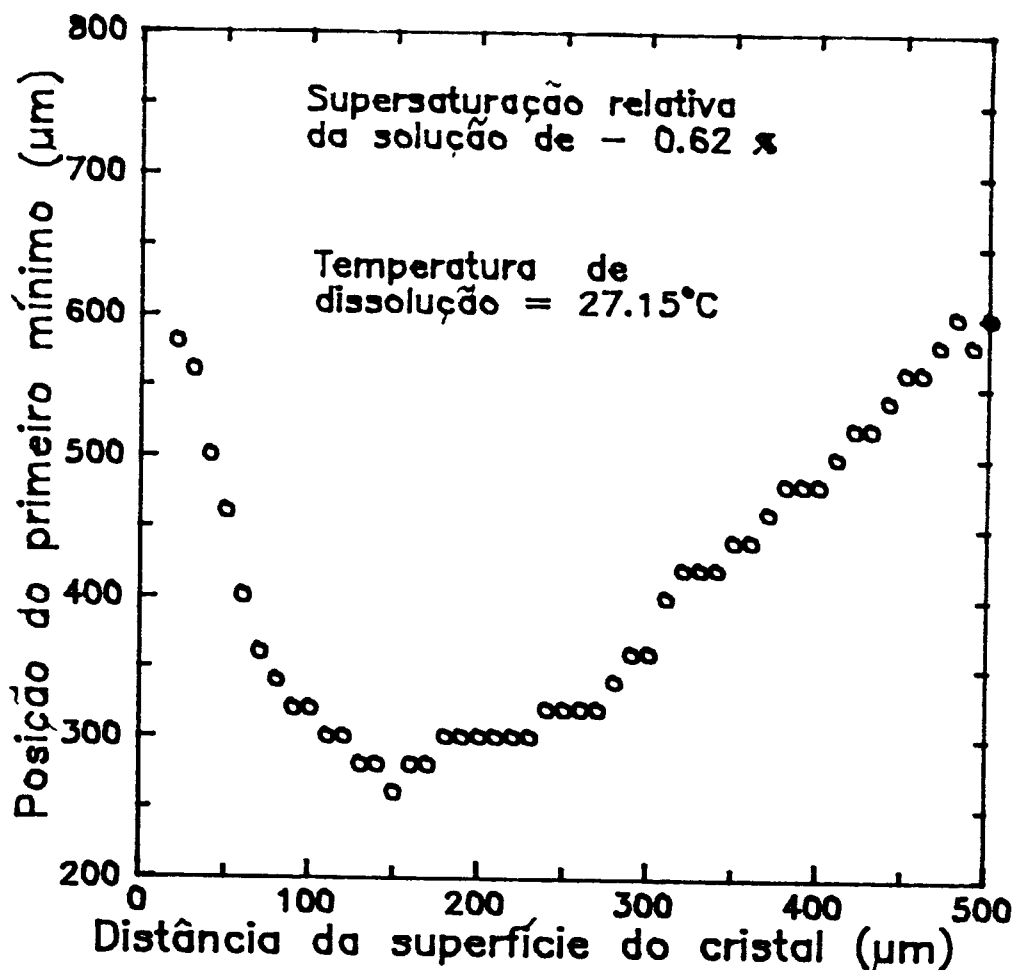


Figura 5B - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 40 segundos. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

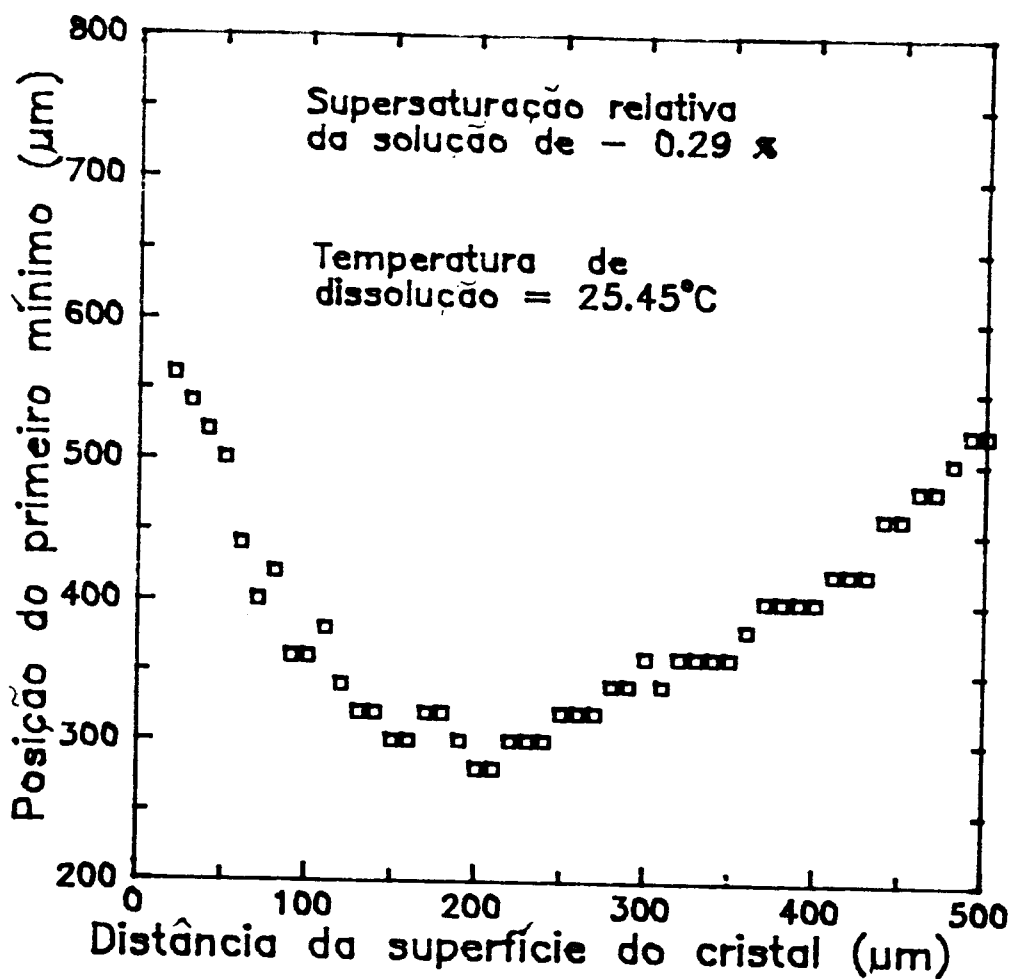


Figura 59 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 36 segundos. Esta medida foi realizada 40 minutos após a medida mostrada na figura 58. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

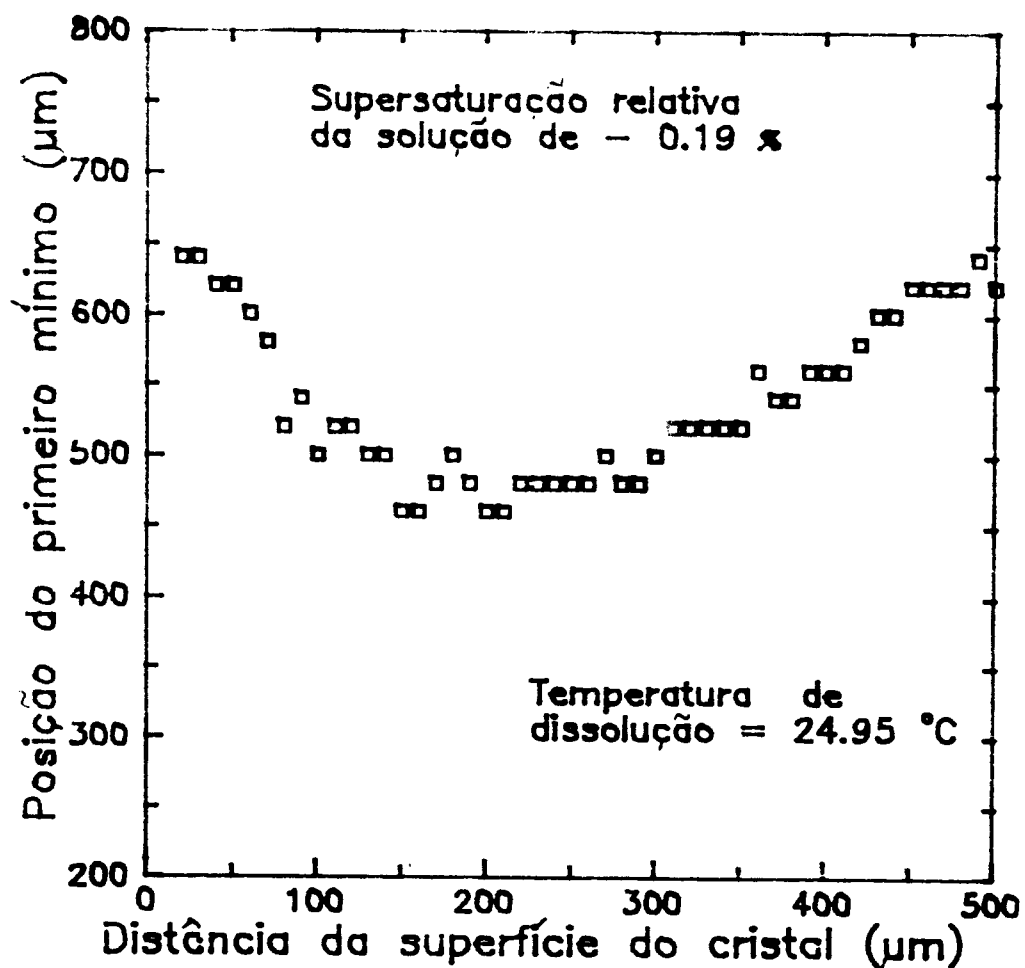


Figura 60 - Posição do mínimo do padrão de difração em função da distância da superfície (001) do cristal de α -HgI₂. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 40 segundos. Esta medida foi realizada 50 minutos após a medida mostrada na figura 59. O erro sistemático é dado pelas dimensões do símbolo na figura.

5.7 - Interpretação dos Resultados de Dissolução do Cristal

Procedendo da mesma maneira que nas seções anteriores podemos conhecer o gradiente de concentração na interface cristal/líquido durante o processo de dissolução do cristal de iodeto de mercúrio. Assumimos a posição do primeiro mínimo do padrão de difração na região de inversão como a posição onde a concentração é constante. Fazendo isto estamos explicitamente considerando somente o gradiente de concentração gerado pelo fluxo de soluto que deixa a superfície do cristal para a solução. O fluxo da solução para a interface não será analisado, porque estamos somente interessados em saber a velocidade de dissolução do cristal, que é determinada pelo gradiente próximo da interface.

Os resultados para duas distintas insaturações estão mostrados na figura 61. Verifica-se na figura 61 que o comportamento do gradiente de concentração, próximo a interface, é similar ao obtido para o cristal em condições de crescimento, mas neste caso o gradiente é gerado principalmente pelo fluxo de soluto que deixa a interface. Em condições de crescimento, é o solvente que deixa a interface. Neste sentido, podemos dizer que a dissolução do cristal é o oposto ao crescimento.

Os fenômenos que ocorrem na interface cristal/líquido são diferentes para os processos de crescimento e dissolução, ou seja, para o crescimento de uma face é necessário a presença ou a criação de degraus na superfície e as unidades de crescimento devem possuir orientação condizente para a sua incorporação, enquanto que para a dissolução de uma face é necessário somente desalojar as unidades de crescimento de um degrau ou canto.

Usando as curvas de ajuste da figura 61 podemos calcular o perfil de concentração na interface usando a equação (88). Os resultados estão mostrados na

figura 62. A supersaturação relativa na superfície para essas duas condições de dissolução são $\sigma_b = -0.19\%$ e -0.27% , o que mostra que σ_s é menor do que a insaturação do bulk da solução. A velocidade de dissolução calculada, usando a equação (69), para essas duas situações é de $1.1 \mu\text{m/h}$ e $0.8 \mu\text{m/h}$.

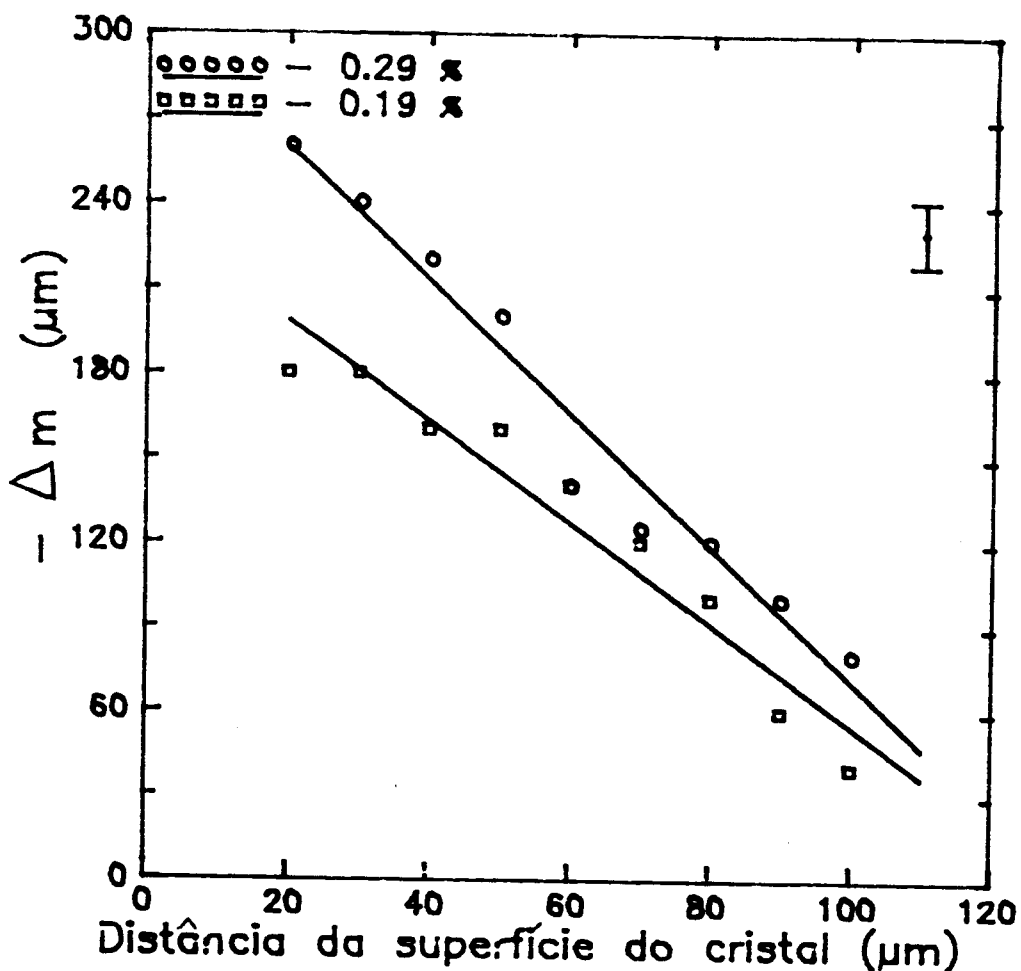


Figura 61 - Diferença na posição do mínimo (Δm) em função da distância da superfície do cristal de iodeto de mercúrio. Os resultados são melhores ajustados por um polinômio de grau 1. Os coeficientes são: $a = 307$; $b = -2.4$ para $\sigma_b = -0.29\%$ e $a = 235$; $b = -1.8$ para $\sigma_b = -0.19\%$.

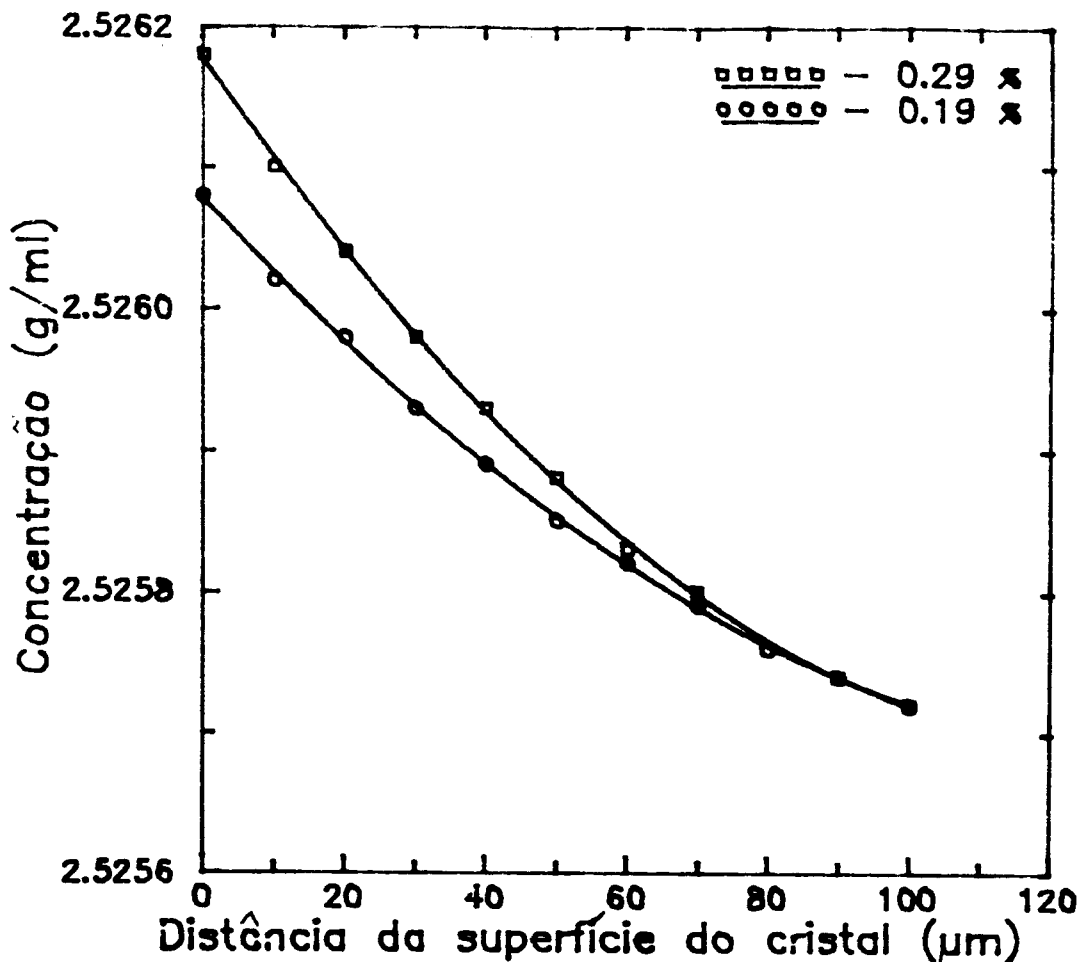


Figura 62 - Concentração do soluto calculada em função da distância da superfície do cristal de iodeto de mercúrio.

5.8 - Deslocamento da Posição do Mínimo em Função do Tempo

Todo o desenvolvimento de nosso trabalho revela situações dinâmicas do processo de crescimento ou dissolução do cristal de iodeto de mercúrio em extratos de solução da largura da fenda. Isto significa dizer que em cada medida efetuada, para uma específica supersaturação relativa, o resultado obtido mostra

as condições de transporte de massa na solução durante o tempo de aquisição. Assim sendo, fez-se necessário averiguar a influência do tempo nas medidas do deslocamento da posição do mínimo do padrão de difração para assegurarmos que os resultados obtidos durante o processo de crescimento e dissolução dos cristais e, principalmente, o aparecimento da região de inversão, eram independentes do tempo.

Realizamos então uma série de medidas do deslocamento da posição do mínimo em função do tempo em diferentes condições de supersaturação. A fenda foi posicionada a 60 μm em relação à superfície do cristal e mantida fixa durante todo o experimento. As medidas foram realizadas numa sequência cíclica de temperatura, isto é, partimos de uma situação de maior temperatura para uma de menor e retornamos a situação inicial. As principais características do experimento foram:

- *Cristal posicionado no fundo do recipiente e equidistante das janelas ópticas;*
- *Dimensões do cristal = 2.6 x 3.7 x 1.2 mm³;*
- *Temperatura de saturação = 28 °C;*
- *Largura da fenda = 20 μm ; e*
- *Tempo de aquisição de cada medida = 3.6 segundos;*

Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 63 e 64. Analisando os resultados verificamos que não houve uma alteração significativa da posição do mínimo em função do tempo. O desvio padrão máximo encontrado nestas medidas foi de 1.2%. Isto vem assegurar que os resultados obtidos durante o processo de crescimento ou dissolução dos cristais é devido exclusivamente ao gradiente de concentração existente na interface e que o aparecimento da região de inversão não sofre influência do tempo de medida.

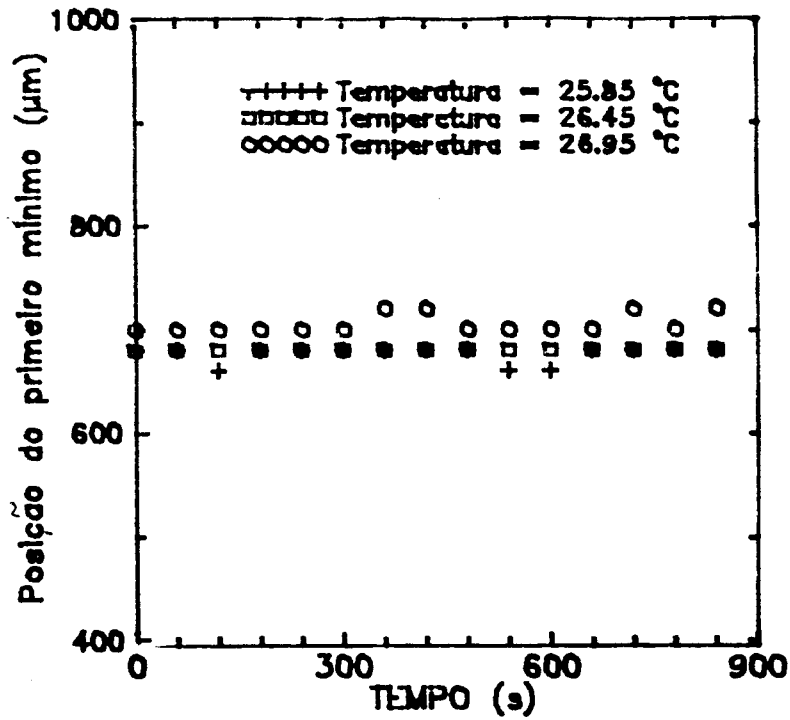


Figura 63 - Posição do primeiro mínimo do padrão de difração em função do tempo para uma posição fixa da fenda.

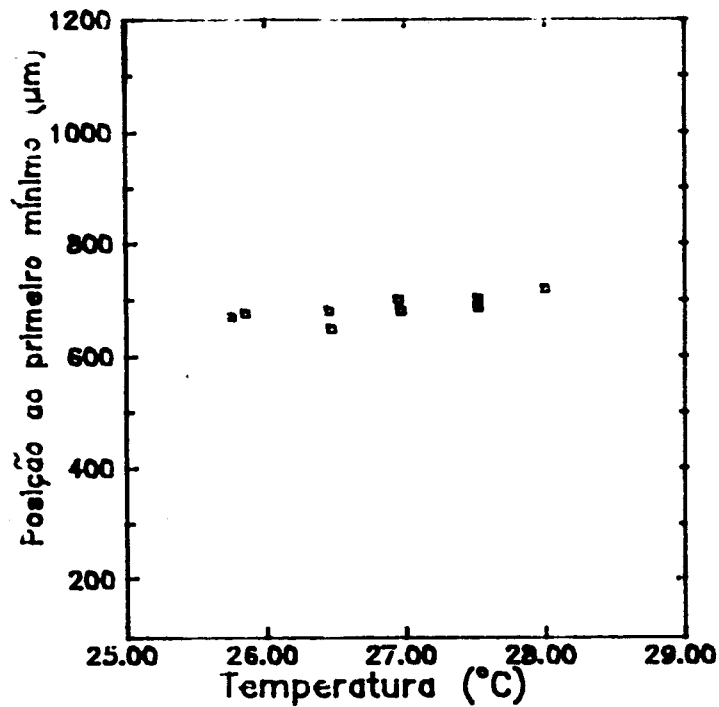


Figura 64 - Posição média do primeiro mínimo do padrão de difração em função da temperatura. As posições médias foram obtidas de diferentes medidas da posição do primeiro mínimo em função do tempo.

5.9 - ESPESSURA DA CAMADA DE CONTORNO

Na discussão de transporte de massa em crescimento de cristais por solução, apresentada anteriormente em 2.7.1, definimos uma camada de contorno próximo à interface onde predomina os fenômenos de transporte responsáveis pelo crescimento do cristal. O perfil de concentração da solução modifica-se com as condições de supersaturação, como mostrado anteriormente, e, portanto, a espessura da camada de contorno também deve alterar-se. Além disso, ela também deve variar para as diferentes faces cristalinas durante o processo de crescimento, pois as diferentes faces recebem fluxos diferentes. Experimentalmente a espessura desta camada é determinada tomando a tangente do perfil de concentração real da solução até o ponto onde é encontrada a concentração do "bulk" da solução.

Dos resultados anteriores dos perfis de concentração determinamos a espessura da camada de contorno para as diferentes condições de supersaturação relativa, da qualidade da superfície do cristal e do número de faces vinculadas. A figura 65 mostra os resultados obtidos, dos quais podemos ver que a espessura da camada de contorno depende das características de cada processo de crescimento.

Para o cristal com a superfície com marcas de clivagem e somente uma face vinculada a espessura da camada de contorno aumenta linearmente com a supersaturação. Por outro lado, para o cristal com a superfície plana, uma face vinculada e com a mesma orientação cristalográfica a espessura desta camada é praticamente constante ($\sim 80 \mu\text{m}$) para as diferentes condições de supersaturação relativa da solução. Para o cristal com duas faces vinculadas, superfície plana e orientação cristalográfica desconhecida a espessura da camada de contorno

também é praticamente constante e igual a 60 μm para as diferentes supersaturações relativas.

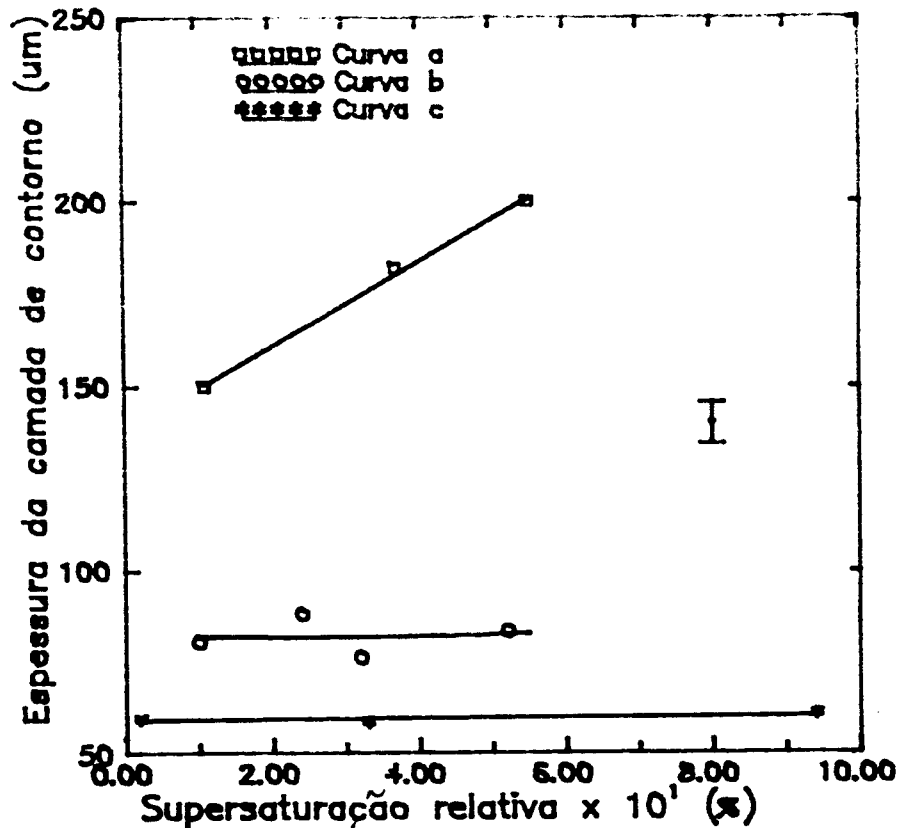


Figura 65 - Espessura da camada de contorno em função da supersaturação relativa da solução, para a face (001) do cristal de iodeto de mercúrio. (a) para o cristal com a superfície com marcas de clivagem; (b) e (c) para o cristal com a superfície plana (como crescido).

Se considerarmos a equação (69), apresentada no capítulo 2, para a velocidade de crescimento de uma determinada face (hkl) constante;

$$R_{(hkl)} = \frac{D (C_{\infty} - C_0)}{C_s \delta (1 - v_{s,r} C_0)} \quad (69)$$

verificamos que a espessura da camada de contorno (δ) é diretamente proporcional a supersaturação da solução, já que os outros termos na equação (69) são constantes para um dado sistema soluto/solvente. Essa relação direta verifica-se quando a superfície do cristal apresenta marcas de clivagem. Deste ponto de vista, podemos dizer que a camada de contorno é a camada de difusão do soluto, como introduzido por Nernst e Brunner [03]. No entanto, quando a superfície do cristal é plana, essa relação direta de proporcionalidade desaparece, evidenciando que não é somente a difusão ordinária do soluto que contribui para a velocidade de crescimento. Em outras palavras, se o modelo sugerido por Nernst e Brunner fosse verdadeiro, deveríamos ter sempre a espessura da camada de contorno diretamente proporcional a supersaturação da solução, o que não é verdade para o cristal com superfície plana (como crescido). Portanto, se lembrarmos que o perfil de concentração obtido é do tipo exponencial à frente da interface de cristalização (resultados anteriores neste capítulo) e que a espessura da camada de contorno não é diretamente proporcional a supersaturação, devemos concluir que tanto a difusão ordinária como o fluxo interfacial são, de fato, os responsáveis pelo crescimento do cristal em solução.

6.0 - VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DA FACE (001)

Em nossa montagem experimental não foi possível medir a velocidade de crescimento do cristal de iodeto de mercúrio simultaneamente com a medida do deslocamento da posição do primeiro mínimo do padrão de difração, mas dos resultados obtidos do gradiente de concentração nós podemos calculá-la e comparar com os resultados obtidos por Nicolau e Joly [52] para essa mesma face cristalina.

Para calcularmos a velocidade de crescimento da face (001) usamos a equação (69), apresentada no capítulo 2 e anteriormente em 5.9. No entanto, não dispunhamos do valor do coeficiente de difusão do soluto na solução. Então

inicialmente calculamos o seu valor através da equação (64) para a única medida experimental que efetuamos da velocidade de crescimento ($4.5 \mu\text{m/h}$). O valor do coeficiente de difusão do soluto encontrado foi de $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, que é da ordem de grandeza de muitos materiais que crescem por solução aquosa. A concentração do soluto na superfície do cristal, C_s , definida como a densidade do cristal dividida pelo seu peso molecular, é de 0.0138 mol/cm^3 . O volume molar médio parcial do soluto na solução é de $70 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ou uma esfera com 3 \AA de raio, que é próximo do comprimento da ligação covalente entre Hg-I, de 2.783 \AA [52].

Assim, com a devida substituição destes valores na equação (69), bem como do gradiente de concentração na interface, calculamos a velocidade de crescimento da face (001) do cristal de iodeto de mercúrio. Os resultados estão mostrados na figura 66, juntamente com o resultado obtido por Nicolau e Joly [52].

Observando a figura 66 notamos que a velocidade de crescimento da face (001), quando superfície apresenta as marcas características do processo de clivagem, é três vezes superior em relação a superfície plana (como crescido). Por outro lado, o valor da velocidade de crescimento por nós calculado é aproximadamente igual ao medido experimentalmente por Nicolau e Joly [52], quando a superfície do cristal é plana. Normalmente, os resultados da velocidade de crescimento de uma determinada face cristalina em função da supersaturação relativa ao "bulk" da solução é tomado como indicador do mecanismo de crescimento. Em nosso trabalho encontramos uma relação linear entre a velocidade de crescimento e a supersaturação relativa da solução, mas como são poucas as

informações obtidas da velocidade de crescimento não podemos assegurar qual é exatamente o mecanismo de crescimento da face (001). No entanto, a baixa velocidade de crescimento encontrada somado com a predominância da cinética de crescimento na superfície, permite-nos dizer que o mecanismo em espiral pode ser o responsável pelo crescimento da face (001) do α -HgI₂.

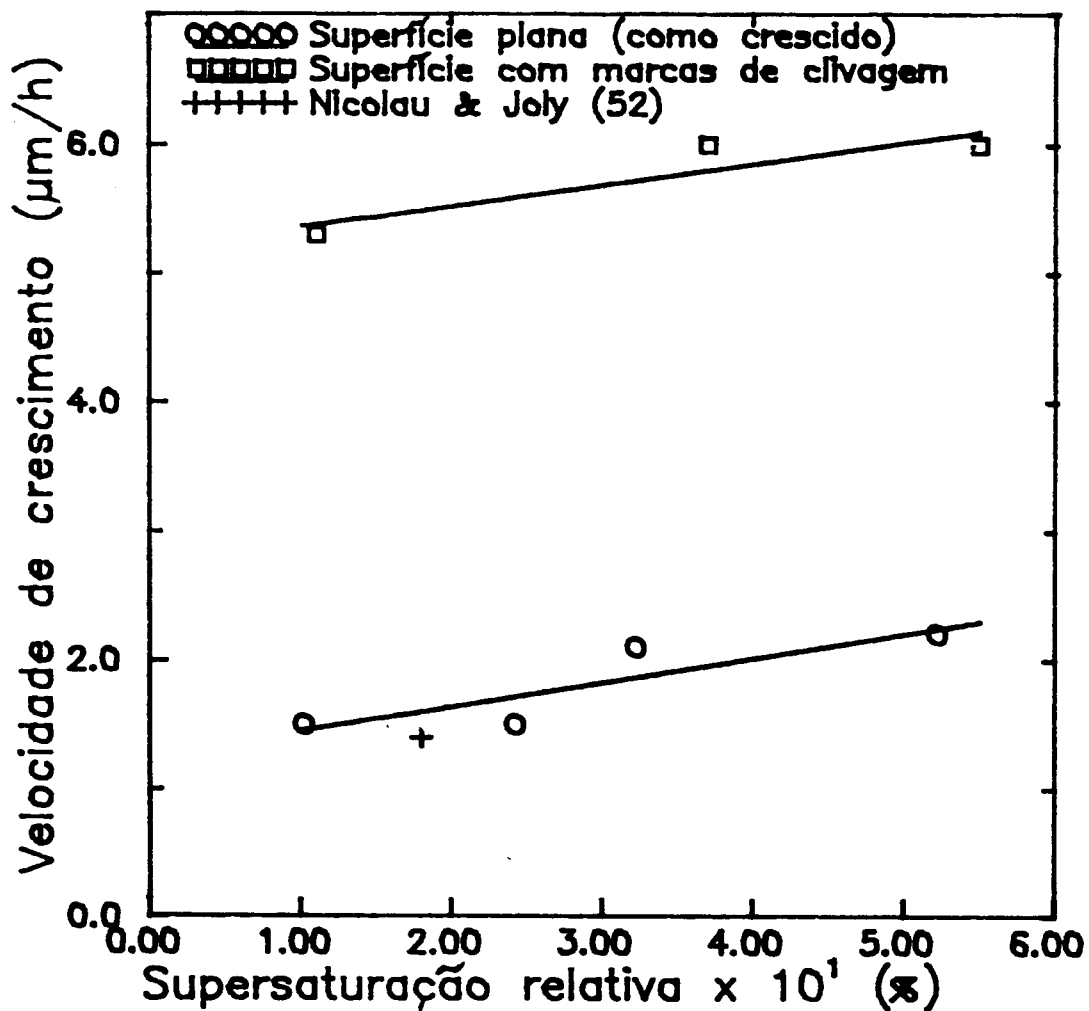


Figura 66 - Velocidade de crescimento da face (001) do α -HgI₂ em função da supersaturação relativa do "bulk" da solução; calculada a partir de nossos resultados experimentais do gradiente de concentração.

CAPITULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Neste trabalho apresentamos estudos sistemáticos do perfil de concentração próximo à interface cristal/líquido durante o processo de crescimento e dissolução de cristais de iodeto de mercúrio. Uma técnica óptica, denominada diffrator, foi otimizada para a realização do trabalho. A técnica é simples, sensível a fenômenos hidrodinâmicos e pode ser usada tanto em macro como em micro-observações. A principal característica do diffrator é o seu poder de resolução espacial, que é fixado pela largura da fenda usada para produzir o padrão de difração, permitindo resolver muitos pontos numa região muito pequena próximo à interface. Com essa técnica medimos o perfil de concentração a até 10 μm da superfície de um cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$.

Os resultados de crescimento da face (001) do cristal de $\alpha\text{-HgI}_2$, em diferentes condições de supersaturação relativa, mostraram que a cinética de crescimento da superfície predomina em relação ao transporte de massa durante o processo de cristalização. Desses resultados e da baixa velocidade de crescimento obtida podemos sugerir que o mecanismo de crescimento da face (001) ocorre por incorporação das unidades de crescimento em degraus na superfície.

Cristais com superfície plana (como crescido) e com marcas de clivagem apresentaram uma diferença de três vezes na velocidade de crescimento da face (001), mostrando a forte influência que a qualidade da superfície exerce no início do processo de crescimento. Medidas do perfil de concentração de um cristal com a superfície plana, após ser submetido a um processo de dissolução, mostraram que pequenas mudanças nas características da superfície cristalina alteram fortemente o fluxo de soluto na interface, o que acarreta alterações na velocidade de crescimento da face. De uma maneira geral, podemos dizer que a supersaturação,

convecção da solução, história do processo de crescimento, qualidade da superfície cristalina e o número de faces vinculadas afetam fortemente o processo de crescimento do $\alpha\text{-HgI}_2$. Acreditamos que esses resultados possam ser estendidos para outros materiais, cujo processo de crescimento ocorra em fluidos multicomponentes. Em processos monocomponentes, principalmente em processos de fusão, a convecção, a qualidade da semente e a história do processo afetam também o crescimento do cristal. Portanto, podemos concluir que ao iniciarmos o crescimento de um determinado material em sua forma monocristalina, independente da técnica a ser usada, deveríamos na medida do possível conhecer as condições hidrodinâmicas e térmicas do sistema e controlar rigorosamente a qualidade da semente a ser empregada para o processo de nucleação, se desejamos obter um cristal homogêneo e de alta qualidade estrutural.

Todos os resultados mostraram também que o perfil de concentração à frente da interface de crescimento é do tipo "exponencial" e, portanto, durante o processo de crescimento tanto a difusão do soluto como o fluxo interfacial são os responsáveis pelos fenômenos de transporte de massa. Esses resultados, definitivamente, mostram que em processos multicomponentes, sem agitação mecânica, a convecção gerada pelo próprio cristal em crescimento também contribui para a velocidade de crescimento. Assim, podemos supor que dependendo das condições dos fluxos convectivos teremos diferentes velocidades de crescimento das faces do cristal e, conseqüentemente, em crescimento de cristais dopados, diferentes perfis do dopante na matriz cristalina.

Dos resultados de dissolução do cristal de iodeto de mercúrio mostramos que existe uma região de inversão no perfil de concentração próximo à interface. A região possui uma concentração constante e sua largura varia de acordo com a

insaturação da solução. Acreditamos que essa anomalia no perfil de concentração seja resultante dos fluxos de soluto da superfície cristalina para a solução e da solução para a interface. Esse comportamento é detectado pela primeira vez experimentalmente.

Do ponto de vista tecnológico será possível usar cristais de iodeto de mercúrio crescidos por solução para detectores de raios X e γ , desde que se tenha um controle rigoroso de todos os fatores mencionados aqui. É importante salientar que esses materiais são, atualmente, crescidos em fase vapor onde as conclusões referidas neste trabalho são também aplicáveis.

Portanto, acreditamos que nossos resultados poderá ser de grande valia para futuros trabalhos na área de preparação de monocristais por solução em baixas e altas temperaturas e para outros processos em fluidos multicomponentes. Esperamos também ter dado mais um passo para o desenvolvimento da ciência de crescimento de cristais com a realização deste trabalho.

Apresentamos agora algumas sugestões para futuros trabalhos:

1 - Em todos os perfis de concentração à frente da interface de cristalização detectamos uma anomalia a uma distância entre $40\mu\text{m}$ e $80\mu\text{m}$ da superfície do cristal que atribuímos a uma borda de uma camada de contorno. No entanto, estudos sistemáticos entre o gradiente de concentração, os modos das "plumes" de convecção e a velocidade de crescimento são necessários para que possamos realmente entender essa anomalia.

2 - Os resultados foram todos obtidos sobre o cristal, onde o movimento convectivo é mais pronunciado. Estudos com este ou um outro material em todas as faces

cristalinas seriam importantes para mostrar qual é exatamente o campo total de concentração no qual o cristal cresce ou dissolve.

3 - Desenvolver uma nova metodologia para a medida da concentração exatamente na superfície do cristal para conhecer qual é realmente a força motora para o crescimento de um cristal e quão rápido nós podemos prepará-lo sem prejudicar as suas propriedades específicas.

CAPITULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - HERNANDES, A.C.; ANDREETA, J.P.; GALLO, N.J.H. - CBECIMAT, 535-537, 1988.
HERNANDES, A.C. - Dissertação de Mestrado, USP/IFQSC, 1988.
- 02 - LEHMAN, O. - *Molecularphysik*, vols. 1 e 2, 1889; citado no trabalho de G.C. Krueger e C.W. Miller [09].
- 03 - NERNST, W. e BRUNNER, E. - *Z. Physik. Chem.* 47, 52-56, 1904.
- 04 - MIERS, H.A. e ISAAC, F. - *J. Chem. Soc.* 89, 413, 1906.
- 05 - Citado no trabalho de ZEFIRO, L. - *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 34 (2), 663-673, 1978.
- 06 - BERG, W.F. - *Proc. Roy. Soc.* 164A, 79-95, 1938.
- 07 - BUNN, C.W. - *Disc. Farad. Soc.* 5, 132-144, 1949.
- 08 - HUMPHREYS-OWEN, S.P.F. - *Proc. Roy. Soc.* 197A, 218-237, 1949.
- 09 - KRUEGER, G.C. e MILLER, C.W. - *J. Chem. Phys.* 21 (11), 2018-2023, 1953.
- 10 - BURTON, W.K.; CABRERA, N e FRANK, F.C. - *Phil. Trans. Roy. Soc.* 243A, 299, 1951.
- 11 - GOLDSZTAUB, S.; ITTI, R. e MUSSARD, F. - *J. Crystal Growth*, 6, 130-134, 1970.
- 12 - SCHIEBER, M.; ROTH, M. e SCHNEPPLE, W.F. - *J. Crystal Growth*, 65, 353-364, 1983.
- 13 - PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. - *Final Report ESA CONTRACT*, Zurich, Switzerland, 1991.
- 14 - GIBBS, W. - *Collected Works, vol.1 - Thermodynamics*. Yale Univers. Press, New York, 1968.
- 15 - VOLMER, M. - *Die Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden, 1939.
BECKER, R. e DORING, W. - *Ann. Phys.* 24, 719, 1935.

- 16 - MUTAFTSCHIEV, B. in: Crystal Growth in Science and Technology - Ed. H. Arend e J. Hulliger - NATO ASI Series. Physics B, vol. 210, 27, 1989.
- 17 - KHAMSKII, E.V. - Crystallization from Solutions. Consultants Bureau, New York, 1969.
- 18 - OHARA, M.; REID, R.C. - Modeling Crystal Growth Rates from Solution. Prentice-Hall, Inc. London, 1973.
- 19 - CHERNOV, A.A. - Modern Crystallography III - Crystal Growth. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1984.
- 20 - ANDREETA, J.P.; GALLO, N.J.H. e HERNANDES, A.C. - Introdução à Teoria e à Prática de Crescimento I. USP/EDUSP - aceito para publicação.
- 21 - BRICE, J.C. - The Growth of Crystal from Liquids. North-Holland Publishing Co., New York, 1973.
- 22 - JACKSON, K.A. - Am. Soc. Met. 174, 1958.
- 23 - GARSIDE, J. in: Current Topics in Materials Science - Crystal Growth and Materials, 2. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1977.
- 24 - MULLIN, J.W. - Crystallization, 2nd. Butterworths, London, 1972.
- 25 - PETROV, T.G.; TREIVUS, E.B.; KASATKIN, A.P. - Growing Crystals from Solution. Consultants Bureau, New York, 1969.
- 26 - ELWELL, D.; SCHEEL, H.J. - Crystal Growth from High-Temperature Solutions. Academic Press Inc., London, 1975.
- 27 - AQUILANO, D. in: Crystal Growth in Science and Technology - Ed. H. Arend e J. Hulliger, NATO ASI Series. Physics B, vol. 210, 49, 1989.

- 28 - BENNEMA, P. e GILMER, G.H. in: *Crystal Growth. An Introduction* - Ed. P. Hartman. North-Holland, 263, 1973.
- 29 - FLEMINGS, M.C. - *Solidification Processing. Materials Science and Engineering Series.* Mac Graw-Hill, New York, 1974.
- 30 - ROSENBERG, F. - *Fundamentals of Crystal Growth.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1979.
- 31 - LEWIS, B. in: *Crystal Growth.* Ed. B.R. Pamplin, Pergamon, Oxford, 1975.
- 32 - PAMPLIN, B.R. - *Crystal Growth.* Pergamon Press, New York, 2ª edição, 1980.
- 33 - WILCOX, W.R. - *Preparation and Properties of Solid State Materials.* Marcel Dekker, Inc., vol. 1, New York, 1971.
- 34 - WILCOX, W.R. - *Mat. Res. Bull.* 4, 265-274, 1969.
- 35 - CARLSON, A. - PhD thesis - University of Utah.
- 36 - WILCOX, W.R. - *J. Crystal Growth*, 65, 133-142, 1983.
- 37 - ROSENBERG, F. e MULLER, G. - *J. Crystal Growth*, 65, 91-104, 1983.
- 38 - OGAWA, T. - *Japanese J. of Applied Physics*, 16 (5), 689-695, 1977.
- 39 - WESTPHAL, G.H. e ROSENBERG, F. - *J. Crystal Growth*, 43, 687-693, 1978.
- 40 - CHEN, P.S.; SHLICHTA, P.J.; WILCOX, W.R. e LEFEVER, R.A. - *J. Crystal Growth*, 47, 43-60, 1979.
- 41 - ONUMA, K.; TSUKAMOTO, K. e SUNAGAWA, I. - *J. Crystal Growth*, 89, 177-188, 1988.
- 42 - BEDARIDA, F. e outros. - *J. Crystal Growth*, 89, 395-404, 1988.
- 43 - VAN DAM, J.C. e MISCHGOFISKY, F.H. - *J. Crystal Growth*, 84, 539-551, 1987.

- 44 - YU, X.; YUE, X.; GAO, H. e CHEN, H. - J. Crystal Growth, 106, 690-694, 1990.
- 45 - BEDARIDA, F.; PIANO, E.; PONTIGGIA, C. - J. Crystal Growth, 106, 217-220, 1990.
- 46 - BEDARIDA, F.; DALL'AGLIO, G.A.; HERNANDES, A.C.; PIANO, E. e PONTIGGIA, C. - in: International Space Year Conference. Proc. Satellite Symposium 4, Munich, Germany, 331-334, 1992.
- 47 - BEDARIDA, F. ; DALL'AGLIO, G.A.; HERNANDES, A.C.; PIANO, E. e PONTIGGIA, C. - in: International Conference on Experimental Methods for Microgravity Materials Science Research. Proc. 121 TMS Annual Meeting, San Diego, California, USA, 27-32, 1992.
- 48 - HERNANDES, A.C.; PIANO, E.; PONTIGGIA, C.; DALL'AGLIO, G.; BEDARIDA, F. - in: XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Caxambu, MG, 90, 1992.
- 49 - HERNANDES, A.C.; PIANO, E.; PONTIGGIA, C.; DALL'AGLIO, G.A.; e BEDARIDA, F. - in: XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Caxambu, MG, 113, 1993.
- 50 - HERNANDES, A.C.; PIANO, E.; BEDARIDA, F.; DALL'AGLIO, G.; PONTIGGIA, C. - in: European Low Gravity Research Association. Annual Meeting and General Assembly, Genova, Itália, 1993.
- 51 - PONTIGGIA, C. - Appunti di Onde e Ottica con Esercizi. Università di Genova, 1991.
- 52 - NICOLAU, I.F. e JOLY, J.P. - J. Crystal Growth, 48, 61-73, 1980.
- 53 - ver por exemplo: Alonso & Finn - Física um Curso Universitário, vol.2. Edgard Blucher Ltda, 1972.
- 54 - SIMON, B. - J. Crystal Growth, 52, 789-794, 1981.
- 55 - CHIANESE, A. - J. Crystal Growth, 91, 39-49, 1988.