CRESCIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE TGS EM DETETORES DE RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Antonio Carlos Hernandes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

USP / IFQSC / SBI
8-2-000778

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos
- 1988 -

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Antonio Carlos Hernandes APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12 DE abril DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José Pedro Andreeta Orientador

Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

Dr. Robert Lee Zimmerman

Dedico esta dissertação

A minha esposa Lenecy, meu filho André, a meus pais e irmãos. Pessoas a quem tanto devo e tenho a minha gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta pela orientação, apoio e dedicação ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Nelson J. Heraldo Gallo pela co-orientação,apoio e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Ireno Denicolo pelo auxílio na orientação dos monocristais e valiosas discussões.

Ao José Leonil Duarte pelo auxílio nas medidas de espectroscopia óptica.

Ao Victor Hugo Etgens pelo interesse em analisar a perfeição dos monocristais.

Ao engenheiros eletrônicos Luiz F. de Matteo Ferraz e Victor Bertucci Neto pelas valiosas discussões na parte eletrônica.

Aos técnicos João Frigo, Roberto Bueno, Geraldo e Cássio pelo apoio técnico na preparação dos monocristais.

Aos técnicos Claúdio, Fukuhara e João pelo apoio na montagem do circuito eletrônico.

Ao Bachega pela análise química dos monocristais.

Ao Sr. Trombela pelo difratograma de pó.

Ao Airton A. Martin pela nossa amizade e discussões do trabalho.

Ao Valmor, Itamar, Vicente e Edson pela amizade.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do DFCM-IFQSC-USP que contribuiram para a realização deste trabalho.

À minha esposa Lenecy Carmona Hernandes pela paciência e incentivo.

À Fundação Universidade Estadual de Londrina e a CAPES pela bolsa durante o desenvolvimento deste trabalho.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES I

LISTAS DE TABELAS V

RESUMO VI

ABSTRACT VII

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS 4

2.1 - Aspectos teóricos do crescimento de cristais 5

2.1.1 - Introdução 5

2.1.2 - Princípios básicos 5

2.1.3 - Nucleação 10

2.1.3.1 - Introdução 10

2.1.3.2 - Nucleação homogênea 10

2.1.3.3 - Nucleação heterogênea 13

2.1.4 - Conceito de camada de contorno 15

2.1.5 - A natureza da interface cristal/solução 17

2.1.6 - Cinética de crescimento 21

2.1.6.1 - Introdução 21

2.1.6.2 - Modelos de nucleação bidimensional 23

2.1.6.3 - Modelo de "step" contínuo 27

2.1.6.4 - Transporte de massa 30

2.1.7 - Dependência da velocidade de crescimento com a supersaturação 32

2.2 - Propriedades e estrutura cristalina 35

2.2.1 - Propriedades piroelétricas 35

2.2.1.1 - Introdução: efeito piroelétrico 35

2.2.1.2 - Coeficiente piroelétrico - cálculo da corrente 36

2.2.2 - Estrutura cristalina 38

2.3 - Detetor piroelétrico 42

2.3.1 - Introdução 42
2.3.2 - Circuito térmico 43
2.3.3 - Circuito elétrico 44
2.3.4 - Limitações do detetor 47
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL 50
3.1. - Preparação dos monocristais 51
3.1.1 - Descrição do equipamento 51
3.1.2 - Preparação das soluções 53
3.1.3 - Crescimento dos cristais 55
3.1.3.1 - Introdução 55
3.1.3.2 - Evaporação do solvente 55
3.1.3.3 - Abaixamento lento da temperatura 56
3.2 - Desenvolvimento dos detetores piroelétricos 61
3.2.1 - Preparação do elemento sensível 61
3.2.2 - Montagem dos detetores 62
CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO 64
4.1 - Introdução 65
4.2 - Monocristais 65
4.2.1 - Difração de raios-X 65
4.2.2 - Análise química por E.A.A. 68
4.2.3 - Espectroscopia óptica de transmissão 69
4.2.4 - Estudo dos defeitos 69
4.2.5 - Revelação dos domínios 74
4.2.6 - Determinação do coeficiente piroelétrico 78
4.3 - Detetor 79
4.3.1 - Resultados obtidos 79
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES 85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 88

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de Ostwald-Miers para um sistema soluto/solvente 6

Figura 2 - Dependência da variação na energia livre devido a formação de um núcleo sobre o seu tamanho 11

Figura 3 - Nucleação heterogênea de um sólido, a partir de um líquido 15

Figura 4 - Comparação esquemática entre a distribuição de concentração e a velocidade na interface sólido-líquido 16

Figura 5 - Modelo idealizado de uma superfície cristalina "plana" 18

Figura 6 - Interfaces cristalinas. (a) "plana", (b) "rugosa". 19

Figura 7 - Estágios no crescimento por solução 23

Figura 8 - Modelo mononuclear. A velocidade de crescimento é infinitamente rápida e $R = A' \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right)$ 24

Figura 9 - Modelo polinuclear. A velocidade de crescimento depende da supersaturação da seguinte maneira $R = A' \sigma^{-3/2} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right)$ 25

Figura 10 - Modelo "birth-and-spread". Neste caso a formação do núcleo crítico e seu subsequente crescimento ocorre a velocidade finita; $R = A' \sigma^{5/6} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right)$ 25

Figura 11 - Dependência da velocidade de crescimento, a T constante, com a supersaturação 28

Figura 12 - Perfil de concentração de um sistema de crescimento por solução. A curva tracejada é a aproximação feita para o cálculo da velocidade de crescimento 31

Figura 13 - A dependência da velocidade de crescimento da face (010) sobre a supersaturaçaõ a 26°C 33

Figura 14 - Dependência da velocidade de crescimento ao longo das normais da faces (110) e (001) sobre a supersaturação da solução, a temperatura e condições hidrodinâmicas constante. A dependência teórica computada para a difusão de volume é plotada em linha tracejada 34

Figura 15 - Velocidade de crescimento da face (001) versus a supersaturação relativa da solução. Ajustes das informações para os modelos de BCF e "birth-and-spreading" 34

Figura 16 - Curva de histerese para um ferroelétrico ordinário 36

Figura 17 - Projeção da estrutura do TGS ao longo do eixo c. Esta estrutura corresponde a polaridade negativa. As setas mostram os deslocamentos dos átomos durante a inversão de polaridade. A unidade molecular é fechada por linhas tracejadas 40

Figura 18 - Projeções da estrutura na direção [001] (a) e [100] (b), mostrando parte da inversão da polaridade. Os átomos da estrutura invertida são sombreados 41

Figura 19 - Circuito elétrico equivalente do detetor e amplificador de entrada 45

Figura 20 - Um gráfico log-log da dependência de $\Delta T(\omega)$, R_i e R_v com a frequência de um detetor piroelétrico . 46

Figura 21 - Representação esquemática do sistema de crescimento de cristais por solução aquosa 51

Figura 22 - Controlador de temperatura. (a) Vista lateral, (b) Vista de frente 52

Figura 23 - Curva de solubilidade para soluções de TGS 53

Figura 24 - Crescimento de um monocristal de KDP em que ocorreu o aparecimento de uma grande massa sólida na interface da solução. Isto aconteceu provavelmente porque as condições experimentais selecionadas não estavam corretas, isto é, a temperatura acima da interface era inferior a da solução ... 58

Figura 25 - Crescimento de um monocristal de TGS: DL Alanina. O cristal principal está no suporte de agitação e o precipitado abaixo é devido a nucleações parasitas no processo 58

Figura 26 - Arranjos alternativos de pré-amplificadores 63

Figura 27 - Espectro de difração de raios-X do TGS 66

Figura 28 - Esquema do sistema de orientação de monocristais 67

Figura 29 - Principais planos e eixos cristalográficos do monocristal de TGS 67

Figura 30 - Espectro de transmissão de uma amostra de TGS .. 70

Figura 31 - Topografia na reflexão 400, Mo K_{α_1}, de lâmina clivada no cristal 1 (contraste negativo) 71

Figura 32 - Topografia na reflexão 400, Mo K_{α_1} da amostra do cristal 2, não submetida ao ataque químico (contraste negativo) 72

Figura 33 - Topografia obtida na reflexão 400, Mo K_{α_1} da amostra submetida ao ataque químico, usando emulsão nuclear (contraste negativo) 73

Figura 34 - Topografia nas reflexões 040 (a) e $0\bar{4}0$ (b), radiação Mo K_{α_1} da amostra cortada e atacada do cristal 3 (contraste negativo) 74

Figura 35 - Revelação dos domínios de uma amostra de TGS. A forma geométrica dos domínios é eliptica ou lenticular (200X) 75

Figura 36 - Domínios ferroelétricos do TGS. A região lisa corresponde ao domínio positivo, enquanto a região acidentada ao domínio negativo (90X) 76

Figura 37 - Disposição regular de grandes domínios, devido a choque térmico de aquecimento (90X) 77

Figura 38 - Face polarizada positivamente. Campo elétrico aplicado da ordem de 10 kV/cm (70X) 77

Figura 39 - Face polarizada negativamente. Face contrária a figura anterior (70X) 78

Figura 40 - Montagem experimental utilizada para determinação do coeficiente piroelétrico em monocristais de TGS 79

Figura 41 - Variação da corrente piroelétrica com a temperatura 80

Figura 42 - Variação do coeficiente piroelétrico com a temperatura 81

Figura 43 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medir a responsividade e o tempo de resposta 82

Figura 44 - Espectro obtido com o protótipo de detetor de infravermelho. (a) Elemento sensível revestido de preto. (b) Sem o revestimento 83

Figura 45 - Espectro da lâmina de xenônio (150 W) 84

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Soluções de TGS com diferentes características ... 54

TABELA II - Monocristais de TGS dopados que serão usados em futuros trabalhos 57

TABELA III - Características dos cristais crescidos conforme dados da TABELA I 60

TABELA IV - Materiais possíveis de serem usados como janelas em detetores piroelétricos 63

TABELA V - Resultados obtidos por Espectofotometria de Absorção Atômica 68

TABELA VI - Resultados obtidos com um protótipo de detetor de radiação infravermelha 83

RESUMO

Utilizando o método de crescimento de cristais por solução aquosa preparamos grandes monocristais de sulfato de triglicina (TGS). Os resultados obtidos na caracterização dos monocristais garantiram uma alta qualidade óptica e estrutural, pré-requisitos básicos para o futuro desenvolvimento de detetores de radiação infravermelha. Também, são apresentados os resultados de responsividade de voltagem, tempo de resposta e resposta espectral de um protótipo de detetor construído com os monocristais.

Considerações gerais sobre a teoria de crescimento de cristais são apresentadas juntamente com uma revisão bibliográfica dos principais resultados sobre a dependência da velocidade linear de crescimento com a supersaturação relativa para três direções cristalográficas. Além disso, uma abordagem sobre a velocidade média de crescimento de um dos experimentos é efetuada para exemplificar um dos mecanismos que atuam no crescimento por solução.

Devido ao interesse do DFCM (Departamento de Física e Ciência dos Materiais) e de alguns grupos de pesquisa do país foram crescidos outros monocristais, como dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) e de TGS dopados.

ABSTRACT

We prepared large single crystals of triglycine sulphate (TGS) using method of crystal growth from aqueous solution. Results obtained by the characterization of single crystals showed a high optical and structural quality, basic properties for the future development of infrared radiation detectores. Voltage responsivity, time e and espectral responses of a detector prototype built with single crystals are presented.

General considerations about crystal growth theory are presented with bibliographical review of principal result on dependence of the linear growth rate with relative supersaturation respecting three crystallographical directions. An approach on growth rate is realized with one of the experiments, showing one of the mechanisms acting in the growing from solution.

Due to DFCM (Departamento de Física e Ciência dos Materiais) and some research groups in country interests another single crystals were growed, potassium dihydrogen phosphate (KDP) and doped TGS.

C A P Í T U L O I

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

INTRODUÇÃO

Diversos materiais que possuem grandes interesses científicos e tecnológicos, não podem ser obtidos em suas formas monocristalinas a partir de suas fases líquidas (fusão). Isto ocorre, entre outros fatores, porque esses materiais sofrem decomposição térmica antes da temperatura de fusão ou sofrem transições de fases estruturais entre as temperaturas de crescimento e a ambiente. Entretanto, esses materiais podem ser preparados a partir de soluções a temperaturas baixas ($0^{o}C$ a $100^{o}C$). Os cristais crescidos por solução, devido à lenta velocidade de crescimento, apresentam alta perfeição estrutural e desenvolvem faces planas que facilitam a orientação cristalográfica, condições estas de alta relevância para aplicações ópticas e detetores.

Alguns desses materiais possuem alta solubilidade em solventes polares e portanto a água torna-se o solvente conveniente nos processos de crescimento. Basicamente o método de crescimento consiste em efetuar uma separação de fase controlada em uma solução mantida constantemente em estado de supersaturação. A solução é mantida neste estado metaestável, geralmente, através da evaporação do solvente ou do abaixamento lento da temperatura. Devido à grande dificuldade em se controlar experimentalmente a taxa de evaporação do solvente, o método de abaixamento de temperatura torna-se o mais vantajoso para a maioria dos experimentos. Além disso, ele possibilita o crescimento de grandes cristais, que são de interesse essencialmente por duas razões: primeiro, existe um aumento de demanda em materiais para aplicações na área de tecnologia de laser de alta potência e, segundo, que a pesquisa nesta área de crescimento de cristal apresenta os casos fundamentais de estudo, gerando teorias aplicáveis para o crescimento de

cristais por solução, incluindo novos sistemas de crescimento por solução aquosa e também para soluções a altas temperaturas.

Os objetivos deste trabalho podem ser divididos em três etapas distintas, ou seja, a familiarização com o método de crescimento de cristais por solução aquosa, a preparação de grandes cristais de sulfato de triglicina (TGS) e a construção de protótipos de detetores de radiação infravermelha utilizando-se os monocristais. Além disso, crescemos diversos cristais de KDP e TGS dopados que são de interesses para o DFCM e para o país.

A ênfase do trabalho concentra-se na preparação dos monocristais e sua caracterização, levando-se em consideração as características fundamentais para o desenvolvimento de detetores de radiação infravermelha.

C A P Í T U L O II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - Aspectos teóricos do crescimento de cristais

2.1.1 - Introdução

O objetivo deste tópico é apresentar brevemente alguns aspectos teóricos fundamentais no crescimento de cristais por solução. Os mecanismos de crescimento apresentados constituem também a base para outras técnicas, por exemplo, crescimento da fase de vapor e "top seed solution growth" - TSSG. A formação do núcleo cristalino (nucleação), segundo estágio no processo de crescimento após a preparação da solução supersaturada, também será discutida devido a sua vital importância na obtenção de monocristais de alta qualidade e de maiores dimensões.

2.1.2 - Princípios básicos

Todos os métodos de crescimento de cristais por solução são baseados sobre a dependência da solubilidade de uma substância sobre os parâmetros termodinâmicos do processo: temperatura , pressão e concentração do solvente. A dependência da solubilidade com a temperatura é, na maioria dos casos, mais utilizada e, portanto, discutiremos esta dependência para substâncias que são solúveis em água.

Uma maneira de analisar os principais pré-requisitos para o crescimento por solução aquosa é através do diagrama de Ostwald-Miers[1, 2, 3] , como mostrado na Figura 1. A linha sólida representa uma seção da curva de solubilidade para um sistema soluto/solvente, onde o coeficiente de temperatura da solubilidade

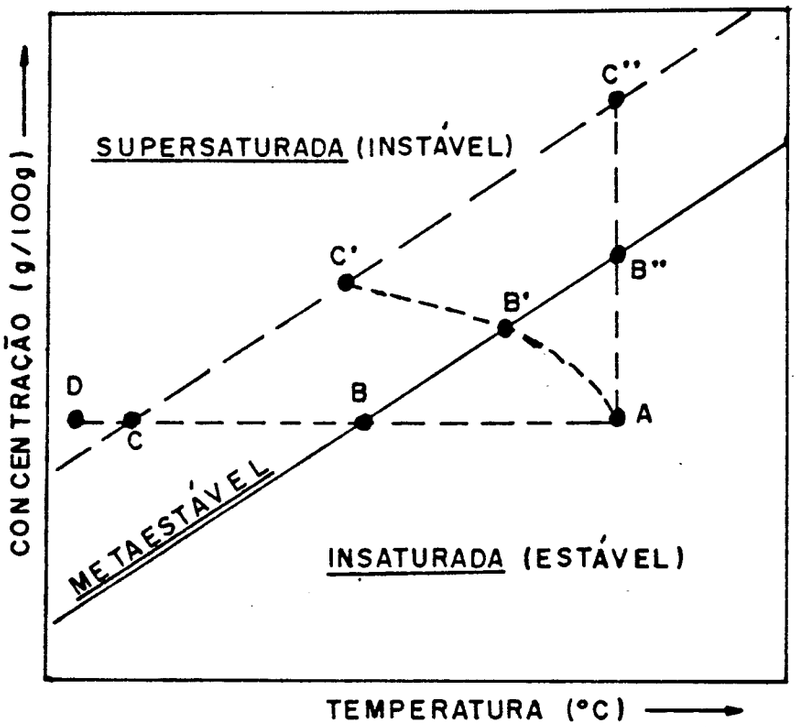

Figura 1 - Diagrama de Ostwald-Miers para um sistema soluto/solvente

$\left(\frac{\partial C_s}{\partial T}\right)$, isto é, a mudança na solubilidade da substância pela mudança de $1^{o}C$ na temperatura da solução, permanece constante com a temperatura. A linha tracejada acima é atribuida a linha de supersolubilidade e indica a supersaturação máxima na qual o excesso de soluto (relativo a concentração de equilíbrio) não cristaliza-se espontaneamente. O intervalo entre as linhas de equilíbrio e de supersolubilidade define a região de metaestabilidade. Portanto, podemos analisar o diagrama com base nas três regiões:

- a região estável, que é insaturada. Nesta região o crescimento de cristais é impossível porque o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida (cristal);
- a região metaestável, onde a nucleação espontânea é improvável, mas o crescimento de cristais ocorre sobre uma semente (pequeno cristal do soluto ou alguma impureza). Nesta região as soluções supersaturadas podem ser relativamente estáveis para determinados

intervalos de tempo, isto é, a barreira de energia imposta para a formação do núcleo não pode ser transposta por meio de flutuações naturais na concentração da substância;

- a região instável, que é fortemente supersaturada. Nesta região os núcleos cristalinos formam-se espontaneamente devido a flutuações naturais na concentração.

Os métodos de crescimento de cristal por solução são classificados de acordo com o processo com que é efetuado a supersaturação:

i) Cristalização por abaixamento lento da temperatura;

ii) Cristalização por mudança na composição (evaporação do solvente); e

iii) Cristalização por reação química.

Analisaremos os dois primeiros métodos através da Figura 1 e o terceiro não será tratado neste trabalho.

Quando uma solução representada pelo ponto A, com temperatura T_A e concentração C_A, é levada através da linha ABC sem perda do solvente, a cristalização espontânea aparecerá somente quando as condições atingirem o ponto C (T_C, C_C). Em alguns casos um resfriamento adicional ao ponto D (T_D, C_D) é necessário para causar a nucleação. Este abaixamento da temperatura é o responsável pela obtenção da solução supersaturada. A supersaturação pode, também, ser estabelecida por evaporação isotérmica do solvente, linha AB"C", e o aparecimento de núcleos cristalinos estáveis acontecerá no ponto C". Por outro lado, a linha AB'C' ilustra o processo onde ambos, abaixamento lento da temperatura e evaporação do solvente ocorrem simultaneamente. É evidente que o crescimento de cristal controlado somente é possível na região metaestável, desde que uma semente se comporte como um centro de nucleação; assim esta região é de primeira importância.

A largura desta região, usualmente, não é bem definida.

Ela depende de muitos parâmetros experimentais de crescimento, tais como: a natureza da solução, temperatura, grau de agitação, etc. Entretanto, este intervalo pode ser convenientemente caracterizado pelo grau de supersaturação (ΔC) ou pelo valor do super-resfriamento (ΔT), isto é, a diferença entre a temperatura de saturação da solução e a do início do crescimento. O super-resfriamento é relacionado a supersaturação pela expressão

$$\Delta C = \left(\frac{\partial C_s}{\partial T}\right) \Delta T \ , \qquad (1)$$

onde C_s é a concentração do soluto em equilíbrio na temperatura de saturação.

O grau de supersaturação de uma solução representa quanto ela se afasta do equilíbrio sem provocar o aparecimento da fase sólida. Este desvio é a força motriz em cristalização, e é governado pela diferença na energia livre do sistema. A mais comum expressão para a supersaturação ΔC é

$$\Delta C = C_{ss} - C_s \ , \qquad (2)$$

onde C_{ss} é a concentração do soluto na solução supersaturada. Outra maneira de expressar o grau de supersaturação de uma solução é através da supersaturação relativa

$$\sigma = \Delta C \ / \ C_s \qquad (3)$$

Um segundo parâmetro útil é definido como a supersaturação máxima ou limite de um sistema. Isto é representado pela linha CC'C" na Figura 1. Synowiec[4] expressou este parâmetro na forma de

$$\Delta C_{máx} = kMC_s \ , \qquad (4)$$

onde k é uma constante experimental e M o peso molecular do soluto (g/mol). Para sais não hidratados, o fator k no intervalo de temperatura de 20°C a 80°C é

$$k = 0{,}855 \times 10^{-3} \exp(-0{,}0163\ T)\ , \tag{5}$$

onde T é a temperatura em graus Celsius.

Por outro lado, é claro que nenhuma das expressões acima coincide exatamente com a verdadeira supersaturação termodinâmica. A força motriz fundamental para a cristalização é dada por

$$\Delta\mu = \mu_{ss} - \mu_s\ , \tag{6}$$

onde μ_{ss} é o potencial químico da solução supersaturada e μ_s é o potencial químico da fase sólida, que é igual ao potencial químico da solução saturada, desde que este está em equilíbrio com a fase sólida precipitada.

O potencial químico para uma solução é definido em termos de um potencial químico padrão μ_o e da atividade a por

$$\mu = \mu_o + RT \ln a \tag{7}$$

onde R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Portanto, podemos reescrever a equação (6), como:

$$\Delta\mu = \mu_{ss} - \mu_s = RT \ln \frac{a_{ss}}{a_s} = RT \ln \frac{j_{ss}\ C_{ss}}{j_s\ C_s}\ , \tag{8}$$

sendo que a_s e a_{ss} são as atividades de uma solução supersaturada e saturada, respectivamente e j_{ss} e j_s são os coeficientes de atividade iônica médio do soluto nas soluções supersaturada e saturada, respectivamente.

A força motriz adimensional fundamental, também chamada de afinidade de crescimento adimensional[5], para cristalização pode ser expressa como

$$\beta = \frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \frac{j_{ss}\ C_{ss}}{j_s\ C_s} \tag{9}$$

Para uma solução ideal, temos que j=1 e, então, reescrevemos β como

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

$$\beta = \frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \frac{C_{ss}}{C_s} = \ln\ (1+\sigma) \cong \sigma\ , \qquad (10)$$

onde utilizamos a definição dada na equação (3). Assim a supersaturação é definida termodinamicamente como

$$\frac{\Delta\mu}{RT} \cong \sigma\ . \qquad (11)$$

Ohara e Reid[6] mostraram que a aproximação utilizada na equação (10) envolve uma porcentagem de erro de aproximadamente (100 $\sigma/2$), isto é, para $\sigma=10^{-2}$ e 10^{-1} os erros são de 0,5% e 5%, respectivamente.

2.1.3 - Nucleação

2.1.3.1 - Introdução

As teorias clássicas de nucleação[5,6,7,8] normalmente descrevem o processo de nucleação homogênea, onde o aparecimento do núcleo cristalino é considerado formar ao acaso. Entretanto,em condições reais as soluções apresentam impurezas que podem atuar como fonte de nucleação; neste caso a nucleação é chamada de heterogênea. Todavia, nos dois casos a formação do núcleo cristalino numa solução obedece as mesmas relações gerais que governam uma mudança de fase.

Portanto, nesta seção, faremos uma breve apresentação da teoria de Gibbs-Volmer para a nucleação homogênea, bem como uma discussão sobre nucleação heterogêna.

2.1.3.2 - Nucleação homogênea

Flutuações numa solução supersaturada dá origem a pequenos aglomerados de moléculas, ou átomos, ou íons, conhecidos como

núcleos. A probabilidade de um núcleo crescer e tornar-se estável depende da mudança na energia livre associada com seu crescimento ou dissolução.

Quando uma nova fase é formada a mudança na energia livre do sistema é, em primeira aproximação, devido ao aparecimento desta fase e a formação de um contorno entre as fases, isto é,

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \qquad (12)$$

Na equação (12), ΔG_s representa a variação na energia livre de superfície, que é sempre positiva, enquanto ΔG_v, a variação na energia devido ao volume da nova fase. O sinal de ΔG depende sobre a razão de ΔG_s e ΔG_v, que por sua vez, depende sobre as dimensões do núcleo, como mostrado na Figura 2.

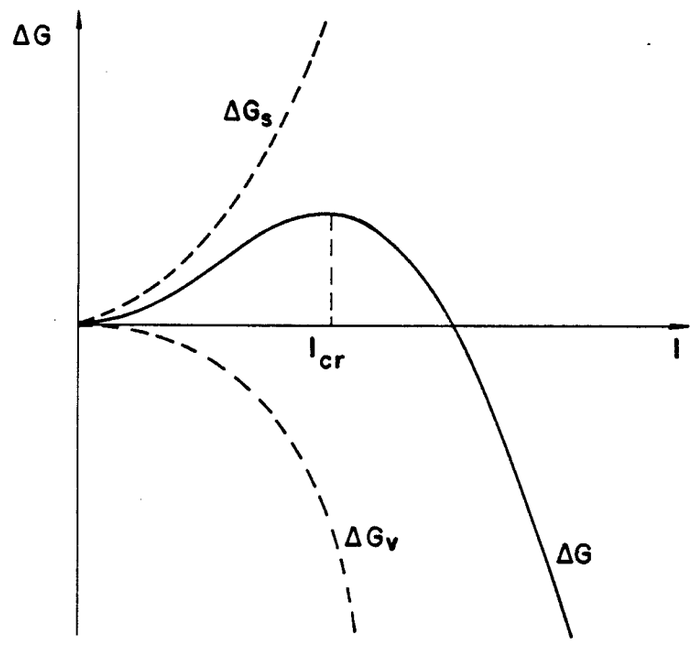

Figura 2 - Dependência da variação na energia livre devido a formação de um núcleo sobre o seu tamanho

A função $\Delta G = f(l)$ passa através de um máximo num certo tamanho crítico (l_{cr}); para $l < l_{cr}$ o núcleo dissolve e para $l > l_{cr}$ continua a crescer.

A energia livre de superfície depende somente sobre as dimensões do núcleo 1 e da tensão superficial específica γ, ou seja:

$$\Delta G_s = \beta_1 \gamma l^2 , \tag{13}$$

onde β_1 é um fator de correção geométrico. A mudança na energia livre devido ao volume é dado pela diferença entre os potenciais químicos da fase sólida (ou solução saturada em equilíbrio com os cristais) e da solução supersaturada dada por

$$\Delta G_v = (\mu_s - \mu_{ss}) \Delta n , \tag{14}$$

sendo Δn o número de moles da fase sólida, definido como

$$\Delta n = \frac{\rho \Delta V}{M} = \beta_1 \rho \frac{l^3}{M} , \tag{15}$$

onde M é o peso molecular do soluto e ρ sua densidade. Portanto, podemos reescrever a equação (14) utilizando as definições dada em (7) e (15), isto é:

$$\Delta G_v = \beta_1 l^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{a_s}{a_{ss}} = \beta_1 l^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{j_s \; C_s}{j_{ss} \; C_{ss}} \tag{16}$$

Desde que os coeficientes de atividades, para sistemas ligeiramente solúveis, são independentes da concentração para pequenos intervalos[9], isto é, $j_{ss} \cong j_s$. Então,

$$\Delta G_v = \beta_1 l^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{C_s}{C_{ss}} , \tag{17}$$

como $C_s < C_{ss}$; ΔG_v é negativo. Retornando a equação (12), a energia livre total para a transição de fase será

$$\Delta G = \beta_1 \gamma l^2 + \beta_1 l^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{C_s}{C_{ss}} \tag{18}$$

No ponto de máximo da Figura 2 , temos:

IFSC BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

$$l_{cr} = \frac{2}{3} \frac{\gamma M}{\rho RT \ln (1+\sigma)} \tag{19}$$

Assim, a energia livre máxima será dada por

$$\Delta G_{máx} = \frac{4}{27} \beta_1 \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 [\ln (1+\sigma)]^2} \tag{20}$$

É evidente das equações (19) e (20) que a supersaturação da solução é inversamente proporcional aos valores de l_{cr} e $\Delta G_{máx}$.

As equações acima representam as relações termodinâmicas que governam o tamanho do núcleo e as condições para a nucleação, mas não fornece informação sobre a taxa de nucleação. Contudo, fazendo uso da teoria de flutuações, a probabilidade de formação do núcleo é governado pelo valor do trabalho que deve ser realizado para formá-lo, isto é, $\Delta G_{máx}$, e a taxa de formação do núcleo é proporcional a probabilidade de seu aparecimento, consequentemente:

$$I = K \exp (- \Delta G_{máx} / RT) , \tag{21}$$

onde K é uma constante.

Usando a equação (20), obtemos a seguinte expressão para a taxa de formação do núcleo:

$$I = K \exp \{ - \frac{4}{27} \beta_1 \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^3 T^3} [\ln (1+\sigma)]^{-2} \} , \tag{22}$$

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

2.1.3.3 - Nucleação Heterogênea

A mudança de fase em condições reais usualmente ocorre em sistemas heterogêneos. Neste sistema a formação do núcleo acontece numa interface: sobre partículas estranhas (impurezas indesejá

veis na solução), parede do cristalizador, superfície do agitador e suporte da semente. O mecanismo de formação do núcleo nestas condições difere do descrito anteriormente. Neste caso, o trabalho necessário para nuclear sobre um substrato é menor do que em nucleação homogênea, onde o processo ocorre numa solução perfeitamente livre de impurezas. Consequentemente, teremos

$$\Delta G_{het} < \Delta G_{hom} \tag{23}$$

A maior probabilidade de formação do núcleo em soluções heterogêneas é devido ao valor da tensão superficial (γ) no contorno de fase. Considerando uma superfície plana e a aproximação do formato do núcleo como um segmento de esfera, cuja superfície forma um ângulo de contato θ com o substrato, Figura 3, teremos sob condições de equilíbrio[10]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SC} + \gamma_{CL} \cos \theta \ , \tag{24}$$

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

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

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\theta) \ , \tag{25}$$

onde $f(\theta) \leq 1$. De acordo com Volmer[5] o coeficiente $f(\theta)$ possui a seguinte dependência

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos \theta)(1-\cos \theta)^2}{4} \tag{26}$$

Na completa ausência de qualquer afinidade entre a fase cristalina e o substrato, temos $\theta = 180^o$. Logo, $\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}$.

No caso de uma afinidade parcial entre a fase cristalina e o substrato temos $0^o < \theta < 180^o$ e $\Delta G_{het} < \Delta G_{hom}$. Se a fase cristalina e o substrato são idênticos, então $\theta = 0^o$ e $\Delta G_{het} = 0$,

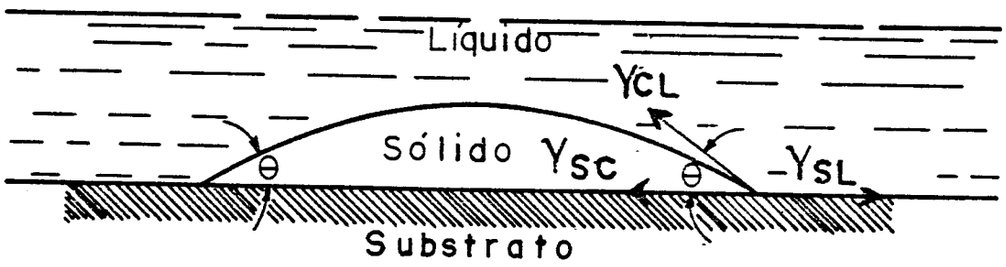

Figura 3 - Nucleação heterogênea de um sólido, a partir de um líquido

isto é, para a cristalização ou condensação sobre um substrato não há tamanho crítico para o núcleo.

2.1.4 - Conceito de camada de contorno

A região próxima a interface sólido-líquido para uma solução agitada, onde a velocidade torna-se reduzida devido a influência da superfície, é chamada de camada de contorno hidrodinâmica δ_h. Esta camada pode ser de natureza parcialmente turbulenta ou inteiramente laminar, sendo que no caso de cristais suspensos na solução a última é mais provável.

Para processos de transferência de massa, outra camada de contorno pode ser definida: a camada de contorno de difusão δ_m. Esta é uma região próxima a interface através da qual, no caso usual de uma camada de contorno hidrodinâmica laminar ao redor do cristal, o processo de transporte de massa predominante é a difusão. A Figura 4 mostra uma representação esquemática destes dois conceitos. Verifica-se que a camada de contorno hidrodinâmica é

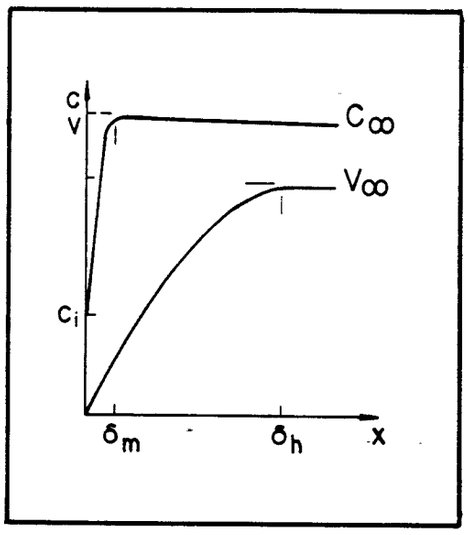

Figura 4 - Comparação esquemática entre a distribuição de concentração e velocidade na interface sólido-líquido

consideravelmente maior do que a camada de difusão. Assim, em regiões de maior concentração na interface a velocidade da solução é reduzida a relativamente pequenos valores.

As magnitudes relativas das duas camadas podem ser, em primeira aproximação, estimada por

$$\frac{\delta_h}{\delta_m} \cong N_{Sc} , \tag{27}$$

onde N_{Sc} é o número adimensional de Schmidt definido por

$$N_{Sc} = \frac{\nu}{D} , \tag{28}$$

sendo $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ onde η é a viscosidade, ρ é a densidade da solução, ν a viscosidade cinemática e D o coeficiente de difusão.

O problema da camada de contorno tem sido analisado em diversos trabalhos[11,12,13,14,15] e soluções aproximadas para espessura de camada de contorno foram obtidas para alguns casos de interesse. No caso de um cristal girando numa solução com uma ve-

locidade angular ω, Burton, Prim e Slichter[14] admitiram uma espessura para a camada de contorno como

$$\delta_h \cong 1,6\ D^{1/3}\ \nu^{1/6}\ \omega^{-1/2} \tag{29}$$

Carlson[11], no entanto, derivou uma expressão para a espessura da camada de contorno de difusão (levando em consideração a hidrodinâmica do processo), onde a camada é uma função da velocidade (u) do fluxo paralelo à superfície cristalina e pode ser escrita como

$$\delta = [\ 0,463\ (\frac{\eta}{\rho D})^{1/3}\ (\frac{u\rho}{\eta l})^{1/2}\ ]^{-1}\ , \tag{30}$$

onde l é o comprimento da face cristalina.

Por outro lado, para um regime turbulento, Novotný, Moravec e Solc[16] utilizaram a seguinte expressão para a espessura da camada de contorno de difusão:

$$\delta_m \cong \frac{1}{0,16}\ Re^{-0,62}\ Sc^{-0,5}\ , \tag{31}$$

onde Re é o número de Reynolds, definido como $\frac{uL}{\nu}$, sendo que L é o comprimento característico no sistema.

Evidentemente os conceitos de camadas de contorno são conceitos simplificados de uma região flutuante com o tempo. Outra limitação importante é que na camada de contorno de difusão, por exemplo, não significa que o mecanismo de transporte é somente a difusão e que exista uma completa ausência, por exemplo, do transporte por convecção. Significa que o mecanismo predominante é a difusão e que o líquido pode ser considerado em repouso, dentro de uma boa aproximação[17].

2.1.5 - A natureza da interface cristal/solução

O mecanismo pelo qual uma superfície de cristal cresce

é determinado pela natureza da interface cristal/solução[18]. Quando uma unidade de crescimento(1) atinge a superfície de um cristal, possuindo uma interface de "step" em contato com uma solução supersaturada, ela deve ocupar uma posição como um sítio vazio ou "kink", onde será capaz de formar ligações de primeiros vizinhos com três unidades no cristal, ou é provável retornar à solução. O significado dos termos "step" e "kink" é ilustrado no diagrama de uma superfície cristalina na Figura 5.

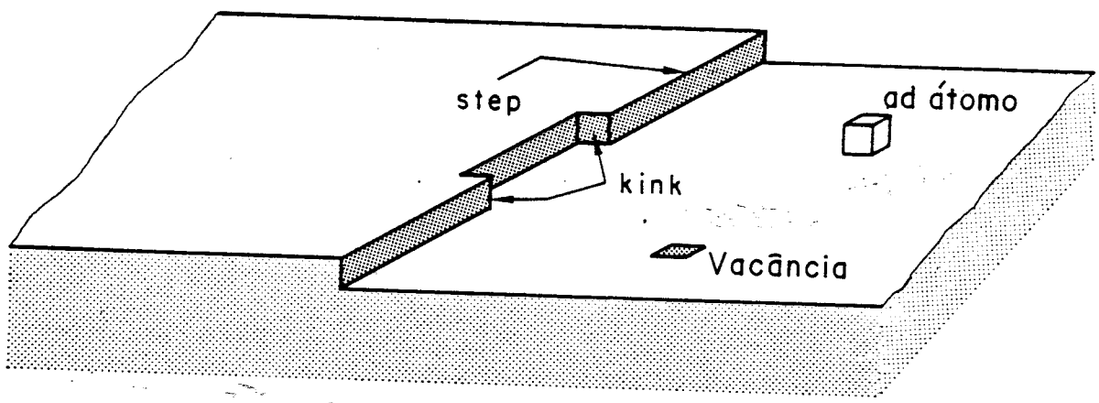

Figura 5 - Modelo idealizado de uma superfície cristalina "plana"

A probabilidade de atingir um sítio depende sobre a concentração de "kinks" e assim o mecanismo e a velocidade de crescimento depende sobre a estrutura da superfície do cristal. A Figura 6(a) mostra uma seção de um cristal hipotético tendo faces microscopicamente plana, em que unidades de crescimento, todas idênticas são representadas como pequenos cubos[6]. Dentro do cristal qualquer unidade terá seis vizinhos e, se a energia de ligação por par de unidade de crescimento é W_B, a energia de uma unidade será 6 W_B. Por simplicidade, somente interações de primeiros vizi

(1) Chamamos de unidades de crescimento moléculas, ou átomos, ou íons do soluto.

nhos são consideradas. Se uma única unidade de crescimento extra for adicionada no cristal, ela poderá formar uma ligação com somente um primeiro vizinho e assim sua energia de ligação é W_B. Entretanto, unidades de crescimento podem, naturalmente, ligar-se a primeira (ad átomo) e assim constituir um núcleo estável, mas a pequena energia com que a primeira unidade é ligada, claramente, torna-se a maior barreira para o crescimento deste cristal.

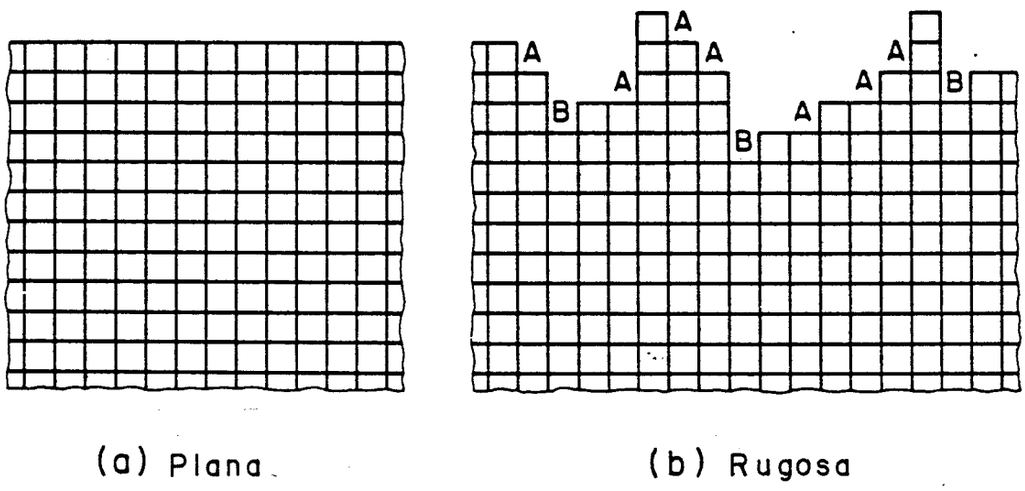

Figura 6 - Interfaces cristalinas. (a) "plana", (b) "rugosa"

Uma interface cristalina microscopicamente rugosa terá uma seção transversal como a mostrada na Figura 6(b). Uma unidade adicionada em sítios rotulados por A formarão ligações com duas unidades no mesmo plano e unidades de crescimento em sítios rotulados por B formarão ligações com três unidades neste plano. É claro que qualquer unidade incidente sobre esta superfície rugosa terá uma maior probabilidade de permanecer ligada do que no caso de uma superfície plana. Esta probabilidade será dependente da energia de ligação através do termo exp (W_B/kT); exp $(2\ W_B/kT)$, etc., onde T é a temperatura de interface e k a constante de Boltzmann's.

Portanto, o mecanismo de crescimento de uma face cristalina depende sobre a rugosidade da superfície, que pode ser especificada em termos de dois parâmetros: α (fator de entropia da superfície) e β (afinidade de crescimento adimensional)[19,20]. Para a face (001) de um cristal de Kossel α é dado por

$$\alpha = 4 \left[\Phi_{sf} - \frac{1}{2} (\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) \right] / kT \tag{32}$$

onde Φ_{sf}, Φ_{ff} e Φ_{ss} são as energias de ligação de primeiro vizinho sólido-líquido, líquido-líquido, sólido-sólido, respectivamente.

Desde que o ganho de energia, E, sobre a formação de uma ligação sólido-líquido é

$$E = \Phi_{sf} - \frac{1}{2} (\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) \quad , \tag{33}$$

então

$$\alpha = \frac{4E}{kT} \tag{34}$$

Simulação de computador[20] para crescimento de cristais tem indicado que se $\alpha < 3,2$, o crescimento da face de um cristal é contínuo devido a rugosidade da superfície, isto é, uma alta concentração de unidades de crescimento adsorvidas, e uma alta taxa de crescimento, que a presença de um crescimento espiral não altera sua taxa. Para $3,2 < \alpha < 4,0$, a face é plana, mas o número de unidades adsorvidas é alto bastante para permitir o crescimento por nucleação bidimensional, mesmo a baixas supersaturações. Finalmente, para $\alpha > 4,0$ a face do cristal é muito plana, e poucas unidades são adsorvidas tornando o crescimento impossível a baixas supersaturações; a menos que uma deslocação em parafuso intercepte a face.

Por outro lado, β foi definido na equação (9) como

$$\beta = \frac{\Delta\mu}{kT} \tag{35}$$

sendo $\Delta\mu$ a força motriz para a cristalização. Altos valores de β, isto é, da supersaturação e da temperatura favorece a rugosidade da superfície.

A natureza da interface cristal/solução de três diferentes planos cristalográficos de cristais de TGS foi determinada experimentalmente por Davey e White[21] e por Novotný e outros[16]. Novotný e outros mostraram que as faces (001) e (110) apresentam estrutura de interface plana, sendo que o mecanismo de crescimento para a face (001) é governado pela equação de Burton, Cabrera e Frank[22], e a velocidade de crescimento da face (110) é limitado pela difusão volumétrica. Davey e White analisaram a estrutura da interface (010) e mostraram através de considerações estrutural e morfológicas, juntamente com as medidas lineares entre a velocidade de crescimento e a supersaturação, que a estrutura da interface é rugosa. Portanto, em cristais de TGS, no mínimo três mecanismos atuam simultaneamente sobre diferentes faces. A seguir discutiremos estes mecanismos.

2.1.6 - Cinética de crescimento

2.1.6.1 - Introdução

Dois processos básicos são envolvidos no crescimento de um cristal, isto é, o transporte das unidades de crescimento através do volume da solução para a interface cristal/solução (chamado de difusão de volume ou, simplesmente, transporte de massa) e a integração das unidades na superfície (difusão de superfície ou cinética de interface). O crescimento de uma superfície resulta na formação de uma camada de contorno de solução depletida a-

através da qual as unidades de crescimento deve difundir para atingir a superfície. Elwell e Scheel[7] detalharam estes processos enumerando sete estágios para todo o processo de crescimento, sendo que os dois primeiros referem-se ao transporte de massa e os demais a cinética de interface. Os estágios são:

(i) Transporte do soluto para a vizinhança da superfície cristalina;

(ii) Difusão através de uma camada de contorno, adjacente a superfície; em que um gradiente na concentração do soluto existe devido a depleção do material na interface cristal/solução;

(iii) Adsorção sobre a superfície cristalina, dando uma parte de seu calor latente para a solução;

(iv) Difusão através da superfície;

(v) Adesão a um "step";

(vi) Difusão ao longo do "step"; e

(vii) Integração num "kink", liberando o calor latente restante.

A sequência de (i) a (vii) é ilustrado na Figura 7 e todos os estágios são reversíveis[13]. A natureza detalhada das partículas do soluto não é conhecida, mas é claro que íons de sinais opostos tenderão a difundir juntos devido a sua atração eletrostática. É certo que alguma interação entre as partículas do soluto e solvente existe na solução. Tais interações são descritas pelo termo solvatação, que é usado aqui para incluir todas formas de interação. Por simplicidade as partículas do soluto na Figura 7 são mostradas circunvizinhadas na solução por seis partículas do solvente formando um octaedro regular. A solvatação pode reduzir a tendência de partículas do soluto formar aglomerados próximo a superfície cristalina.

Estágios (iii), (v) e (vii) são acompanhados por desolvatação parcial e existirá um novo fluxo de solvente fora do crescimento do cristal. As partículas do soluto podem ser desorvidas

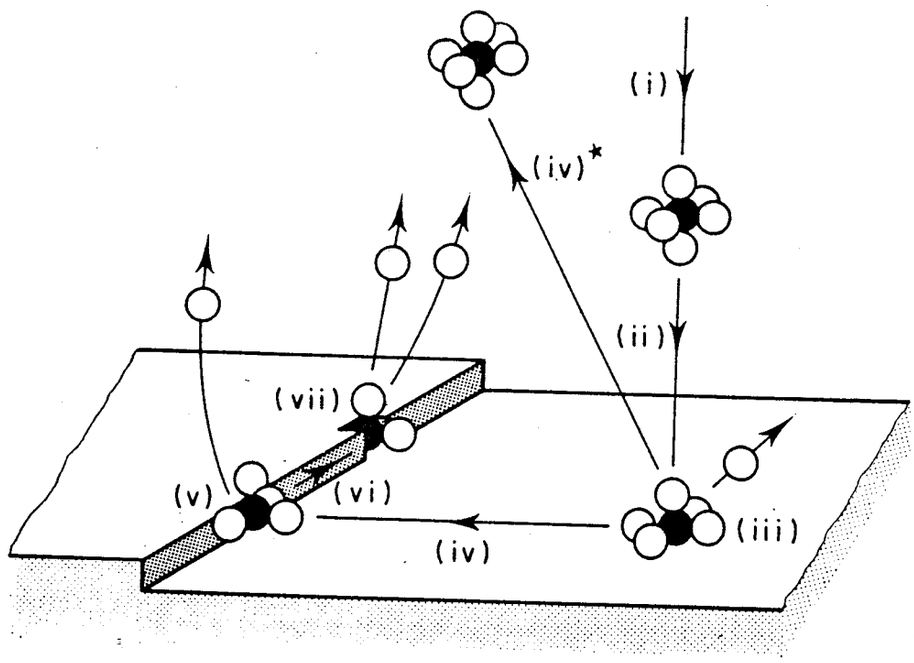

Figura 7 - Estágios no crescimento por solução

em qualquer estágio após (iii) e o processo de desorção está representado no diagrama por (iv)*. O soluto não torna-se completamente parte do cristal até que o calor latente tenha sido liberado e o processo de desolvatação completado.

Entretanto, partículas do soluto podem difundir diretamente para um sítio "kink" por migração superficial e assim eliminar a necessidade de (v) e (vi). Para maioria dos casos de crescimento por solução parece que mecanismos de crescimento por difusão superficial, de "step" contínuo e de nucleação bidimensional, são os melhores para ajustar as informações experimentais disponíveis e esses modelos serão brevemente discutidos abaixo, bem como o processo de transporte de massa.

2.1.6.2 - Modelos de nucleação bidimensional

Para um núcleo bidimensional formar sobre uma superfície unidades de crescimento devem-se aglomerar continuadamente para formar um núcleo estável. Quando isto acontece outras unidades

de crescimento podem-se ligar à borda do núcleo e o crescimento inicia-se através da face. Um número de teorias de nucleação bidimensional para o crescimento de cristais tem sido proposta[6,23,24]; elas diferem principalmente na suposição concernente a taxa em que um núcleo desenvolve através da superfície comparado com o tempo tomado para formar um novo núcleo crítico, e no número de unidades de crescimento tomado para ser necessário formar um núcleo. Três modelos propostos foram discutidos principalmente por Ohara e Reid[6] e resultam numa relação entre a velocidade de crescimento e supersaturação dado por

$$R = A' \sigma^{p} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right) \qquad (36)$$

Para um modelo mononuclear em que a velocidade de desenvolvimento de uma camada é infinitamente rápida, p = 1/2 (Figura 8). Para um modelo polinuclear a velocidade é essencialmente zero e a superfície pode somente ser coberta acumulando um suficiente número de núcleo crítico, para este caso p = - 3/2 (Figura 9). O terceiro modelo conhecido como "birth-and-spread" permite a formação de núcleo crítico e seu subsequente crescimento numa velocidade finita. Neste caso novos núcleos podem formar sobre o topo de

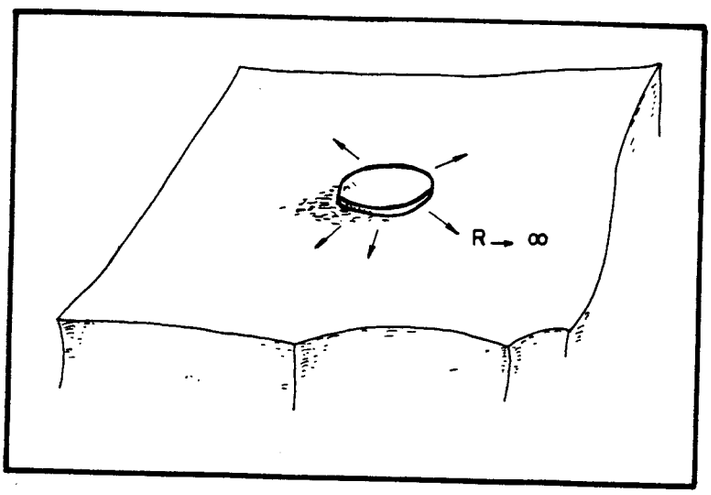

Figura 8 - Modelo mononuclear. A velocidade de crescimento é infinitamente rápida e $R = A' \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right)$

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

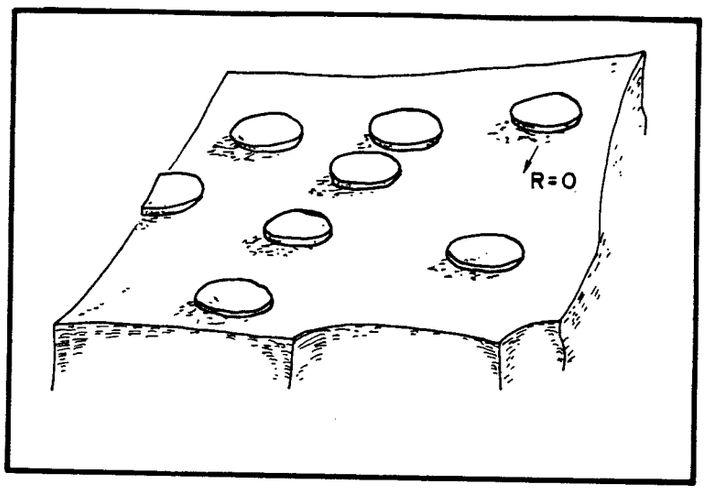

Figura 9 - Modelo polinuclear. A velocidade de crescimento depende da supersaturação da seguinte maneira $R = A' \sigma^{-3/2} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right)$

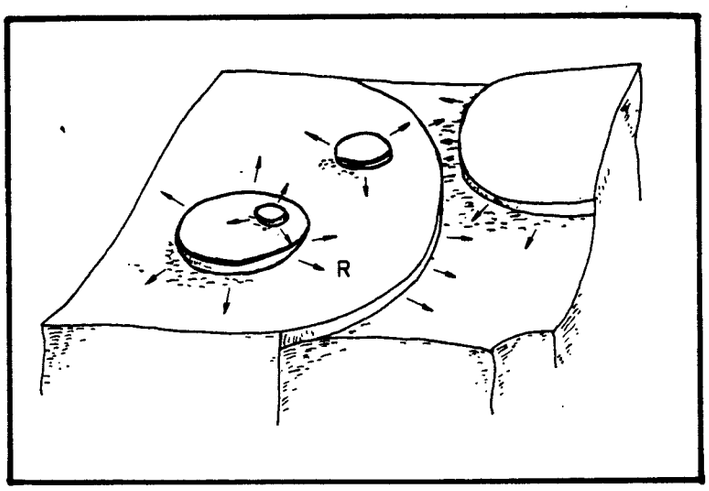

Figura 10 - Modelo "birth-and-spread". Neste caso a formação do núcleo crítico e seu subsequente crescimento ocorre a velocidade finita: $R = A' \sigma^{5/6} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right)$

camadas incompletas e p = 5/6 (Figura 10). Esse último mecanismo também é conhecido como NAN - "nuclei-above-nuclei" e para este caso a equação (36) pode ser reescrita como

$$R = A' \sigma^{5/6} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right) \tag{37}$$

A' e B na equação (37) são dados por

$$A' = \left(\frac{2}{3}\pi C_o\right)^{1/3} \left(2\frac{x_s}{a}\right)^{C'} \tag{38}$$

$$C' = D_s \, n_{so} \frac{\Omega}{x_s^{\,2}} \quad , \quad e \tag{39}$$

$$B = \frac{1}{3} \pi \left(\frac{\gamma'}{kT} \right)^2 \tag{40}$$

onde o significado dos símbolos são:

C_o = a fração da superfície plana ocupada por unidades de crescimento separada;

x_s = distância média de difusão de uma unidade de crescimento adsorvida sobre a superfície;

a = menor distância entre unidades de crescimento no cristal;

D_s = coeficiente de difusão de superfície;

n_{so} = valor de equílibrio da densidade de soluto na superfície;

Ω = volume da unidade de crescimento no cristal;

γ' = energia livre da borda de uma unidade num "step", e

T = a temperatura absoluta

A equação (37) pode ser reescrita na forma adimensional como

$$\frac{R}{A'B^{5/6}} = \left(\frac{\sigma}{B} \right)^{5/6} \exp \left(- \frac{B}{\sigma} \right) \text{ , ou}$$

$$Y = X^{5/6} \exp \left(- \frac{1}{X} \right) \quad , \tag{41}$$

onde $Y = \dfrac{R}{A'B^{5/6}}$ e $X = \dfrac{\sigma}{B}$.

Para $\sigma \lll B$ a taxa de crescimento é muito pequena e para $\sigma \ggg B$ a equação tende a $Y = X^{5/6}$. Cálculos de valores prováveis de B indicam que $10^{-2} \leqq B \leqq 10^{-1}$ e a comparação com informações experimentais pode ser usado para estimar os valores dos parâmetros que aparecem nas equações (38) a (40).

2.1.6.3 - Modelo de "step" contínuo

Para superfícies cristalinas com altos valores de α o crescimento não iniciará a menos que apresenta sítios "kink". Frank[25] sugeriu que a presença de deslocações em parafuso terminando num ponto fixo sobre a superfície de um cristal produziria "steps" e portanto uma fonte pronta de tais sítios. Como um resultado Burton, Cabrera e Frank (BCF)[7] desenvolveram um modelo de "step" de crescimento de cristal em que superfícies cristalinas essencialmente planas crescem pela adição de unidades de crescimento a sítios "kink" numa sequência infinita de "steps" equidistantes. A fonte destes "steps" foi assumida como sendo uma deslocação em parafuso e, distante do centro da espiral em parafuso, os "steps" foram considerados para ser paralelo e equidistante. Considerando o processo de difusão superficial sendo dado pela Lei de Fick's, BCF derivou equações escrevendo o fluxo da difusão superficial de adátomos para os "steps" e disto mostrou que a taxa linear de crescimento de uma face é dada por uma equação da forma

$$R = C \left(\frac{\sigma^2}{\sigma_c} \right) \tanh \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right) \tag{42}$$

onde

$$C = \zeta \, D_s \, n_{so} \frac{\Omega}{x_s^2} \tag{43}$$

$$\zeta = \left[1 + \left(D_s \, \tau_k / a \, x_s \right) \tanh \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right) \right]^{-1} \tag{44}$$

$$\sigma_c = 9{,}5 \, \gamma' \, a/k \, T_s \, x_s \tag{45}$$

onde s é o número de espirais cooperando, τ_k o tempo de relaxação para admissão de "kinks" da superfície e ζ é uma medida da resistência experimentada pelas unidades de crescimento na admissão de "kinks" nos "steps" e é geralmente tomado como sendo igual a unidade, implicando que esta resistência é omitida comparada a outras do modelo.

A equação de BCF pode ser escrita em forma adimensional como

$$Y = X^2 \tanh\left(\frac{1}{X}\right) , \tag{46}$$

onde $Y = \frac{R}{C\,\sigma_c}$ e $X = \frac{\sigma}{\sigma_c}$.

Para $\sigma <<< \sigma_c$, $\tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right) \to 1$ e, assumindo $\zeta = 1$,

$$R = \frac{C\,\sigma^2}{\sigma_c} \Rightarrow Y = X^2 \tag{47}$$

assim dando uma lei parabólica a baixas supersaturações. Para $\sigma >>> \sigma_c$, $\tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right) \to \frac{\sigma_c}{\sigma}$ e então

$$R = C\,\sigma \Rightarrow Y = X \tag{48}$$

Uma lei linear assim é mantida a altas supersaturaçoes. A Figura 11 nos mostra graficamente a dependência entre a velocidade de crescimento com a supersaturação representando os dois casos discutidos acima.

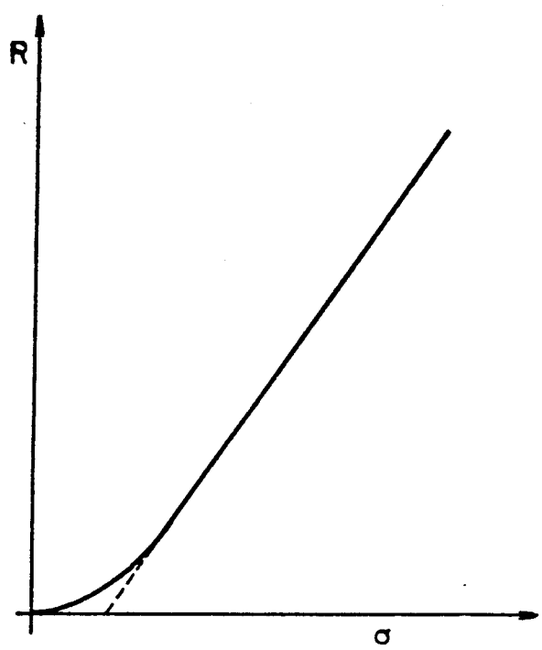

Figura 11 - Dependência da velocidade de crescimento, a T constante, com a supersaturação

A transição de uma lei parabólica para uma lei linear surge da interação dos "steps" com os campos de difusão superficial. Pode ser mostrado que a distância entre "steps" paralelos, λ, é relacionada com a supersaturação por

$$\frac{\lambda}{2\ x_s} = \frac{\sigma_c}{\sigma} \tag{49}$$

Para baixas supersaturações, $\sigma \lll \sigma_c$ e $x_s \lll \lambda$. Todas unidades de crescimento surgindo sobre a superfície numa distância x_s de um "step" será então incorporada dentro daquele "step" e os campos de difusão não interagem ao redor dos "steps" adjacentes. Desde que a taxa linear de avanço de um "step" é proporcional a σ e a densidade de "step" é também proporcional a σ, a taxa de crescimento total depende sobre σ^2. Para altas supersaturações, $\sigma \ggg \sigma_c$ assim $x_s \ggg \lambda$ e existe forte interação dos campos de difusão produzido pelos "steps" desde que as unidades de crescimento podem agora entrar em qualquer "steps". A taxa linear de avanço de um "step" agora torna-se independente de σ e a taxa total de crescimento é proporcional a σ. O parâmetro σ_c é assim uma medida da interação dos campos de difusão e seu valor determina a forma da curva da taxa de crescimento. Valores esperados para o crescimento por solução aparece para estender aproximadamente no intervalo de $10^{-2} \leq \sigma_c \leq 10^{-1}$.

Benema[26,27] tem retrabalhado a teoria de BCF com referência particular ao crescimento por solução e seus cálculos confirmam a importância da difusão superficial; a integração das unidades de crescimento do volume da solução diretamente dentro de sítios "kinks" aparece para ser um processo muito mais difícil do que a integração via difusão superficial.

Algumas divergências sobre as suposições na teoria de BCF tem sido explorado[28] mas mudanças na forma da equação (42) que resulta de incorporações destas modificações parece ser menor do

que o erro em resultados experimentais.

2.1.6.4 - Transporte de massa

Em um processo de crescimento por solução o mecanismo de transporte de massa na camada de contorno é, se desprezarmos os efeitos da cinética de interface, controlado pela difusão. Aplicando a 1ª. Lei de Fick, temos:

$$(C_{So} - C_i)\ R = D\ \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}\ , \qquad (50)$$

onde C_{So} é a concentração da fase sólida, C_i é a concentração na interface sólido/líquido, D o coeficiente de difusão do soluto e x é medido a partir da interface.

Se a concentração de impurezas na fase sólida é muito pequena podemos igualar, com uma boa aproximação, a concentração do sólido à sua densidade, e a equação (50) pode ser reescrita como

$$(\rho_s - C_i)\ R = D\ \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad (51)$$

O perfil da concentração desse sistema de crescimento é representado na Figura 12.

Para o cálculo da velocidade de crescimento necessitamos fazer ainda as seguintes aproximações:

- o gradiente de concentração é constante na camada de contorno;
- $\rho_s >>> C_i$, isto é, o processo de crescimento é efetuado em uma solução diluída

Podemos então escrever a velocidade de crescimento como:

$$R = \frac{D}{\rho_s}\ \frac{(C_f - C_i)}{\delta_m}\ , \qquad (52)$$

onde C_f é a concentração da solução na fase líquida para $x > \delta_m$.

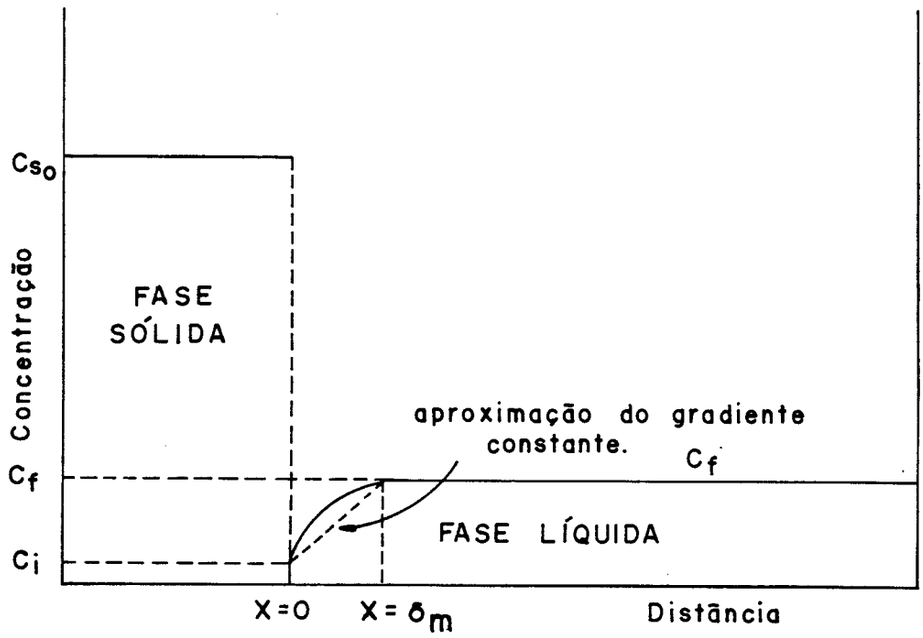

Figura 12 - Perfil de concentração de um sistema de crescimento por solução. A curva tracejada é a aproximação feita para o cálculo da velocidade de crescimento

Como a cinética de interface é suposta extremamente rápida quando comparada ao transporte por difusão, a concentração na interface C_i pode ser considerada como sendo a concentração de equilíbrio C_e. Finalmente podemos escrever a velocidade de crescimento como:

$$R = \frac{D}{\rho_s \, \delta_m} (C_f - C_e) \quad , \tag{53}$$

Por outro lado, a expressão (53) foi deduzida sem levar em consideração o transporte de massa devido a convecção, que pode ser livre ou forçada. Wilcox e Rosenberg[12,13] tem analisado a influência da convecção no processo de transporte e estabeleceram uma expressão para a velocidade de crescimento como

$$R = \frac{D}{\delta_m} \frac{\rho_f}{\rho_s} \left[\frac{C_f - C_e}{C_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) - C_e} \right] \quad , \tag{54}$$

que é a mesma expressão dada acima, exceto pela inclusão do termo

C_e no denominador; ρ_f na equação (54) significa a densidade de solução.

2.1.7 - Dependência da velocidade de crescimento com a supersaturação

Os mais importantes resultados experimentais encontrados na literatura sobre cinética de crescimento dos cristais de TGS serão apresentados resumidamente abaixo. O objetivo é registrar os mecanismos que atuam neste material limitando a velocidade de crescimento de uma determinada face. Por outro lado, apesar de que neste trabalho tal estudo está além dos nossos objetivos, os resultados constituem um suporte para futuros trabalhos.

Basicamente três famílias de planos cristalográficos tem sido analisado, isto é, {001}, {110} e {010}. Davey e White[21] e White, Wood e Wood[29] sugeriram que a interface (010) é rugosa . A dependência da velocidade de crescimento sobre a supersaturação foi medida no intervalo de 3×10^{-3} a 3×10^{-2}, a temperatura constante de 26°C, como mostra a Figura 13. As informações são correlacionadas por uma relação linear $R(\sigma)$ passando através da origem. Neste caso os processos de integração superficial estão provavelmente envolvendo desolvatação e entrada na camada de adsorção de superfície, seguido por reorientação das espécies e incorporação dentro de sítios da rede. Verificou-se que na face (010) de TGS a necessidade de orientação precisa das moléculas de glicina pode fazer efeitos estéricos determinar a taxa de crescimento. Isto foi testado adicionando pequena quantidade de DL alanina ao sistema. Para $\sigma = 7{,}9 \times 10^{-3}$, $R = 0{,}06 \times 10^{-7}$ m/s para soluções pura e $R = 0{,}03 \times 10^{-7}$ m/s para soluções dopadas. Além disso, para soluções de crescimento com alta porcentagem de outro dopante (l-alanina ; dopagem superior a 30 mol%) a cinética de interface é lenta e a impedância causada por processos de superfície é mais

do que 30 vezes do que aquela causada pela difusão na camada de contorno.

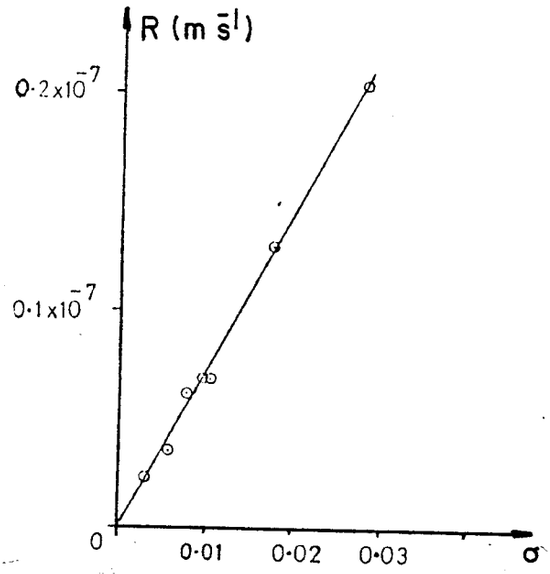

Figura 13 - A dependência da velocidade de crescimento da face (010) sobre a supersaturação, a 26°C [21]

Novotný e Moravec[30] e Novotný, Moravec e Solc[16] mediram as taxas de crescimento para as faces (110) e (001) em função da supersaturação da solução e os resultados foram analisados com base no modelo de "step" contínuo de BCF. O intervalo de supersaturação foi $0 \leq \sigma \leq 10^{-2}$. A dependência das velocidades de crescimento linear normal a (110) e (001) sobre a supersaturação é mostrada na Figura 14. O mecanismo de cristalização da face (110) é provavelmente limitado pela difusão volumétrica, enquanto na face (001) a difusão superficial é a etapa que limita o processo de crescimento.

Estudos mais recentes do crescimento da face (001) foram realizados por Rashkovich e outros (1982 e 1983)[31,31] e por Reiss, Kroes e Anderson (1987)[33]. Os resultados encontrados por Rashkovich e outros são qualitativamente consistente com modelo de BCF, exceto a baixas supersaturações. Reiss, Kroes e Anderson utilizaram os modelos de BCF e de nucleação bidimensional ("birth-and-spreading") na interpretação das informações da velocidade de crescimento, mostrado na Figura 15. As medidas foram realiza

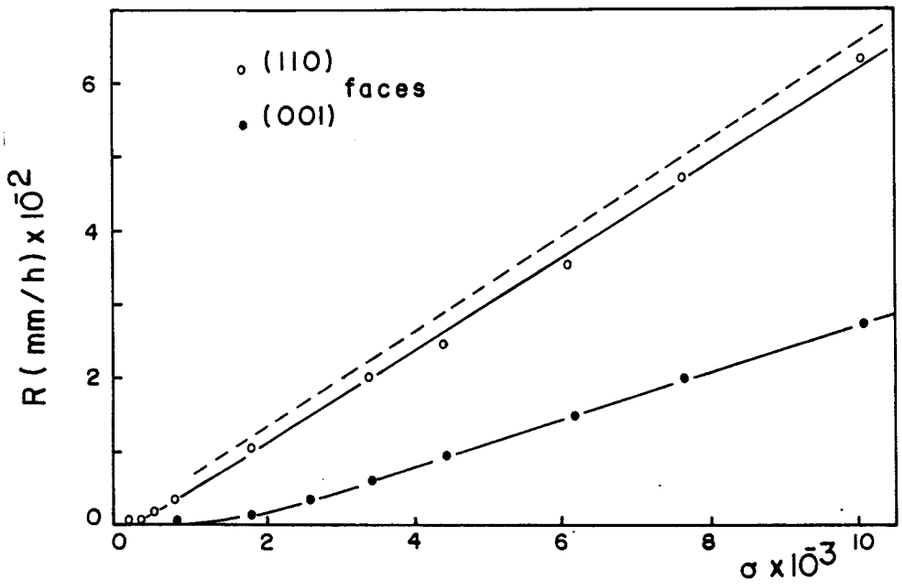

Figura 14 - Dependência da velocidade de crescimento ao longo das normais das faces (110) e (001) sobre a supersaturação da solução, a temperatura e condições hidrodinâmicas constante. A dependência teórica computada para a difusão de volume é plotada em linha tracejada[16]

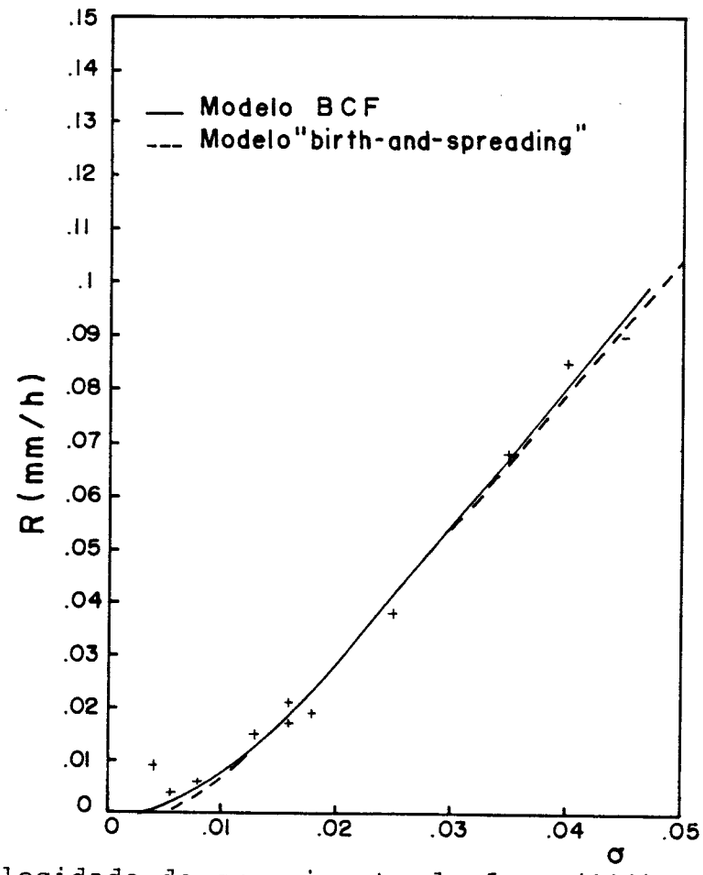

Figura 15 - Velocidade de crescimento da face (001) versus a supersaturação relativa da solução. Ajustes das informações para os modelos de BCF e "birth-and-spreading"[33]

das a temperatura fixa de 33,55°C e num intervalo de supersaturação relativa de 4×10^{-3} a $4,5 \times 10^{-2}$. Apesar dos dois modelos dar bons ajustes para a curva, eles assumiram que o modelo de crescimento é o de BCF. Isto porque Rashkovich e outros observaram uma grande variação nas taxas de crescimento da face (001) de diferentes cristais crescidos sob condições idênticas e o modelo de nucleação bidimensional não incorpora um mecanismo que pode causar variações na taxa de crescimento sob condições constantes.

2.2 - Propriedades e estrutura cristalina

2.2.1 - Propriedades piroelétricas

2.2.1.1 - Introdução: efeito piroelétrico

Entre os trinta e dois possíveis grupos de simetria pontual dos sólidos cristalinos existe vinte um grupos não centrossimétricos, sendo que dez destes tem um único eixo polar[34,35]. Este estado de assimetria elétrica, ou polarização, não é geralmente detectado, porque sob condições de equilíbrio ele é compensado pela presença de portadores de cargas livres que permanecem na superfície do cristal. Entretanto, a polarização espontânea é uma função da temperatura e sua detecção pode ser realizada medindo o fluxo de cargas das superfícies sobre a mudança da temperatura. Isto é o efeito piroelétrico e as dez classes polares são conhecidas como piroelétricas.

Nesta classe inclui-se cristais que possuem um momento de dipolo elétrico reorientável, ou seja, cristais conhecidos como ferroelétricos[35]. Um cristal ferroelétrico possue dois ou mais estados de orientação na ausência de um campo elétrico e pode ser

deslocado de um para outro pela ação de um campo. Quaisquer dos dois estados são idênticos (ou enantiomorfos) na estrutura cristalina e representam uma configuração absolutamente estável a campo nulo. Consequentemente, cristais ferroelétricos apresentam uma histerese na curva P-E, convencionalmente chamada de curva de polarização, como mostra a Figura 16.

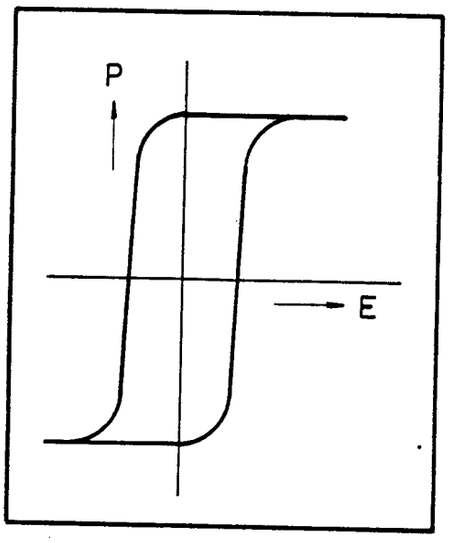

Figura 16 - Curva de histerese para um ferroelétrico ordinário

Materiais ferroelétricos ordinários exibem a fase polar somente num intervalo de temperatura. A transição de fase estrutural ferro-paraelétrica ocorre numa temperatura determinada, isto é, na temperatura de Curie (T_c).

2.2.1.2 - Coeficiente piroelétrico - cálculo da corrente

No tratamento termodinâmico das propriedades térmicas, elétricas e elásticas dos cristais as variáveis são normalmente escolhidas para ser os elementos do tensor X_{ij}, as componentes do campo elétrico E_i, e a temperatura T[36,37,38]. As variáveis dependentes são, portanto, os elementos do tensor deformação x_{ij}, o deslocamento elétrico D_i, e a entropia S. Dado esta escolha de va

riáveis, a diferencial do deslocamento elétrico pode ser escrita como

$$dD_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial X_{ij}}\right)_{E,T} dX_j + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{X,T} dE_j + \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{X,E} dT \qquad (55)$$

ou

$$dD_i = x_{ij}\, dX_j + \varepsilon_{ij}\, dE_j + p_i\, dT \quad , \qquad (56)$$

onde x_{ij} e ε_{ij} são os coeficientes que fornecem as medidas do efeito piezoelétrico e a permissividade dielétrica. O terceiro coeficiente é definido como o coeficiente piroelétrico a tensão e campo constantes.

O deslocamento D_i pode também ser dado por

$$D_i = \varepsilon_o E_i + P_i \quad , \qquad (57)$$

onde P_i é a soma da polarização induzida pelo campo, a polarização induzida por tensão e a polarização espontânea dependente da temperatura. Sob condições de campo elétrico zero e tensão zero (isto é, com a amostra curto-circuitada e montada de tal maneira que ela pode expandir livremente), o deslocamento reduz-se a

$$D_i = P_s \quad , \qquad (58)$$

onde P_s é a polarização espontânea dada em C/m^2, e o coeficiente piroelétrico torna-se

$$p = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{X,E} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \quad ; \qquad (59)$$

onde os índices foram abandonados porque restringiremos as mudanças somente ao longo do eixo ferroelétrico.

A densidade de corrente no cristal é

$$J = \sigma E_j + \frac{\partial D_i}{\partial t} \quad , \qquad (60)$$

onde σ é a condutividade do cristal. Como o campo elétrico é nulo

e $D_i = P_s$, a densidade de corrente dependerá somente de

$$J = \frac{\partial P_s}{\partial t} \tag{61}$$

onde t é o tempo. Quando a amostra é aquecida a polarização espontânea varia por uma quantia ΔP_s e um excesso de carga

$$Q = A\ \Delta P_s \tag{62}$$

aparecerá sobre a face da amostra. Se a amostra é conectada a um circuito externo o aparecimento desta carga resultará numa corrente piroelétrica

$$i = A \frac{\partial P_s}{\partial t} \tag{63}$$

ou

$$i = A \frac{\partial P_s}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A\ p\ \frac{\partial T}{\partial t} \tag{64}$$

onde $\frac{\partial T}{\partial t}$ é a taxa de aquecimento na qual a amostra é submetida. Para o nosso caso esta taxa é contínua. Portanto, não existe geração de corrente piroelétrica para temperatura estática.

2.2.2 - Estrutura cristalina

Mathias, Miller e Remeika[39], em 1956, descobriram a conduta ferroelétrica em TGS, $(NH_2CH_2COOH)_3.H_2SO_4$. Acima da temperatura de Curie (49°C) o cristal tem simetria monoclínica e pertence a classe centrossimétrica 2/m. Abaixo da temperatura de transição o espelho plano desaparece e o cristal pertence ao grupo pontual 2 do sistema monoclínico. O eixo polar é ao longo do eixo cristalográfico b[40]. A transição estrutural de 2ª ordem é do tipo ordem-desordem[41].

A primeira investigação detalhada da estrutura cristalina foi realizada por Hoshino, Okaya e Pepinsky (usualmente abre-

viado por HOP)[42] usando difração de raios X, a temperatura ambiente. Subsequente estudos de difração de neutrons[43] e de espalhamento crítico de raios X[44] tem confirmado muitas das características qualitativas do cristal.

Para entender a estrutura cristalina será necessário discutir, resumidamente, as características química-cristal da molécula de glicina (NH_2CH_2COOH). Este grupo molecular comumente cristaliza-se em duas configurações geométricas diferentes.

HOP sugeriram que a primeira é uma estrutura em que os dois oxigênios e os dois carbonos são coplanares, enquanto o nitrogênio é significantemente deslocado fora deste plano; a outra é uma estrutura em que todos, carbono, oxigênio e nitrogênio, são planares. Entretanto, a célula unitária do TGS (Z=2) contém três moléculas de glicina que são cristalograficamente independentes , designados por I, II, III na Figura 17. HOP concluiu que a geometria das glicinas I e III eram planares, consequentemente a II era não planar. Posteriormente, Fletcher, Skapski e Keve[45] e Itoh e Mitsui[41] verificaram que a geometria da glicina I não era planar como havia sugerido HOP. Esta diferença é fundamental para qualquer explicação da conduta ferroelétrica do TGS.

Quimicamente dois prótons do grupo H_2SO_4 são mais propriamente associados com as glicinas e o composto pode ser escrito como

$$(NH_3^+CH_2COOH)_2.(NH_3^+CH_2COO^-).SO_4^{--}.$$

Assim, segundo HOP, a forma não planar da glicina corresponde a um "zwitterion" ($NH_3^+CH_2COO^-$), e as glicinas planares foram identificadas como íons "glicinium" monoprotonado. Isto levou a sua explicação de que a inversão ferroelétrica envolve uma troca de configurações planar e não planar entre as glicinas II e III.

Fletcher e colaboradores[46] mostraram que não existe correlação entre a planicidade de uma glicina e seus estado iônico .

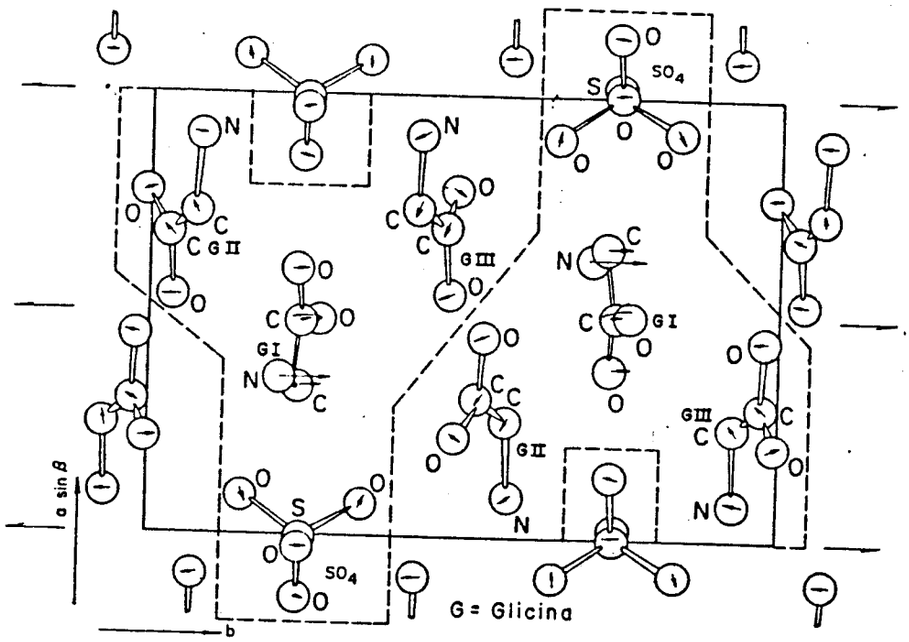

Figura 17 - Projeção da estrutura do TGS ao longo do eixo c. Esta estrutura corresponde a polaridade negativa. As setas mostram os deslocamentos dos átomos durante a inversão de polaridade. A unidade molecular é fechada por linhas tracejadas.

Portanto, ainda que a inversão de polaridade acarrete uma troca de identidade entre as glicinas II e III, isto não resulta em qualquer mudança significativa na configuração das duas moléculas.

A Figura 18 ilustra a relação entre as duas estruturas de polaridade oposta. Nota-se que a maior vibração está ao longo das direções "switching", e somente no caso de N(I) que ocorre o deslocamento "switching" significantemente maior do que a amplitude. Como um resultado disso, no mínimo duas das três ligações de hidrogênio devem quebrar-se e o restabelecimento ocorrerá com átomos equivalentes sobre o outro lado do pseudo espelho plano. Em adição, existe um movimento lateral do grupo $C-CO_2$ da glicina I através do plano y=1/4, acompanhado com uma rotação de 8°.

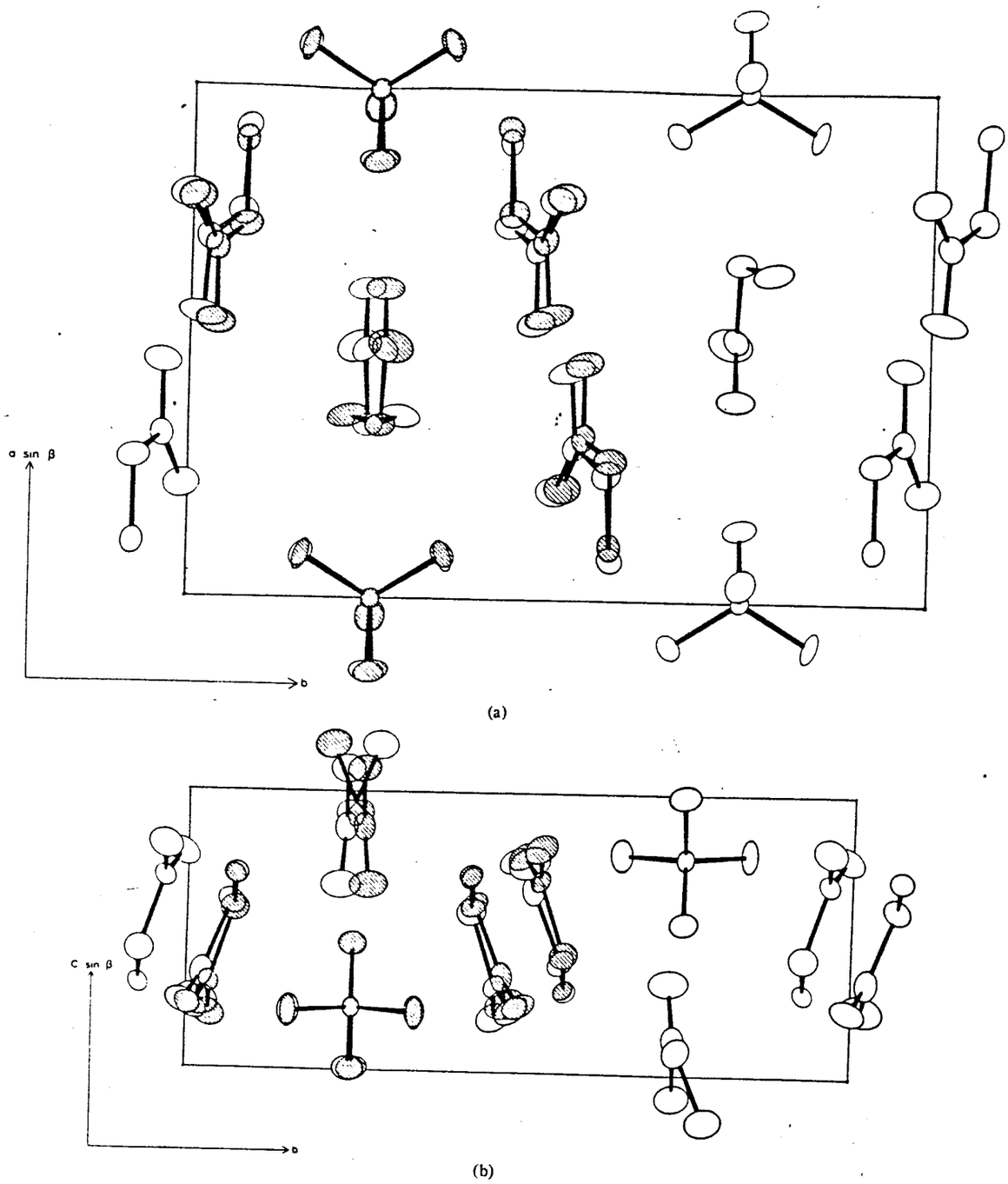

Figura 18 - Projeções da estrutura na direção [001] (a) e [100] (b), mostrando parte da inversão da polaridade. Os átomos da estrutura invertida são sombreados

Itoh e Mitsui assumiram que na fase paraelétrica um centro de simetria é um resultado da existência de dois tipos de unidade polar com polaridades diferentes que existe numa proporção de 1:1. A transição para a fase ferroelétrica perturba esta pro-

porção favorecendo uma polaridade definida, e aparece uma polarização espontânea.

As constantes de rede medida por Itoh e Mitsui, a diferentes temperaturas, são

$$a = 9{,}41\ \text{Å};\quad b = 12{,}64\ \text{Å};\quad c = 5{,}73\ \text{Å}\quad e\ \beta = 110{,}3^{\circ}$$

2.3 - Detetor piroelétrico

2.3.1 - Introdução

Os detetores piroelétricos são sensores "térmicos", onde uma potência óptica é convertida numa saída elétrica. Para calcular o seu desempenho as características térmicas e elétricas devem ser consideradas e as fontes que contribuem para o ruído do detetor devem ser enumeradas. Esses aspectos são discutidos brevemente nas três seções seguintes.

Existe três maneiras em que um detetor piroelétrico pode ser usado:

(i) Detectar um sinal modulado numa frequência angular constante;

(ii) Combinando a operação de um detetor neste modo (i) com um amplificador equalizador de frequência, um receptor com um muito curto tempo de resposta (menor do que 1 μseg) conveniente para observar sinais transientes, tal como pulsos de laser; e

(iii) O elemento piroelétrico pode ser usado para acumular a carga total liberada por um sinal transiente. Medidas desta carga determina a energia total do transiente.

A discussão nas três seções seguintes é concentrada primeiramente com detetores simples, explorando o primeiro modo de operação. Uma análise detalhada destas características tem sido realizado por Lines e Glass[36]; Putley[47]; Singer[48]; Porter[49] e mui

tos outros.

2.3.2 - Circuito térmico

Considere uma lâmina de material piroelétrico de espessura d (m) mantida por suportes de baixa condutância térmica num recipiente a vácuo e a temperatura T (K). Então o acoplamento da condutância térmica da lâmina para a vizinhança será, geralmente, proporcional a área A (m²), isto é,

$$G = g\,A \quad , \tag{65}$$

onde g é igual a $1{,}8 \times 10^3\ WK^{-1}m^{-2}$, segundo Porter[49]. Por outro lado, a capacidade térmica da lâmina, de calor específico c ($Jg^{-1}K^{-1}$) e densidade ρ ($g\ cm^{-3}$), é

$$H = c'\,A\,d \quad , \tag{66}$$

onde $c' = c\rho$ é o calor específico por unidade de volume.

Se a lâmina é exposta a um feixe de radiação contendo uma componente angular ω, a potência incidente do feixe pode ser escrita como

$$I = I_o + I_\omega \exp\,(i\omega t + \theta) \quad , \tag{67}$$

onde $I_\omega < I_o$. Portanto, a temperatura da lâmina é obtida resolvendo a equação de conservação de energia, isto é,

$$H\,\frac{d(\Delta T)}{dt} + G\,\Delta T = e\,I \ , \tag{68}$$

onde e é a emissividade. A solução geral da equação é

$$\Delta T(\omega,t) = \frac{e\,I_o}{G} + \frac{e\,I_\omega \exp\,(i\omega t + \theta)}{G + i\omega\,H} \tag{69}$$

A variação da temperatura média é

$$\Delta T_{dc} = \frac{e\,I_o}{G} \tag{70}$$

e a variação dependente da frequência é

$$\Delta T_{\omega} = \frac{e\ I_{\omega}\ \exp\ (i\omega t + \theta)}{G + i\omega H} \tag{71}$$

onde o ângulo de fase $\theta = tg^{-1}\ (\omega\ \tau_T)$, sendo $\tau_T = H/G$, o tempo de relaxação térmica do cristal.

O cálculo realizado para $\Delta T\ (\omega,t)$ assume que a radiação incidente á absorvida uniformemente através da amostra. Mas, se o material tem um grande coeficiente de absorção ou se sua superfície é revestida com uma fina camada absorvedora, esta suposição deverá ser considerada em mais detalhes. Um cálculo exato do comportamento térmico quando a radiação é absorvida não uniformemente é difícil, mas Putley[47], Logan e Moore[50] e Logan[51] tem abordado este problema, que está fora dos objetivos deste trabalho.

2.3.3 - Circuito elétrico

A responsividade elétrica (volts de saída/potência incidente) do detetor depende primeiramente sobre a resposta térmica do elemento sensível com a radiação incidente e em segundo sobre a resposta piroelétrica com a mudança da temperatura. A mudança da temperatura ΔT de um detetor com a radiação incidente é dado pelas equações (70) e (71). A resposta piroelétrica com a mudança da temperatura dado por estas equações será agora considerado.

Se o coeficiente piroelétrico é p e a área dos eletrodos A (que será assumida ser a mesma área receptora) a componente da temperatura alternada produzirá uma carga superficial devido ao efeito piroelétrico dada por

$$\Delta Q(\omega,t) = A\ \Delta P_s = A\ p\ \Delta T(\omega,t) \tag{72}$$

Se nós representarmos o elemento piroelétrico como um capacitor C_p em paralelo com um resistor R_p, a carga alternando

sobre os eletrodos é equivalente a um gerador de corrente i_p, onde

$$i_p = \omega \; p \; A \; \Delta T_\omega \tag{73}$$

em paralelo com o capacitor. Se o elemento é conectado através da entrada de um amplificador, cuja impedância de entrada pode também ser representada por um capacitor e uma resistência em paralelo, a voltagem aplicada no amplificador é obtida calculando a ddp através do circuito equivalente para as combinadas impedâncias (Figura 19).

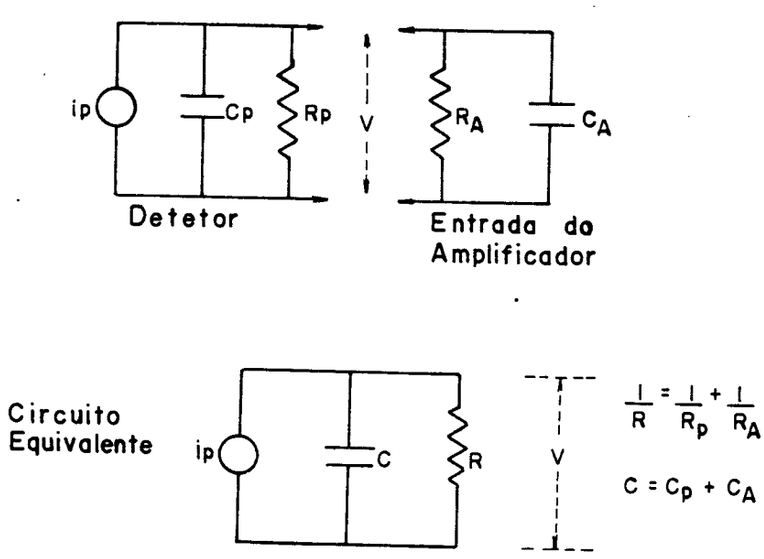

Figura 19 - Circuito elétrico equivalente do detetor e amplificador de entrada

Assim,

$$V = i_p \; |Z| = i_p \; R \; (1 + \omega^2 \; \tau_e^{\,2})^{-1/2} \tag{74}$$

onde $\tau_e = R \; C$. Logo

$$V = \omega \; p \; A \; R \; \Delta T_\omega \; (1 + \omega^2 \; \tau_e^{\,2})^{-1/2} \tag{75}$$

Substituindo ΔT_ω da equação (71), temos

$$R_V = \frac{V}{I_\omega} = e \ (\omega pAR/G) \ (1+\omega^2\tau_e^{\ 2})^{-1/2} \ (1+\omega^2\tau_T^{\ 2})^{-1/2} \qquad (76)$$

onde R_V é a responsividade de voltagem da combinação detetor-amplificador. Também podemos definir a responsividade de corrente do detetor como

$$R_I = \frac{e \ p \ A \ \omega}{G \ (1+ \ \omega^2 \ \tau_T^{\ 2})^{1/2}} \qquad (77)$$

e a relação entre as duas responsividades é dado por

$$R_V = R_I \ R \ (1 + \omega^2 \ \tau_e^{\ 2})^{-1/2} \qquad (78)$$

Para uma mudança de temperatura $\Delta T(\omega)$, a responsividade de corrente R_I, e a responsividade de voltagem R_V são graficadas como uma função da frequência na Figura 20. A atenuação ("roll-off") a baixa frequência é devido a relaxação térmica, característica de todos os detetores térmicos, usualmente ocorrem em frequências próximas de 1-100 Hz, enquanto a altas frequências a atenuação é determinada pela constante de tempo elétrica τ_e do circuito detetor-carga. A largura da banda do detetor pode ser aumentada pela diminuição da resistência de carga R_L com uma correspondente perda de responsividade de voltagem. Para um máximo R_V a im

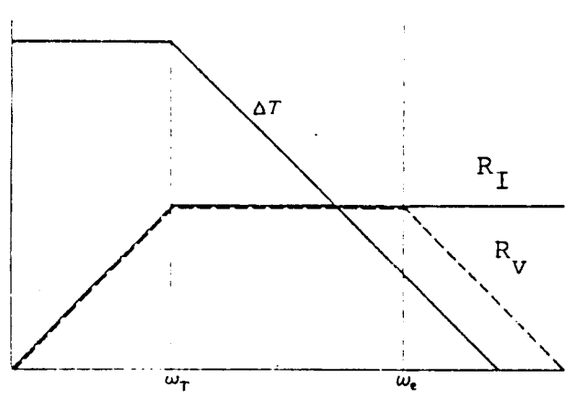

Figura 20 - Um gráfico log-log da dependência de $\Delta T(\omega)$, R_I e R_V com a frequência de um detetor piroelétrico

pedância do circuito detetor-carga será máxima, e isto é limitado pela capacitância e perda dielétrica do próprio cristal.

2.3.4 - Limitações do detetor

O sinal mínimo detectável de um detetor piroelétrico é limitado por várias fontes de ruído no elemento sensível e no circuito interno. Se a impedância do cristal piroelétrico for puramente capacitiva, então a única fonte de ruído do próprio cristal será devido a flutuações de potência da radiação térmica emitida e recebida pelo elemento sensível, chamado de ruído térmico ou de radiação. A voltagem produzida por esta fonte de ruído será

$$(V_T)^2 = 2\ k\ R_v^2\ \{\ T_b^2\ G(T_b) - T^2\ G(T)\ \}\ \frac{\Delta f}{e^2}\ , \qquad (79)$$

onde T_b é a temperatura da vizinhança vista pelo elemento sensível e Δf é a largura de banda. O menor valor da contribuição deste ruído para uma dada responsividade do detetor e temperatura é quando G é limitado pela condutância radiativa. Este é o limite de ruído fundamental de qualquer detetor térmico. Se o elemento sensível é montado sobre um substrato, ou suspenso num gás, a condução e convecção aumentarão o ruído térmico.

Na prática o cristal piroelétrico não é um capacitor perfeito e a perda dielétrica no cristal é uma fonte de ruído, conhecido como Johnson:

$$(V_J)^2 = \frac{4\ k\ T\ R\ \Delta f}{1 + \omega^2\ R^2\ C^2} \qquad (80)$$

Esta fonte de ruído leva em consideração também a resistência e a capacitância equivalente do detetor. Fontes adicionais de ruído são associadas com as características do amplificador e são usualmente representados como um gerador de corrente em paralelo com o circuito de entrada e um gerador de voltagem em série ,

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

e são independentes do circuito de entrada. Para nosso propósito é conveniente concentrar ambos os termos através de uma única fonte de ruído $(V_A)^2$ que agora depende sobre o circuito do detetor, assim o amplificador deve ser especificamente escolhido para o elemento sensível e para a aplicação.

A potência mínima detectável (ou potência equivalente de ruído - "NEP") é dada por

$$P_m = \frac{[\ (V_T)^2 + (V_J)^2 + (V_A)^2\ ]^{1/2}}{R_V} \tag{81}$$

Em geral é conveniente usar em vez do P_m a <u>detetividade</u> (razão sinal/ruído)

$$D = \frac{\Delta f^{1/2}}{P_m} \tag{82}$$

Frequentemente o desempenho de um detetor é expressado em termos de detetividade normalizada D^*.

$$D^* = D\ A^{1/2} \tag{83}$$

Entretanto, esta relação aplica-se somente para detetores piroelétricos se V_T ou V_J são as fontes de ruído dominante. Se V_A é admitido ser a principal fonte de ruído o uso de D^* para discutir a performance do detetor pode ser enganosa.

Em muitos casos práticos o ruído Johnson do elemento sensível é mais importante do que o ruído de temperatura e, portanto, será o ruído dominante num determinado intervalo. Omitindo o ruído do amplificador podemos determinar para frequências $\omega >>> \frac{1}{\tau_T}$, a potência mínima detectável utilizando as equações

$$P_m = \frac{c'\ (Ad)^{1/2}\ \sigma^{1/2}}{e\ p}\ (4\ k\ T\ \Delta f)^{1/2} \tag{84}$$

Alternativamente, a detetividade D^* pode ser escrita como

$$D^* = \frac{e\ p\ (4\ k\ T)^{-1/2}}{\sigma^{1/2}\ c'\ d^{1/2}} \tag{85}$$

onde a condutividade σ inclue a condutividade d.c. e a perda dielétrica do material $\omega\varepsilon''$, que na prática é o parâmetro dominante na condutividade a.c. A origem da perda dielétrica pode ser defeitos ou contornos de domínios em cristais imperfeitos, mas mesmo em cristais perfeitos a flutuação da polarização contribue para a perda dielétrica e naturalmente se torna maior na vizinhança da transição de fase ferroelétrica.

C A P Í T U L O III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação dos monocristais

3.1.1 - Descrição do equipamento

O equipamento utilizado para o crescimento dos monocristais por solução a baixas temperaturas consiste de um banho (aproximadamente 100 litros de água destilada) de alta capacidade térmica, de sistemas de rotação variável, de suporte para sementes e de um controlador de temperatura, como mostrado esquematicamente na Figura 21. Esse equipamento está localizado numa sala isolada, com variação máxima de temperatura de 2°C, e foi projetado para operar num intervalo de temperatura de 25°C a 80°C, com flutuações térmicas menores que 0,05°C. A função dos sistemas de rotação usados na solução e no banho térmico estão relacionados

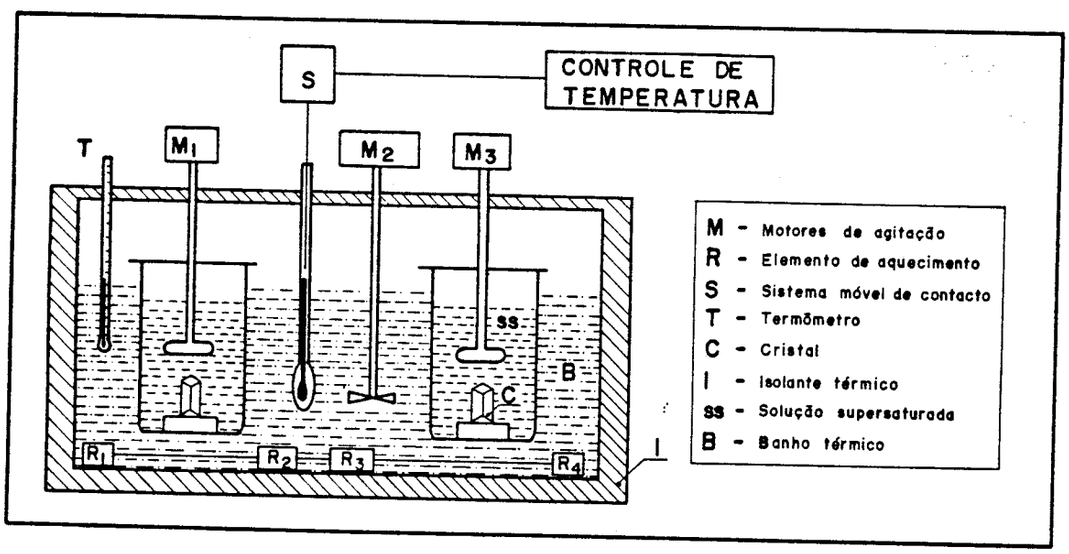

Figura 21 - Representação esquemática do sistema de crescimento de cristais por solução aquosa

com o controle da hidrodinâmica nos processos de crescimento e com a homogeneização conveniente da temperatura, respectivamente.

O equipamento permite o crescimento de grandes monocristais usando o método de abaixamento lento da temperatura (desde que o coeficiente de temperatura da solubilidade seja positivo). O decaimento da temperatura é constante e linear com o tempo e é igual a 0,1 ^{o}C/dia. Este decaimento é controlado com um termômetro de contacto de mercúrio, cujo princípio é baseado na dilatação volumétrica do mesmo num tubo capilar; o qual em contacto (ou não) com um fio de platina fecha (ou abre) o circuito que desliga (ou liga) os elementos de aquecimento. A taxa de abaixamento do

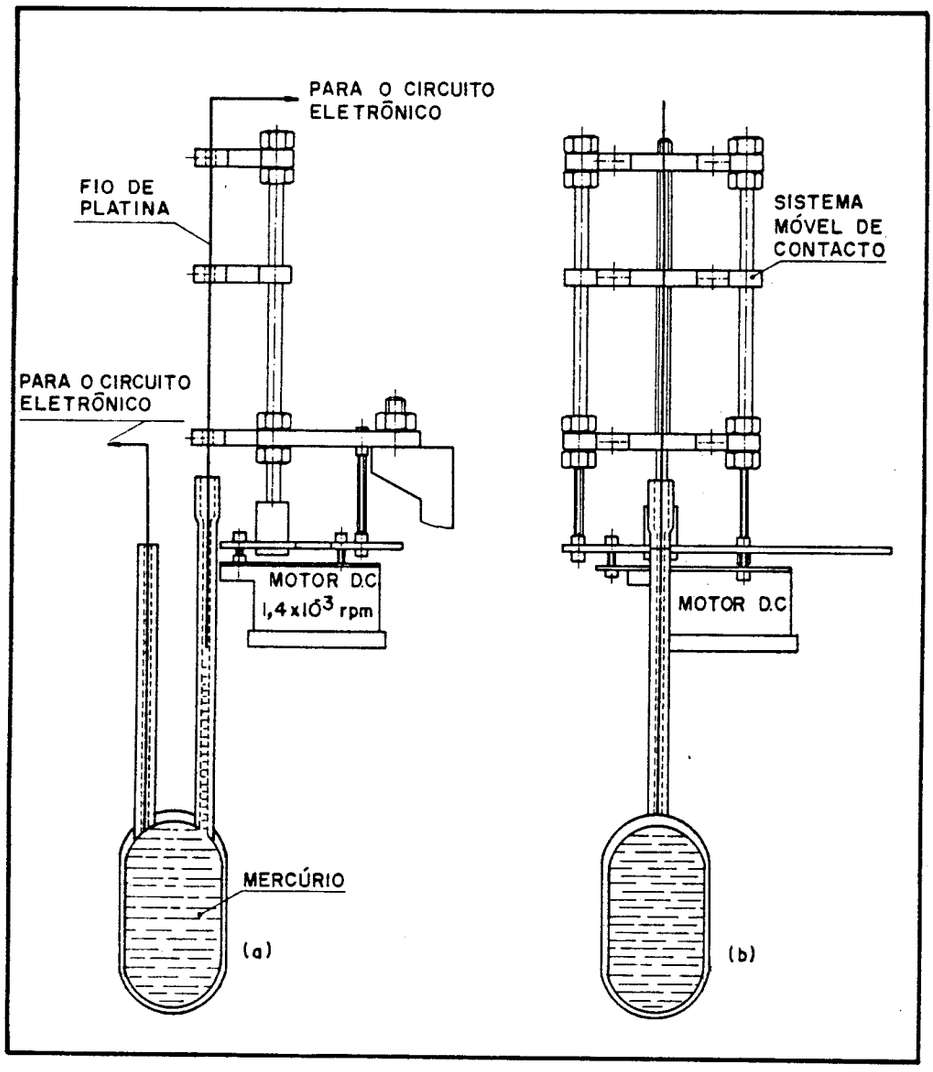

Figura 22 - Controlador de temperatura. (a) Vista lateral, (b) Vista de frente

fio de platina é de 3 mm/dia e isto é suficiente para produzir o decaimento linear. A Figura 22 apresenta duas diferentes vistas do controlador de temperatura.

3.1.2 - Preparação das soluções

Para prepararmos uma solução aquosa saturada de qualquer substância necessitamos conhecer (ou determinar) a sua solubilidade em função, geralmente, da temperatura. No presente trabalho a curva de solubilidade para soluções aquosas de TGS é conhecida[52] como mostra a Figura 23 . Com estas informações preparamos soluções saturadas de TGS, não estequiométrica, utilizando reagentes originários da MERCK de grau P.A., baseando-se na reação de síntese :

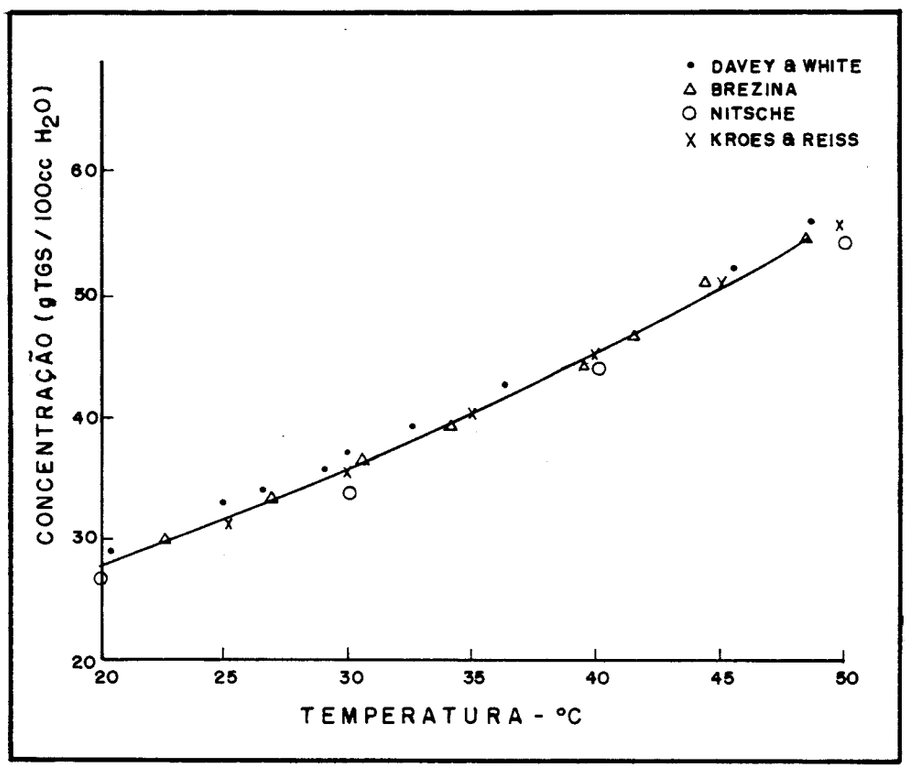

Figura 23 - Curva de solubilidade para soluções de TGS

$$3(NH_2CH_2COOH) + 0,72\ H_2SO_4 \longrightarrow (NH_2CH_2COOH)_3.H_2SO_4$$

Este desvio da estequiometria faz-se necessário para garantir a obtenção de somente cristais de TGS, pois na proporção estequiométrica, em alguns casos, ocorre precipitação simultânea de duas fases sólidas constituídas de TGS e DGS (sulfato de diglicina). O sulfato de diglicina torna-se uma fase indesejada porque não apresenta propriedades ferroelétricas[53].

Após a preparação da solução, esta é aquecida de aproximadamente 10°C acima da temperatura de saturação a fim de acelerar o processo de dissolução do sal e de algumas impurezas presentes. Em seguida é filtrada e colocada cuidadosamente no banho térmico, que deve ser mantido numa temperatura superior a temperatura de saturação. Após um período de 10 a 12 horas nesta temperatura (o tempo suficiente para dissolver todas partículas sólidas presentes), a temperatura do banho térmico é abaixada ao ponto de saturação. As características das soluções preparadas para cada experimento de crescimento de cristal são apresentadas na Tabela I.

TABELA I

SOLUÇÕES DE TGS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS

Solução	Volume (ml)	Temperatura inicial de crescimento (°C)	Concentração inicial (g/ml)	Razão Molar
S-1	1800	45,0	0,5140	3:0,72
S-2	1750	42,0	0,4800	3:0,72
S-3	1750	36,1	0,4200	3:0,72

Informações incorretas publicadas sobre a temperatura de saturação, bem como erros na pesagem do sal, na medida da quan

tia de solvente, na perda do solvente por aquecimento e filtração, são fatores que podem alterar a temperatura de crescimento do cristal. Por estas razões, necessitamos determinar a temperatura inicial de crescimento. Nos experimentos a determinação desta temperatura foi efetuada pela técnica de observação do crescimento ou dissolução da semente do cristal.

A partir do momento que a semente entra em equilíbrio com a solução a temperatura é abaixada a uma taxa constante de 0,1°C/dia. Esse decréscimo constante de temperatura causa um fluxo de massa constante da fase líquida para a fase sólida, não levando em consideração o aumento da área de adsorção do cristal durante o processo, o que pode levar a um crescimento inicial instável[54], como pudemos verificar na maioria dos cristais obtidos.

3.1.3 - Crescimento dos cristais

3.1.3.1 - Introdução

No Capítulo II (seção 2.1.2) analisamos através do diagrama soluto/solvente dois métodos de crescimento de cristais por solução, onde a supersaturação é mantida por mudança na composição da solução ou por variação na temperatura. Estes métodos foram utilizados em nosso trabalho com propósitos diferentes, ou seja, na obtenção de sementes monocristalinas usamos a evaporação do solvente, enquanto o abaixamento lento da temperatura foi utilizado no crescimento de grandes monocristais. Apresentaremos, a seguir, a característica de cada método e os resultados obtidos.

3.1.3.2 - Evaporação do solvente

Neste método, a cristalização ocorre devido a diferença

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

das taxas de evaporação do solvente e do soluto. Na maioria dos casos, a pressão de vapor do solvente é maior do que a do soluto e, portanto, o solvente evapora mais rapidamente que o soluto e a solução se torna supersaturada. Esta maneira de manter a supersaturação exige um controle rigoroso na temperatura (que é mantida constante), quando grandes cristais e alta qualidade estrutural são fundamentais, pois existe uma forte dependência entre esses dois parâmetros. No entanto, esta exigência não se faz necessário quando o objetivo é obter somente pequenos cristais com a finalida de usá-los como semente.

Em nossos experimentos as soluções de TGS para o crescimento (volumes de 80 ml) foram mantidas na própria sala de preparação, onde flutuações térmicas máxima atingem 2°C. Esta variação na temperatura influe na taxa de formação dos núcleos (equação 22), tornando o processo de crescimento instável. Em um único experimento são obtidos vários cristais, que após uma inspeção visual, com o objetivo de selecionar os monocristais sem grandes inclusões e tensões, são usados como sementes no método de abaixamento lento da temperatura.

Paralelamente, realizamos alguns experimentos com soluções contendo uma determinada impureza desejável (soluções dopadas), com a mesma finalidade descrita anteriormente. Os monocristais dopados obtidos, que serão utilizados em futuros trabalhos, são relacionados na Tabela II.

3.1.3.3 - Abaixamento lento da temperatura

O processo de crescimento de cristais neste método resulta de uma mudança na temperatura através de todo cristalizador. Além disso, a supersaturação pode ser mantida constante durante o processo de cristalização, desde que o ponto concentra

TABELA II

MONOCRISTAIS DE TGS DOPADOS QUE SERÃO USADOS EM FUTUROS TRABALHOS

Cristal	Dopagem	Objetivos
TGS:Cu	15 mol% de $CuSO_4.5H_2O$	Verificar a variação do hábito com as condições de crescimento
TGS:Ag	5 mol% de Ag_2SO_4	Medir e analisar as propriedades piroelétricas
DTGS	D_2O (99,75 de deuteração)	Construção de novos protótipos, pois apresentam uma maior sensibilidade e uma maior temperatura de transição
TGS: DL Alanina	35 mol% de DL-alanina	Medir e analisar as propriedades piroelétricas

ção-temperatura (C,T) selecionado sobre o diagrama soluto/solvente movimenta-se paralelo a curva de saturação da solução na região metaestável. Um desvio para a região instável poderá causar a formação de cristais parasitas(2) na solução, enquanto uma mudança para a região estável poderá causar a dissolução do cristal[55].

Experimentalmente a probabilidade de formação de cristais parasitas neste método é muito grande. O seu aparecimento pode ocorrer nas primeiras horas após o início do crescimento do cristal principal ou após alguns dias do início do crescimento , sendo o primeiro caso devido a erros na seleção das condições experimentais correta (Figura 24), enquanto o outro é devido a per

(2) Cristais parasitas significa, neste trabalho, cristais que aparecem independente do cristal principal.

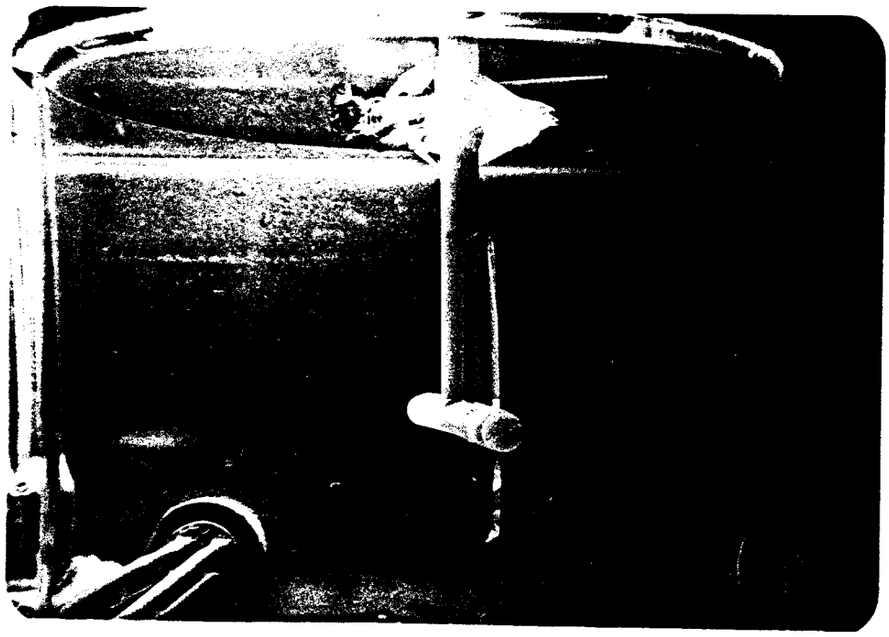

Figura 24 - Crescimento de um monocristal de KDP em que ocorreu o aparecimento de uma grande massa sólida na interface da solução. Isto aconteceu provavelmente porque as condições experimentais selecionadas não estavam corretas, isto é, a temperatura acima da interface era inferior a da solução

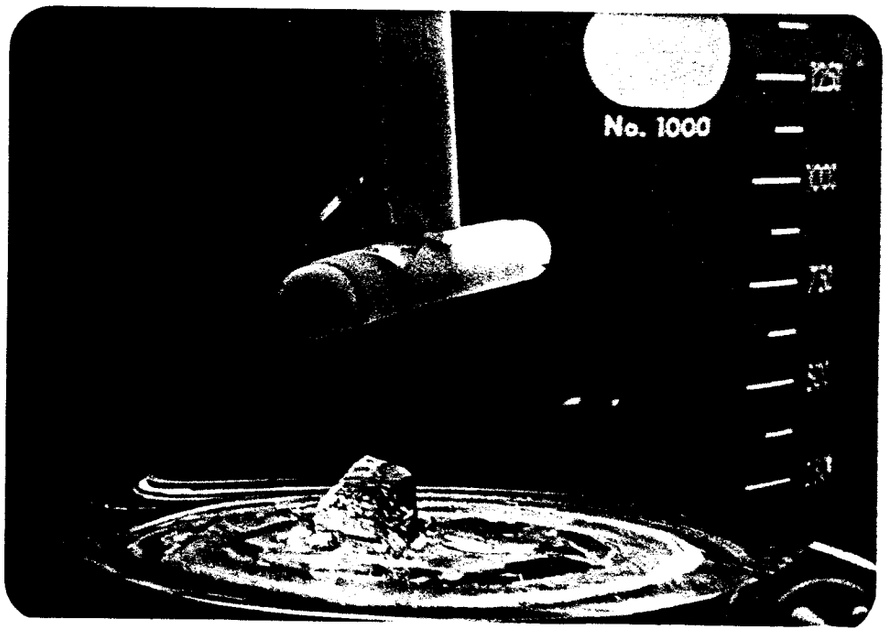

Figura 25 - Crescimento de um monocristal de TGS: DL Alanina. O cristal principal está no suporte de agitação e o precipitado abaixo é devido a nucleações parasitas no processo

turbações no processo normal de crescimento (Figura 25).

Por outro lado, cresceu-se monocristais de TGS e KDP de alta qualidade óptica e estrutural utilizando o equipamento descrito na seção 3.1.1. Os resultados dos experimentos de TGS são apresentados na Tabela III, onde a velocidade de crescimento média é definida como a taxa de incremento de massa por hora, isto é,

$$\overline{R} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad , \tag{86}$$

onde Δm é a massa total e Δt é o intervalo de tempo gasto para crescê-lo. Entretanto, a velocidade de crescimento é definida, geralmente, em função das dimensões lineares do cristal. Portanto , calcularemos a velocidade de crescimento média linear para a direção [110], considerando que o processo de crescimento ocorre predominantemente por difusão das unidades de crescimento através da camada de contorno, utilizando os valores reais dos parâmetros envolvidos no processo. Além disso, consideraremos que a camada de contorno hidrodinâmica é laminar ao redor do cristal e pode ser estimada através da equação (29). Dessa forma tomamos como exemplo o experimento S-1.

Os parâmetros do experimento S-1 são:

- densidade da solução = 1,05 g/cm³
- densidade do sólido = 1,69 g/cm³ (+++)
- viscosidade da solução = $5,8 \times 10^{-3}$ dina.seg/cm²
- viscosidade cinemática = 553×10^{-5} cm²/s
- coeficiente de difusão do soluto volumétrico = $7,5 \times 10^{-6}$ cm²/s (+++)
- número de Schmidt = 738
- velocidade angular = 2,30 rad/s
- concentração de equilíbrio (45°C) = 0,5140 g/cm³
- supersaturação média = $2,75 \times 10^{-4}$

(+++) Valores extraídos da literatura[16].

TABELA III

CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS CRESCIDOS CONFORME DADOS DA TABELA I

Solução/ Cristal	Supersaturação relativa média	Massa (g)	Velocidade média (g/h)
S-1	$2,75 \times 10^{-4}$	24,606	$2,6 \times 10^{-2}$
S-2	$9,58 \times 10^{-2}$	8,122+	$2,2 \times 10^{-2}$
S-3	$8,81 \times 10^{-2}$	2,859++	$7,9 \times 10^{-3}$
		12,724++	$3,5 \times 10^{-2}$

+ Neste processo ocorreu o aparecimento de cristais parasitas devido a perturbações no processo de crescimento. A massa refere-se ao monocristal principal

++ Neste caso os dois monocristais cresceram sobre sementes nucleadas no próprio cristalizador. A formação dos dois núcleos está associada a erros na preparação da solução e na seleção das condições experimentais

Consequentemente, utilizando as equações (27) e (29) determinamos que:

- espessura da camada de contorno hidrodinâmica ≅ 90 μm
- espessura da camada de contorno de difusão ≅ 10 μm

Portanto, reescrevendo a equação (53), temos:

$$\overline{R}_{[110]} = \frac{D_v \, \overline{\sigma} \, C_e}{\delta_m \, \rho_s} \tag{87}$$

e substituindo os valores acima encontramos que

$$\overline{R}_{[110]} \cong 6,0 \times 10^{-7} \text{ cm/s} \tag{88}$$

Por outro lado, uma maneira mais simples de se obter a velocidade de crescimento média linear é através de uma dimensão

cristalina e da duração do experimento. Para o experimento S-1, obtemos

$$\overline{R}_{[110]} \cong 4,0 \times 10^{-7} \text{ cm/s} \tag{89}$$

Assim, apesar das considerações que envolve o cálculo da velocidade média e a maneira pela qual mediu-se a velocidade experimentalmente, os resultados obtidos são, pelo menos em primeira aproximação, compatíveis com os resultados encontrados em crescimento de cristais por solução.

Além dos monocristais de TGS crescemos diversos cristais de KH_2PO_4 (dihidrogênio fosfato de potássio - KDP), bem como TGS dopado com DL Alanina, que são de interesse de diversos grupos de pesquisa do DFCM e do país.

3.2 - Desenvolvimento dos detetores piroelétricos

3.2.1 - Preparação do elemento sensível

Monocristais de TGS exibem um plano de clivagem bem definido e normal ao eixo ferroelétrico. Uma vez que estabeleceu-se a orientação correta, lâminas de aproximadamente 2 mm de espessura foram clivadas. Após a clivagem são lapidadas e polidas mecânicamente, utilizando carborundum e alumina, até atingirem a espessura desejada. Entretanto, verificamos que é mais conveniente após o polimento mecânico efetuar um desbaste químico para eliminar o campo de tensões que a amostra está sujeita nesta operação. Este desbaste químico pode ser realizado com água destilada, álcool etílico, acetona, etc.

A aplicação dos eletrodos foi efetuada com tinta de prata (ou grafite) da Degusa S.A. A forma e o tamanho desses eletro

dos definem a área ativa do detetor, que são menores que a área da lâmina monocristalina chamada de efetiva. Posteriormente os "capacitores" são montados sobre um encapsulamento de transistor (TO-33) e polarizados com uma alta voltagem dc. O campo elétrico no elemento sensível é da ordem de 10 kV/cm e é suficiente para torná-lo monodomínio. A preparação do "capacitor piroelétrico" deve ser realizada com bastante cuidado devido a sua fragilidade.

3.2.2 - Montagem dos detetores

A montagem básica de detetores piroeléltricos consiste de um elemento sensível, uma janela e um circuito eletrônico. A janela tem a função de selecionar o intervalo espectral de operação do detetor. Diversos materiais podem ser empregados para esta função e os mais utilizados, segundo Budde[56], são apresentados na Tabela IV. Em nossos protótipos usamos janelas polidas de silício e de brometo de potássio, que foram crescidos em nossos laboratórios, com espessura de 500 e 600 μm, respectivamente.

O circuito eletrônico é necessário para o casamento da impedância entre o capacitor piroelétrico e o sistema de medida ou outros amplificadores. Dois tipos diferentes de circuito (pré-amplificador) podem ser usados: modo de voltagem ou modo de corrente, mostrado na Figura 26. A opção por um dos modos depende especificamente da aplicação dada ao detetor. No entanto, no modo de corrente a responsividade é mais dependente da temperatura (equação 77), isto é, a resposta varia marcadamente com a temperatura ambiente e, portanto, exige um encapsulamento com maior estabilidade térmica. Nossos protótipos foram montados na configuração do modo de voltagem e os componentes utilizados foram $R_L = 10^7$ ohm; FET = BFW11 e R = 68 kohm.

O conjunto, capacitor piroelétrico-pré amplificador, fo

TABELA IV

MATERIAIS POSSÍVEIS DE SEREM USADOS COMO JANELAS EM DETETORES PIROELÉTRICOS

Material	Intervalo de comprimento de onda útil (μm)
Safira	0,2 - 6
Fluoreto de Magnésio	0,2 - 8
Fluoreto de Bário	0,2 - 11
Fluoreto de Cálcio	0,2 - 12
KRS 5	0,6 - 35
Irtran 4	1 - 20
Silício	1 - 6
Germânio	2 - 20
KBr	0,2 - 25

ram montados dentro de um invólucro de nylon revestido com outro invólucro de alumínio. A finalidade do primeiro é evitar trocas de calor com o ambiente, enquanto o segundo invólucro é usado para evitar interferências indesejáveis (ruídos).

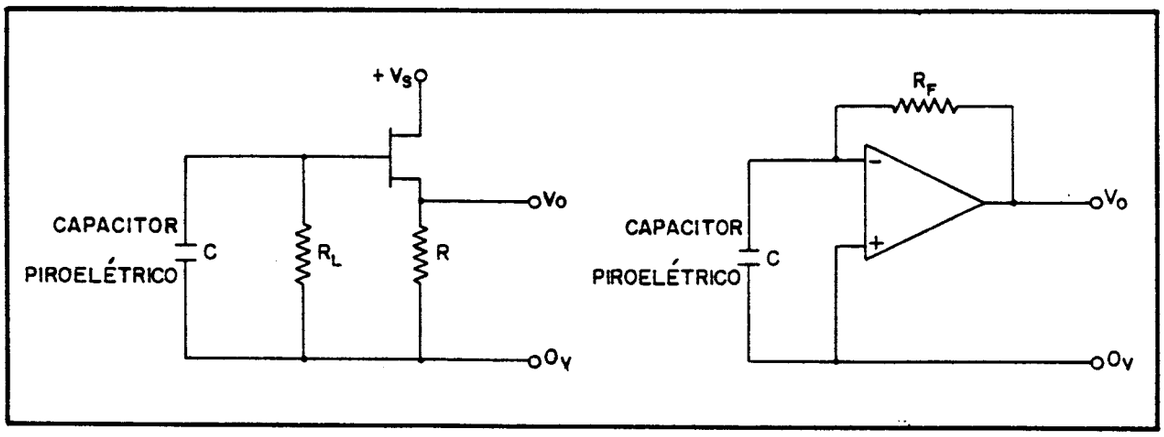

Figura 26 - Arranjos alternativos de pré-amplificadores

C A P Í T U L O IV

CARACTERIZAÇÃO

4.1 - Introdução

Grande parte das propriedades importantes dos cristais é fortemente dependente do tipo (discordâncias, contornos de grão de baixo ângulo, falhas de empilhamento, vacâncias, concentração de impurezas e inhomogeneidades) ou da concentração de defeitos que estes possuem. Assim, na caracterização de um cristal é fundamental analisar sua perfeição estrutural e sua pureza, principalmente quando se objetiva a sua utilização em dispositivos. Portanto, a ênfase deste capítulo concentra-se na análise dos monocristais obtidos, levando-se em consideração as características essenciais para o desenvolvimento do detetor piroelétrico. Além disso são apresentados os resultados de responsividade de voltagem, o tempo de resposta e a análise espectral do protótipo construído.

4.2 - Monocristais

4.2.1 - Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de confirmar se os monocristais de fato era TGS e determinar os seus eixos cristalográficos. O cristal possue planos de clivagem que são perpendiculares ao eixo polar b e, portanto, a sua orientação é de fundamental importância.

O difratograma de pó das amostras foram realizadas com

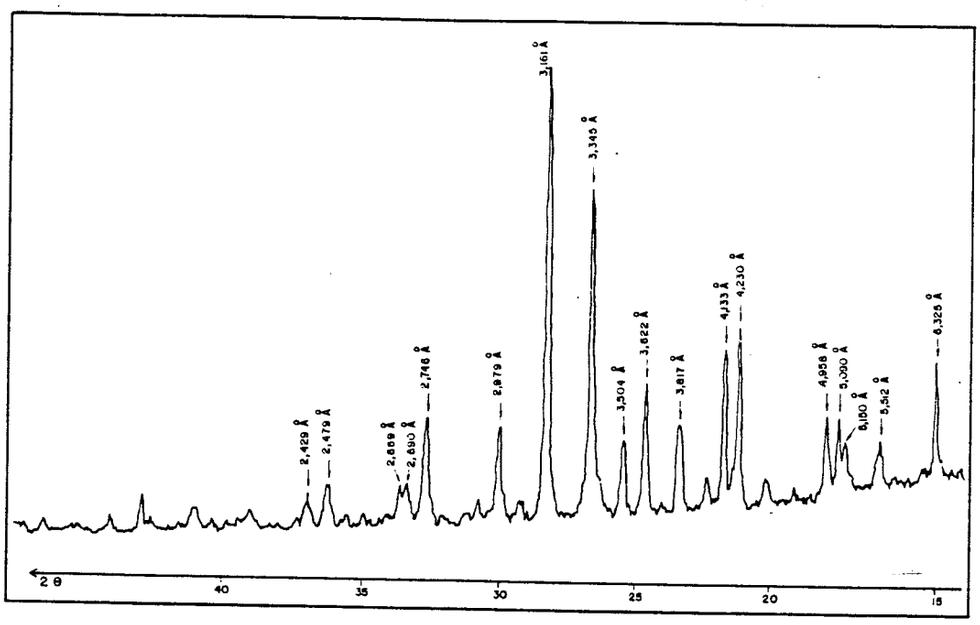

Figura 27 - Espectro de difração de raios-X do TGS

radiação CuKα (40 kV, 20 mA), filtro de níquel, velocidade do goniômetro 2°/min, velocidade de carta 60"/h, "range" de 1 K e constante de tempo 2. A Figura 27 mostra o espectro obtido a temperatura ambiente, com os respectivos espaçamentos interplanares que são compatíveis com os dados tabelados pela ASTM ("American Society for Testing Materials"). Através da confrontação dos valores do espaçamento interplanar e da intensidade relativa asseguramos que em nossos experimentos os monocristais obtidos de fato são TGS.

Para a orientação do monocristal utilizamos a montagem experimental mostrado esquematicamente na Figura 28. Basicamente o método consiste em colocar o cristal sobre um suporte e com o auxílio de um detector cintilador e um feixe de raios-X determinar a posição do plano cristalográfico, pré-selecionado, que satisfaça a condição de Bragg. Os principais planos e eixos crista-

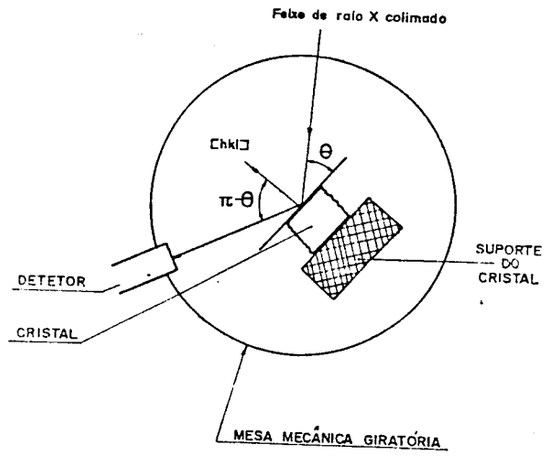

Figura 28 - Esquema do sistema de orientação de monocristais

lográficos do monocristal de TGS está mostrado na Figura 29.

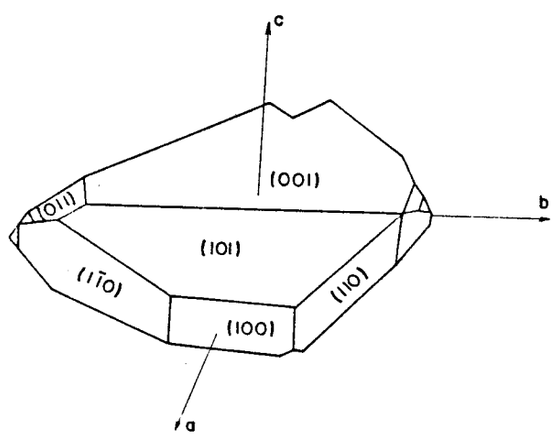

Figura 29 - Principais planos e eixos cristalográficos do monocristal de TGS

4.2.2 - Análise química por E.A.A.

As principais fontes de impurezas no crescimento de monocristais por solução são provenientes da matéria-prima e do manuseio na preparação das soluções. Na reação de síntese para obtenção de TGS, a glicina é a matéria prima usada em maior quantidade e, portanto, uma análise química quantitativa (determinação dos cátions mais frequentes) deste material e dos monocristais obtidos foi realizada utilizando-se a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (E.A.A.) como mostrado na Tabela V. As medidas foram efetuadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

As soluções utilizadas no processo foram preparadas com água bidestilada deionizada com volume fixo de 100 ml para as seguintes massas:

- massa de glicina = 10,001 gramas
- massa de cristais = 1,124 gramas

TABELA V

RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Cátions	Concentração (ppm) na Glicina	Concentração (ppm) nos Cristais	Limite de Sensibilidade (ppm)
Ferro	N.D.	N.D.	0,244
Cobre	N.D.	N.D.	0,143
Cálcio	0,385	N.D.	0,179
Sódio	0,162	0,946	0,027

N.D. - não detectado

4.2.3 - Espectroscopia óptica de transmissão

Dodd[57], em 1959, estabeleceu as características de absorção do cristal de TGS num intervalo de frequência de 4000 a 625 cm^{-1}. Posteriormente vários estudos[58,59] foram realizados a fim de esclarecer o mecanismo de transição de fase e de confirmar o seu comportamento óptico.

Por outro lado, para o desenvolvimento de dispositivos de detecção é importante conhecer o espectro de transmissão (ou absorção) do material, pois a sua performance fica prejudicada no intervalo de alta transparência. Por esta razão, uma análise espectral de uma amostra de TGS de 1,15 mm de espessura foi realizada no intervalo de 10^5 (0,1 μm) a 400 (25 μm) cm^{-1}, como mostra a Figura 30.

Na região de 2,5 a 25 μm, em outras medidas, usamos uma amostra de 0,42 mm de espessura obtendo o mesmo resultado. Verifica-se que a partir de 2,06 μm a transmissão é nula, enquanto no intervalo de 0,5 a 1,0 μm predomina uma transparência de aproximadamente 86%. Portanto, para que nesta região o detetor permaneça com um desempenho ótimo é necessário enegrecer a sua superfície.

As medidas de 4000 a 400 cm^{-1} (2,5 a 25 μm) foram realizadas num espectofotômetro do tipo Perkin Elmer 180 e de 10^5 a 4000 cm^{-1} (0,1 a 2,5 μm) no tipo Cary 17.

4.2.4 - Estudo dos defeitos

Para a verificação da perfeição estrutural dos monocristais de TGS utilizou-se a técnica de topografia de raios-X de transmissão desenvolvida por Lang. Uma análise detalhada dos monocristais por nós preparados foi recentemente realizada em colaboração com Etgens, V.H.[60], cujos os resultados são relatados em

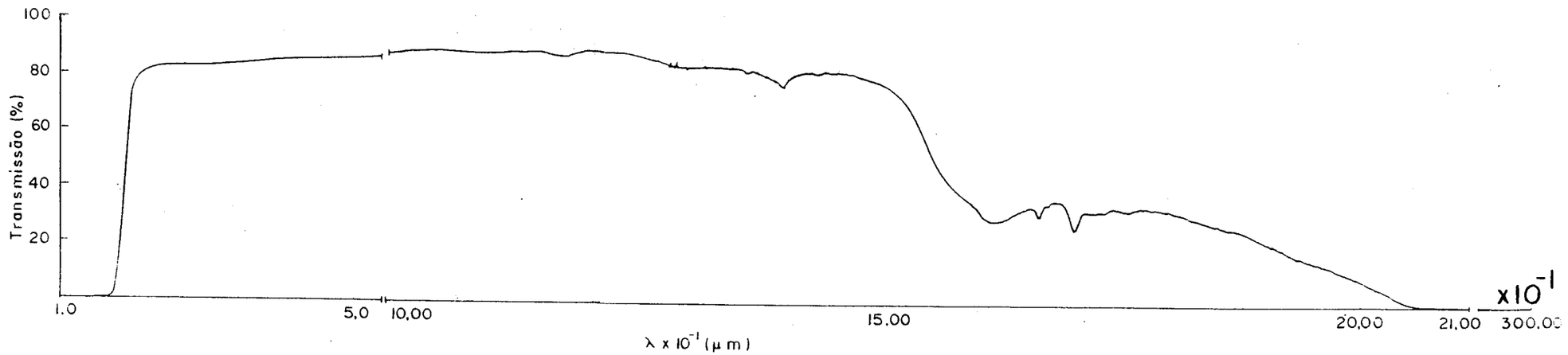

Figura 30 - Espectro de transmissão de uma amostra de TGS

sua Dissertação de Mestrado, e seu conteúdo será transcrito a seguir:

Uma amostra do cristal nº 1 (experimento S-1) foi obtida pela clivagem do cristal na região próxima ao seu centro. A espessura inicial da lâmina foi de 1,5 mm. Posteriormente realizou-se um desbaste químico utilizando uma solução de água e metanol por um tempo de 30 segundos, para remover a camada de tensão gerada pela clivagem. A Figura 31 mostra a topografia desta amostra, obtida na reflexão 400. Pode-se observar no centro da amostra, grandes inclusões (A) as quais geram tensão no seu interior. Isto foi responsável pela origem de um grande número de discordâncias que propagaram-se por quase toda a amostra, ao longo das direções [001] e [101]. Algumas discordâncias isoladas podem ser também observadas.

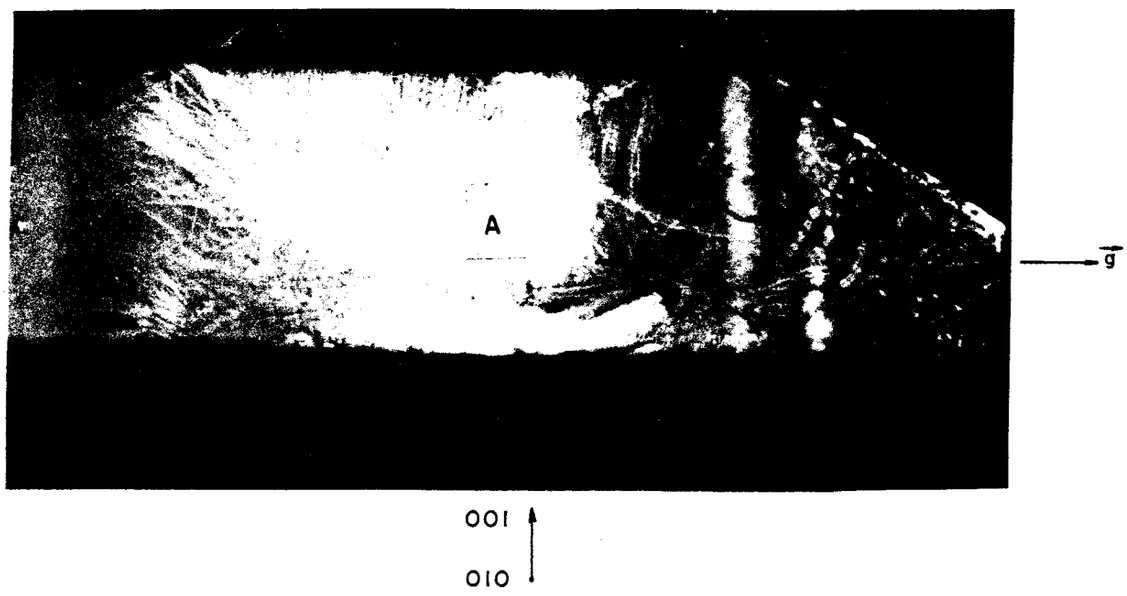

Figura 31 - Topografia na reflexão 400, Mo K_{α_1}, de lâmina clivada do cristal 1 (contraste negativo).

No cristal 2 (experimento S-2) foi clivada uma amostra na região mediana entre o centro e a periferia do cristal. A mes-

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

ma foi polida mecanicamente e partida em dois pedaços. Uma delas foi submetida diretamente à topografia (Figura 32). A outra sofreu um ataque químico com água e metanol durante 1,5 minutos (Figura 33).

Podemos observar na Figura 32 o grande número de defeitos causados pelo polimento mecânico. Nesta amostra fica difícil observar os defeitos originados pelo crescimento do cristal.

Figura 32 - Topografia na reflexão 400, Mo K_{α_1} da amostra do cristal 2, não submetida ao ataque químico (contraste negativo)

Na Figura 33 podemos observar que as tensões causadas pelo polimento foram removidas. São bem visíveis porém as tensões devidas à clivagem do cristal (A), que danificaram boa parte do mesmo.

São observadas algumas discordâncias isoladas. Segundo Petroff[61], os defeitos (B) são discordâncias decoradas com impurezas. Algumas regiões do cristal aparecem livres de defeitos.

A clivagem utilizada para o corte estava causando gran-

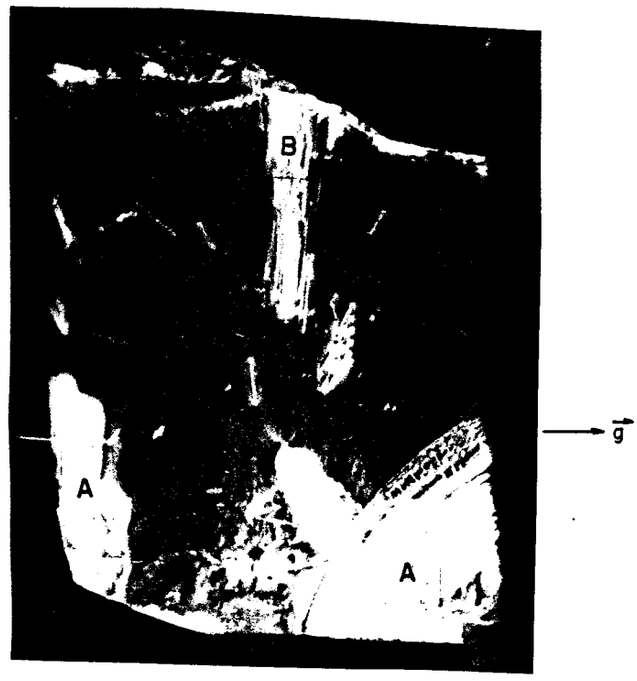

Figura 33 - Topografia obtida na reflexão 400, Mo K_{α_1} da amostra submetida ao ataque químico, usando emulsão nuclear (contraste negativo)

des tensões nas amostras. O cristal 3 (experimento S-3; o de maior massa), foi cortado usando uma serra diamantada, ficando com espessura de 3,5 mm.

O ataque químico utilizado nesta amostra reduziu a espessura de cada face em 0,6 mm. Isto deveria ser suficiente para remover a camada de tensão resultante do corte.

As Figuras 34 a e b, são topografias da amostra nas reflexões simétricas (040) e ($0\bar{4}0$). O tensionamento que aparece na parte inferior do cristal (B) devem-se a colagem da amostra no porta-amostra, que evitou o ataque químico na região.

A linha vertical ao longo de C-D provavelmente é originada pelo contorno de duas pirâmides de crescimento.

As discordâncias que são visíveis em (E) exemplificam a dependência do contraste das discordâncias com a relação entre b e g. Quase todo o cristal aparece livre de defeitos.

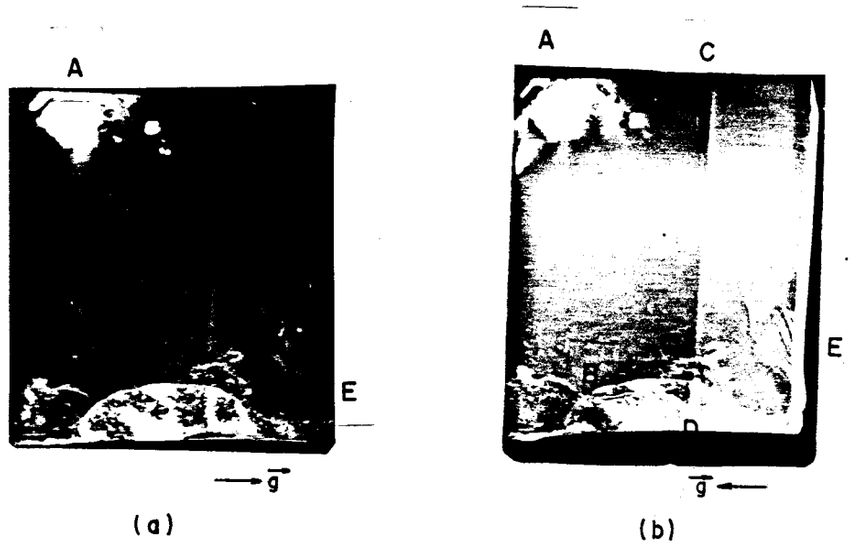

Figura 34 - Topografias nas reflexões 040 (a) e $0\bar{4}0$ (b), radiação Mo K_{α_1} da amostra cortada e atacada do cristal 3 (contraste negativo)

4.2.5 - Revelação dos domínios

Os domínios ferroelétricos do TGS não podem ser observados diretamente sob o microscópio de polarização, enquanto a amostra investigada não é tensionada. Isto é devido ao fato que a simetria da fase não polar (fase paraelétrica) é centrossimétrica , assim a tensão causada por um campo elétrico ao longo do eixo b permanece a mesma, em magnitude e sinal, quando o campo é invertido. A inversão da polarização muda o cristal de uma mão-direita para uma mão-esquerda, ou vice-versa, mas não desloca o plano óptico.

Os domínios podem, entretanto, ser convenientemente identificados por meio de técnicas de ataque. Este método, que foi primeiro aplicado ao estudo de domínios ferroelétricos por Hooton e Merz sobre titanato de bário[62], faz uso do fato bem conhecido que dois fins de eixo polar tem diferentes propriedades. Assim, a taxa de dissolução de fim positivo ("cabeça") do eixo polar é diferente daquele fim negativo ("cauda") do mesmo eixo. Claramente, este método capacita-nos somente estudar a superfície de uma placa de TGS clivada perpendicularmente ao eixo polar.

Entretanto, para a revelação de domínios em nossos cristais utilizamos a técnica de ("rub etch") "atacar esfregando", ou seja, consiste em esfregar a superfície do cristal sobre uma parte de um pano úmido e sobre a parte seca restante do mesmo pano . O movimento de vai e vem sobre o pano deve ser breve. Assim, enquanto um sinal de domínio revela-se razoavelmente liso, os de sinais opostos revelam uma superfície altamente acidentada como mos

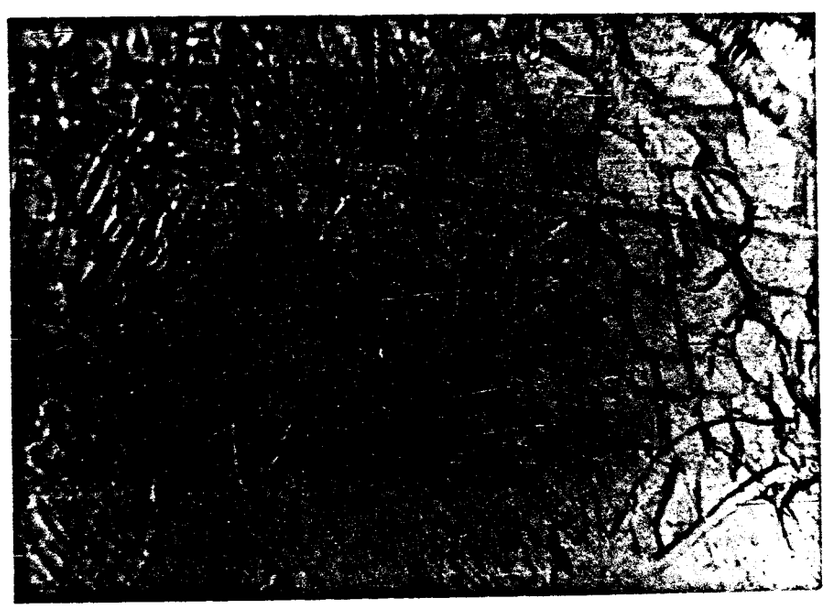

Figura 35 - Revelação dos domínios de uma amostra de TGS. A forma geométrica dos domínios é eliptica ou lenticular (200X)

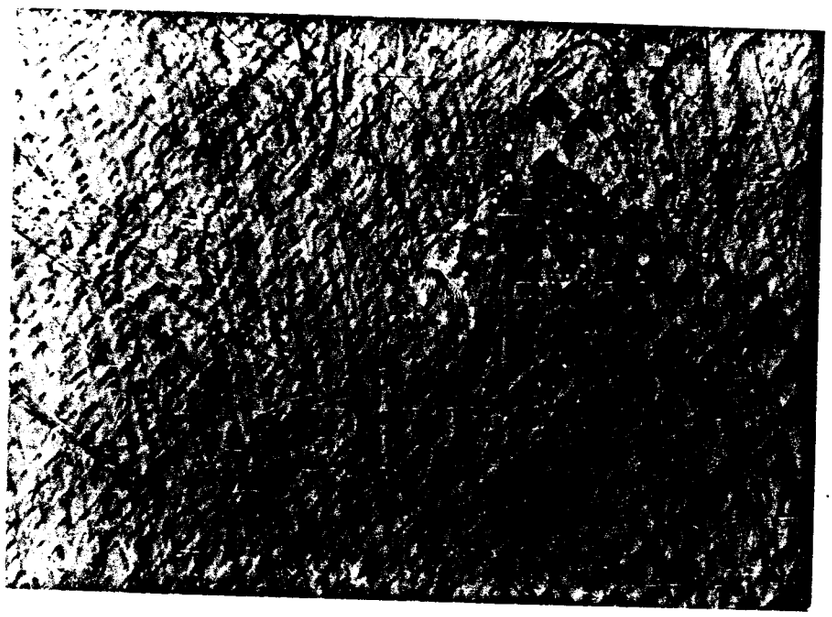

Figura 36 - Domínios ferroelétricos do TGS. A região lisa correspondente ao domínio positivo, enquanto a região acidentada ao domínio negativo (90X)

tra as Figuras 35 e 36. A forma dos domínios são, frequentemente, eliptica ou lenticular, e o eixo maior da elipse estendendo-se aproximadamente na direção do plano óptico.

Chynoweth e Feldmann[63] mostraram que muitas disposições regulares de domínios são introduzidas no cristal quando eles são sujeitos a choques térmicos. Um choque térmico de resfriamento produz pequeno núcleos de formato pontiagudo enquanto um choque térmico de aquecimento resulta numa disposição regular de grandes domínios. Como a técnica que utilizamos para a revelação de domínios consiste em esfregar a superfície do cristal, verificamos em algumas amostra a produção de uma disposição regular de grandes domínios (Figura 37), que é atribuido ao choque térmico de aquecimento. Além da revelação dos domínios certificamos que nossos cristais estão sendo corretamente polarizados, fato de grande importância na montagem do detetor piroelétrico. As Figuras 38 e 39 mostram as faces de cima e debaixo de um cristal polarizado com um campo elétrico da ordem de 10 kV/cm.

Figura 37 - Disposição regular de grandes domínios, devido a choque térmico de aquecimento (90X)

Figura 38 - Face polarizada positivamente. Campo elétrico aplicado da ordem de 10 kV/cm (70X)

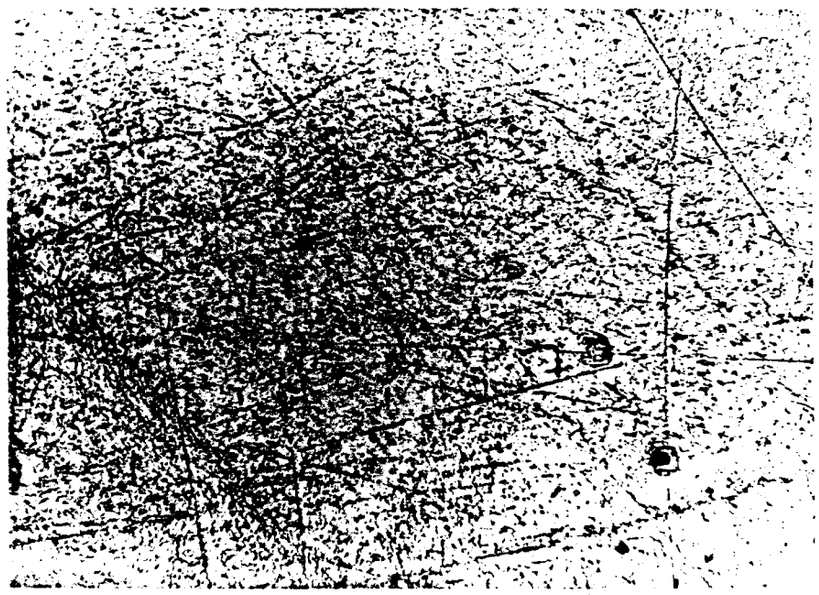

Figura 39 - Face polarizada negativamente. Face contrária a figura anterior (70X)

4.2.6 - Determinação do coeficiente piroelétrico

Com o objetivo de investigar a mudança na polarização espontânea quando ocorre uma variação na temperatura medimos a corrente piroelétrica gerada sobre a face (010) em função da temperatura.

As medidas foram realizadas com uma lâmina monocristalina de 0,104 cm de espessura colocada sobre um suporte num invólucro de latão a vácuo (~ 10^{-4} torr) e presa somente através do contacto, isto é, sem sofrer tensão, como mostra esquematicamente a Figura 40. Os eletrodos de 0,0491 cm^2 sobre a superfície da lâmina foram pintados com tinta de prata. Posteriormente, um campo elétrico de 10 kV/cm foi aplicado, por 30 minutos na temperatura fixa de 308 K, para polarizar o cristal. Após este período o sistema de aquecimento é desligado. Quando a temperatura ambiente é atingida realiza-se um rápido resfriamento até a temperatura

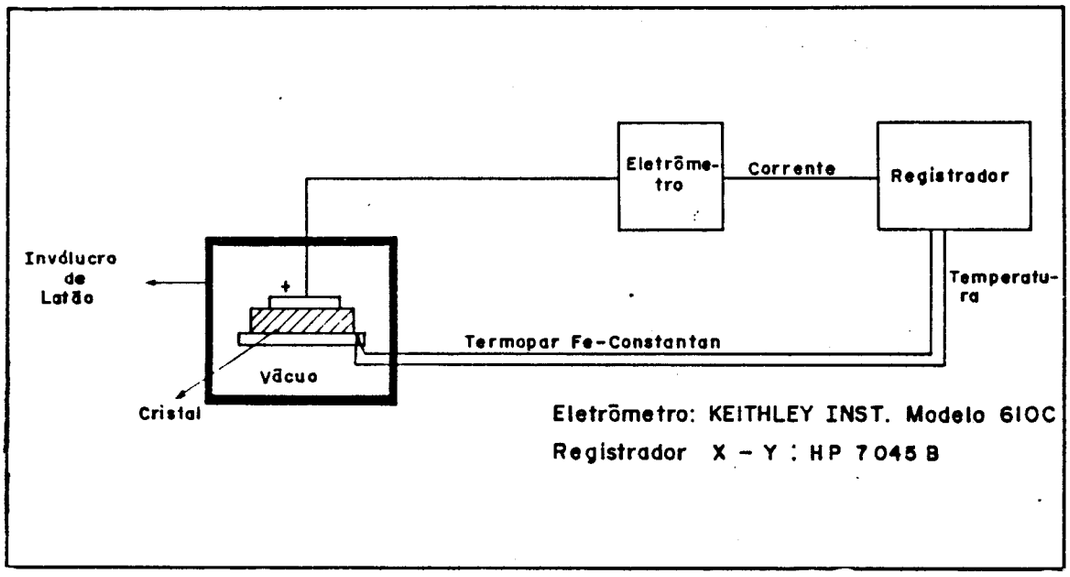

Figura 40 - Montagem experimental utilizada para determinação do coeficiente piroelétrico em monocristais de TGS.

de 253 K, quando remove-se o campo elétrico. Inicia-se então o aquecimento através de um sistema de resistência-variac, a uma taxa linear de 0,052 K/s. A corrente piroelétrica gerada foi medida através de um eletrômetro, onde sua saída estava conectada no eixo y de um registrador x-y e a milivoltagem do termopar Ferro-Constantan no eixo x. O resultado obtido está mostrado na Figura 41.

Portanto, conhecendo-se a variação da corrente piroelétrica com a temperatura determinamos através da equação (64) a variação do coeficiente piroelétrico com a temperatura, como mostrado na Figura 42. Este resultado é compatível com as informações encontradas na literatura[64,65].

4.3 - Detetor

4.3.1 - Resultado obtidos

Três parâmetro básicos caracterizam um detetor de ra

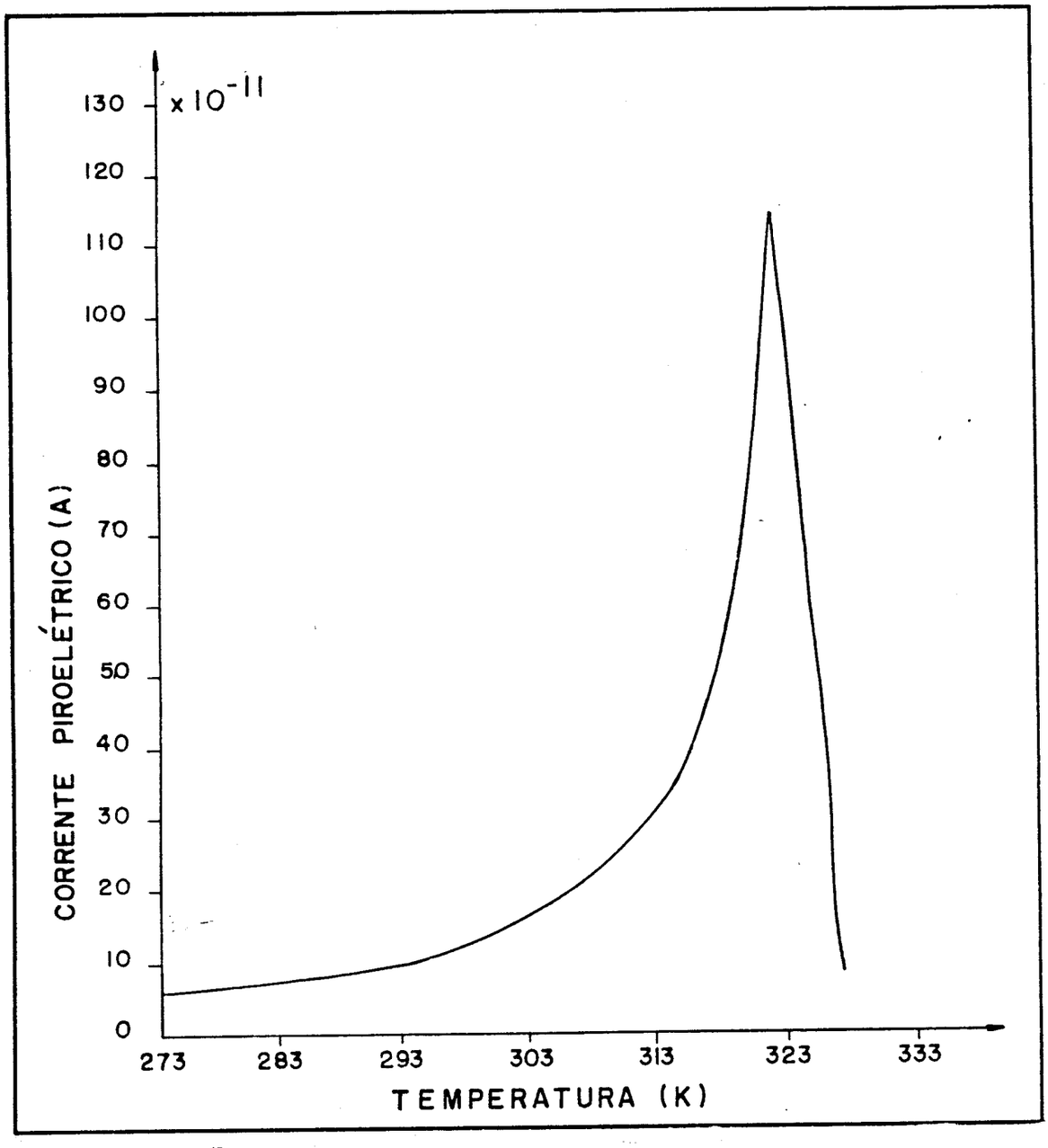

Figura 41 - Variação da corrente piroelétrica com a temperatura

diação infravermelha, segundo Levinstein[66]: a potência mínima detectável, o tempo de resposta e o intervalo espectral que ele responde. Na caracterização de nossos protótipos de detetores somente a potência mínima detectável não é discutida. Por outro lado, a sua performance é analisada através da variação da responsividade com a frequência de modulação da radiação incidente.

O arranjo experimental utilizado para determinar a res-

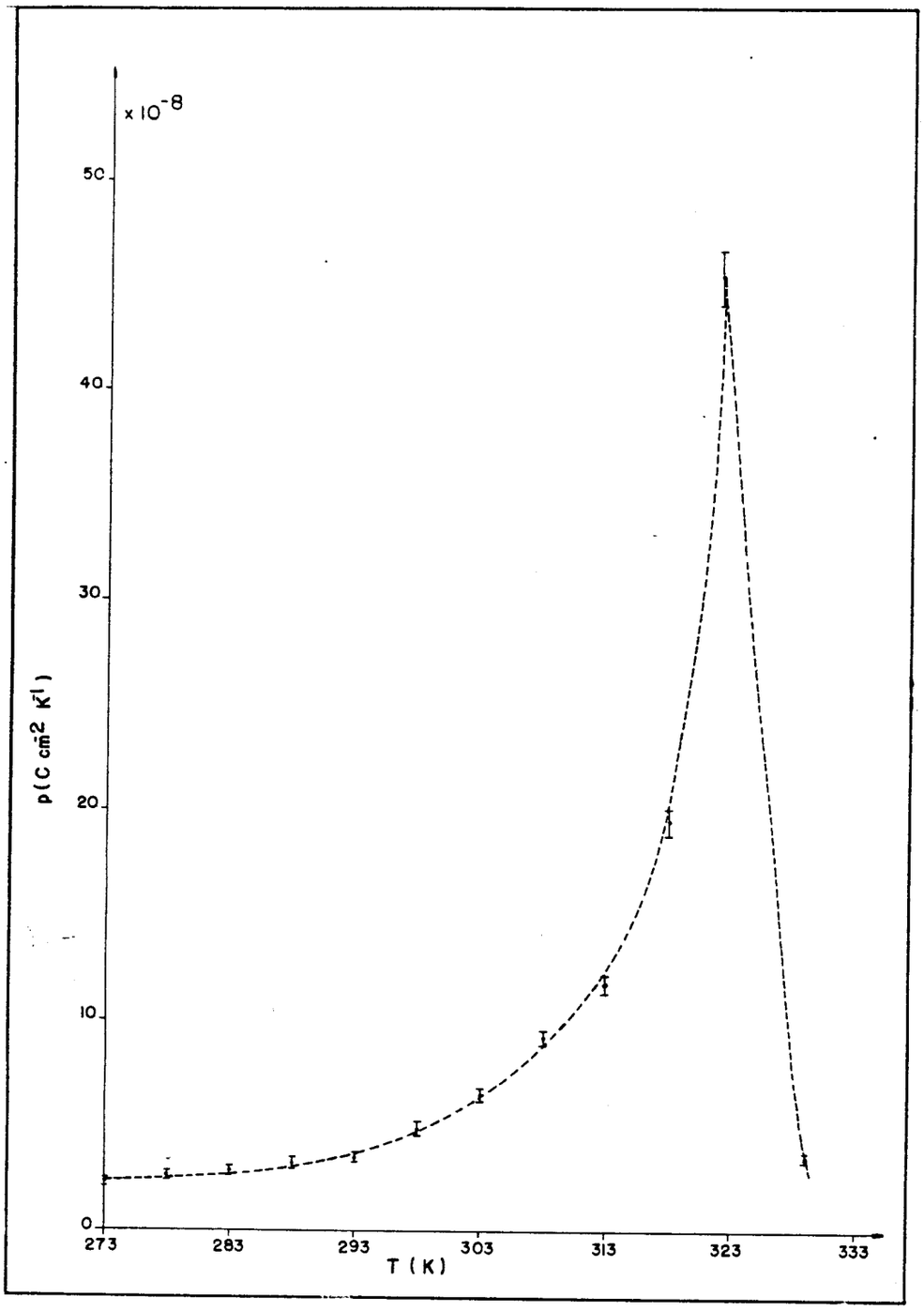

Figura 42 - Variação do coeficiente piroelétrico com a temperatura

ponsividade e o tempo de resposta é mostrado através do diagrama de blocos na Figura 43. Utilizamos uma lâmpada de filamento (de 500 W) como fonte de infravermelho. A potência incidente sobre o protótipo foi medida com o medidor de potência Scientech 362 e a densidade que atinge o detetor é de aproximadamente 0,01 W/mm². Neste experimento usou-se uma janela de KBr no protótipo de detetor. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela VI, onde as características do protótipo também estão presentes.

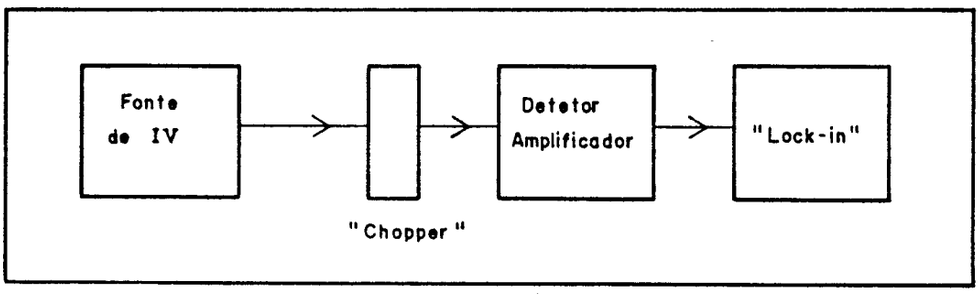

Figura 43 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medir a responsividade e o tempo de resposta

A análise da resposta espectral foi realizada numa montagem semelhante a da Figura 43. As diferenças existentes referem-se ao uso de um monocromador (do tipo Bausch & Lomb), uma lâmpada de xenônio (150 W)e a frequência de modulação fixa em 13,8Hz. Dois protótipos, sem janelas, de mesmas características foram analisados. Em um deles uma camada preta revestia o elemento sensível, enquanto o outro apresentava somente os eletrodos de tinta de prata. Os resultados são apresentados na Figura 44 e o espectro da lâmpada na Figura 45. Verifica-se que a resposta obtida no protótipo revestido com tinta preta é aproximadamente dez vezes maior do que no outro com tinta de prata. Além disso, o espectro obtido pelos dois protótipos são semelhantes entre si e reprodu

TABELA VI

RESULTADOS OBTIDOS COM UM PROTÓTIPO DE DETETOR DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA(+)

Frequência de modulação (Hz)	responsividade de voltagem (V/W)
14,3	6,80
33,3	5,70
64,5	3,40
166,6	2,30

- Tempo de resposta (tempo de subida) ≅ 1 ms

(+) As características do protótipo são: $A_{efetiva}$ = 3,00 mm² ; $A_{eletrodos}$ = 1,35 mm²; espessura do elemento sensível = 0,13 mm e $R_L = 10^7\ \Omega$

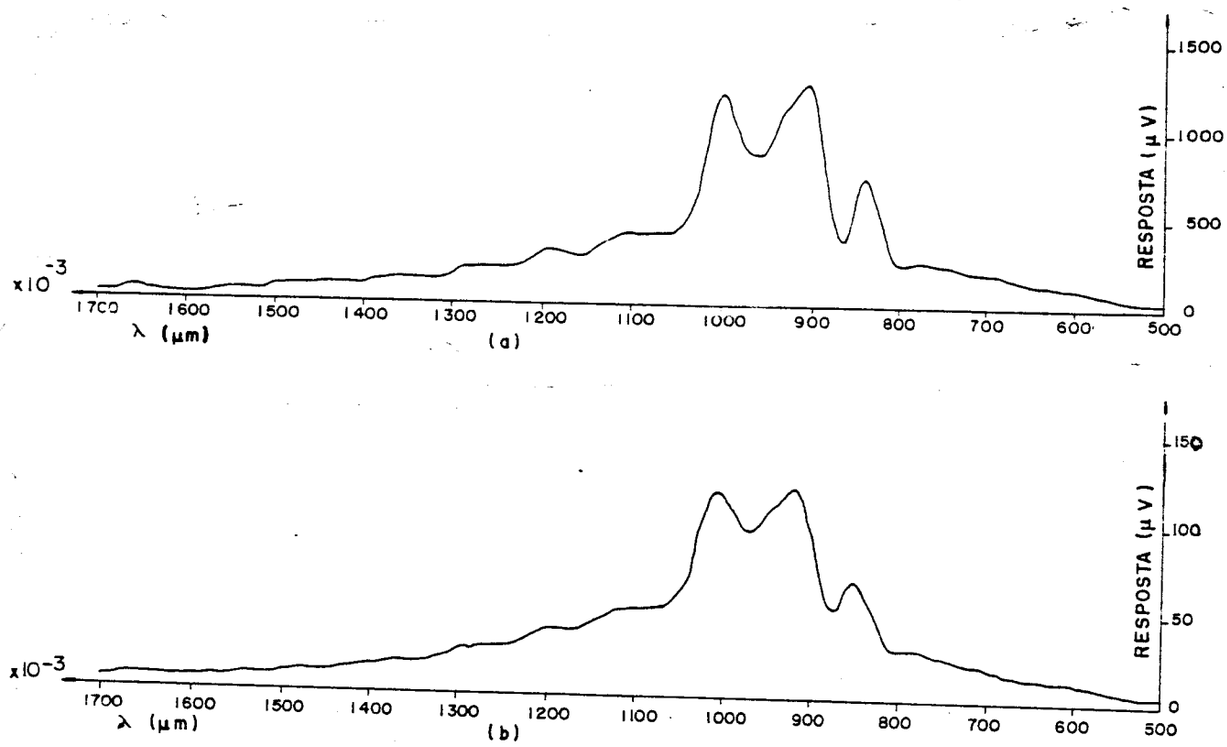

Figura 44 - Espectro obtido com o protótipo de detetor de infravermelho. (a) Elemento sensível revestido de preto . (b) Sem o revestimento

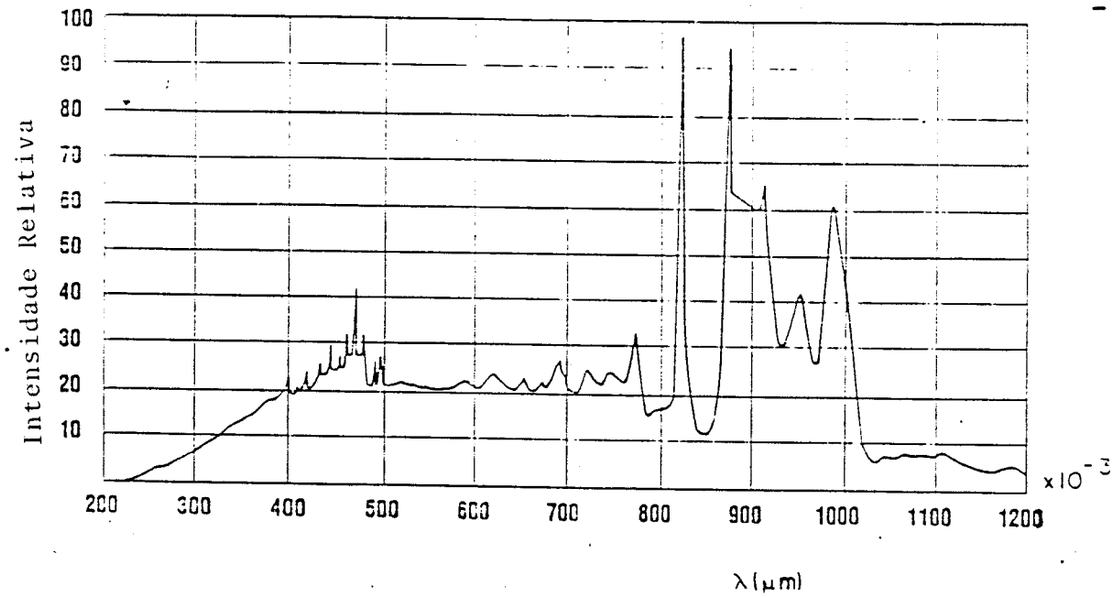

Figura 45 - Espectro da lâmpada de xenônio (150 W)

zem de forma razoável o espectro da lâmpada no intervalo considerado.

Por outro lado, os protótipos de detetores de radiação infravermelha foram construídos sem a finalidade de satisfazer uma determinada aplicação. Portanto, a otimização dos resultados encontrados para a responsividade envolve a otimização da geometria do detetor e das características do material.

C A P Í T U L O V

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o método de crescimento de cristais por solução aquosa, utilizando o abaixamento lento da temperatura para manter a solução no estado supersaturado, possibilitou-nos crescer grandes monocristais de TGS (bem como de KDP e TGS: DL Alanina). Além disso, diversos cristais, que podem ser usados como sementes, foram obtidos através da evaporação do solvente. Entre esses ressaltamos a obtenção de cristais de TGS dopado com prata e cobre (Tabela II), porque um estudo sistemático com estes tipos de dopagem não se encontra na literatura.

A caracterização dos monocristais assegurou-nos os seguintes resultados:

- o procedimento utilizado na preparação dos monocristais é suficiente para se obter o grau de pureza exigido no desenvolvimento de dispositivos;
- o seu comportamento óptico na região do infravermelho é coerente com os resultados encontrados na literatura. Além disso, a predominância de uma transmissão de aproximadamente 86% no intervalo de 0,5 a 1,0 μm prejudica o desempenho do detetor piroelétrico , entretanto, este problema pode ser contornado com o enegrecimento do elemento sensível como foi comprovado em nossos experimentos;
- uma alta qualidade estrutural foi obtida com os experimentos S-2 e S-3, mostrando que as condições experimentais selecionadas, apesar do aparecimento de cristais parasitas, são apropriadas para obter-se uma baixa densidade de defeitos. Por outro lado, verifica-se que a clivagem e o polimento mecânico introduzem um grande número de defeitos no monocristal (Figuras 32 e 33) e, consequentemente, para a preparação do elemento sensível é aconselhável usar o corte e o desbaste químico das lâminas;

- a orientação dos dipolos elétricos com um campo de 10 kV/cm é suficiente para tornar o monocristal monodomínio (Figuras 38 e 39); e
- o coeficiente piroelétrico possue um comportamento adequado quando comparado com os dados da literatura. Além disso, as vezes, o valor do coeficiente piroelétrico é tomado como parâmetro para analisar a qualidade do monocristal e isto leva-nos a concluir que os cristais obtidos são de alta qualidade.

Entretanto, no desenvolvimento de detetores piroelétricos uma complementação nas características do monocristal será necessário para se otimizar a sua performance. Os protótipos construídos, sem a finalidade de satisfazer uma determinada aplicação, apresentam resultados de responsividade de voltagem, tempo de resposta e resposta espectral que são animadores para o seu futuro desenvolvimento.

Portanto, acreditamos que nossos resultados serão de grande valia para futuros trabalhos na área de preparação de monocristais pelo método de solução aquosa e esperamos que contribuam para solucionar os problemas atuais no desenvolvimento de detetores de radiação infravermelha inteiramente nacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

1. LOIACONO, G.M.; ZOLA, J.J.; KOSTECKY, G. - J. Cryst. Growth , 62:545-46, 1983.

2. TARJÁN, I.; MATRAI, M. - Laboratory Manual on Crystal Growth. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.

3. CHERNOV, A.A. - Modern Crystallography III - Crystal Growth . Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.

4. SYNOWIEC, J. - Kristall. Tech. 8:701, 1973.

5. KHAMSKII, E.V. - Crystallization from Solutions. Consultants Bureau, New York, 1969.

6. OHARA, M.; REID, R.C. - Modeling Crystal Growth Rates from Solution. Prentice-Hall, Inc., London, 1973.

7. ELWELL, D.; SCHEEL, H.J. - Crystal Growth fron High-Temperature Solutions. Academic Press Inc., London, 1975.

8. PAMPLIN, B.R. - Crystal Growth. Pergamon Press, New York, 2º edição, 1980.

9. CARDEW, P.T.; DAVEY, R.J.; GARSIDE, J. - J. Cryst. Growth, 46: 534-38, 1979.

10. BROPHY, J.H.; ROSE, R.M.; WULFF, J. - Ciência dos Materiais . Propriedades Termodinâmicas. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, 1972.

11. CARLSON, A. - Ph.D tesis - University of Utah.

12. ROSENBERGER, F.; MÜLLER, G. - J. Cryst. Growth, 65:91-104, 1983.

13. WILCOX, W.R. - Preparation and Properties of Solid State Materials. vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.

14. BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER; W.P. - J. Chem. Phys. 21 (11):1987, 1953.

15. BRICE, J.C. - J. Cryst. Growth, 1:161-63, 1967.

16. NOVOTNÝ, J.; MORAVEC, F.; SOLC, Z. - Czech. J. Phys. B23:261-272, 1973.

17. ANDREETA; J.P. - Tese de Doutoramento. IFQSC/USP, 1984.

18. GARSIDE; J. - Current Topics in Materials Science - 1986.Crystal Growth and Materials, 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdan, 1977.

19. SIMON, B.; BOISTELLE; R. - J. Cryst. Growth, 52:779-788, 1981.

20. GILMER, G.H.; BENNEMA; P. - J. Appl. Phys. 43(4):1347-60,1972.

21. DAVEY, R.J.; WHITE, E.A.D. - J. Cryst. Growth, 30:125-28,1975.

22. BURTON, W.K.; CABRERA, N.; FRANK, F.C. - Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 243, 299, 1951.

23. GARSIDE, J.; JANSSEN-VAN ROSMALEN, R.; BENNEMA, P. - J.Cryst. Growth, 29:353-66, 1975.

24. LEWIS, B. - J. Cryst. Growth, 21:29-50, 1974.

25. FRANK, F.C. - Disc. of the Faraday Soc. nº 5:48-54, 1949.

26. BENNEMA, P. - Phys. Stat. Sol. 17:555-62, 1966.

27. BENNEMA, P. - Phys. Stat. Sol. 17:563-70, 1966.

28. KONAK; A.R. - J. Cryst. Growth., 19:247-52, 1973.

29. WHITE, E.A.D.; WOOD, J.D.C.; WOOD, V.M. - J. Cryst. Growth, 32:149-56, 1976.

30. NOVOTNÝ,J.; MORAVEC; F. - J. Cryst. Growth, 11:329-35, 1971.

31. RASHKOVICH, L.N.; LESHCHENKO; V.T.; SADYKOV; N.M. - Sov. Phys. Crystallogr. 27(5):580-85, 1982.

32. RASHKOVICH, L.N. et. al. Sov. Phys. Crystallogr. 28(4):454-58, 1983.

33. REISS; D.A.; KROES, R.L.; ANDERSON, E.E. - J. Cryst. Growth , 84:7-10, 1987.

34. BURFOOT, J.C.; TAYLOR; G.W. - Polar Dielectrics and their Applications. The MacMillan Press Ltd, London, 1979.

35. LIU; S.T.; LONG, D. - Proceedings of the IEEE, 66(1):14-26, 1978.

36. LINES, M.E.; GLASS; A.M. - Principles and Applications of Ferroeletrics and Related Materials. Clarendon Press,Oxford, 1979.

37. GLASS; A.M. - J. Appl. Phys., 40(12):4699-4713, 1969.

38. MORGAN, S.H.; SILBERMAN, E.; SPRINGER, J.M. - Am. J. Phys. 52 (6):542-44, 1984.

39. MATHIAS; B.T.; MILLER; C.E.; REMEIKA; J.P. - Phys. Rev., 104: 849-50, 1956.

40. WOOD; E.A.; HOLDEN, A.N. - Acta Cryst., 10:145-46, 1957.

41. ITOH, K.; MITSUI; T. - Ferroelectrics, 5:235-51, 1973.

42. HOSHINO; S.; OKAYA; Y.; PEPINSKY, R. - Phys. Rev., 115(2): 323-30, 1959.

43. PADMANABHAN, V.M.; YADAV; V.S. - Curr. Sci. (3):60-61, Fev., 1971.

44. SHIBUYA, I.; MISTUI, T. - J. Phys; Soc. of. Japan, 16(3):479-89, 1961.

45. FLETCHER, S.R.; SKAPSKI, A.C.; KEVE, E.T. - J. Phys. C: Solid St. Phys., 4:L255-57, 1972.

46. FLETCHER; S.R.; SKAPSKI, A.C.; KEVE, E.T. - Ferroelectrics, 14:775-787, 1976.

47. PUTLEY, E.H. - Semiconductors and Semimetals, 5 (R.K. Willardson and A.C. Beers, Eds.). Academic Press, New York, 1970.

48. SINGER, B. - Advances in Image Pickup and Display, 3 (B.Kazan Eds.). Academic Press, New York, 1977.

49. PORTER, S.G. - Ferroelectrics, 33:193-206, 1981.

50. LOGAN, R.M.; MOORE, K. - Infrared Phys. 13:37-47, 1973.

51. LOGAN, R.M. - Infrared Phys, 13:91-98, 1973.

52. KROES, R.L.; REISS, D. - J. Cryst. Growth, 69:414-20, 1984.

53. PANDYA, G.R.; VYAS, D.D. - J. Cryst. Growth, 50:870-72, 1980.

54. ANDRETTA, J.P. - Rev. Fís. Apl. e Instrumentação, 1(1):97-109, 1985.

55. PETROV, T.G.; TREIVUS, E.B.; KASATKIN, A.P. - Growing Crystals from Solution. Consultants Bureau, New York, 1969.

56. BUDDE, W. - Physical Detectors of Optical Radiation. Academic Press, Inc. London, 1983.

57. DODD, D.M. - Spectrochimica Acta, (12):1072-1084, 1959.

58. BARKER, A.S.; TINKHAM, M. - J. Chem. Phys. 38(9):2257-2264 , 1963.

59. SATO, Y. - J. Chem. Phys. 45(1):275-282, 1966.

60. ETGENS, V.H. - Dissertação de Mestrado, IFQSC, 1987.

61. PETROFF, J.F. et. al.- J. Cryst. Growth, 16:131-141, 1972.

62. VON HIPPEL, A. - Rev. Modern Phys. 22(3):221-37, 1950.

63. CHYNOWETH, A.G.; FELDMANN, W.L. - J. Phys. Chem. Solids, 15: 225-33, 1960.

64. BATRA, A.K.; LAL, R.B.; AGGARWAL, M.D. - J. Mat. Science Letters, 4:1415-18, 1985.

65. ZHANG, K. et. al. - J. Cryst. Growth, 82:639-642, 1987.

66. LEVINSTEIN, H. - Semiconductors and Semimetals, 5 (R.K. Willardson and A.C. Beers, Eds.). Academic Press, New York, 1970.