CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE HgI_2 ATRAVÉS DA ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE OSTWALD-MIERS

Gabriele Nascimento de Azevedo, UFTM, Dr. José Fernando Condeles, UFTM

gabrielenascimentoazvedo@gmail.com

RESUMO

Cristais de iodeto de mercúrio (HgI_2), de dimensões da ordem de milímetros, foram obtidos através da técnica de Evaporação Isotérmica de Solvente (EIS) usando acetona, etanol, éter etílico e acetato de etila como solventes. Ainda, cristais foram também crescidos, usando esses mesmos solventes, juntamente com N,N-dimetilformamida (DMF). Existe um grande interesse em materiais semicondutores com número atômico alto e banda proibida larga, para aplicações como detectores de radiação ionizante à temperatura ambiente, usando o método direto de detecção. Alguns materiais como HgI_2, PbI_2 e TlBr são fotocondutores e podem ser usados à temperatura ambiente. O HgI_2 apresenta uma banda proibida de 2,13 eV, uma densidade de massa de 6.36 g/cm^3 e número atômico alto (Z_{Hg}=80, Z_I=53). Experimentos foram realizados para medir a região metaestável do diagrama de Ostwald-Miers durante o processo de cristalização a partir de quarto diferentes soluções de HgI_2. O cristal regular final apresentou comprimento de aproximadamente 4,0 mm e foi obtido usando ambos os solventes, éter etílico e acetona. O crescimento dos cristais de HgI_2 foi associado com os diagramas de Ostwald-Miers para cada solvente usado.

Palavras-chave: Iodeto de mercúrio; Evaporação Isotérmica de solvente; Semicondutores cristalinos; Detectores.

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores despertaram grande interesse, por seu alto número atômico e banda proibida larga, para aplicações como detectores de radiação ionizante à temperatura ambiente, usando o método direto de detecção [2,3,5,6].

O HgI_2 é um dos materiais semicondutores mais promissores para a detecção de radiação ionizante pelo método direto de conversão da radiação em cargas elétricas. Material como o germânio (Ge) apresentam excelente transporte e coleta de portadores de carga, mas possuem a desvantagem de necessitar de aparatos de resfriamento. Como um bom candidato, o HgI_2 pode ser usado à temperatura ambiente, apresenta uma banda proibida de 2,13 eV, uma densidade de massa de 6.36 g/cm^3 e número atômico alto (Z_{Hg}=80, Z_I=53) [2,6,7,10,11]. Podendo ser crescido na forma de monocristais, filmes finos e nanocristais [4,10].

De maneira geral, as técnicas para o crescimento de cristais são relativamente dispendiosas. A técnica de evaporação isotérmica de solvente tem sido usada há vários anos com o uso de solventes orgânicos e inorgânicos para o crescimento de cristais de HgI_2. No entanto, não havia um estudo comparativo do crescimento de cristais de HgI_2 acetona, etanol, éter etílico e acetato de etila como solventes, com a obtenção dos respectivos diagramas de Ostwald-Miers. O diagrama torna-se importante para o crescimento dos cristais, uma vez que para uma dada temperatura é possível definir a melhor concentração de solução para o crescimento dos cristais, de forma que essa concentração esteja contida dentro da região metaestável e mais próxima possível do limite de saturação do material em solução.

Diagrama de Ostwald-Miers

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

A técnica de crescimento de cristais por Evaporação Isotérmica de Solvente (EIS) compreende vários parâmetros, tais como solvente utilizado, concentração de solução, temperatura e pressão que interferem no resultado final [8].

O diagrama de Ostwald-Miers, ilustrado na figura 1, é uma ferramenta que pode ser usada para melhor entender o crescimento de cristais em solução. A reta inferior do diagrama, também chamada de curva de solubilidade, contempla os pontos nos quais a solubilidade do conjunto soluto/solvente é máxima naquela temperatura. A curva superior é a chamada curva de supersolubilidade. Essas duas curvas demarcam as regiões estável, metaestável e a instável [8,13].

A região estável ou insaturada não ocorre a formação de cristais, a concentração é relativamente baixa pois solução é insaturada [8,13]. Na região metaestável, entre as duas curvas, a solução é supersaturada e a nucleação espontânea é pouco provável, visto que a quantidade de soluto é superior a quantidade prevista pela concentração de equilíbrio. Nessa região é factível o crescimento de cristais com a inserção de sementes [8,13].

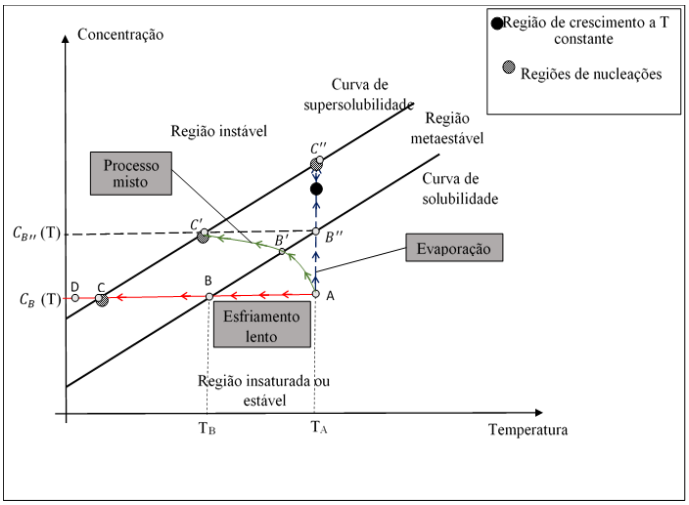

Figura 1 – Diagrama de Ostwald-Miers para um sistema soluto/solvente e os processos de crescimento de cristais por solução. Fonte: [8,13], adaptado pela autora,2020.

ISBN: 978-65-89908-00-5

Já na região instável ocorre a formação espontânea de cristais. É perceptível que o crescimento monitorado do cristal é exclusivamente possível na região metaestável, contanto que uma semente atue como centro de nucleação [8,13]. Nessa região, a diferença de concentração entre pontos das curvas de supersaturação e saturação, numa dada temperatura, depende de vários parâmetros experimentais de crescimento tais como: i) o solvente; ii) a natureza da solução; iii) temperatura; iv) grau de agitação e etc.

METODOLOGIA

Um estudo e testes de solubilidade com o uso de solventes orgânicos, para o HgI_2, foi realizado. Após essa definição de solventes, foram escolhidos, o etanol, o éter etílico, a acetona e o acetato de etila, para a obtenção dos diagramas de Ostwald-Miers. O diagrama poderia eventualmente auxiliar na escolha do melhor solvente para o HgI_2 e propiciar melhor entendimento da variação de parâmetros da solução como a concentração, o volume e a temperatura.

Para a obtenção da curva de solubilidade foi adotado o procedimento de observância da solubilidade máxima do HgI_2 para uma dada temperatura e volume de solvente. Entende-se por solubilidade máxima, a completa dissolução do sal e na eminência de formação de corpo de fundo. Calcula-se a concentração de solução naquela temperatura. Posteriormente, define-se outra temperatura maior e repete-se o processo, realizando sucessivas adições de massa e solvente e observando a condição de máxima solubilidade naquela temperatura. Assim foi possível obter vários pontos que compõem a curva de solubilidade.

Já a curva de supersolubilidade foi obtida com o abaixamento da temperatura, a partir de um ponto da curva de solubilidade e mantendo-se a concentração fixa, até observar o início da formação de corpo de fundo. Nesse momento anota-se a temperatura da solução. Essa condição corresponde a um ponto da curva de supersolubilidade que possui a característica de transição entre a região metaestável e a região instável do

ISBN: 978-65-89908-00-5

diagrama. O processo é repetido para a obtenção de outros pontos da curva se supersolubilidade. A região metaestável situa-se entre as curvas de solubilidade e supersolubilidade do diagrama e é nessa região que ocorre o crescimento dos cristais a partir de uma semente, quanto mais expandida for essa região melhor será o processo de crescimento.

As soluções foram preparadas com o mesmo volume de 50 mL, e colocadas para evaporar à temperatura ambiente e vedadas com papel filtro. Durante o crescimento dos cristais foram realizadas medidas de volume de solução como forma de inferir a taxa de evaporação de solvente. Nos experimentos conduzidos com o uso da acetona como solvente, foi observado melhor resultado em cristais crescidos em solução com concentração de 12 mg/mL. Posteriormente, novas amostras foram obtidas com o uso da acetona e do etanol. A solução de acetona evaporou-se em menor tempo, em torno de 3 dias, já a solução de etanol evaporou-se em torno de 15 dias.

O DMF, apesar de não ser promissor como solvente no crescimento dos cristais de HgI_2, por ter uma alta solubilidade (695 mg/mL) [9] e bem definidos de saturação, mostrou-se como uma possibilidade de manter a solução na região metaestável do diagrama e evitando a transição para a região instável. Com o propósito de controlar esse processo foram realizados testes, mantendo o etanol, éter etílico, acetato de etila e acetona como solvente principal e adicionando DMF numa composição volumétrica minoritária para auxiliar na dissolução do iodeto de mercúrio. A concentração das amostras foram: i) acetato de etila e éter 22 mg/mL; ii) acetona 34 mg/mL e iii) etanol 21 mg/mL.

Nessa etapa, as soluções foram preparadas mantendo o volume de solvente principal em 50 mL, adicionando o sal até o limite de saturação, com corpo de fundo, e sob agitação magnética. Nesse ponto faz-se a inserção do DMF, em torno de 3 mL, para dissolução do excesso de corpo de fundo. O DMF, apesar de minoritário em volume, age para não permitir que a solução ultrapasse o limite de supersaturação. Nesse experimento

ISBN: 978-65-89908-00-5

para evitar as variações bruscas de temperatura, a soluções foram deixadas para evaporar, fechadas com papel filtro e em ambiente climatizado a 20 ºC.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na etapa de crescimento de cristais, as concentrações de soluções (CS), ilustrada na tabela 1, foram selecionadas da literatura. Sendo assim, foi fixado a temperatura em 35ºC e volume em 50 mL. A tabela 1 específica também os solventes selecionados.

A solução com acetona na concentração de 12 mg/mL formou sementes em 3 dias de evaporação. Os outros solventes formaram um precipitado em forma de pó. Para esses foram obtidos os respectivos diagramas de Ostwald-Miers.

Tabela 1 – Concentrações de solução para cada solvente

Solvente	CS (mg/mL)	Solvente	CS (mg/mL)
Acetona	8 10 12	Etanol	5 10 13 17 20
Éter Etílico	3 5 7 10	Acetato de etila	7 10 13

As figuras 2 e 3 mostram os diagramas para o solventes acetona e éter etílico, respectivamente. Observe que, em ambos, para baixas temperaturas a região metaestável é maior se comparado a temperaturas maiores. Essa tendência é mais pronunciada para o éter se comparado à acetona. Em ambos os solventes e à temperatura ambiente (25 ºC) a diferença de concentração entre a curva de saturação e o limite de supersaturação é de aproximadamente 7,0 mg/mL.

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

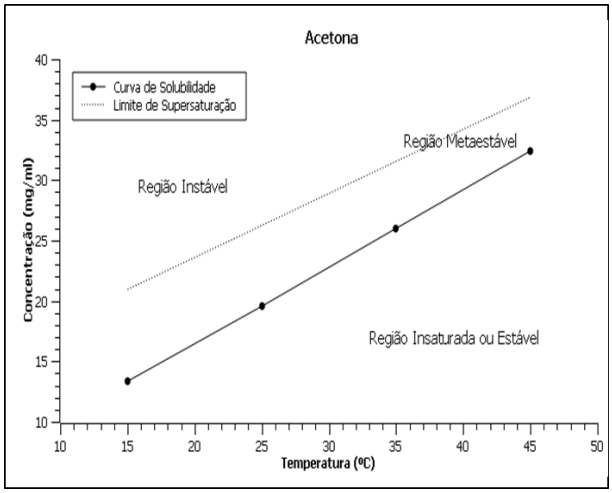

Figura 2 – Diagrama de Ostwald-Miers para a acetona.

Já o diagrama do solvente etanol, mostra que tanto para baixas temperaturas quanto para altas temperaturas, a variação de concentração entre as curvas permanece constante e em torno de 8,0 mg/mL, conforme mostrado na figura 4. Esses três solventes mostram-se similares para o crescimento de cristais de HgI_2 à temperatura ambiente. No entanto, para temperaturas menores há uma diminuição da diferença de concentração entre a curva de saturação e o limite de supersaturação para os dois primeiros.

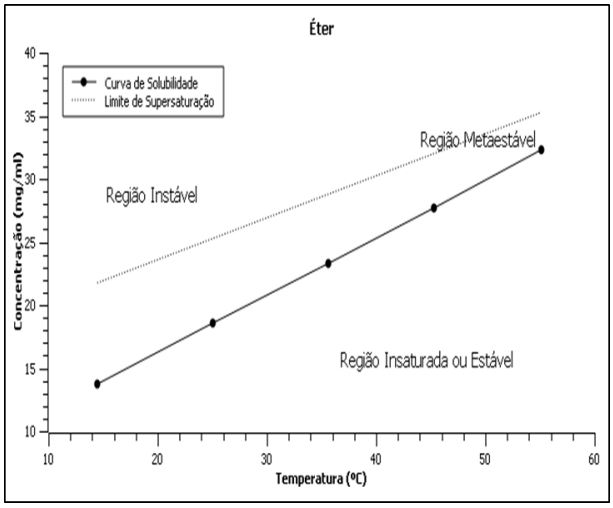

Figura 3 – Diagrama de Ostwald-Miers para o éter.

ISBN: 978-65-89908-00-5

Alguns trabalhos [7,11,14] abordam o uso do etanol como solvente no crescimento do HgI_2. Esse resultado mostra a motivação de seu uso, propício para o crescimento de cristais de HgI_2 numa ampla faixa de temperatura sem variações da região metaestável, mostrando uma regularidade maior se comparado aos dois primeiros solventes.

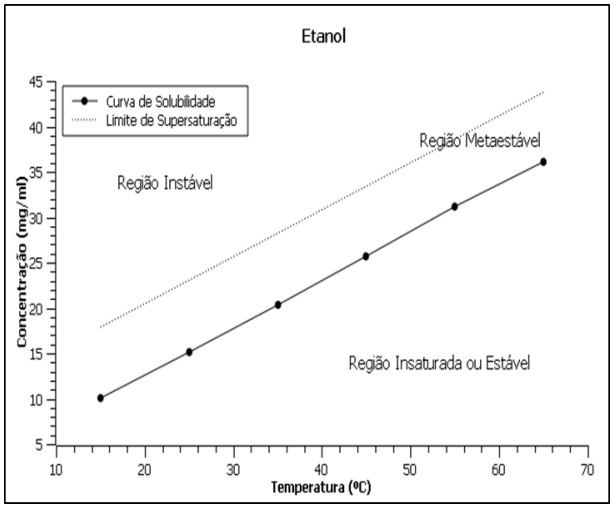

Figura 4 – Diagrama de Ostwald-Miers para o etanol.

Por comparação, o acetato de etila apresentou menor a diferença de concentração entre a curva de saturação e o limite de supersaturação, ficando em aproximadamente 5,0 mg/mL em temperaturas igual e superior à 25ºC, conforme mostrado na figura 5.

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

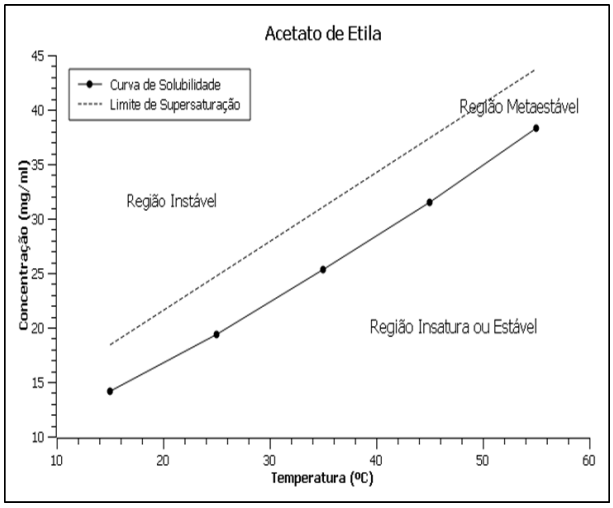

Figura 5 – Diagrama de Ostwald-Miers para o acetato de etila.

Comparativamente, as diferenças baseadas nos diagramas são singelas uma vez que os quatro solventes foram selecionados em função das semelhanças na dissolução do HgI_2. No entanto, essas poucas diferenças, eventualmente podem explicar resultados distintos quando do crescimento dos cristais em solução.

Portanto, o uso da acetona como solvente propiciou a formação pequenos cristais (fração de milímetro), com um tempo de evaporação de três dias, que através de inspeção visual, se apresentaram regulares e cotadas para serem usadas como sementes. A figura 6 mostra cristais crescidos em acetona. Note que as dimensões desses cristais são da ordem de 4 mm. O etanol mostrou-se eficiente na produção dessas sementes, mas foi observada maior dificuldade de crescimento das mesmas na solução inicial. Neste caso mostrou-se como uma boa opção para o crescimento de sementes.

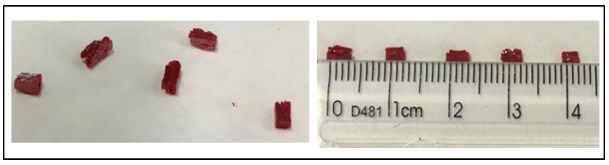

Figura 6 – Cristais formados da solução de acetona de 12 mg/mL.

ISBN: 978-65-89908-00-5

Nos primeiros experimentos ficou evidente a formação de pó de HgI_2 fixados nas paredes do recipiente, ele não contribui e compromete a eficiência para o crescimento do cristal. Isso ocorre devido ao fato de a solução não permanecer na região metaestável e transitar para a região instável do diagrama. Nessa região há a formação de nucleações espontâneas, consumindo parte do soluto da solução. As transições entre as regiões metaestável e instável são indesejadas no processo de crescimento de cristais.

O DMF, como já mencionado, mostrou-se como uma possibilidade de manter a solução na região metaestável do diagrama e evitando a transição para a região instável. Com o propósito de controlar esse processo foram realizados testes, mantendo o etanol, o éter etílico, o acetato de etila e acetona como solvente principal e adicionando DMF numa composição volumétrica minoritária e usando sementes cristalinas. Dentre os novos experimentos conduzidos com a mistura de solventes, foram obtidos melhores resultados, as misturas dos solventes mais voláteis com o DMF. A figura 7 mostra a formação de cristais regulares, com faces bem ordenadas, crescidos em éter etílico e DMF durante quatro dias.

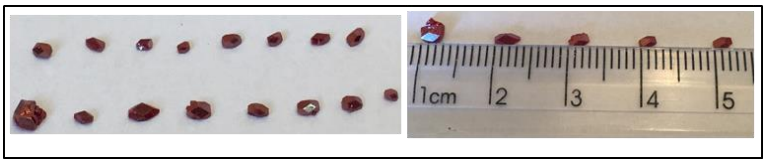

Figura 7 – Cristais formados da solução de éter + DMF.

Com o uso da acetona e DMF como solvente houve uma evaporação completa em cinco dias de crescimento das sementes. Além disso, houve a formação de outras sementes, favorecendo uma limitação no crescimento dos cristais.

Foi possível crescer cristais usando a técnica de EIS na observância da região de crescimento. A adoção do DMF foi fundamental para manter a solução na região metaestável do diagrama e evitando a transição para a região instável. O uso da acetona como solvente, para crescer cristais de HgI_2, mostra-se mais eficiente em temperaturas maiores. No entanto, o crescimento com o uso do éter apresentou melhores resultados em

ISBN: 978-65-89908-00-5

baixas temperaturas. Isso pode ser explicado pelo fato de sua pressão de vapor ser muito alta, e com a temperatura baixa, a pressão de vapor diminui, assim controlando o processo de evaporação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso da acetona como solvente propiciou a formação pequenos cristais (fração de milímetro), com um tempo de evaporação de três dias, que através de inspeção visual, se apresentaram regulares e cotadas para serem usadas como sementes. Os diagramas de Ostwald-Miers foram determinantes para especificar a região metaestável para cada solvente usado, definindo com maior precisão a temperatura e concentração de crescimento dos cristais. A não observância pode incorrer na preparação de soluções em temperaturas e concentrações fora da região de crescimento de cristais, o que dificulta ou prejudica a nucleação e crescimento dos cristais. O DMF mostrou-se como uma possibilidade de manter a solução na região metaestável do diagrama e evitando a transição para a região instável. Foi possível obter cristais regulares, com faces bem ordenadas, crescidos em éter etílico e acetona, ambos juntamente com o DMF, durante quatro dias. As dimensões desses cristais são da ordem de 4 mm e portanto poderiam eventualmente ser usados em aplicações como detectores de radiação, tal como em sondas cirúrgicas.

REFERÊNCIAS

1 CONDELES, J. F. **Filmes finos de iodeto de chumbo (PbI2) produzidos por spray pyrolysis.** 2003. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

ISBN: 978-65-89908-00-5

2 CONDELES, J. F.; SILVA, R. S.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O. **Synthesis and growth of HgI_2 nanocrystals in a glass matrix: Heat treatment.** Journal of Applied Physics. Vol. 116, 064303, 2014.

3 MANOEL, E.R.; CUSTÓDIO, M.C.C.; GUIMARÃES, F.E.G.; BIANCHI, R.F.; HERNANDES A.C. **Growth and characterization of HgI_2, PbI_2 and PbI2:HgI_2 layered semiconductors.** Materials Research, Vol. 2, No. 2, 75-79, 1999.

4 UGUCIONI, J. C.; MULATO M. **Influence of deposition temperature, solvent, and solute concentration on the deposition mechanisms and final structure of mercury iodide fabricated using the spray pyrolysis technique.** Journal of Applied Physics. Vol. 100, 043506,2006.

5 CONDELES, J. F.; MULATO, M. **Influence of solution rate and substrate temperature on the properties of lead iodide films deposited by spray pyrolysis.** Journal of Materials Science. Vol. 46, n. 5, p. 1462-1468, 2011.

6 MARTINS, J. F. T. **Desenvolvimento do cristal semicondutor de iodeto de mercúrio para aplicação como detector de radiação.** 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

7 UGUCIONI, J.C.; NETTO, T.G.; MULATO, M. **Mercuric iodide crystals obtained by solvent vaporation using ethanol.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. v. 615, n. 3, p. 259-266, 2010.

8 ANDRETTA, J. P. **Cristalização: Teoria e Prática.** São Carlos. IFSC-USP, 2000.

9 FILHO, A. M. C. **Fabricação e caracterização de filmes finos de iodeto de chumbo e cristais de iodeto de mercúrio.** 2008. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

ISBN: 978-65-89908-00-5

10 OLIVEIRA, T. A. **Crescimento de Materiais Semicondutores Cristalinos de Iodeto de Mercúrio para Aplicações como Detectores de Radiação.** 2019. Dissertação (Mestrado Interdisciplinar em Biociências Aplicadas) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG,2019.

11 UGUCIONI, J.C. **Iodeto de Mercúrio Produzido por Evaporação de Solvente: Cristais Obtidos Usando Etanol e Tetrahidrofurano, e Filmes Híbridos Obtidos Usando Polímeros Isolantes.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada a Medicina e a Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,2009.

12 UGUCIONI, J.C. **Iodeto de Mercúrio (HgI_2) para aplicações em detectores de radiação.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física Aplicada a Medicina e a Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,2005.

13 OLIVEIRA, M. **Caracterização estrutural e morfológica de cristais puros e mistos de sulfato de amônio hexahidratado com Ni E Co da família dos sais de tutton obtidos pelo método de evaporação isotérmica.** 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física de materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

14 UGUCIONI, J. FERREIRA, M. FAJARDO, C. F., MULATO, M. **Growth of Mercuric Iodide Crystals.** Brazilian Journal of Physics. vol. 36, no. 2A, p.274-277, June, 2006.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da agência financeira FAPEMIG.