

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS MISTOS (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O*

Fabiane Leocádia da Silva¹
Flávia Vieira Braga²
Carlos Joel Franco³

Resumo

Cristais da família cristalográfica do sal de Tutton A₂B(XO₄)₂.6H₂O, A=K, NH₄, Rb, Cs, Tl, B=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, V, Cr, X=S e Se tem sido investigados por diversas técnicas experimentais com o objetivo de compreender suas propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas. Investigações sobre o comportamento estrutural têm sido realizadas por difração de raios-x a fim de compreender suas propriedades estruturais, principalmente a distorção Jahn-Teller presentes nos cristais com cromo e cobre. Soluções sólidas destes sais na forma A₂B'_xB''_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O, têm sido relativamente pouco investigadas embora possam apresentar distorção Jahn-Teller. A estrutura dos cristais desta série à temperatura ambiente é monoclinica, grupo espacial P2₁/a com duas moléculas por célula unitária. Bons monocristais da série (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O com 0 < x < 1 foram obtidos em todo o intervalo de composição, embora, para concentrações maiores de cobre os cristais apresentam aparência leitosa. Os resultados do crescimento dos cristais, das medidas de difração de raios-x, microscopia óptica e microscopia de força atômica (AFM) foram obtidos para estes cristais. Dados de difração de raios-x, revelam que a estrutura das amostras com x em torno de 0,5 apresenta-se com forte distorção quando comparada com aquelas de baixos ou altos valores de x.

Palavras-chave: Cristais mistos; Difração de raios-x; Microscopia óptica; Microscopia de força atômica.

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF MIXED CRYSTALS

(NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O

Abstract

Crystals of the family of crystallographic Tutton salt A₂B(XO₄)₂.6H₂O, A=K, NH₄, Rb, Cs, Tl, B=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, V, Cr, X=S e Se has been investigated by various experimental techniques in order to understand their physical properties and potential technological applications. Investigations on the structural stability have been performed by x-ray diffraction in order to understand their structural properties, mainly the Jahn-Teller distortion present in the crystals with chromium and copper. Solid solutions of these salts in the form A₂B'_xB''_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O has been relatively little investigated although Jahn-Teller distortion present. The crystal structure of this series at room temperature is monoclinic, space group P2₁/a with two molecules per unit cell. Results of crystal growth series (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O with 0 < x < 1 and results of measurements of x-ray diffraction, optical microscopy and Atomic force microscopy (AFM), from these crystals. Good single crystals of this family were obtained over the entire range of composition, though for higher concentrations of copper crystals are milky appearance. Data x-ray diffraction revealed that the structure of the samples with x around 0.5 is presented with strong distortion when compared with those of low or high values of x.

Keywords: Mixed crystals; Ray diffraction; Optical microscopy; Atomic force microscopy.

¹ Bacharel em Física, Mestre em Engenharia de Materiais, Doutoranda em Engenharia de Materiais, DEFIS, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

² Licenciatura em Física, Mestre em Ciências Técnicas Nucleares, Doutoranda em Engenharia de Materiais Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

³ Bacharel em Física, Doutorado em Física, Professor, DEFIS, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de preparação de cristais são consideradas como a ciência e a tecnologia do controle de transição de fase, com o objetivo de obter um monocristal. O crescimento e caracterização de cristais mistos da família do sal de Tutton com fórmula química geral $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com x variando de 0,0 a 1,0 (com variação de 0,1), são produzidos em diferentes tamanhos, dependendo do tipo particular de aplicações. Em nossos experimentos de crescimento conseguimos crescer bons cristais destes sais com dimensões de até $2 \times 1,5 \times 1 \text{ cm}^3$. Estes cristais foram crescidos por solução pelo método de evaporação isotérmica, estudando o processo de crescimento desses cristais e compreendendo os efeitos de modificação, composição e seus reflexos na estrutura e propriedades dos cristais. Com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia nos séculos XVIII, XIX e XX descobriu-se que a quase totalidade dos materiais existentes na terra podem ser obtidos em laboratório sob a forma de cristais em condições de produção controladas, rigorosamente, o que não ocorre durante a formação de cristais naturais onde a presença de impurezas, abundantes na vizinhança, não permite isto. Em laboratório pode-se obter cristais sintéticos, geralmente, são cristalizados com o objetivo de melhor compreendermos suas propriedades e utilizá-los em aplicações tecnológicas [1,2].

A preparação de um material na forma de monocristal é mais difícil do que na forma policristalina como, por exemplo, cerâmicas, e esses esforços só se justificam se o cristal apresentar vantagens relevantes para as suas aplicações tecnológicas que estão, principalmente, relacionadas com a sua anisotropia, a uniformidade na composição e na ausência dos contornos de grãos, inevitavelmente presentes nas formas policristalinas. Os contornos de grãos estão ausentes nos compostos amorfos como o vidro, mas, a ausência de uma estrutura ordenada de longo alcance restringe suas aplicações tecnológicas [3]. A importância dos monocristais vai desde científica: o estudo dos processos de crescimento e estudo dos monocristais e suas propriedades físicas até tecnológicas: cristais de materiais como silício e arseneto de gálio utilizados na confecção de circuitos integrados eletrônicos e óticos, Memórias Óticas, Lasers de Estado Sólido, Supercondutores, Gemas, etc.

O melhor método para a preparação de um monocristal está relacionado com as propriedades químicas e físicas do composto utilizado como matéria-prima na preparação, bem como, as características que se deseja preservar nos monocristais. Então, se o objetivo é obter cristais com faces naturais e elevada perfeição estrutural, o melhor método será o de solução, pois, devido ao crescimento lento e à ausência de grandes gradientes térmicos os monocristais desenvolvem faces naturais e normalmente possui uma menor densidade de defeitos estruturais. Um dos parâmetros mais importantes para crescer cristais através do método de crescimento por solução é a solubilidade do soluto em um solvente apropriado.

No método de solução, devido ao crescimento lento e à ausência de grandes gradientes térmicos, os monocristais desenvolvem faces naturais e normalmente possuem uma menor densidade de defeitos estruturais. A solubilidade é a concentração de saturação sob as condições dadas de temperatura, pressão, etc. A curva de supersolubilidade relaciona concentração da substância e temperatura, sendo importante para a obtenção de informações sobre a possibilidade da ocorrência de nucleação espontânea e, conseqüentemente, do surgimento dos cristais. Esta Curva de Supersolubilidade pode ser alcançada por três formas diferentes: por resfriamento da solução ao longo de uma linha imaginária paralela ao

eixo de temperatura a uma dada concentração constante, sem perda de solvente; por evaporação do solvente à temperatura constante ou por um processo de evaporação e resfriamento simultâneos, que pode correr ao longo de uma linha imaginária oblíqua em direção à Curva de Supersaturação. O caminho mais adequado depende da forma da curva real de solubilidade de um composto e das condições experimentais existentes no laboratório. O crescimento de cristais na região estável ou insaturada (abaixo da Curva de solubilidade) é impossível, pois o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida (cristalina).

Na curva de solubilidade, solução e cristal podem coexistir sem crescimento ou dissolução do cristal, isto é, estão em equilíbrio termodinâmico. Quando a concentração é aumentada a partir da curva de saturação na direção da curva de supersaturação não ocorre nucleação espontânea de cristais porque nestas condições, a solução supersaturada pode ser relativamente estável para determinados intervalos de tempo, o que significa que a barreira de energia imposta para a formação do núcleo cristalino não pode ser transposta por meio de pequenas variações na concentração da substância. Mesmo assim pode ocorrer crescimento de cristais por meio de uma semente (nucleação não espontânea) [3,4].

As técnicas pelo método de solução podem ser simples como, a precipitação de uma solução aquosa para formação de monocristais. Essa técnica apresenta como principais vantagens: proporcionar alta velocidade de crescimento, a dispensa de controladores de temperatura (uma vez que, o processo se dá à temperatura constante), baixo volume de solução utilizada em relação ao volume de amostras de monocristais obtidos e utilização de equipamentos simples e com um custo relativamente baixo. Quanto às desvantagens podemos citar a dificuldade de controle do processo de crescimento (transporte de calor e massa por convecção natural) o que, inevitavelmente, provoca o aparecimento de inclusões, de solvente, na fase cristalina, ou ainda, a contaminação por impurezas diluídas na solução.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções para crescimento dos cristais mistos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas a partir da razão estequiométrica dada pela fórmula composicional $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Preparou-se onze soluções para crescimento de x variando de 0 até 1,0 e utilizou-se no preparo de cada uma delas, aproximadamente 5g de sulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e, em seguida, adicionou-se água deionizada, com resistividade de $18,2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$. As soluções foram agitadas em um agitador magnético até que fossem completamente diluídas, em seguida, foram filtradas e colocadas em béqueres cobertos com filme de plástico com orifício de 7mm^2 de área, de modo a controlar a taxa de evaporação. As soluções foram colocadas em uma estufa, a uma temperatura de aproximadamente 35°C .

Monocristais dos compostos mistos $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{(x)}\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos pelo método de evaporação isotérmica para todas as soluções mistas após um período de 4 a 9 dias.

Como os monocristais obtidos neste trabalho foram crescidos utilizando-se unicamente o método de solução o que se tem, basicamente, é um controle do processo de precipitação de uma solução supersaturada aberta ou parcialmente aberta mergulhada em banho térmico mantido a temperatura constante. A supersaturação é provocada pela evaporação do solvente ou pela queda lenta da temperatura do banho. Já o efeito de rotação, intermediada pelo agitador é

responsável, principalmente, pela homogeneização da solução e criação de camadas de convecção forçadas, o que é determinante para o crescimento do monocristal. Neste trabalho foi substituído o banho térmico por uma estufa seca com bom controle de temperatura de modo que a solução possa ser mantida à temperatura constante, com uma flutuação da ordem de 1°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I mostra as massas dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizadas na preparação das soluções de crescimento de cristais mistos.

Tabela 1: Massas dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Solução	Massa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	x	1-x	Massa de $x\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Massa de $(1-x)\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1	5 g	0,0	1,0	0,0000g	9,4479g
2	5 g	0,1	0,9	0,9944g	8,5301g
3	5 g	0,2	0,8	1,9891g	7,5583g
4	5 g	0,3	0,7	2,9836g	6,6134g
5	5 g	0,4	0,6	3,9782g	5,6686g
6	5 g	0,5	0,5	4,9728g	4,7241g
7	5 g	0,6	0,4	5,9673g	3,7793g
8	5 g	0,7	0,3	6,9619g	2,8345g
9	5 g	0,8	0,2	7,9564g	1,8897g
10	5 g	0,9	0,1	8,9511g	0,9448g
11	5 g	1,0	0,0	9,9455g	0,0000g

A Figura 1 mostra as onze amostras dos monocristais desta família que foram obtidos em todo o intervalo de composição, observa-se que, foi possível crescer cristais de dimensões de até $2 \times 1,5 \times 1 \text{ cm}^3$.

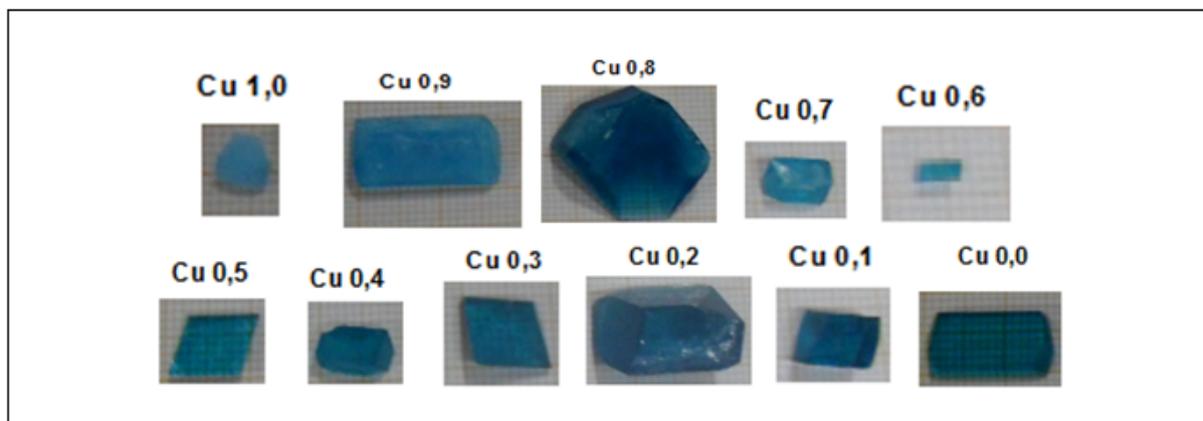


Figura 1. Amostras dos cristais mistos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{(x)}\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidas no crescimento.

Notou-se que, durante o processo de crescimento dos cristais, para aquelas soluções de maior teor de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em sua composição, foi observado a formação de muitos cristais, o que é indicativo de uma alta taxa de nucleação. Por outro lado quando aumenta o teor de $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ observa-se, pouca formação de cristais na solução, sendo indicativo de uma baixa taxa de nucleação.

3.1. Análise Estrutural por Difractometria de Raios-X

Na Figura 2 podem ser vistos os picos de difração referentes aos principais planos $\{hkl\}$ das espécies puras $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e das espécies mistas de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidas em laboratório. A mudança de intensidade dos picos evidencia a variação composicional em termos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estes resultados sugerem a formação de estruturas diferentes quando se varia a concentração dos metais Ni e Cu. Nota-se que o maior pico da amostra de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se refere ao espalhamento $(-2\ 2\ 1)$, e o maior pico da amostra de $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se refere ao espalhamento $(2\ 0\ -1)$.

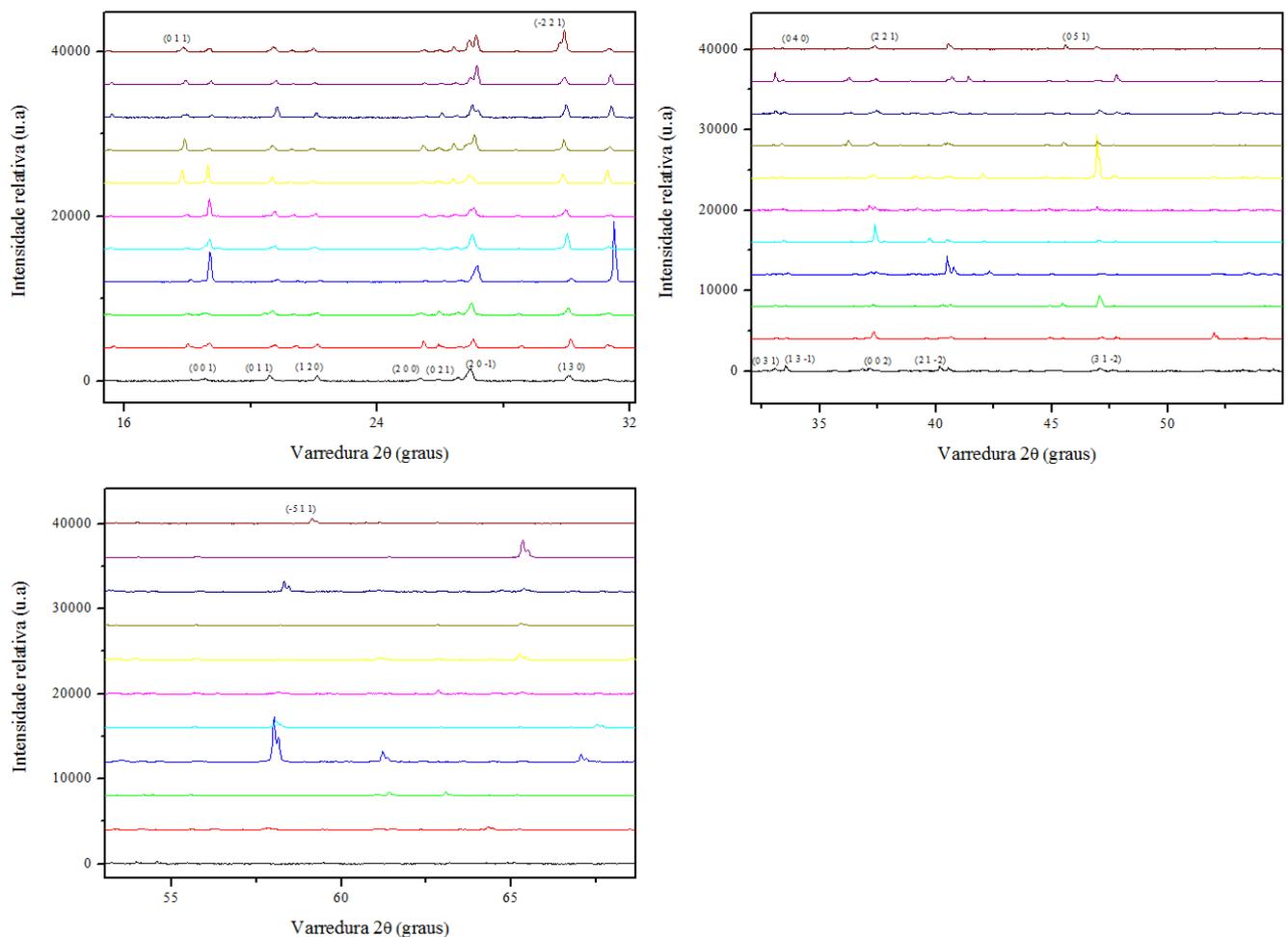


Figura 2. Difractogramas de raios-x para as amostras monocristalinas de composição $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.2 Análise da Superfície por Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de Microscopia de Força atômica foram feitas em três amostras dos cristais mistos $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puros e 40% de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 60% $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram os modelos de crescimento dos cristais representados por imagens bidimensionais e tridimensionais de AFM da superfície das três amostras de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puros e 40% de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 60% $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mostrando detalhes da

morfologia da superfície de crescimento. Percebe-se que, a superfície não é perfeitamente lisa e aparecem saliências e depressões, indicando um perfil de crescimento não plano. O modelo de crescimento desses cristais é denominado pela literatura como modelo *Layer-by-Layer* (trem de camadas). Nota-se também que, é possível perceber nas imagens as inclusões e/ou defeitos dos cristais mistos.

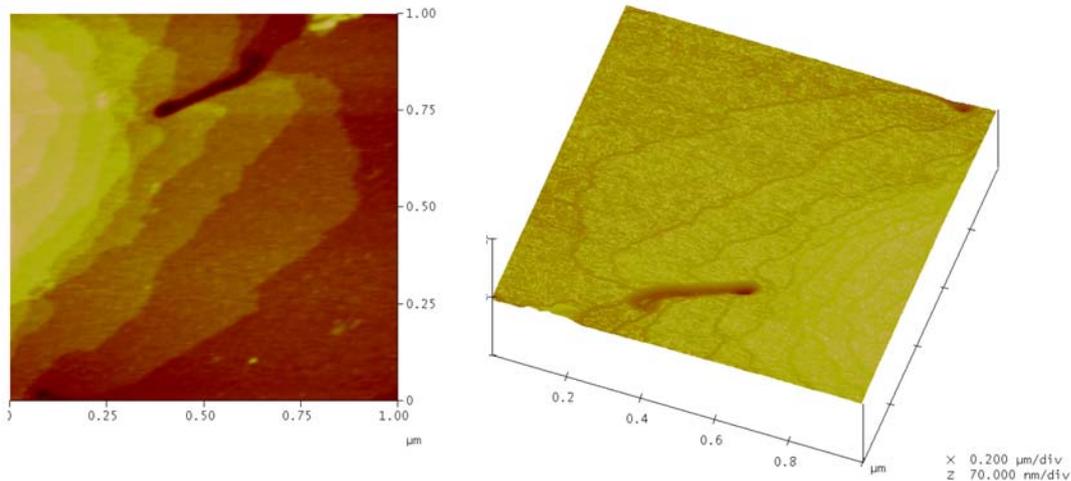


Figura 3. Análise morfológica bidimensional por AFM, do $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puro (escala nanométrica).

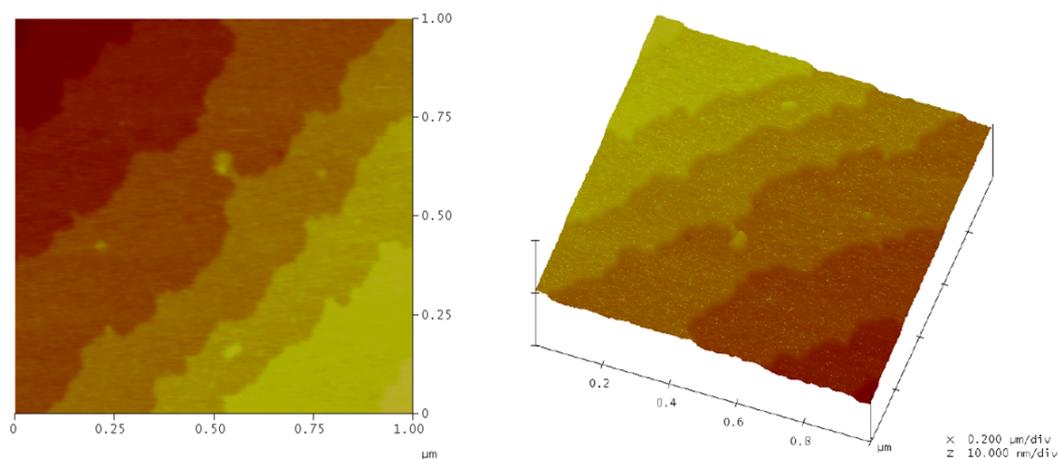


Figura 4. Análise morfológica bidimensional e tridimensional por AFM, de 40% de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 60% $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (escala nanométrica).

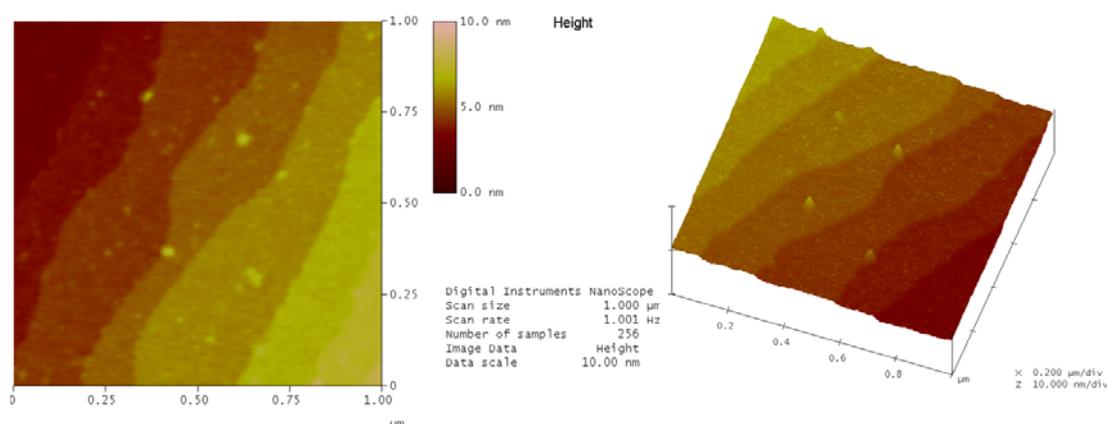


Figura 5. Análise morfológica bidimensional e tridimensional por AFM, do $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puro (escala nanométrica).

Analisando a Figura 6 de AFM pode-se concluir que a altura das camadas dos cristais é de aproximadamente 1nm que corresponde ao valor do parâmetro de rede a perpendicular a estas faces. A largura dos platôs não é homogênea, mas está dentro do previsto pelos modelos de teoria de crescimento que é da ordem de $0,1\mu\text{m}$ [3].

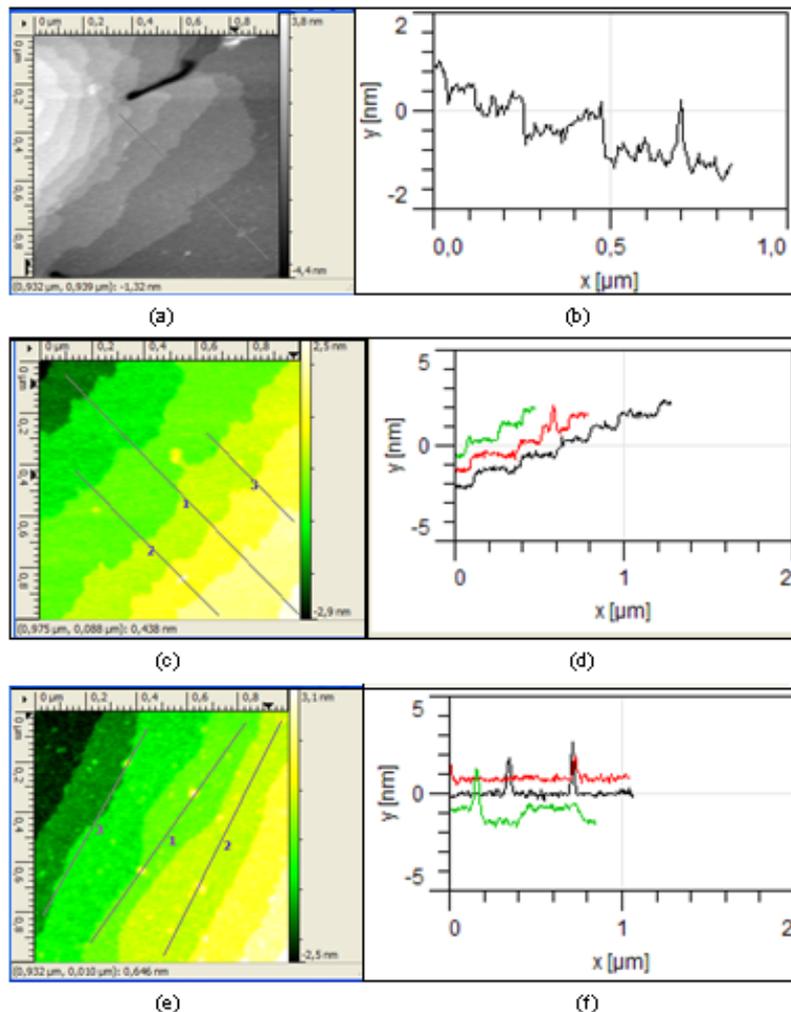


Figura 6. Análises das alturas das camadas dos cristais das amostras $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puros e 40% de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 60% $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ através de AFM.

3.3 Análise da Superfície por Microscopia Óptica

Foram feitas imagens microscópicas dos cristais mistos da serie $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{(x)}\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para analisar sua forma de crescimento, inclusões, incrustações e possíveis defeitos superficiais. Não se efetuou nenhum tratamento da superfície dos cristais. Nota-se que, as micrografias a, b, c, d, e, f, g, h, i, j e k, Figura 7, revelam as estruturas monoclinicas desses cristais.

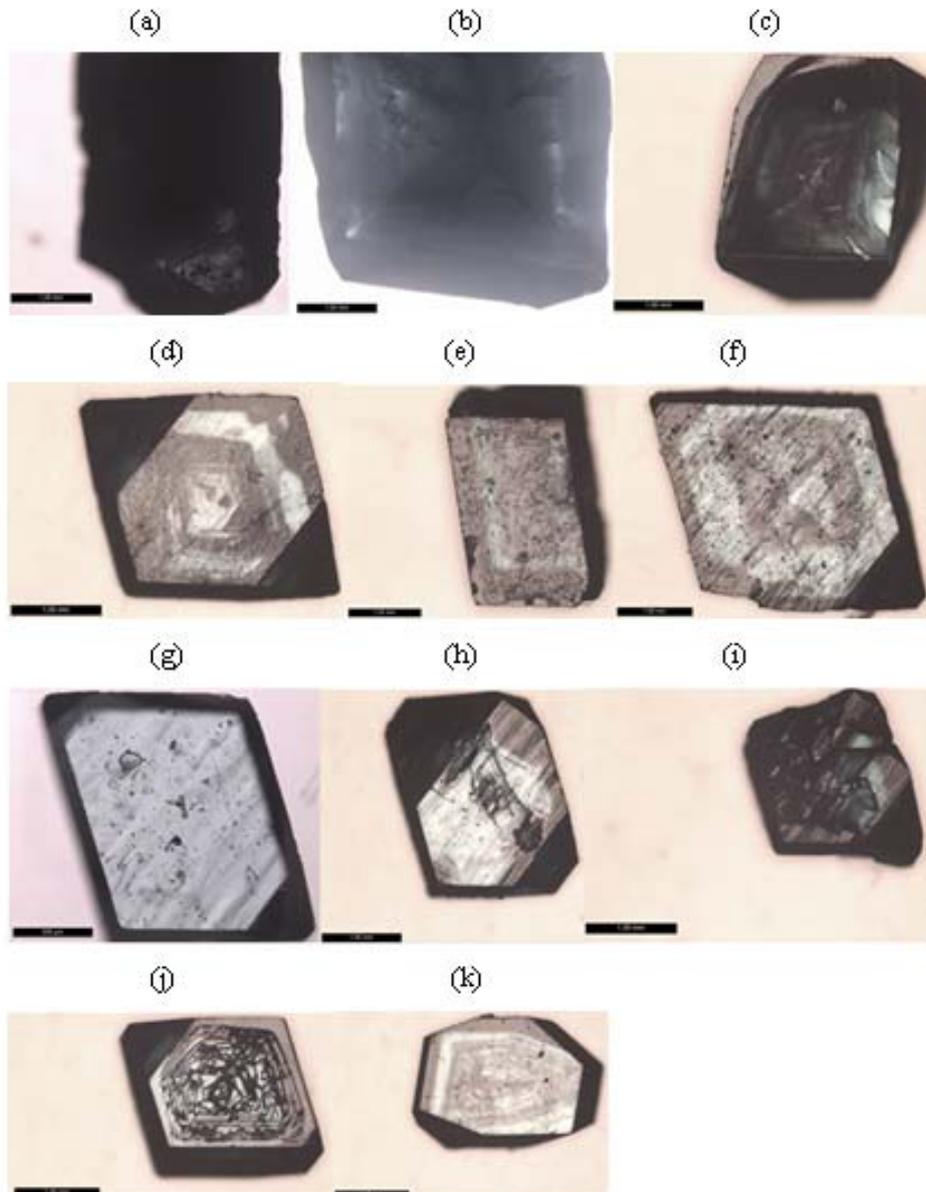


Figura 7. (a) Cristal puro de Cu; (b) Cristal com 0,9 de Cu e 0,1 de Ni, (c) cristal com 0,8 de Cu e 0,2 de Ni, (d) cristal com 0,7 de Cu e 0,3 de Ni, (e) cristal com 0,6 de Cu e 0,4 de Ni; (f) cristal com 0,5 de Cu e 0,5 de Ni (g) cristal com 0,4 de Cu e 0,6 de Ni; (h) cristal com 0,3 de Cu e 0,7 de Ni, (i) cristal com 0,2 de Cu e 0,8 de Ni; (j) cristal com 0,1 de Cu e 0,9 de Ni, (k) Cristal puro de Ni. Aumento de 25x.

Observou-se que, as medidas de Microscopia de Força Atômica e Óptica revelaram o modo como os cristais mistos $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crescem obedecendo ao modelo de *Frank Van Der Merwe layer-by-layer* (trem de camadas).

4 CONCLUSÃO

Bons monocristais da família $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos em todo o intervalo de composição com dimensões de até $2 \times 1,5 \times 1 \text{ cm}^3$, embora para concentrações maiores de cobre os cristais apresentam aparência leitosa. Dados de difração de raios-x (método de pó) permitiram obter informações sobre o comportamento estrutural desses materiais e revelaram que a estrutura das amostras com x em torno de 0,5 apresenta-se com forte distorção quando comparada com aquelas de baixos ou altos valores de x .

As imagens de AFM, juntamente com aquelas obtidas a partir de microscopia óptica, mostram a morfologia de crescimento e a forma como se processa este crescimento. Pode-se observar o crescimento tipo camada por camada (*layer by layer*). Nota-se também, nas imagens de microscopia óptica e AFM a presença de defeitos como inclusões e deslocações.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelo incentivo e suporte à pesquisa e ao Laboratório de Crescimento de Cristais da UFOP coordenado pelo Professor Carlos Joel.

REFERÊNCIAS

- 1 Zhan Chen, Suli Fei, Strauss, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p. 8789, (1998).
- 2 Dobe, C., et al., *Inorg. Chem.*, 42, p. 8524 (2003).
- 3 J. P. Andreetta, *Cristalização: Teoria e Prática*, IFSC-USP, São Carlos, 2000.
- 4 G.M. Brown and R. Chidambaram, *Acta Cryst.*, B25, 676-687 (1969).