



Crescimento de monocristais antiferromagnéticos do tipo Heustler da família Mn_3X por técnica de fluxo metálico

Aluno: Raphael Bonfim de Amorim

Orientadora: Prof. Dra. Cris Adriano

Resumo

Neste projeto foram feitas quatro tentativas de crescimento de monocristais de Mn_3Pt através da técnica de fluxo metálico. Gálio, Estanho e Índio foram os metais utilizados como fluxo, visando encontrar o fluxo ideal para esse crescimento. Em nenhuma das amostras crescidas foi obtida a fase desejada, mas as fases identificadas nelas ajudaram a propor novas tentativas de crescimentos que terão melhores chances de sintetizar Mn_3Pt .

INTRODUÇÃO

A técnica de crescimento de monocristais por fluxo metálico, consiste em utilizar um determinado metal como solvente (chamado de fluxo) para a síntese de amostras monocristalinas. Geralmente, os metais escolhidos como fluxo tem relativamente baixa temperatura de fusão. Algumas escolhas comuns são Al (alumínio), Bi (bismuto), Ga (gálio), In (índio), Pb (chumbo), Sb (antimônio), Sn (estanho) e Zn (zinco). Quando se utiliza como fluxo um dos próprios componentes do cristal desejado, os resultados tendem a ser melhores, neste caso podemos chamar a técnica de auto-fluxo. Contudo, nem sempre isso é possível.

Existem duas principais vantagens na utilização desse método. A primeira é que ele possibilita que os compostos sejam crescidos a temperaturas muito abaixo de seus pontos de fusão. Isso faz com que, frequentemente, produzam-se materiais com menos defeitos e muito menos tensão térmica. A segunda vantagem é que o fluxo metálico fundido geralmente retém as impurezas, permitindo que estas sejam eliminadas durante a remoção do fluxo. Assim, o fluxo age como um ambiente bastante limpo e os cristais crescem com menos impurezas. Outra vantagem que vale destacar é que o crescimento por fluxo metálico pode ser feito com equipamentos mais simples, é necessário ter um forno com controle de taxas de aumento e diminuição da temperatura, estação para selar tubos de quartzo sob

atmosfera inerte ou vácuo e uma centrífuga apropriada para receber ampolas em altas temperaturas.

Obviamente, também existem desvantagens do método. A principal é que nem sempre o método poderá ser aplicado. Isso porque o fluxo metálico apropriado para o crescimento do composto desejado pode não ser encontrado. Além disso, algumas escolhas de fluxo vão causar dificuldades porque podem entrar como impureza no cristal. Outro problema, mais relacionado com o crescimento em si, é que muitas vezes ocorrem as chamadas inclusões de fluxo. Essas inclusões ocorrem quando o cristal cresce em torno de uma gota de fluxo, geralmente devido a condições de crescimento instáveis. Isso pode ser evitado controlando a taxa de resfriamento da amostra durante o crescimento, geralmente mantendo-a constantemente baixa.

Para planejar o crescimento é muito importante fazer uma análise dos diagramas de fases binários dos elementos envolvidos. Esses diagramas são gráficos que relacionam temperatura em função da estequiometria entre dois elementos nos quais são indicadas as regiões onde cada fase existe. Essa análise serve principalmente para escolher o fluxo, a estequiometria e a rampa de crescimento. A ideia é que o crescimento ocorra em regiões dos diagramas de fases que resultam apenas na fase desejada, de forma que seja possível separá-la do fluxo.

A identificação das fases cristalinas crescidas pode ser feita através da difratometria de raios X pelo método de pó. Essa técnica consiste em emitir um feixe

monocromático de raios X sobre o pó dos cristais com diferentes ângulos de incidência, medindo o ângulo de difração. A difração ocorre de acordo com a Lei de Bragg (Eq. 1), que relaciona o ângulo de difração com a distância entre os planos cristalinos que a geraram. Essa relação é característica de cada fase cristalina, tornando possível a identificação. Um esquema simplificado do difratômetro está representado na figura 1.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

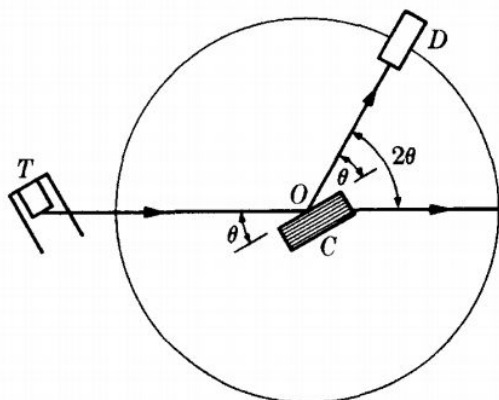


Figura 1: Esquema de um difratômetro de raios X. Um feixe monocromático de raios x incide na amostra com um ângulo θ e é difratado com um ângulo 2θ .

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente é necessário escolher o metal para ser o fluxo. No caso do crescimento de Mn_3Pt é necessário buscar um terceiro elemento. Para isso busca-se um fluxo que não forma fase com Mn ou com Pt na faixa de crescimento. Isto é, nos diagramas de fases binários do fluxo e Mn ou Pt, a região de excesso de fluxo deve conter apenas fase líquida para a faixa de temperatura de crescimento.

Tendo selecionado o fluxo, basta montar a estequiometria de forma que a amostra ocupe as regiões nos diagramas de fase de acordo com o desejado. Para os elementos que compõem o cristal a ser crescido escolhe-se a própria proporção atômica da molécula cristalina. Nem sempre essa proporção precisa ser mantida, mas ao menos deve ocupar uma região no diagrama de fases em que haja apenas o cristal e uma fase líquida. Lembrando que as regiões ocupadas nos diagramas de fases que envolvem o fluxo devem ser regiões de fase totalmente líquida e que o fluxo deve estar

sempre em excesso em relação ao restante dos reagentes.

A rampa de crescimento da amostra em geral se resume em um rápido aquecimento até uma temperatura próxima à $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura a mistura permanece por algumas horas para homogeneizar a solução na qual os elementos se encontra. Esse procedimento é seguido por um lento resfriamento até uma temperatura acima da temperatura de fusão do fluxo. A velocidade de resfriamento é muito importante porque é durante esse processo que ocorre o crescimento, geralmente da ordem de 1°C/h . Esse resfriamento lento resulta na obtenção de cristais com alta qualidade.

Já determinados o fluxo, a estequiometria dos elementos e a rampa de crescimento, fazem-se as pesagens dos componentes da amostra. Estes são acomodados em um cadinho de alumina (Al_2O_3), de maneira que os elementos de maior ponto de fusão fiquem por baixo para que sejam melhor incorporados pelo fluxo fundido. Para evitar oxidação ou contaminação devido à atmosfera externa, opta-se por selar o cadinho dentro de um tubo de quartzo (SiO_2) em vácuo. A ideia é selar o cadinho dentro do tubo na posição vertical. Sendo assim, aquele se acomodará no fundo côncavo deste. Como o coeficiente de expansão térmica da alumina é muito maior que o do quartzo, ao atingir altas temperaturas, a expansão da alumina pode fazer o tubo quebrar. Para evitar algo do tipo, adiciona-se um pouco de lã de quartzo embaixo do cadinho, fazendo com que este não tenha contato direto com o fundo. Também é necessário colocar um pouco lã de quartzo por cima dele, para que após o crescimento seja possível fazer a separação dos cristais e fluxo através de uma centrífuga.

Para selar o tubo de quartzo pode ser necessária uma certa prática. A ideia em geral é utilizar uma chama para amolecer o quartzo (sem derreter), e assim moldar o tubo de forma que as bordas vão se fechando, até selar. É importante que, antes de finalizar o selamento, o tubo seja conectado à uma bomba de vácuo, para que seja realizado a purga e depois o tubo possa ser selado à vácuo ou em atmosfera inerte.

Estando o tubo selado, basta levá-lo a um forno com controle de temperatura, seguindo a rampa de crescimento previamente planejada. Em média, uma amostra permanece no forno por cerca de uma semana. Após esse período, a amostra é levada a uma centrífuga de forma que o fluxo, ainda líquido, seja filtrado através da lã de quartzo colocada logo acima do cadinho, separando-o dos cristais.

Após a separação, são selecionados alguns desses cristais para fazer a difratometria de raios X. É importante que os cristais selecionados estejam bem “limpos” e sem resíduos de fluxo. Colocando-os em uma vidraria própria para fazer pó, os cristais devem ser amassados até virar um pó bem fino. Com a ajuda de uma peneira bem fina, deposita-se o pó em uma lâmina transparente com um pouco de graxa de vácuo. Essa peneira, além de garantir que os grãos depositados sejam bem pequenos, também evita que haja alguma direção preferencial na deposição do pó. A lâmina transparente é levada para o difratômetro de raios X onde é feita as medidas varrendo uma faixa angular por volta de 20° até 90°.

É importante ressaltar que todo este procedimento deve ser feito com cuidados básicos de laboratório, visando a segurança humana e o sucesso do crescimento. Manter tudo limpo e sempre usar luvas e máscara é fundamental. O tubo de quartzo, por exemplo, quando próximo a 1200°C começa a amolecer e, caso haja alguma sujeira ou resíduo (como oleosidade da mão), pode se quebrar.

RESULTADOS

Na tentativa de crescer monocristais de Mn_3Pt foram preparadas quatro amostras. A amostra 1 foi feita com fluxo de Gálio e proporções de 4Mn : 1Pt : 30Ga. A amostra 2 com fluxo de Estanho e proporções de 4Mn : 1Pt : 30Sn. A amostra 3 com fluxo de Índio e proporções 4Mn : 1Pt : 30In. A amostra 4 com fluxo de Índio e proporções de 10Mn : 1Pt : 30In. Em cada amostra fez-se a difratometria de raios X dos cristais formados e, comparando com a literatura, foram identificadas as fases sintetizadas. Na amostra 1 identificou-se predominantemente a fase de $MnGa_4$. Na amostra 2 não foram encontradas as fases crescidas, mas aparentemente não formou Mn_3Pt . Na amostra 3 identificou-se predominantemente a fase $MnPt_3$. Na amostra 4 identificou-se predominantemente a fase Mn_3In . As rampas de crescimento e os gráficos com as análises das difratogramas de raios X das amostras estão representados a seguir.

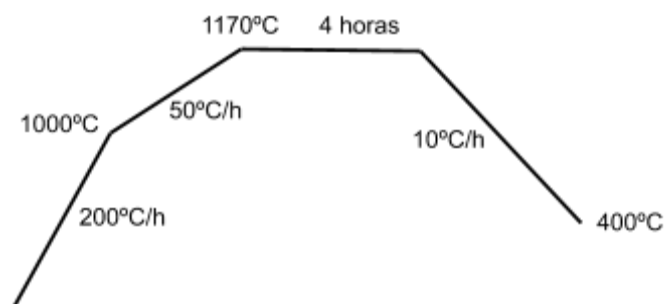


Figura 2: Rampa de crescimento da amostra 1.

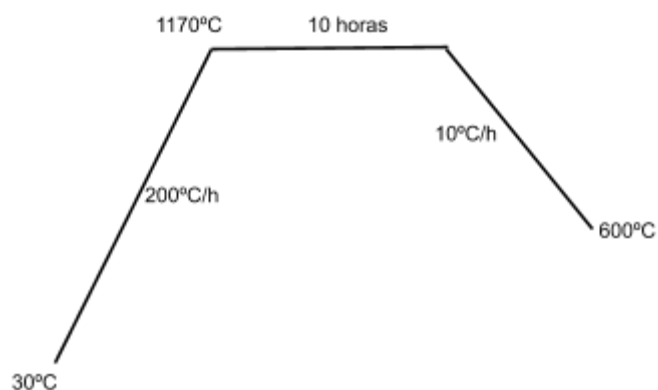


Figura 3: Rampa de crescimento das amostras 2, 3 e 4.

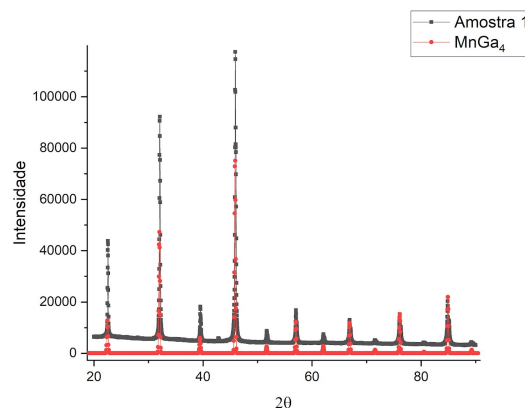


Figura 4: Gráfico de comparação entre os dados coletados do difratograma da amostra 1 (cinza) e picos característicos da fase $MnGa_4$ (vermelho).

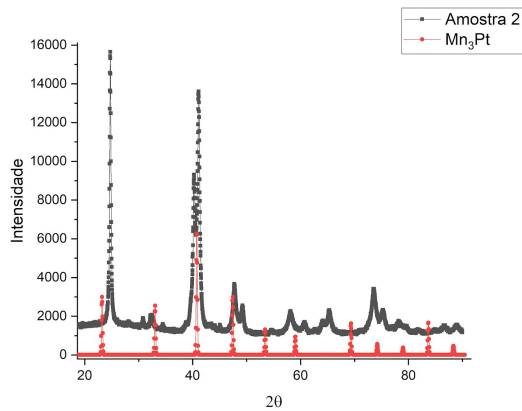


Figura 5: Gráfico de comparação entre os dados coletados do difratograma da amostra 2 (cinza) e picos característicos da da fase Mn_3Pt (vermelho).

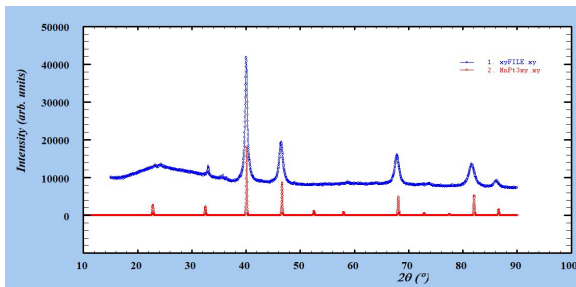


Figura 6: Gráfico de comparação entre os dados coletados do difratograma da amostra 3 (azul) e picos característicos da da fase $MnPt_3$ (vermelho).

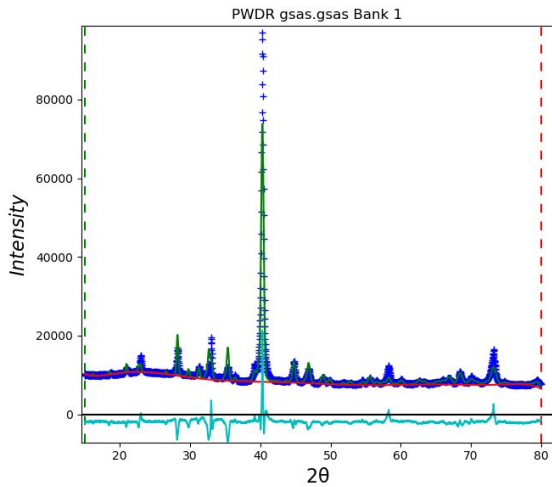


Figura 7: Gráfico de refinamento da amostra 4 através do GSAS II. A linha azul escura representa os dados coletados do difratograma da amostra. A linha verde são os picos calculados pela presença predominante de Mn_3In utilizando uma base de dados. A linha azul claro é a diferença entre a azul e a verde.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Um dos passos mais difíceis que se tem no crescimento de monocristais por fluxo metálico é justamente encontrar o fluxo ideal para utilizar. As tentativas realizadas nesses experimentos acabaram não sendo bem-sucedidas em encontrá-lo. O Gálio como fluxo acabou entrando como uma fase cristalina, levando a crer que não era uma opção muito promissora. O estanho como fluxo simplesmente formou uma fase não identificada. A escolha do Índio pareceu promissora por formar uma fase entre Mn e Pt, apesar de não ser a fase desejada, mas, na segunda tentativa, passou a também entrar como fase cristalina. Dessa forma não foi possível identificar a melhor opção de fluxo para o crescimento de Mn_3Pt , ou mesmo se esse material pode realmente ser crescido por esse método. Ainda assim, alguns pontos podem ser levantados observando os diagramas de fases binários dos componentes.

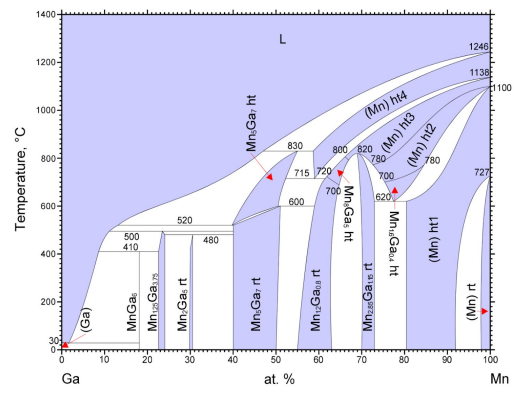


Figura 8: Diagrama de fases binário de Ga-Mn.

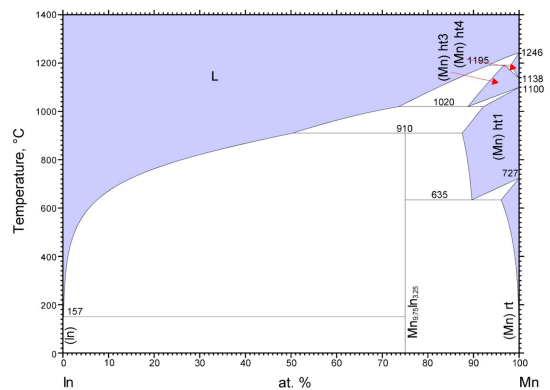


Figura 9: Diagrama de fases binário de In-Mn.

Analisando mais a fundo esses diagramas de fase é possível observar alguns possíveis equívocos nas escolhas das proporções ou rampas das amostras. No caso da amostra 1, quando se observa o diagrama de fases binário entre Mn e Ga (Figura 8), há um período durante o crescimento em que a amostra fica em uma região com presença de fases sólidas, aumentando as chances de formação de fases com Gálio. Possivelmente uma escolha melhor seria retirar a amostra do forno a uma temperatura maior ou aumentar a proporção de Ga em relação a Mn.

Outra observação é com relação às amostras 3 e 4. Nos dois casos, quando a temperatura se aproxima da retirada no forno, a região ocupada no diagrama de fases de In e Mn tem fase sólida (Figura 9). No caso da amostra 4 a região ocupada é ainda mais “profunda”. Dessa forma era de se esperar a fase Mn_3In formada pela amostra 4. Possivelmente também, a presença do In com fase concorrente na amostra 3 pode ter influenciado na formação da fase $MnPt_3$ ao invés da fase desejada Mn_3Pt . Novamente, aumentando a temperatura de retirada do forno ou aumentando a proporção de In em relação a Mn possivelmente melhoraria os resultados.

Com relação à amostra 2, não há melhoras evidentes a serem feitas. É importante lembrar que nem sempre esse método funciona e que nem todo fluxo serve para determinadas fases a serem crescidas. O resultado em si não é suficiente para eliminar o estanho como possível fluxo, mas o coloca como escolha não muito promissora.

Como continuação dos estudos, pode ser interessante refazer as tentativas com Gálio e Índio como fluxo, dessa vez se atentando melhor às regiões dos diagramas de fases. Não é certeza que haverá resultados melhores, já que os diagramas servem apenas como guias e não como uma previsão precisa. Mas, ainda assim, são tentativas válidas.

Os experimentos deste estudo foram realizados até março de 2020. Devido à pandemia que atingiu o Brasil nesse mês, não foi possível realizar mais experimentos. Com isso, as possibilidades citadas não puderam ser verificadas, nem novas tentativas puderam ser feitas. Durante o período de pandemia foram feitas as análises dos dados de difratometria de raios X e estudos mais aprofundados da técnica de crescimento de cristais por fluxo metálico, buscando por uma maior eficiência nos crescimentos.

BIBLIOGRAFIA

Z. Fisk e J. P. Remeika. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 12. Editores: K.A. Gschneider Jr. e L. Eying. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.

P. C. Canfield e Z. Fisk, Philos. Mag. B 65, 1992, p 1117.

Bittar, E. Estudo das Propriedades Magnéticas de novos compostos Intermetálicos de Terras Raras. 2006. 94 f. Dissertação Mestrado - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2006.

B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2ª edição, 1978.

ASM Alloy Phase Diagram Database

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database