

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



CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE LiF PELOS
MÉTODOS BRIDGMANN E CZOCHRALSKI

JOSÉ PEDRO ANDREETA

Trabalho apresentado ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, USP, para obtenção
do Título de MESTRE EM CIÊNCIAS
(Física)

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS - SP
Dezembro de 1978

Este trabalho foi possível de se efetuar graças ao suporte dado pelas instituições com que o Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, mantém convênio: CAPES, CNPq, FAPESP, BID-FINEP.

INDICE

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Objetivo deste trabalho	1
I.2 - As propriedades e importâncias dos fluoretos	2
I.3 - Métodos de crescimento de mono- cristais por fusão-Bridgmann e Czochralski	
I.3.1 - Bridgmann	3
I.3.2 - Análise dos fatores con- troláveis	5
I.3.3 - Czochralski	13
I.4 - Diagrama de fase e sua aplica- ção no crescimento de cristais mixtos e dopados	
I.4.1 - Introdução	17
I.4.2 - Estabilidade dos siste- mas termodinâmicos	17
I.4.3 - Transição de fase de primeira ordem-monocom- ponentes	20
I.4.4 - Sistemas binários	25
I.4.5 - Sistemas ternários	33
I.4.6 - Principais informações que podem ser obtidas dos diagramas de fase	36

I.5 - Métodos de pré-purificação dos sais por refinamento por zona e solidificação fracional	
I.5.1 - Segregação	49
I.5.2 - Coeficiente de segregação	50
I.5.3 - Termodinâmica de segregação de equilíbrio	52
I.5.4 - Segregação em cristais iônicos	54
I.5.5 - Solidificação fracional e refinamento por zona	57

CAPITULO II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Projetos dos fornos	
II.1.1 - Considerações gerais	66
II.1.2 - Descrição dos projetos	69
II.2 - Operação	
II.2.1 - Método Bridgmann	74
II.2.2 - Método Czochralski	81

CAPITULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Tamanho e morfologia dos cristais obtidos	
III.1.1 - Método Bridgmann	83
III.1.2 - Método Czochralski	89
III.2 - Análises de defeitos e pureza	
III.2.1 - Considerações gerais	92
III.2.2 - Deslocações	92
III.2.3 - Tensões internas	97
III.2.4 - Análise de pureza	101

CAPITULO IV - CONCLUSÕES	114
APÊNDICE A - Abaixamento da temperatura de fusão para soluções diluídas	116
APÊNDICE B - Relação entre o gradiente de tempe- ratura e a velocidade de crescimento	120
APÊNDICE C - Modelo atômico da cinética de cres- cimento	124
APÊNDICE D - Crescimento dendrítico de cristais	126
APÊNDICE E - Fugacidade	128
APÊNDICE F - Fugacidade de sistemas não ideais à baixa pressão	130
APÊNDICE G - Solidificação de eutéticos	133
APÊNDICE H - Detalhamento do projeto do forno no método Bridgmann	139
REFERÊNCIAS	153

À Maria de Lourdes e
meus filhos Marcello
e Márcio.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Milton Ferreira de Souza pela sua valiosa orientação e à paciência que teve para com o presente trabalho.
- Ao Prof. Franz Rosemberger pelo intercâmbio com o Departamento de Física da Universidade de Utah e suas valiosas sugestões no projeto de construção do forno Bridgmann.
- Ao Prof. N. Nighman pelo intercâmbio com o Departamento de Física da Universidade da Califórnia - Santa Bárbara.
- Aos Profs. Marcelo Damy, Sylvio G. Rosa, Horácio Panepucci, Maximo Siu Li, N.J. Herald Gallo e Heitor C. Basso e aos técnicos João Frigo, N. Antonio Maurici e Domingos Aiello, pelo auxílio que tive com as experiências e discussões.
- Aos técnicos da oficina mecânica, vidro e eletrônica, em especial à José L. Menegazzo e Edson F. Fernandes, pela infraestrutura nos equipamentos construídos.
- Ao Paulinho pelos desenhos e impressão.
- À Marta Regina pelo trabalho de datilografia.
- Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do DFCM-IFQSC-USP que contribuíram para a realização deste trabalho.
- À minha esposa Maria de Lourdes e a Mamy pela paciência e incentivos.
- A todos eles, sempre grato.

RESUMO

Este trabalho descreve a construção e operação de dois fornos especiais para crescimento de monocristais pelas técnicas de Bridgmann e Czochralski. Vários cristais de LiF puros e dopados foram crescidos nesses fornos e suas propriedades testadas.

O forno para crescimento pela técnica de Bridgmann pode operar até 1800°C em atmosferas agressivas não oxidantes (por exemplo HF seco). Com esses fornos podem ser crescidos monocristais de MnF_2 e PbF_2 .

O forno para crescimento pela técnica de Czochralski permite a preparação de monocristais de Nitreto de Lítio (Li_3N) partindo do Lítio metálico e de Nitrogênio gasoso sob pressão.

Os fornos e sua operação são descritos em detalhes permitindo sua reprodução.

ABSTRACT

This work describes the construction and operation of two special furnaces for crystal growth using Bridgmann and Czochralski techniques. Several LiF single crystals, pure and doped, were grown in these furnaces and their properties tested.

The Bridgmann furnace allows operation at temperatures as high as 1.800C and no-oxidational aggressive growing conditions (dry HF gas for example). In this furnace it is possible to grow MnF_2 and PbF_2 single crystals.

The Czochralski furnace allows the growth of Li_3N starting from Li metal and gaseous N_2 , under pressure.

The furnaces and their operation are described in details allowing their reproduction.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo deste trabalho

Depois de termos crescido mais de 500 monocristais halogenetos e cianetos alcalinos, puros e dopados, pelo método Czochralski e diversos outros por solução, desenvolvemos este trabalho baseado nas experiências adquiridas nesses cristais, nos conhecimentos acumulados nos cursos de pós-graduação e em leituras especializadas.

Entretanto, este trabalho não objetiva trazer uma contribuição nova, nem fornecer novas informações aos especialistas na área de crescimento de monocristais fora do país. É um avanço dentro das nossas condições.

O nosso objetivo principal, como primeira Dissertação de Mestrado na área de crescimento de monocristais do Instituto de Física e Química de São Carlos, é apresentar uma teoria acessível ao não especialista nesse setor, nos pontos que julgamos ser de maior importância e uma parte experimental onde desenvolvemos dois métodos para crescimento de monocristais por fusão. Esta primeira etapa é dedicada ao crescimento de fluoreto de lítio pelos métodos Bridgmann e Czochralski e, posteriormente, em uma segunda etapa, ao crescimento de outros fluoretos e nitretos, tais como MnF_2 , PbF_2 , CaF_2 , Li_3N , etc. .

O fluoreto de lítio normalmente é crescido no vácuo. Entretanto isso provoca uma perda apreciável do sal devido à evaporação. Para evitar esse inconveniente desenvolvemos um forno espe-

cial onde podemos crescer esse tipo de cristal e o Li_3N em pressões de gases inertes acima da pressão atmosférica, pelo método Czochralski.

Os fluoretos de Manganês, Cálcio, Chumbo, etc., exigem em seus crescimentos um grau bastante alto de pureza, tanto no ambiente de crescimento quanto nos sais. Para que essas condições fossem conseguidas, desenvolvemos um forno resistente ao ataque químico do HF, afim de que os monocristais pudessem ser crescidos em uma pressão parcial dessa substância.

Evidentemente, não tivemos a pretensão de analisar todos os aspectos de um assunto tão vasto e complexo como o crescimento de monocristais, nem de sermos rigorosos em nossas deduções, ficando para o próximo trabalho um tratamento mais minucioso do assunto.

I.2 - As Propriedades e Importâncias dos Fluoretos

Os fluoretos mais importantes sob diversos pontos de vista são os fluoretos dos metais alcalinos terrosos (BaF_2 , SiF_2 , CaF_2), puros e dopados, o fluoreto de lítio, os fluoretos de metais de transição especialmente - o MnF_2 e ligas com outros compostos tais como CoF_2 , ZnF_2 e o PbF_2 .

Sob o ponto de vista de aplicações os cristais de CaF_2 e LiF tem largo uso em janelas e componentes óticos devido à sua alta transmitância na parte ultravioleta do espectro e a não serem higroscópicos.

Do ponto de vista do entendimento de processos básicos

em física dos sólidos os sais de CaF_2 foram extensivamente estudados com relação a física dos defeitos em sólidos (especialmente pelo grupo de Oxford)¹. O estudo de centros fotocromicos com vista a aplicações em memórias óticas foi feito principalmente pelo grupo de RCA em Princeton. Os sais de manganês e suas ligas têm importância bem definida no estudo das excitações coletivas de spins (magnons)².

Os sais de chumbo vem ultimamente sendo estudados como condutores iônicos do tipo sólido superionico onde os íons que são responsáveis pela corrente seriam os anions (F^-)³.

I.3 - Métodos de crescimento de monocristais por fusão -

- Bridgmann e Czochralski.

I.3.1 - Bridgmann

O método Bridgmann de crescimento de monocristais foi desenvolvido por P.W.Bridgmann em 1925. Esse método consiste na solidificação fracional de um material previamente fundido, em um gradiente de temperatura. A solidificação fracional será discutida em detalhes no parágrafo I.5.

Podemos representar esquematicamente o método pela figura 1. O forno utilizado possui um gradiente de temperatura, onde a parte superior é a mais quente e o ponto intermediário da "região de crescimento" é o ponto de fusão do monocristal que está sendo crescido.

Quando o cadinho passa através desse gradiente de temperatura, ou quando fazemos o ponto de fusão caminhar

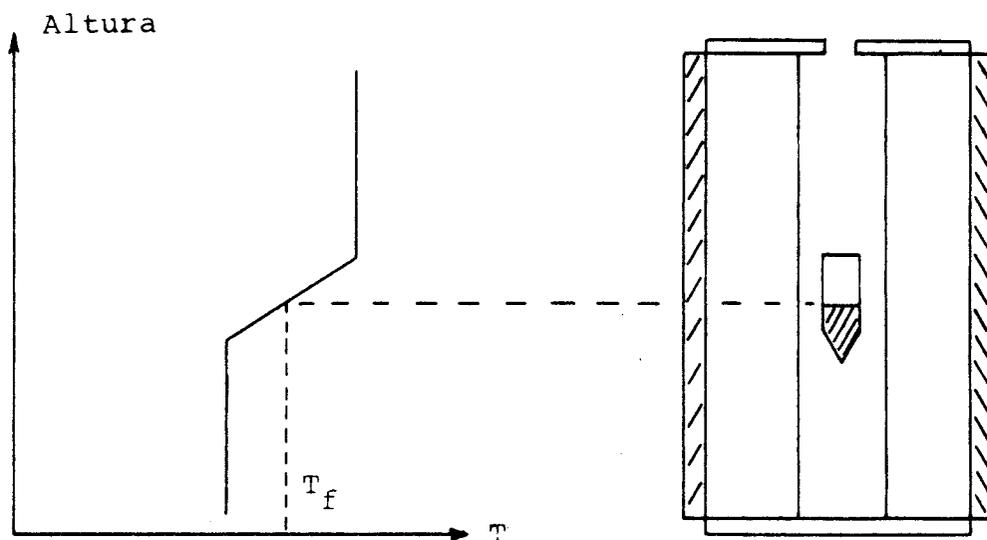


Figura 1

através do cadinho estático, há uma solidificação fracional do cristal, pela perda do calor de solidificação para a parte inferior do forno. Se a velocidade de solidificação é suficientemente lenta, (e na ausência de fatores estranhos) obtemos um monocristal.

Os fatores que influenciam a obtenção de monocristais de alto grau de perfeição, neste método de crescimento, podem ser divididos em duas categorias:

- a) Fatores Controláveis - que podem ser modificados de alguma maneira pelo crescedor:
 - Ambiente de crescimento;
 - Pré-purificação do material;
 - Gradiente de temperatura;
 - Velocidade de crescimento
- b) Fatores não Controláveis - propriedades intrínscas do sistema cadinho-material que está sendo crescido:

- Coeficiente de segregação (discutido no parágrafo 1.5);
- Coeficiente de difusão de impurezas na fase líquida;
- Redução do ponto de fusão por unidade de concentração de outras impurezas;
- Outras propriedades intrínsecas do sistema, tais como: a volatilidade da substância, condutividade térmica do sistema, reações químicas, etc..

I.3.2 - Análise dos fatores controláveis

Como não podemos manipular os fatores não controláveis, devemos fazer uma melhor análise dos fatores controláveis, a fim de que possamos melhorar as condições de crescimento e adaptá-las a cada cristal desejado ou melhorar a qualidade dos cristais obtidos.

- Purificação do ambiente de crescimento:

O ambiente adequado no crescimento de monocristais é um dos fatores mais importantes a serem controlados se quisermos obter monocristais puros.

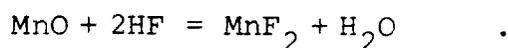
No método Bridgmann o ambiente geralmente é o vácuo, ou um fluxo constante de um gás inerte como o Nitrogênio, Argônio, etc.. Entretanto, esses gases normalmente possuem impurezas indesejáveis, como a umidade e o oxigênio que devem ser eliminadas, principalmente no crescimento de fluoretos ou em fornos que utilizam resistência de grafite, pois além da contaminação dos monocristais há o inconveniente da destruição da resistência.

A purificação do Argônio, por exemplo, pode ser facil

mente feita através de um secante e um retentor de oxigênio, como veremos na parte experimental. Nos métodos mais recentes, entretanto, utiliza-se uma pressão parcial de HF na atmosfera de crescimento.

- Pré-purificação do material:

Certos materiais encontrados comercialmente não são ideais para o crescimento de monocristais devido as impurezas. Os fluoretos, por exemplo, possuem um grau de pureza impróprio para o crescimento de monocristais, uma vez que a umidade e os óxidos estão presentes em uma quantidade significativa. É necessário, portanto, uma prévia purificação em atmosfera de HF, onde os óxidos são eliminados por reação do tipo:



O equipamento utilizado nessa reação tem que ser resistente ao ataque químico do HF. São poucos os materiais que possuem essa propriedade. Normalmente se utiliza um tubo de platina, o que torna o sistema caro.

- Gradiente de Temperatura

Um forno ideal para o crescimento de monocristais pelo método Bridgmann deveria ter um gradiente de temperatura infinito, para que o crescimento fosse efetuado em camadas de espessura aproximada do parâmetro da rede. Entretanto, esse gradiente, na prática, é impossível de se conseguir, e a obtenção de um grande gradiente leva a dificuldades técnicas muito complexas.

Para podermos entender a importância de grandes gradientes de temperatura, devemos fazer uma análise da energia livre molar de uma substância pura. Podemos escrever a variação da energia livre molar como:

$$d\mu = -s dT + v dP - x dY \quad .$$

Como o crescimento é geralmente efetuado a P e Y constantes, temos:

$$d\mu = -s dT \quad .$$

Se supuzermos que a variação da entropia em uma fase seja desprezível em relação às descontinuidades da entropia de mudança de fase, podemos integrar a entropia constante, e temos a energia livre molar em função da temperatura:

$$\begin{aligned} \mu - \mu_0 &= - \int s dT \\ \mu &= -s T + \mu_0 \quad . \end{aligned}$$

Podemos portanto graficar $\mu(T) \times T$ (figura 2).

No gráfico podemos notar que existem posições metaestáveis, isto é, com maior energia livre, que são denominadas de regiões de super-resfriamento. Quando o material fundido é esfriado, geralmente o material não se solidifica no ponto de solidificação, mas continua na curva do líquido de maior energia livre. Quando o abaixamento da temperatura torna o ponto de super-resfriamento insustentável, haverá uma solidificação rápida e incontrolável da quantidade de líquido dessa região, que independe da temperatura. Isso provoca o aparecimento de diversos pontos

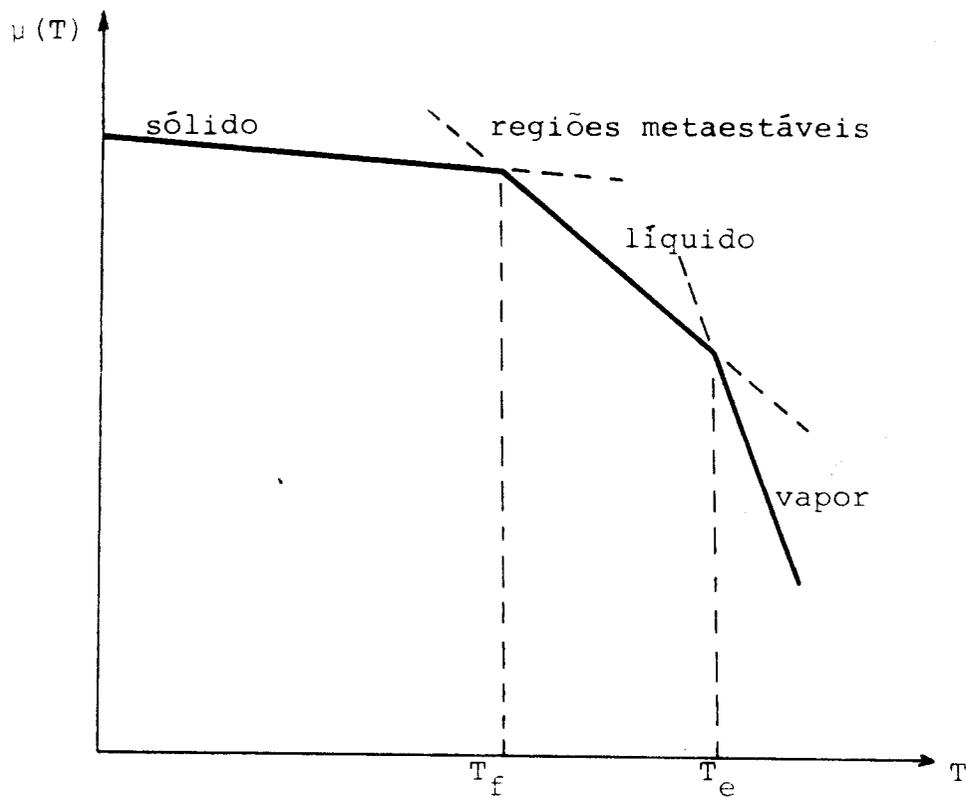


Figura 2

de nucleação e o resultado da solidificação é um policristal. Devemos, portanto, reduzir a quantidade de líquido da região metaestável através do gradiente de temperatura, como podemos verificar no esquema da figura 3.

Nas substâncias não puras, temos um caso especial de super-resfriamento que é denominado de super-resfriamento constitucional.

Como podemos notar na figura 6 as solubilidades das impurezas nas fases sólida e líquida não são iguais, causando concentrações diferentes em cada fase em equilíbrio.

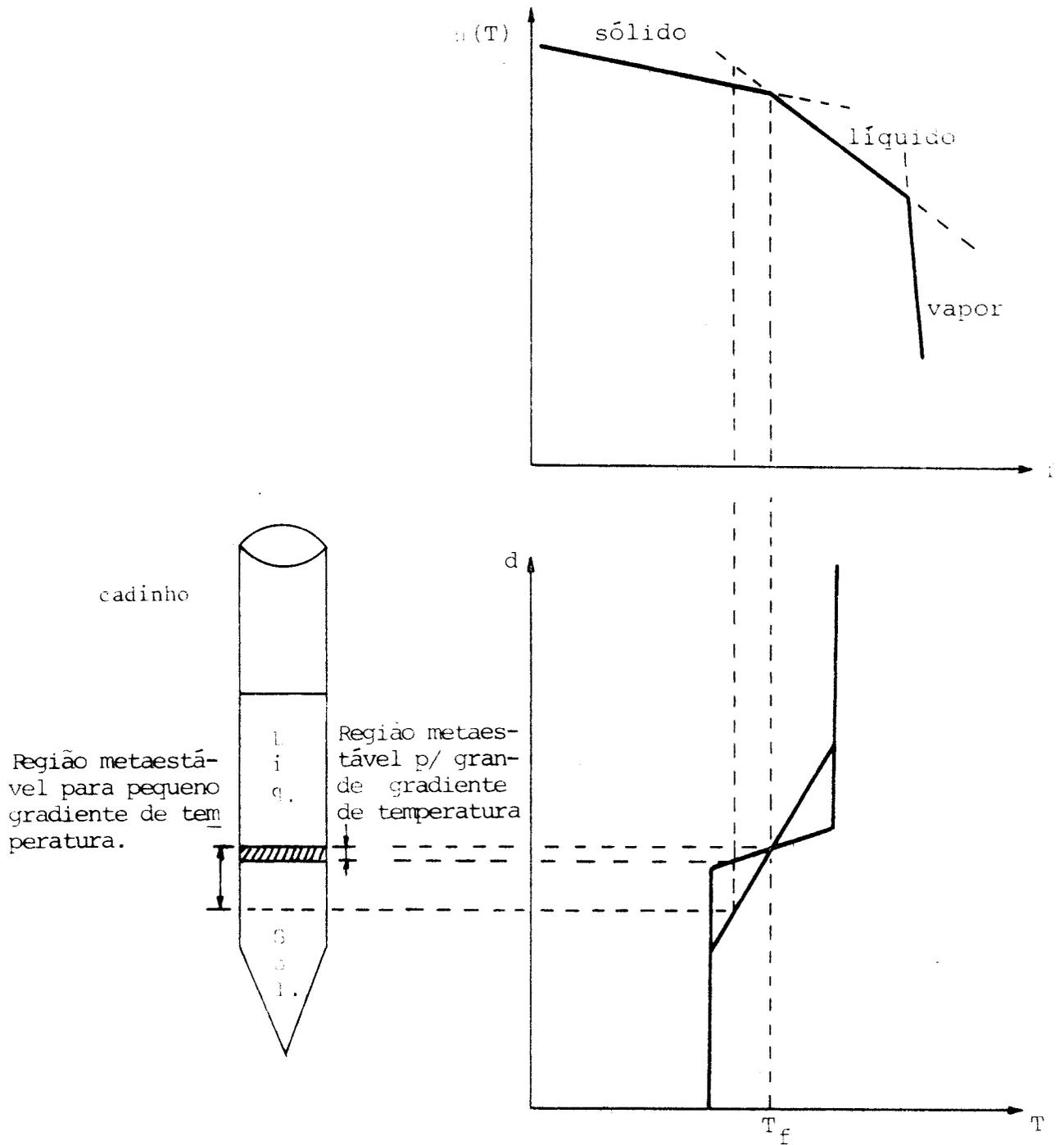


Figura 3

Notamos que a temperatura de transição de fase é uma função da concentração e para o caso particular esquematizado a solubilidade das impurezas na fase sólida é menor que na fase líquida:

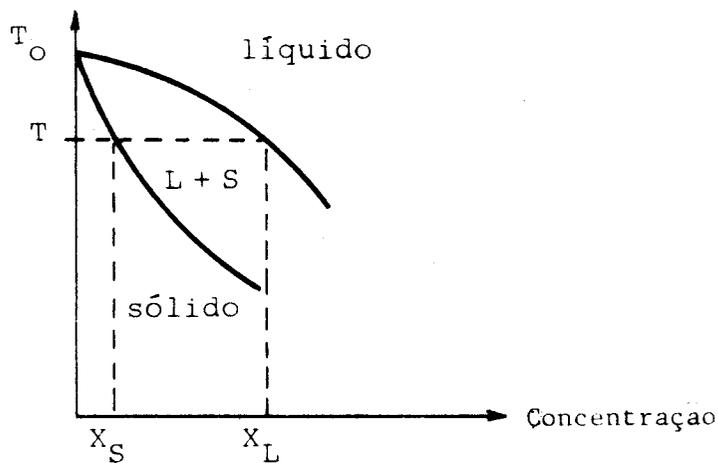


Figura 6

Dizemos, então que as impurezas foram segregadas para a fase líquida. Esse aumento da concentração de impurezas na fase líquida normalmente tende a diminuir a temperatura de solidificação na interface de crescimento, pois a velocidade de crescimento é diferente de zero e a difusão de impurezas na fase líquida não é instantânea. Esses fatores provocam um gradiente de concentração das impurezas na fase líquida, (figura 7), onde a parte mais concentrada é a interface de crescimento.

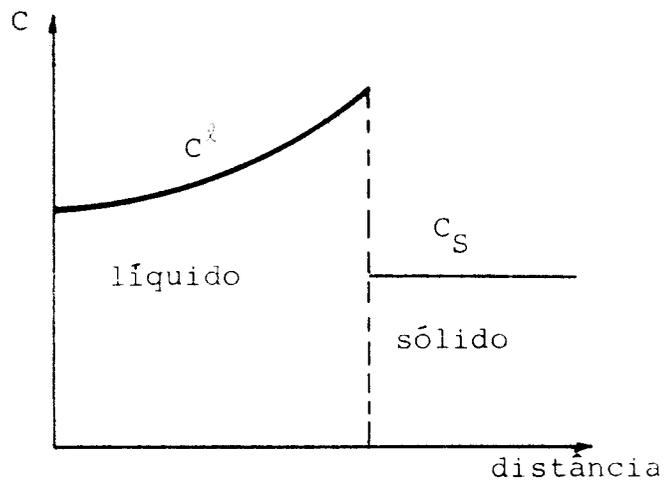


Figura 7

Desde que o abaixamento da temperatura de fusão é normalmente proporcional à concentração de impurezas:

$$\Delta T_f = \frac{R T_0^2}{\Delta H_f} X_2 \quad (\text{Apêndice A})$$

(onde T_0 é a temperatura de fusão do material puro e ΔH_f é o calor de fusão da substância pura), há um gradiente na temperatura de solidificação na interface de crescimento:

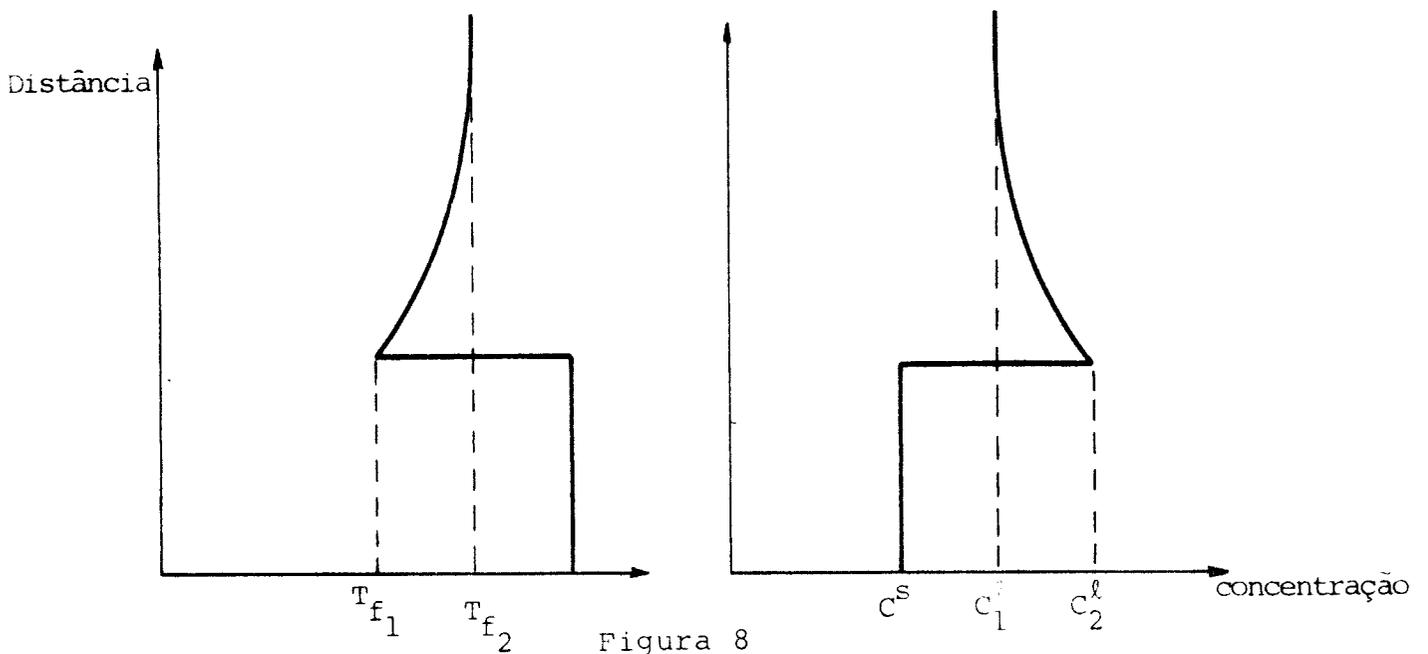


Figura 8

Se o gradiente de temperatura obtido no forno é menor que o gradiente da temperatura de solidificação da substância, o super-resfriamento constitucional ocorrerá, isto é, haverá uma solidificação preferencial em regiões onde a temperatura de solidificação ainda é alta:

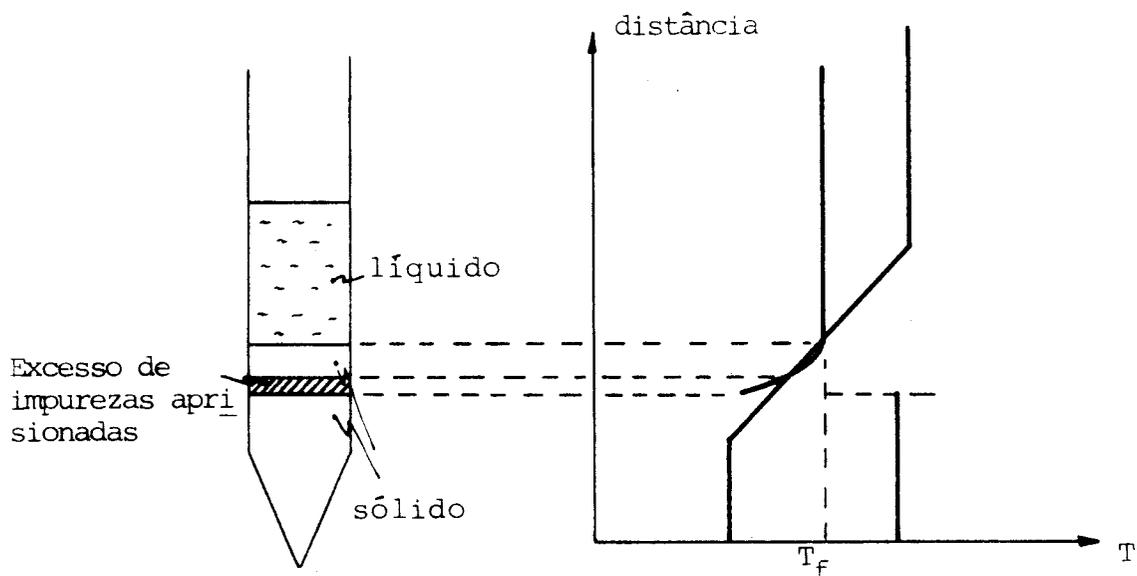


Figura 9

Isso causa o aparecimento de diversos pontos de nucleação e o aprisionamento do excesso de impurezas no cristal. Tanto o super-resfriamento como o super-resfriamento constitucional podem ser evitados se o equipamento utilizado na obtenção do cristal possui um grande gradiente de temperatura, o que, entretanto, nem sempre é possível na prática.

- Velocidade de crescimento

Os processos de super-resfriamento e super-resfriamento constitucional podem ainda ser evitados através do controle da velocidade de crescimento. Com a diminuição da

velocidade de crescimento temos um aumento na probabilidade de aparecimento de pontos de nucleação e a diminuição de fluxos de impurezas para a fase líquida, no caso do coeficiente de segregação ser menor que a unidade.

A velocidade de crescimento, isto é, o rendimento de um forno para crescimento de monocristais pelo método Bridgmann está diretamente ligado ao seu gradiente de temperatura*

I.3.3 - Czochralski

O crescimento de monocristais pelo método Czochralski ou por puxamento foi desenvolvido por J. Czochralski em 1918. O princípio do método pode ser esquematizado como:

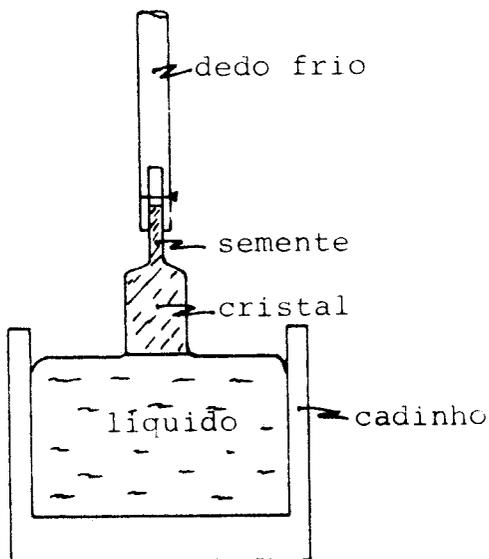


Figura 10

(*) *apêndice B*

isto é, o material a ser crescido é totalmente fundido e em sua superfície é colocada uma semente para servir de ponto de nucleação e dar orientação ao monocristal. Nessas condições temos um equilíbrio dinâmico entre as fases sólida (semente) e líquida. Com o abaixamento da temperatura de maneira lenta, a condição de equilíbrio dinâmico passa para uma outra condição de "quase-equilíbrio dinâmico", favorecendo a fase sólida, isto é, o fluxo de elementos para a fase sólida é maior que o fluxo de elementos para a fase líquida, uma vez que a redução da temperatura causa esse sentido preferencial para o fluxo devido as alterações dos potenciais químicos das fases.

O parâmetro de controle no crescimento de monocristais por fusão é o fluxo de calor associado com o calor latente de solidificação liberado na interface de crescimento. É portanto de vital importância a otimização na dissipação desse calor. Para isso o método utiliza um gradiente de temperatura no monocristal, fazendo com que o calor flua para fora do sistema, através do "dedo frio", como podemos esquematizar através da figura 11.

Para a obtenção de monocristais com poucas imperfeições, se impõe que a interface sólido-líquido seja plana (crescimento por camadas completas)*. Isto requer que tenhamos uma isoterma aproximadamente normal à direção do crescimento, o que implica no gradiente de temperatura radial nulo. Portanto temos:

(*) Apêndice C.

$$\frac{dT}{dy} = K \quad (\text{gradiente paralelo ao crescimento})$$

$$\frac{dT}{dr} = 0 \quad (\text{gradiente normal ao crescimento})$$

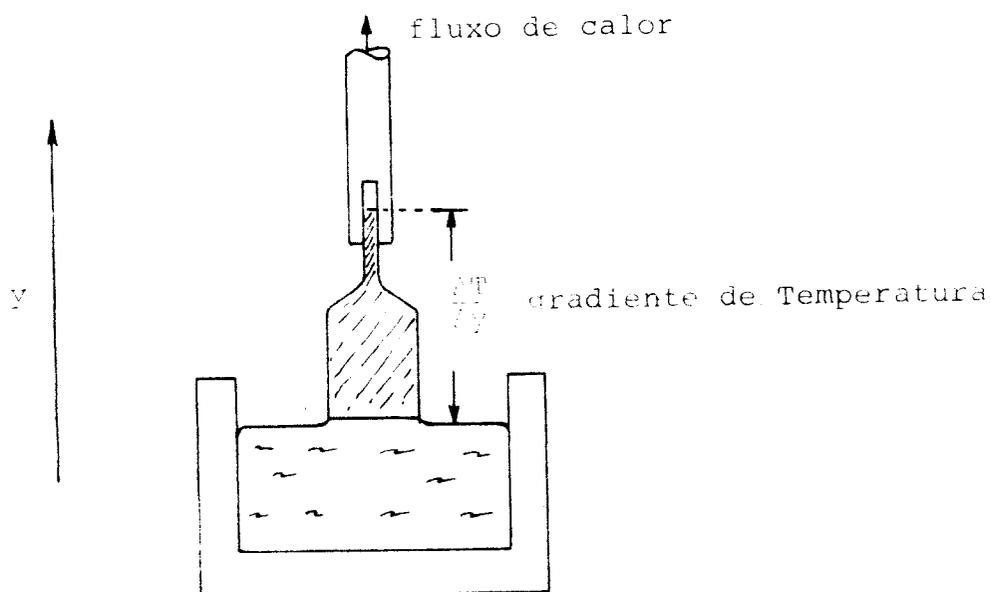


Figura 11

É de muito interesse fazer um estudo mais detalhado do fluxo de calor no crescimento de monocristais pelo método Czochralski. O fluxo de calor que passa através do monocristal durante o crescimento é dada por:

$$Q_c = Q_L + Q_m$$

onde Q_L é o fluxo de calor associado ao calor latente de solidificação e Q_m é o fluxo de calor provindo da fase líquida. Temos ainda que:

$$Q_L = A \rho_s L \frac{dy}{dt}$$

$$Q_m = A k_L \frac{dT}{dy_L}$$

$$Q_c = A k_s \frac{dT}{dy_s}$$

onde A é a área externa do cristal, ρ_s é a densidade do sólido, L o calor latente de solidificação, dy/dt é a velocidade de crescimento do cristal, k_L a condutividade térmica do líquido, k_s é a condutividade térmica do monocristal e dT/dy_L e dT/dy_s são os gradientes térmicos do líquido e do monocristal respectivamente.

Substituindo, temos:

$$A k_s \frac{dT}{dy_s} = A \rho_s L \frac{dy}{dt} + k_L \frac{dT}{dy_L}$$

logo a velocidade de crescimento é dado por:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{\rho_s L} \left[k_s \frac{dT}{dy_s} - k_L \frac{dT}{dy_L} \right]$$

Pela expressão acima, podemos concluir que temos uma maior velocidade de crescimento, quando temos um grande gradiente de temperatura na fase cristalina e um gradiente nulo na fase líquida, pois as condutividades térmicas são constantes. O caso de um gradiente negativo na fase líquida não favorece o crescimento, uma vez que o líquido se torna instável (super-resfriado) o que dá origem ao crescimento dendrítico* na interface.

Podemos ainda notar que a condutividade térmica de um monocristal é um fator determinante em seu crescimento pelo método de puxamento. Baixas condutividades térmicas provocam pe-

(*) Apêndice D

quenas velocidades de crescimento e em alguns casos o tempo de crescimento é tal que é impossível a utilização desse método.

A influência da condutividade térmica na velocidade de crescimento pode ser determinada através de dopagens efetuadas em cristais iônicos, uma vez que certas impurezas exercem grande influência na condutividade térmica.

I.4 - Diagrama de fase e sua aplicação no crescimento de cristais mixtos e dopados

I.4.1 - Introdução

O crescimento de cristais pode ser denominado, em um sentido amplo, como a ciência e tecnologia de controle da transição de fase para obter um sólido monocristal. Consequentemente o conhecimento da termodinâmica da transição de fase e a habilidade de deduzir do diagrama de fase as consequências para o crescimento do cristal são as chaves para um eficiente trabalho nesta área de pesquisa.

I.4.2 - Estabilidade dos sistemas termodinâmicos

A estabilidade dos sistemas termodinâmicos está baseada nos princípios de máxima entropia e mínima energia (equilíbrio).

No equilíbrio, portanto, é necessário que o sistema possua a máxima entropia compatível com sua energia, ou em tratamento recíproco, a mínima energia para uma determinada entropia.

Se optarmos pelo critério de mínima energia, para um sistema de energia $E = E(S, V)$, devemos ter as seguintes condições:

$$a) \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = 0$$

$$b) \quad d^2E = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right) (dS)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} dS dV + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) (dV)^2 > 0$$

fazendo uma mudança de variável para eliminar o termo cruzado, temos:

$$dT = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} dS + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} dV$$

$$d^2E = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} (dT)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_T (dV)^2 > 0$$

Ficamos, portanto, reduzidos a resolução de uma equação do tipo:

$$A(dT)^2 + B(dV)^2 > 0$$

Para que tenhamos a mínima energia para todos os valores de dT e dV (com exceção de $dT = dV = 0$), devemos ter:

$$A > 0 \quad e \quad B > 0$$

como

$$A = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \frac{\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right]^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{- \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)^2}{- \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\therefore B = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

logo a equação se reduz a:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (dT)^2 + \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] (dV)^2 > 0$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} > 0 \quad \text{e} \quad - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

que constituem as condições de estabilidade do sistema, isto é, nos garantem uma superfície de mínima energia no espaço E, S, V:

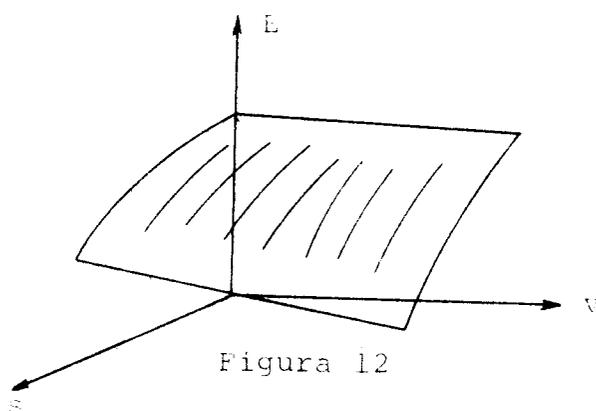


Figura 12

A primeira condição é sempre obedecida pois os valores de C_v e T são sempre positivos em condições normais. A segunda condição é que a compressibilidade isotérmica do sistema seja positiva, que é definida por:

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_T > 0 .$$

Esses dois critérios, que são conhecidos como o princípio de Le Châtelier, podem ser resumidos como: "Pelo critério de estabilidade um sistema tende a restabelecer o equilíbrio quando, por um método qualquer, foi desviado do mesmo".

Se representamos um sistema homogêneo por uma equação de estado, ele se manterá em equilíbrio estável, para todos os valores da equação de estado que satisfaçam essas inequações que garantem a energia mínima. Entretanto se essa equação de estado possuir valores para os quais as inequações não sejam satisfeitas o sistema não poderá se manter homogêneo para esses valores, pois a homogeneidade nesse ponto implicaria em uma energia maior que a mínima para o sistema. A tendência a mínima energia do sistema fará com que se torne heterogêneo, dividindo-se em fases distintas.

I.4.3 - Transição de fase de primeira ordem-monocomponentes

Para ilustrar uma mudança de fase é usual utilizar a equação de Van der Waals, para um gás real:

$$p = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

que é uma equação que pode representar uma grande quantidade

de de sistemas homogêneos devido a sua generalidade.

Podemos notar que o critério de estabilidade não é satisfeito para qualquer valor da temperatura:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NRT}{(V - bN)^2} + \frac{2 N^2 a}{V^3} < 0$$

Portanto o critério de estabilidade só é satisfeito para todos os valores do volume em altas temperaturas.

A violação desse critério pode ser notado graficamente:

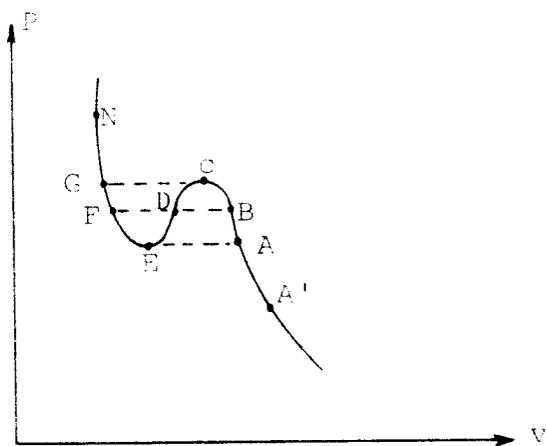


Figura 13

Notamos que o critério é violado no intervalo EDC do gráfico, a substância não poderá se manter homogênea e uma transição de fase deve ocorrer.

É necessário, ainda, saber para que valores da curva $p = p(v)$ da isoterma, ocorre essa transição. Para isso, utilizamos a equação de Gibbs-Duhenn, que relaciona a energia livre molar (potencial químico) com a pressão e temperatura:

$$d\mu = v dP - s dT$$

para a temperatura constante, temos:

$$\mu_H - \mu_A = \int_A^H v(P) dP \quad .$$

É portanto, conveniente representar os valores de P como abscissa e v como ordenada, para que a área sob a curva nos dê a variação da energia livre:

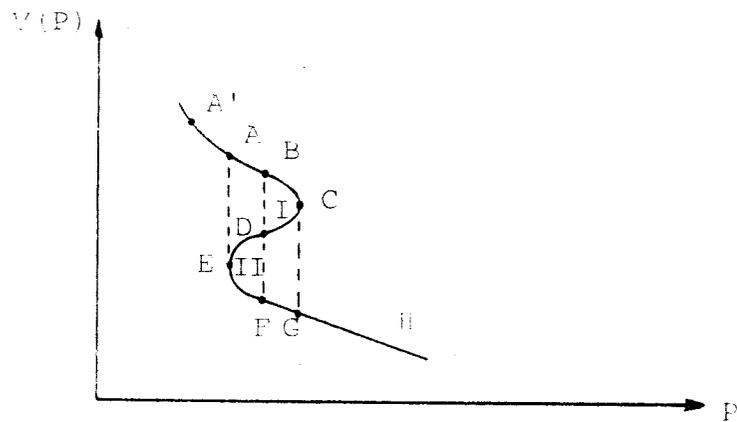


Figura 14

Pela condição de mínima energia livre, temos que a área I deve ser igual a área II, ou ainda $\mu_B = \mu_F$. Portanto ficam definidas duas fases distintas, caracterizadas pela descontinuidade de volume:

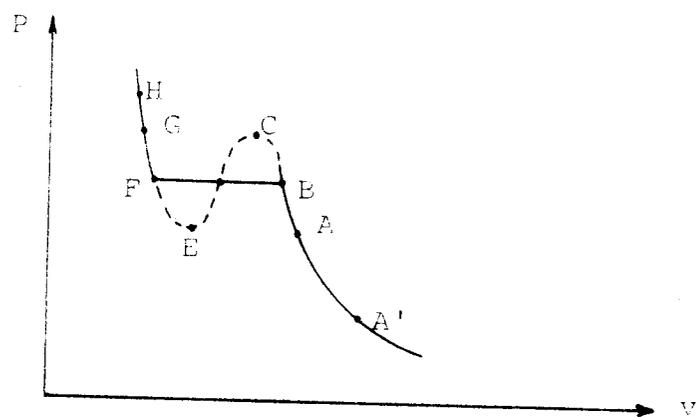


Figura 15

Evidentemente quando o sistema passa do volume v_1 para o volume v_2 , realiza um trabalho dado por $P\Delta v$. Para que o sistema se mantenha a T constante é necessário que seja fornecida uma quantidade de calor ΔH (calor latente de vaporização).

Podemos ainda relacionar o calor latente de vaporização a temperatura e pressão constantes, com a variação da entropia:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} .$$

Podemos agora reescrever a variação da energia livre de Gibbs, para a transição de fase:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 .$$

Notamos que a variação da energia livre em uma mudança de fase é nula, conforme já tínhamos concluído ($\mu_B = \mu_F$) isto é, o aumento da energia no fornecimento de calor é compensado pelo aumento da entropia o que dá uma nova posição estável ao sistema.

Podemos ainda esquematizar, de acordo com a equação de Gibbs-Duhenn, o potencial químico como função da pressão e da temperatura, isto é: $\mu = \mu(p, T)$ (ver fig. 16).

Notamos que existem curvas originadas pelas intersecções das superfícies, que representam as "linhas de coexistências" de duas fases, isto é, as fases possuem o mesmo potencial químico, estando portanto em equilíbrio. Cada linha de coexistência especifica a combinação entre a pressão e a temperatura para que as fases se mantenham em equilíbrio.

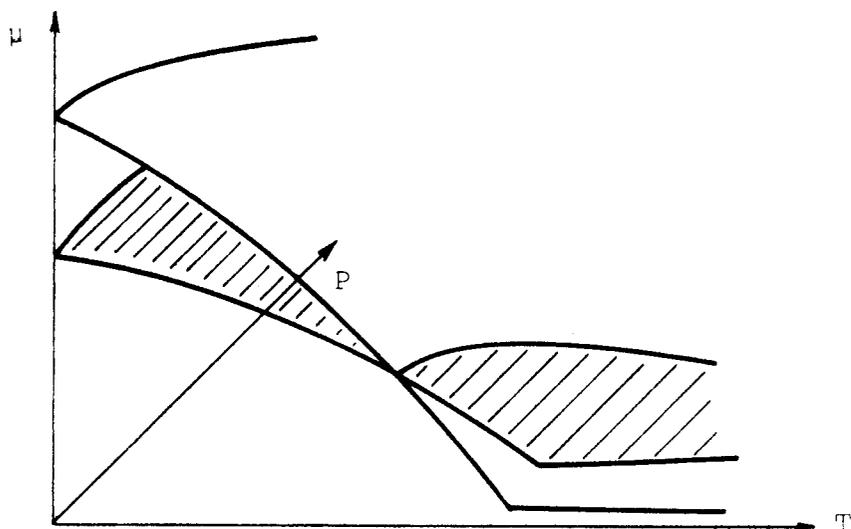


Figura 16

Projetando as "linhas de coexistência" no plano PT , obtemos o bem conhecido diagrama de fase em duas dimensões:

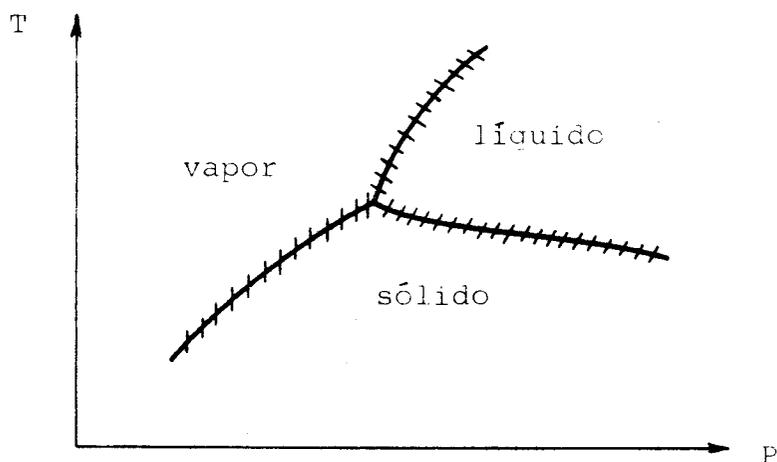


Figura 17

As linhas de coexistência, apesar dessa denominação, não possuem características de linhas bem definidas, mas de uma região de equilíbrio de fase, devido à metaestabilidade do sistema, como podemos notar na esquematização do potencial químico em função da temperatura:

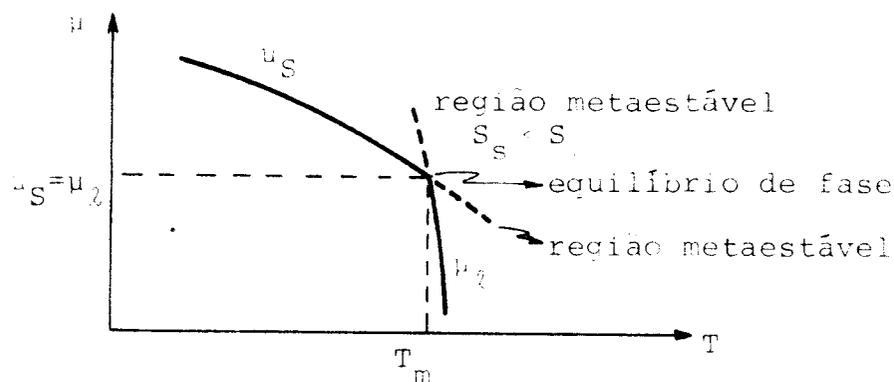


Figura 18

I.4.4 - Sistemas Binários

Quando estudamos os sistemas monocomponentes, verificamos que a equação de Van der Waals apresentava, para baixas temperaturas, uma região de instabilidade, fazendo com que o sistema nessa região se dividisse em fases diferentes.

Analogamente, o mesmo deve acontecer para os sistemas binários, onde a energia livre é uma função que depende da pressão, temperatura e concentração.

Para podermos analisar uma possível instabilidade nos sistemas binários, devemos primeiramente verificar a variação das tendências de escape (fugacidade)* dos sistemas. Para isso vamos supor que uma solução binária foi fundida a uma temperatura T , em equilíbrio com sua pressão de vapor P e que podemos variar a concentração dessa solução ilimitadamente. No equilíbrio podemos graficar:

(*) *Apêndice E*

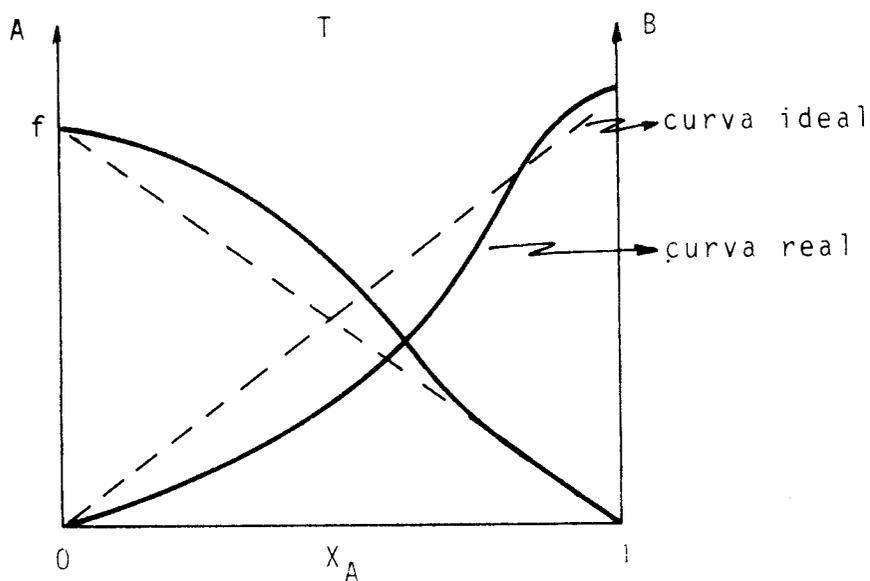


Figura 19

Se a pressão parcial de vapor de um dos componentes da solução pode ser considerada ideal, isto é, o vapor possuir o comportamento de uma gás ideal, a medida da tendência de escape (fugacidade) é por definição igual a essa pressão, na fase de vapor. Sabemos ainda que no equilíbrio há troca constante de moléculas entre as fases, isto é, salvo pequenas flutuações, o número de moléculas que passam da fase líquida para a fase do vapor e vice-versa é o mesmo, ou ainda "as fugacidades dos elementos de cada fase são iguais".

Para um sistema binário no equilíbrio, temos ainda que:

$$f_A = P_A \quad \text{e} \quad f_B = P_B \quad .$$

Para o caso da pressão de vapor não ser ideal, podemos avaliar a fugacidade como:

$$f_H \equiv \frac{P_A^2}{P_{Ai}} \quad (*)$$

onde P_{Ai} é a pressão parcial que um gás teria na pressão P_A .

As energias livres parciais molares são dadas por:

$$\bar{F}_A = RT \ln f_A \quad \text{e} \quad \bar{F}_B = RT \ln f_B$$

isto é, as energias livres parciais molares são funções crescentes das fugacidades. Evidentemente a fugacidade é uma função da temperatura e analogamente aos gases reais podemos traçar as isotermas, no espaço $f \times x$:

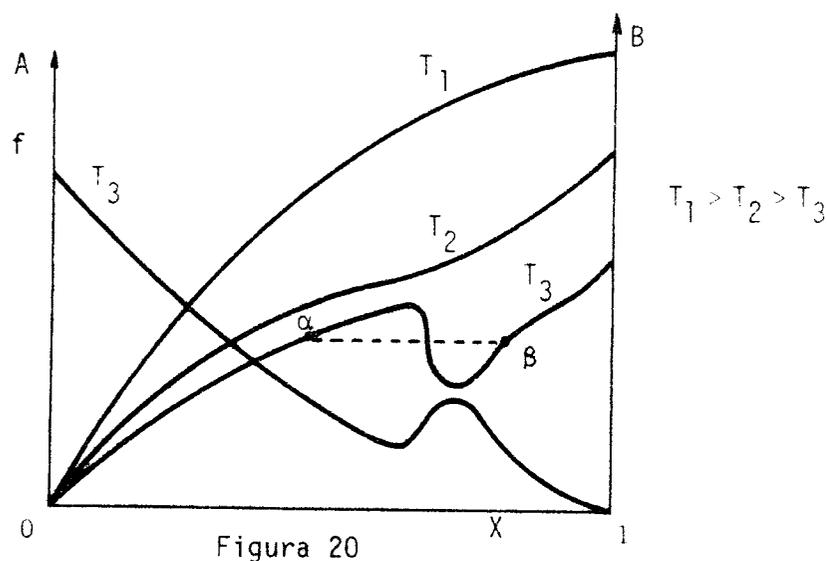


Figura 20

Para temperaturas abaixo de T_2 (crítica), a solução não poderá se manter homogênea na região em que a tendência de escape diminui com o crescimento da fração molar. Na prática, entretanto, com exceção a um pequeno grau de uma pos-

(*) Apêndice F

sível supersaturação, ocorre a separação em duas fases, com a mesma fugacidade:

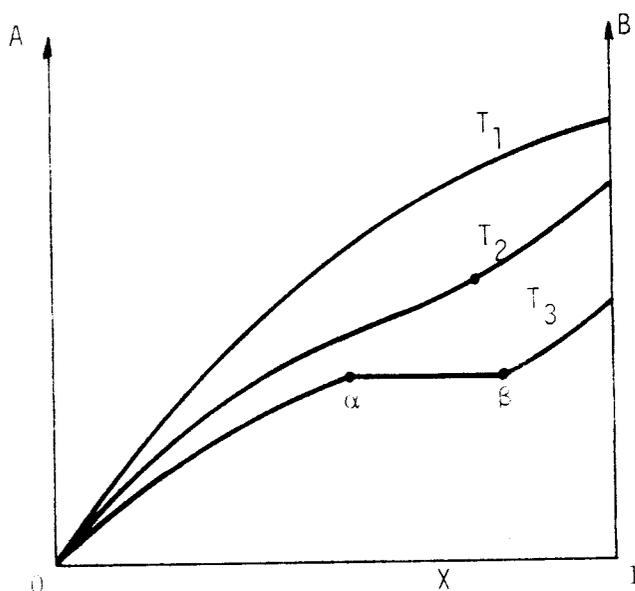


Figura 21

Torna-se evidente, portanto, existir um limite de "solubilidade" para uma determinada temperatura e que para temperaturas inferiores a esta, o sistema não poderá mais manter-se homogêneo, dividindo-se em fases distintas.

Para podermos representar um sistema binário em um diagrama de fase, devemos representá-lo no espaço tridimensional, nas variáveis T , p e X conforme figura 22.

Entretanto essa representação se torna laboriosa e inconveniente para sistemas mais complexos. O diagrama, portanto, é usualmente tratado como bidimensional, deixando umas das variáveis constante, mais frequentemente a pressão; os diagramas são apresentados em seções isobáricas que são projeções dos diagramas tridimensionais. Como a maioria dos sistemas de interesse, principalmente na metalurgia, es

tão nas fases condensadas a pressões ordinárias, não incluindo os contornos de fases entre vapor-sólido e vapor-líquido, que possuem, entretanto, grande importância no crescimento de determinados monocristais.

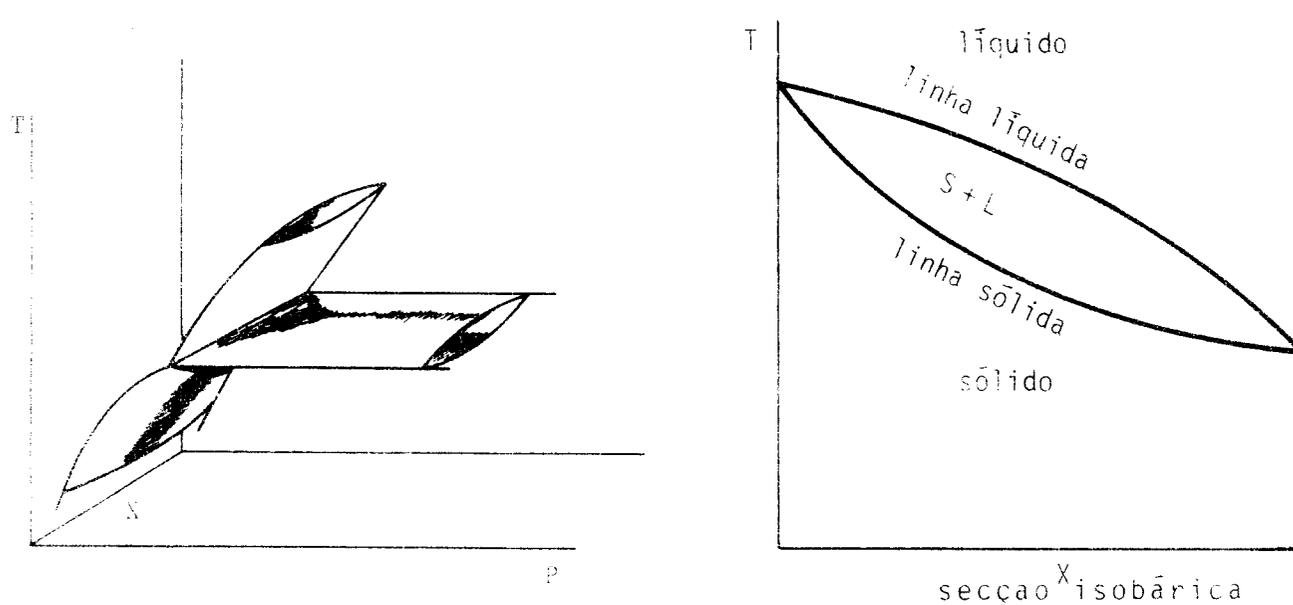


Figura 22

Podemos classificar os diagramas de fase dos sistemas binários em:

a) Solubilidade total nas fases sólida-líquida

Para um sistema binário, onde existe uma solubilidade total dos componentes podemos graficar conforme fig. 23.

A solução líquida que contém a fração molar X , começa a solidificar-se à temperatura t_1 . Para esta temperatura o líquido de composição l está em equilíbrio com o sólido de composição p , então um cristal obtido nessas condições, possui primeiramente composição p . Consequentemente a solução líquida é enriquecida do componente B. Quando a temperatura é diminuída a composição do cristal tende a mudar por

um processo de difusão, seguindo a curva dos sólidos. Na temperatura t_2 , temos o cristal com a composição q e a solução líquida com a composição m , o que evidencia um gradiente de concentração na formação do cristal.

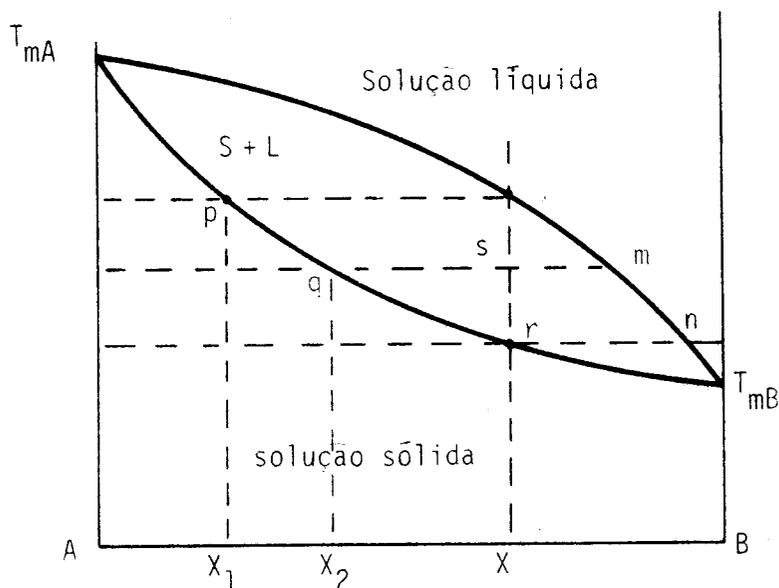


Figura 23

Outra informação importante que podemos obter do diagrama de fase é a razão entre as quantidades das fases em equilíbrio:

$$\frac{\text{quantidade do sólido de composição } q}{\text{quantidade do líquido de composição } m} = \frac{sm}{sq}$$

b) Insolubilidade total na fase sólida

Vamos considerar duas substâncias A e B que são completamente insolúveis uma na outra no estado sólido, mas são completamente solúveis no estado líquido. O diagrama de fase é dado por:

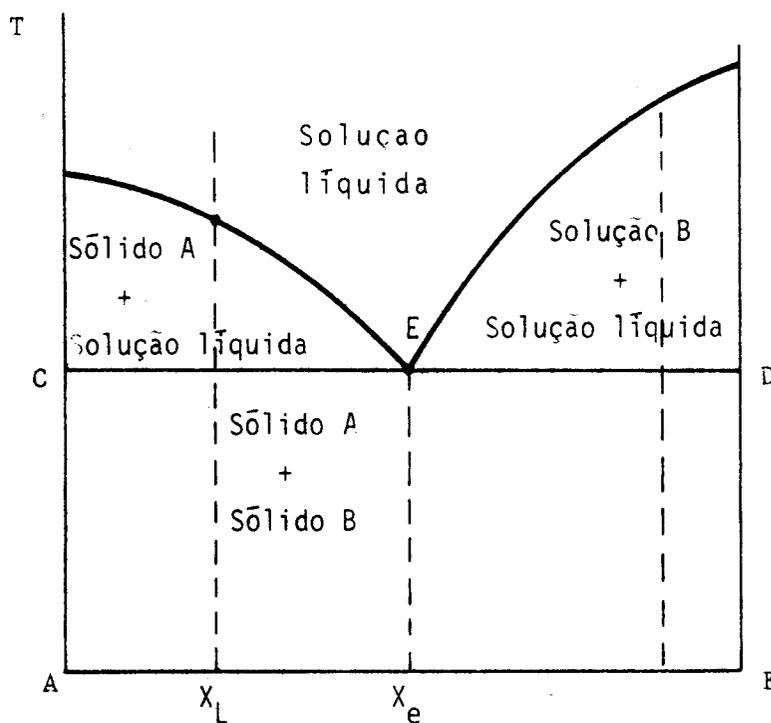


Figura 24

Podemos notar que para altas temperaturas existe uma única fase, uma solução líquida. Com a diminuição da temperatura o líquido começará a solidificar-se, por exemplo, na concentração X_1 , no ponto s da curva líquida AE. Um cristal do sólido puro A começará a aparecer nesse ponto, em equilíbrio com a solução líquida. Evidentemente a solução líquida se enriquecerá do componente B. Isto significa que o crescimento do cristal do componente A fará com que a composição da solução líquida varie seguindo para o ponto E. O ponto E representa a menor temperatura que a solução líquida possa existir, e abaixo dessa temperatura, a solução líquida se solidificará formando "a mistura eutética".*

(*) Apêndice G

tura é diminuída para um ponto abaixo de t_2 , o limite de solubilidade é excedido e o excesso do componente B é rejeitado da solução como precipitado.

1.4.5 - Sistemas Ternários

Como a soma das frações molares dos componentes é unitária, isto é, $X_1 + X_2 + X_3 = 1$, o sistema ternário é definido com a especificação da fração molar de dois componentes, da pressão e da temperatura. Conseqüentemente um sistema ternário possui 4 graus de liberdade. Se mantivermos a pressão constante podemos representar graficamente em 3 dimensões, sendo usual representar a temperatura pelo eixo z:

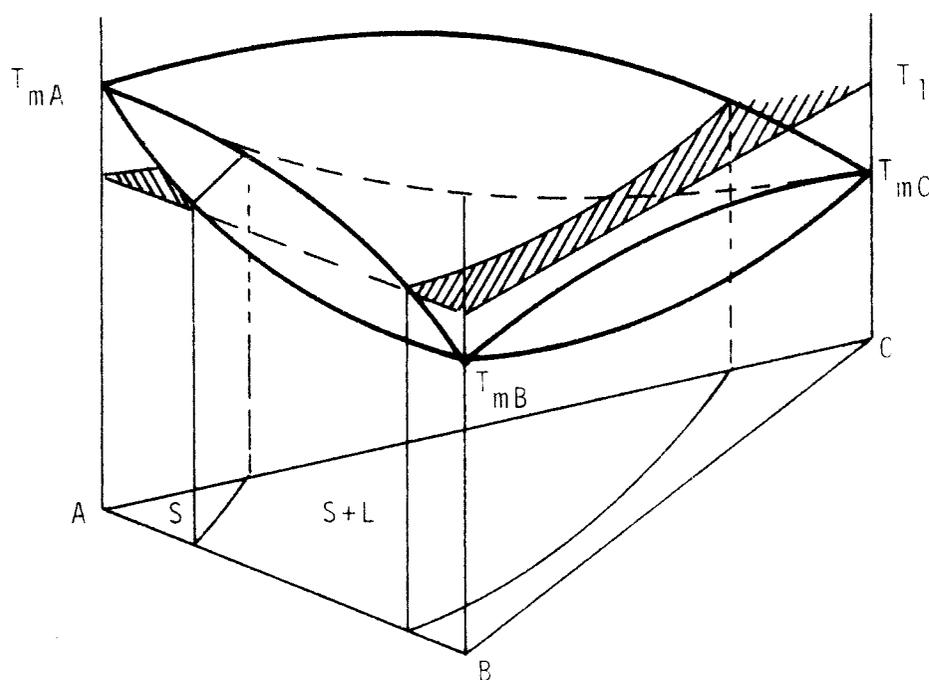


Figura 26

Projetando no plano ABC, temos:

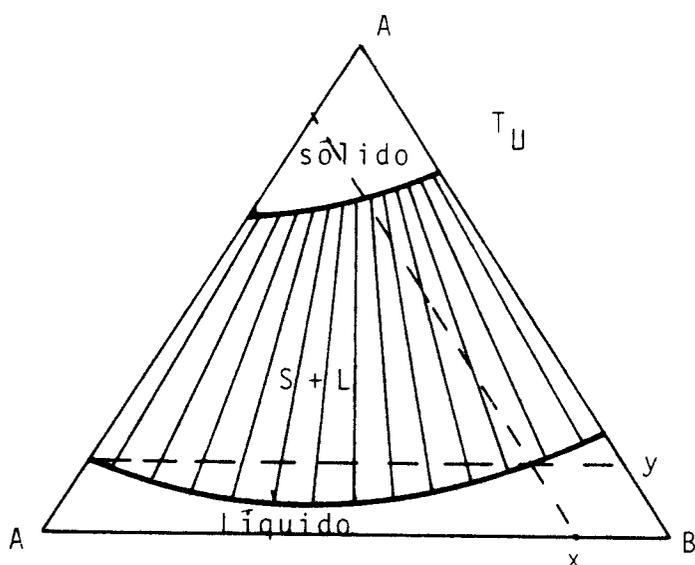


Figura 27

Portanto podemos representar um diagrama de fase ternário, por um triângulo equilátero, a pressão e temperatura constantes, onde se adota as seguintes convenções:

- 1 - Cada vértice representa 100% do componente respectivo e o lado oposto 0% ;
- 2 - Os pontos sobre as linhas paralelas a um dos lados representam a concentração do componente do vértice oposto constante;
- 3 - Os pontos sobre as linhas que dividem um vértice representam composições com razões fixas dos outros dois componentes;
- 4 - Para encontrar a percentagem dos componentes A e C do líquido L_1 da figura, traçamos uma reta paralela aos lados opostos de A e C e obtemos a composição Y% de A e X% de C.

Um sistema um pouco mais complexo pode ser representado por sistemas binários que exibam pontos eutéticos:

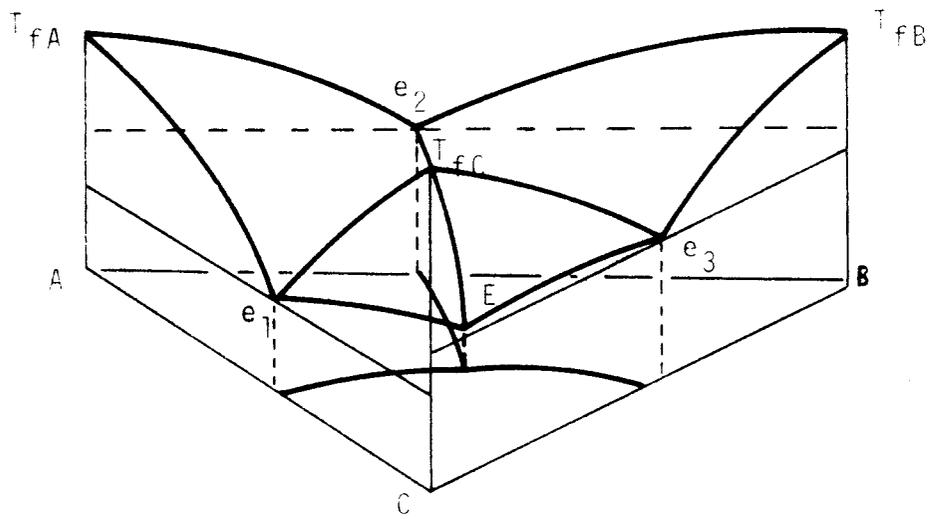


Figura 28

Projetando, temos:

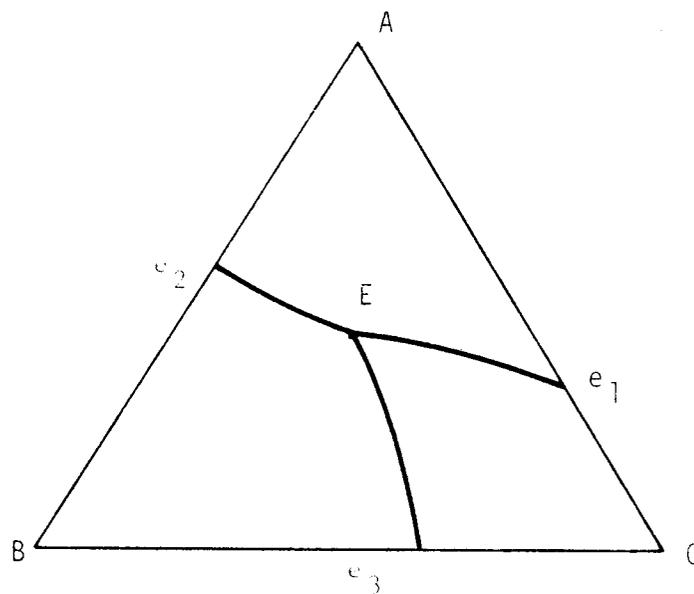


Figura 29

Evidentemente, podemos notar que esses componentes são insolúveis entre si. Podemos ainda representar um sistema ternário que apresenta um "gap" de solubilidade:

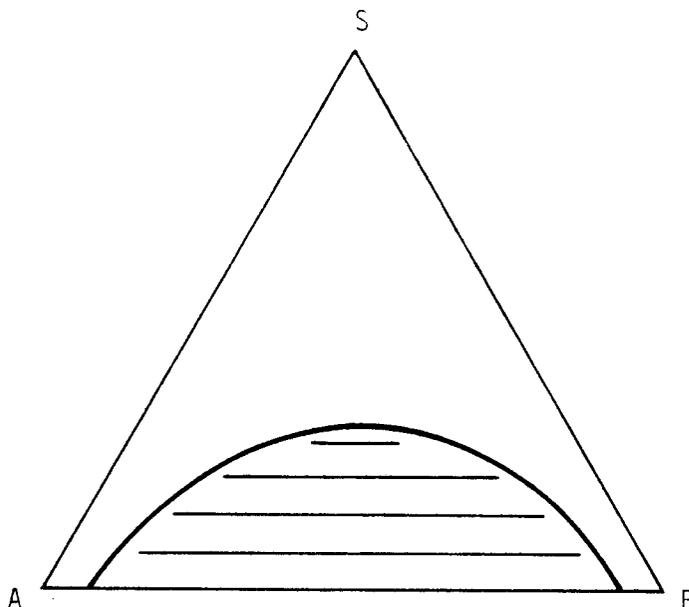


Figura 30

Notamos nesse caso que o acréscimo do solvente S no sistema binário AB, que apresenta um "gap" de solubilidade, faz com que essa insolubilidade decresça até que se tornem totalmente solúveis.

Evidentemente, existem grandes variações nos diagramas de fases ternários, que são específicos para cada combinação de substâncias, e que não cabe examinarmos nesse trabalho, uma vez que o assunto é extenso e exaustivo.

I.4.6 - Principais informações que podem ser obtidas dos diagramas de fase

Não pretendemos analisar todas as informações que podem ser obtidas dos diagramas de fase, mas extrair o que

é de maior importância, em nosso julgamento, para o crescimento de monocristais. Entretanto devemos ter em conta, que os diagramas de fase não apresentam a precisão desejada e nem apresentam a fase gasosa, uma vez que em metalurgia as fases de maior interesse são as fases condensadas, que, no entanto, seriam de grande interesse no crescimento de monocristais.

As informações mais importantes, em nosso entender, são:

- 1) Ponto de fusão dos elementos puros ou dos compostos que fundem congruentemente e intervalos de temperaturas de crescimento

Um dos fatores limitantes no crescimento de cristais é sem dúvida o ponto de fusão dos monocristais desejados. Isso devido, principalmente, aos equipamentos que serão utilizados no crescimento, bem como das propriedades dos cadinhos que irão conter os sais fundidos. Por isso, devemos como um primeiro passo conhecer através do diagrama de fase a temperatura em que vamos operar. Podemos então esquematizar na figura 31 um diagrama de fase das substâncias A e B e de um composto $\gamma = A_n B_m$ que funde congruentemente.

Do diagrama podemos obter que a cristalização do elemento α com uma pequena concentração de $\beta (X_1)$ deverá ocorrer no intervalo de temperatura entre T_A e T_{e2} , onde T_A é a temperatura de fusão do elemento A puro, a cristalização de β com uma pequena concentração de α analogamente deverá ocorrer no intervalo entre T_B e T_{e1} , onde T_B é a

temperatura de fusão do elemento B puro. Para obtenção de cristais do composto y , temos tres possibilidades:

a) crescimento estequiométrico

Nesse caso a concentração de A deverá ser X_m e a temperatura de solidificação será t .

b) crescimento de y em uma solução líquida rica em B

Nesse caso o intervalo de temperatura de crescimento será entre T_y e T_{e2} .

c) crescimento de y em uma solução líquida rica em A

Nesse caso o intervalo de temperatura de crescimento será entre T_y e T_{e1} .

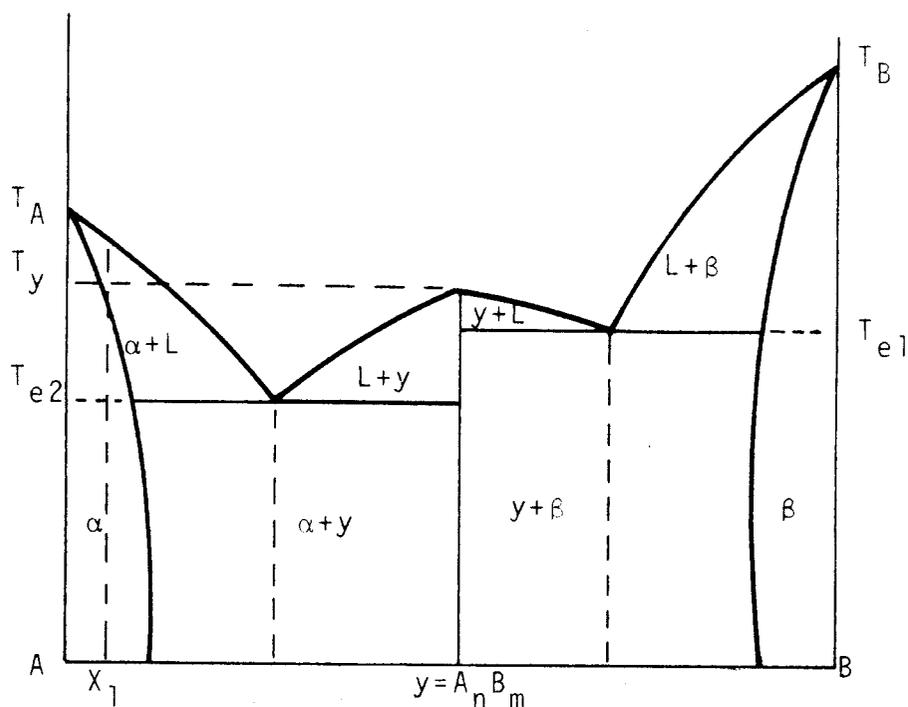


Figura 31

2) Cristais que devem ter crescimento não estequiométrico

a) Cristais que fundem incongruentemente

Nem sempre é possível crescer um determinado cristal estequiometricamente, isto é, o cristal que é obtido

possui uma composição diferente da composição do nutriente. As informações do diagrama de fase, nesse caso, são de grande importância para podermos determinar o intervalo de composição onde a linha do líquido está em equilíbrio com o sólido desejado.

Tomemos como exemplo o diagrama de fase dos componentes RbI e AgI, donde queremos obter um monocristal de RbAg_4I_5 , (super-iônico)

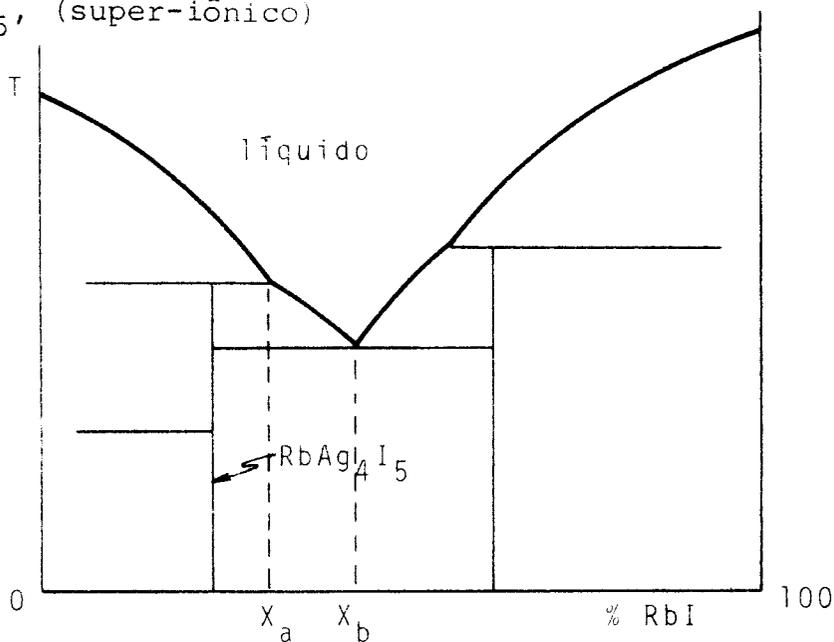


Figura 32

Podemos notar portanto que a concentração do líquido deve estar entre X_a e X_b e não na composição estequiométrica do composto RbAg_4I_5 . Portanto quando um determinado cristal funde incongruentemente, o crescimento pode ser efetuado em um nutriente de composição diferente do cristal desejado.

- b) Cristais que apresentam alta pressão de vapor de um dos componentes.

Quando um dos componentes possui uma pressão de va

por inconvenientemente alta devemos reduzir a concentração desse componente no nutriente a fim de reduzir a sua pressão parcial, pois como sabemos a pressão parcial é uma função crescente da concentração, para substâncias normais. Tomemos como exemplo o GaP onde P possui alta pressão de vapor no nutriente estequiométrico:

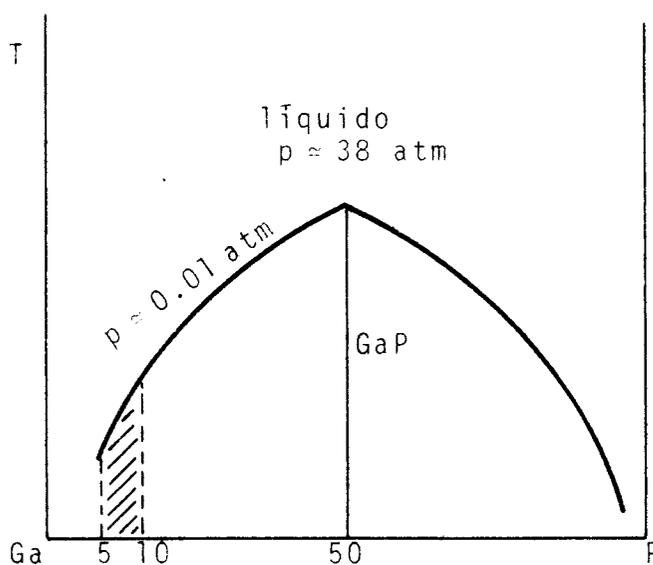


Figura 33

Podemos portanto obter o cristal de GaP de um nutriente com baixa concentração de P, isto é, 5 a 10%, onde a fugacidade de P é pequena e comparável com a do Ga.

c) Cristais que apresentam transições de fase sólido-sólido no abaixamento da temperatura

Quando um cristal apresenta transições de fase sólido-sólido em altas temperaturas no crescimento estequiométrico, normalmente apresentam tensões e outros defeitos à temperatura ambiente. O uso de um nutriente não estequiométrico pode evitar a temperatura de transição de fase, pos

sibilitando assim o crescimento em uma temperatura menor. Como exemplo, o titanato de bário, em um nutriente estequiométrico solidifica em uma estrutura hexagonal, transicionando para a fase cúbica posteriormente:

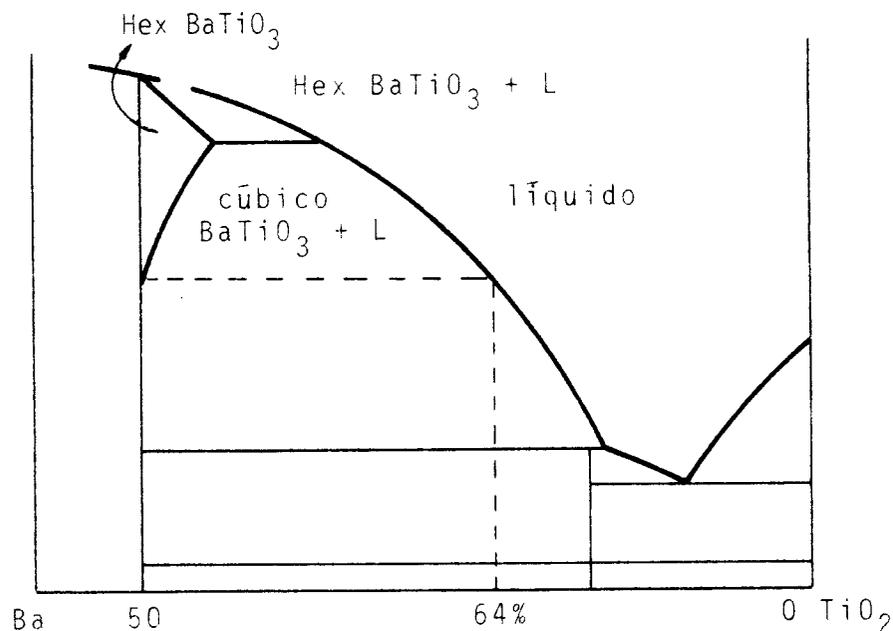


Figura 34

Podemos portanto obter o BaTiO₃ diretamente na fase cúbica utilizando um nutriente não estequiométrico de composição 64% de TiO₂ e 36% de BaO, evitando os problemas advindos da transição de fase sólido-sólido.

3) Escolha de solventes para crescimento por solução ou por fluxo

O crescimento de cristais por solução pode ser entendido um crescimento de um sistema multicomponente, onde o solvente tem sido adicionado intencionalmente para obter o cristal a baixa temperatura o que não seria permitido no material puro evitando na maioria dos casos a fusão incon-

gruente do soluto.

No entanto o crescimento de sistemas multicomponentes apresenta a desvantagem do "solvente" prejudicar a transferência de massa para o soluto (cristal) na interface de crescimento. Um solvente polar, por exemplo, apresenta problemas de solvatação do soluto o que prejudica a velocidade de crescimento.

Quando o crescimento de um multicomponente é efetuado em altas temperaturas o crescimento é denominado de "fluxo" ou por soluções de altas temperaturas.

Podemos então utilizar o diagrama de fase para selecionar os solventes apropriados e o intervalo de concentração conveniente. Tomamos como exemplo o diagrama de fase entre o BaTiO_3 e o KF :

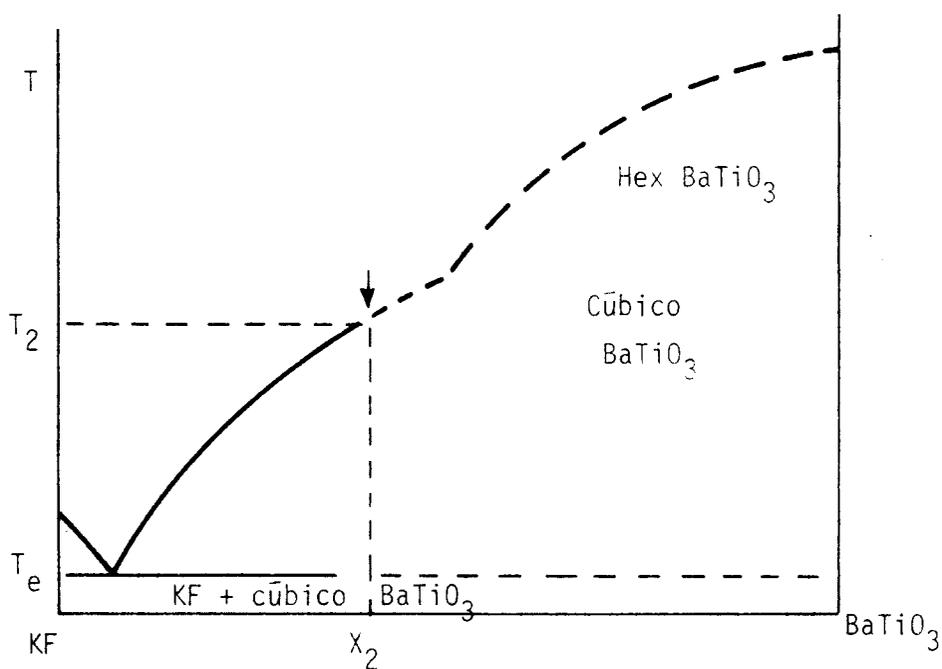


Figura 35

Podemos então obter cristais cúbicos de BaTiO_3 quando a temperatura decresce de T_2 até T_e de uma solução de BaTiO_3 em KF cuja concentração é X_2 . Isso é possível devido ao fato que o BaTiO_3 é completamente solúvel na fase líquida em KF e completamente insolúvel na fase sólida. Na prática, entretanto, há sempre uma pequena contaminação do cristal pelo solvente, uma vez que a segregação pode ser grande mas não infinita.

Neste caso está implícito no sistema uma propriedade importante: "os constituintes do sistema são saturados congruentemente no solvente". Isto significa que a saturação dos constituintes do sistema a ser crescido estão presentes na solução em razão estequiométrica. Para o BaTiO_3 , implica que as solubilidades do BaO e TiO_2 em KF são iguais, o que não deve necessariamente acontecer para todos os sistemas. Devido a isso devemos utilizar um sistema ternário de diagrama de fase para obter essa importante informação.

Tomemos por exemplo, um diagrama de fase ternário, (figura 36) onde temos dois solutos A e B e um solvente S_1 , e ainda um composto sólido desejado que é dado pela fórmula $A_n B_m$.

Se o limite de solubilidade, linha 2-3, intercepta a linha estequiométrica, o sólido $A_n B_m$ pode ser obtido diretamente de uma solução saturada estequiometricamente de $A_n B_m$. No caso, entretanto que os componentes A e B apresentem uma saturação incongruente no solvente S_2 , o diagra-

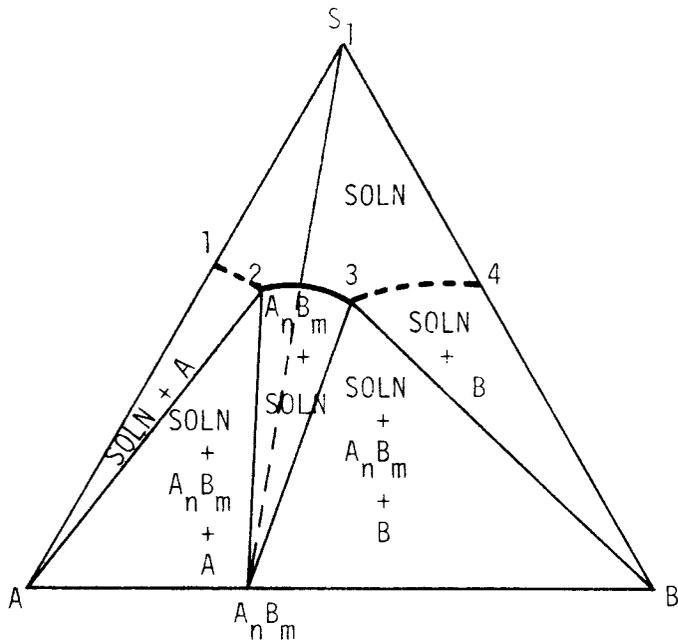


Figura 36

ma de fase pode ser representado como:

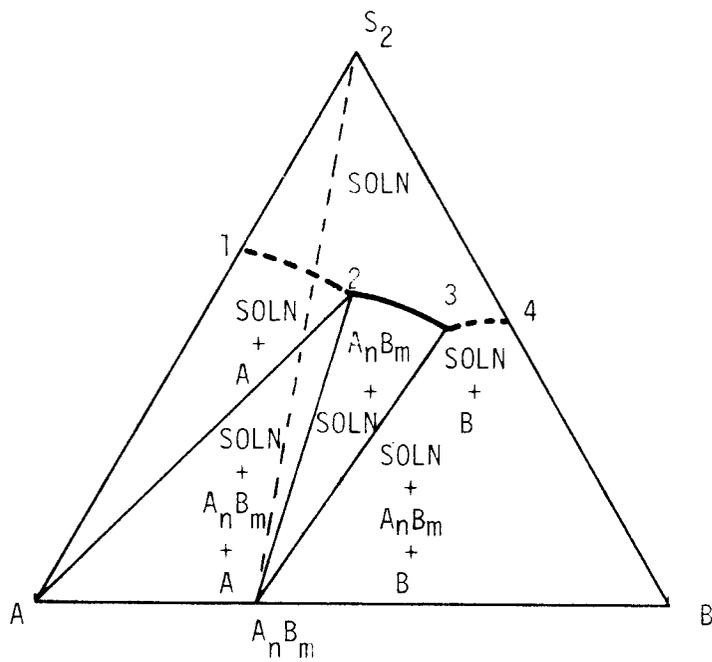


Figura 37

As linhas de solubilidade e estequiométrica não se interceptam. Portanto a cristalização tem início com o sólido A até que a solução líquida apresente uma concentração do ponto 2 no gráfico, quando tem início a solidificação

ção do componente $A_n B_m$. Logo a saturação congruente é necessária se desejamos obter somente o sólido $A_n B_m$ da solução líquida.

Poder-se-ia, então, nesse caso, crescer o cristal de composição $A_n B_m$ não estequiometricamente em uma razão entre 2-3. Na prática, entretanto, a maior concentração de um componente na fase líquida, faz com que haja um gradiente de concentração entre as fases líquida e sólida e ainda um gradiente de concentração na própria fase líquida quando esta apresenta uma baixa difusão do componente segregado, o que evidentemente dificultará o crescimento.

Podemos, então, através do diagrama de fase ternário selecionar um solvente conveniente para os compostos A e B. Por exemplo o $Y_3 Fe_5 O_{12}$: os componentes $Y_2 O_3$ e $Fe_2 O_3$ saturam-se em razões não estequiométricas em fluxo de PbO , enquanto que no $BaO.6B_2 O_3$ saturam-se congruentemente.

4) Seleção do cadinho

Um fator importante na obtenção de monocristais de alta pureza é sem dúvida a seleção de um cadinho "compatível" com o fluido específico do cristal. Podemos para isto obter informações preciosas através dos diagramas de fase, evitando desse modo a destruição do cadinho e a contaminação do cristal.

Um cadinho, por exemplo, de alumina $Al_2 O_3$, não pode ser utilizado no crescimento de óxidos, como TiO_2 , sem que haja contaminação do cristal, como mostra o diagrama

de fase:

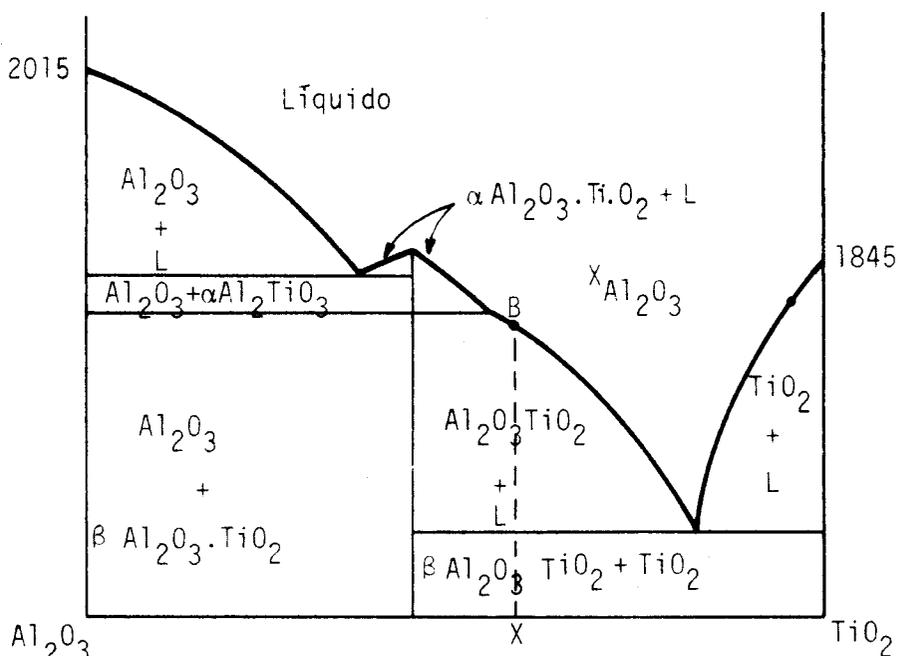


Figura 38

Notamos que há uma total solubilidade na fase líquida entre Al_2O_3 e TiO_2 e que quando fundimos o componente TiO_2 a 1845°C , o material fundido atacará o cadinho fazendo com que a concentração de Al_2O_3 aumente diminuindo a temperatura de fusão. Se mantivermos uma temperatura constante na fusão, o que normalmente acontece no crescimento de cristais, a concentração do líquido caminhará para o ponto B do diagrama de fase e o cristal obtido será $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ e o cadinho será danificado.

Outros exemplos que podem ser citados, é contaminação de cristais de cianetos e compostos que possuem Bi e Pb, quando crescidos em cadinhos de platina.

Como os diagramas de fase de substâncias insolúveis nas fases sólida e líquida são de pouco interesse e

trazem poucas informações, geralmente não são catalogas. Isso causa certa dificuldade na seleção de um cadinho ideal para o crescimento de um determinado cristal. Entretanto, podemos saber, por uma simples observação do diagrama de fase, quais são os inconvenientes no aspecto da contaminação do cristal.

A Tabela I nos dá uma relação dos cadinhos mais utilizados no crescimento de monocristais.

TABELA I

Material do cadinho	T. de Fusão (°C)	Usado para	T _{máxima}	Atmosfera
Platina	1772	Silicato, Boratos, halogenetos alcalinos	1500	oxidante
Grafite	3700	Metais, Ligas e Fluoretos	2000	neutra redutora
Alumina	2020	Metais, Ligas e sulfetos	1800	livre de oxigênio
		halogenetos alcalinos (ex. Fluoretos)	1000	neutra
Tungstênio	3410	Nitretos	2500	neutra
Iridium	2442	Óxidos-compostos estáveis	2200	neutra
Prata	961	KOH	550	-
		Halogenetos alcalinos	700	
Quartzo	1710	Halogenetos alcalinos (ex. Fluoretos)	900	livre de oxigênio
		Metais, Ligas	1100	
		Sulfetos	1500	
Pirex	800	Halogenetos alcalinos (ex. Fluoretos) metais ligas e sulfetos.	500	

5) Tratamento térmico de cristais

Outra situação de incompatibilidade que pode ser prevista dos diagramas de fase é a contaminação no tratamento térmico dos sólidos, através da interação de sólido vapor.

Tomemos como exemplo o diagrama de fase entre KI e KBr:

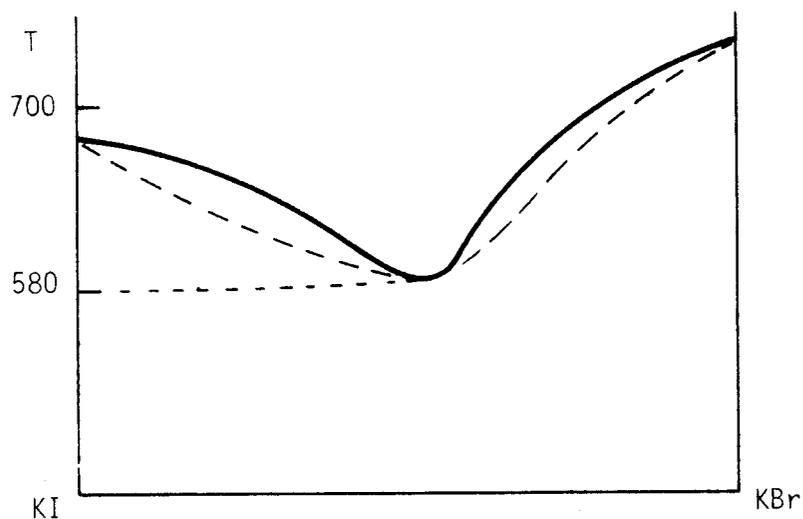


Figura 39

Notamos que eles são totalmente solúveis, tanto na fase líquida como na fase sólida. Se tentarmos tratar termicamente amostras de KBr e KI em um mesmo compartimento onde não haja contato mecânico entre elas, mas somente a troca de vapor as amostras poderão fundir-se, ainda que a temperatura de tratamento seja inferior à temperatura do KI (que apresenta a menor temperatura de fusão), uma vez que a contaminação diminuirá a temperatura de fusão das amostras.

Evidentemente, além do refinamento das informações obtidas dos diagramas de fase discutidas neste trabalho, há

vários outros aspectos em que os diagramas de fase podem contribuir para a obtenção de monocristais (apesar de suas imprecisões), principalmente no equilíbrio sólido-vapor que é tratado com muita propriedade na referência 1.

I.5 - Métodos de pré-purificação dos sais por refinamento por zona e solidificação fracional

I.5.1 - Segregação

Quando as solubilidades de impurezas provenientes do próprio material ou colocadas propositamente para obter uma dopagem no cristal são diferentes nas fases sólida e líquida, há uma migração dessas impurezas para a fase de menor energia livre característica do material. Esse fenômeno é denominado de segregação.

A segregação é importante no crescimento de cristais, por uma série de razões:

- a) quando se deseja obter um cristal de uma composição bem determinada, através da determinação da composição do nutriente;
- b) quando se deseja adicionar um componente insolúvel na fase sólida para se obter condições experimentais vantajosas, como menor temperatura de crescimento de um cristal de alto ponto de fusão;
- c) quando é necessário fazer uma pré-purificação do material.

Os casos a e b já foram discutidos no capítulo anterior, quando tratamos dos diagramas de fase, restando uma análise do caso c, isto é, como aplicar a segregação mais

eficientemente na purificação de materiais.

1.5.2 - Coefficiente de segregação

Na prática, a cristalização não é efetuada tão lentamente para que o sistema possa reajustar sua composição através de todo o volume homogeneamente, como descrito nos diagramas de fase. Entretanto velocidades de cristalização, em quase no equilíbrio, podem ser obtidas entre o fluido e o sólido na interface, ainda que a transferência de massa cause um gradiente de concentração em ambas as fases:

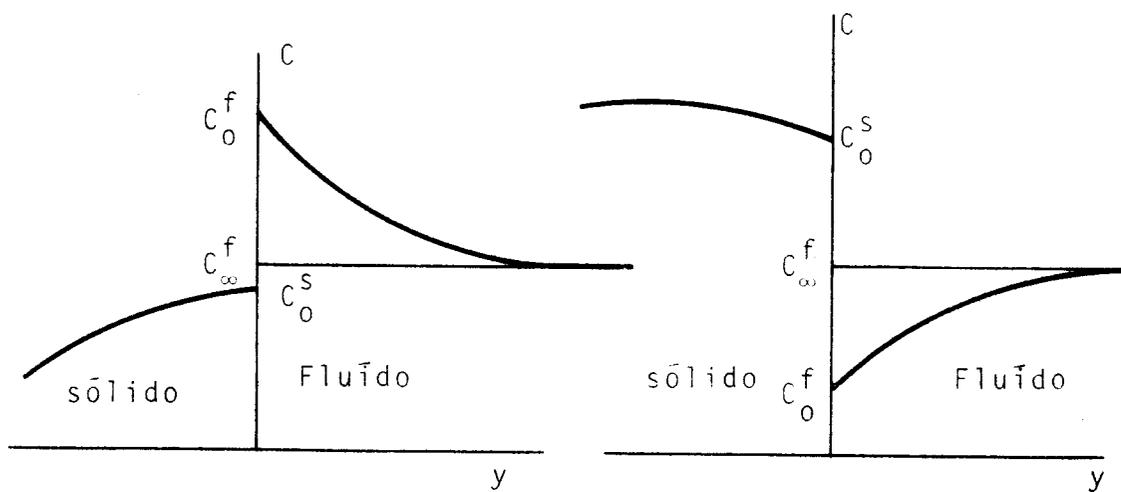


Figura 40

Para descrever a segregação quantitativamente define-se como coeficiente de segregação a grandeza:

$$K = \frac{C_{\rho^f}^s}{C_{\rho^s}^f} = \frac{x_s}{x_e}$$

Na interface, temos:

$$k_c = \frac{C_{\rho^f}^s(o)}{C_{\rho^s}^f(o)}$$

onde C_0 é a concentração na interface do sólido e do fluido e $\rho(0)$ é a densidade na interface.

Quando $k_0 < 1$ para um determinado componente em uma matriz cristalina, esse componente é rejeitado para a interface de crescimento, enquanto que se $k_0 > 1$ o componente é introduzido na rede cristalina preferencialmente.

Para descrição dos processos de purificação, entretanto, k_0 não nos dá muitas informações, uma vez que estamos interessados em todo o volume e não na interface. Devemos então definir um "coeficiente efetivo de segregação" como:

$$k = C_0^s / C^f$$

onde supomos as densidades das fases como sendo aproximadamente iguais, e C^f a concentração do fluido fora da interface.

Se as condições experimentais são tais que o gradiente de concentração na fase líquida seja desprezível, temos:

$$k = k_0$$

e a máxima eficiência é obtida no processo de segregação, uma vez que há uma redistribuição das impurezas segregadas por todo o volume do líquido.

No caso do sólido e o líquido estarem em equilíbrio na interface, então k_0 torna-se igual ao coeficiente de segregação de equilíbrio k' que depende somente das propriedades termodinâmicas do sistema. Podemos então obter o coe

ficiente de segregação através dos diagramas de fase, conforme vimos no capítulo anterior, uma vez que na prática $k_0 = k'$ nos processos de crescimento de monocristais.

I.5.3 - Termodinâmica da segregação de equilíbrio

O coeficiente de segregação de equilíbrio k' pode ser determinado "teoricamente" se conhecermos certos parâmetros experimentais, tais como o calor de fusão, calor e a entropia de mistura nas soluções líquida e sólida.

Consideremos, um sistema binário e o equilíbrio sólido-líquido em uma cristalização. O potencial químico entre as fases é dado por:

$$\mu_{2l} = \mu_{2s} \quad \text{e} \quad \mu_{1l} = \mu_{1s}$$

onde o primeiro índice indica o componente e o segundo a fase. O potencial químico de uma solução real é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i X_i \quad **$$

onde μ_i^* é o potencial químico do estado padrão e não depende da composição. Podemos então obter o coeficiente de segregação no equilíbrio:

$$k' = \frac{X_{2s}}{X_2} = \frac{\gamma_{2l}}{\gamma_{2s}} \exp \left[\frac{\mu_2^* - \mu_{2s}^*}{RT} \right] = \frac{\gamma_{2l}}{\gamma_{2s}} \exp \left[\frac{\Delta\mu_2^*}{RT} \right]$$

onde $\Delta\mu_2^*$ é a variação do potencial químico do componente 2 puro na fusão, para uma temperatura T (temperatura de fusão de uma solução diluída do componente 2).

Para determinarmos o valor numérico de k' , devemos determinar $\Delta\mu_2^*$ e γ_{2l}/γ_{2s} . Para isso duas idealizações

são comumente feitas:

- a) as capacidades calorífica do componente 2 nas fases sólida e líquida são independentes da temperatura no intervalo entre T e T_2 onde T_2 é a temperatura de fusão do componente 2 puro. Isso nos permite o cálculo de Δu_2^* supondo que $\Delta h_2(T)$ do componente 2 puro seja aproximadamente igual ao calor de fusão à temperatura T_2 . Temos portanto:

$$\Delta u_2^* = \Delta h_2(T) - T \Delta S_2(T)$$

$$\Delta u_2^* = \Delta h_2(T_2) - \frac{T \Delta h_2(T_2)}{T_2}$$

O erro resultante dessa aproximação é, para a maioria dos sistemas, menor que as incertezas dos parâmetros termodinâmicos;

- b) as soluções sólidas e líquidas são consideradas como tendo um comportamento regular, isto é, somente a entropia configuracional sofre variação na dissolução, enquanto que a entropia vibracional permanece constante. Isso permite o cálculo dos coeficientes de atividades através do calor de dissolução do sistema.

De acordo com (**), temos:

$$\gamma_2 = \frac{1}{X_2} \exp \left[\frac{\mu_2 - \mu_2^*}{RT} \right] = \frac{1}{X_2} \exp \left[\frac{\Delta \mu_2^d}{RT} \right]$$

onde $\Delta \mu_2^d$ é a variação do potencial químico do componente 2 na dissolução, e que pode ser expressado como:

$$\Delta\mu_2^d = \Delta h_2^d - T \Delta S_2^d$$

onde Δh_2^d e ΔS_2^d são o calor e a entropia de dissolução respectivamente. Para uma solução regular, temos:

$$\Delta\mu_2^d = \Delta h_2^d + RT \ln X_2$$

portanto, temos:

$$\gamma_2 = \exp \left[\frac{\Delta h_2^d}{RT} \right]$$

logo, obtemos:

$$k' = \exp \left[\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta h_{2l}^d}{T} - \frac{\Delta h_{2s}^d}{T} + \frac{\Delta h_2(T_2)}{T} - \frac{\Delta h_2(T_2)}{T_2} \right) \right]$$

Os dois primeiros termos dessa relação contêm os calores de dissolução ou a energia requerida para transferir um mol do componente 2 fundido (na fase líquida) para a rede cristalina e um mol do componente 2 da fase sólida para a fase líquida. Dependendo se $\Delta h_{2l}^d > \Delta h_{2s}^d$ o coeficiente de segregação decrescerá ou aumentará, isto é, a impureza se acumulará na fase que ele causar menor crescimento da energia no sistema. Dependendo, ainda, do ponto de fusão do componente 2, $T_2 > T$, o coeficiente de segregação será menor ou maior, como podemos observar através dos diagramas de fase na figura 41.

1.5.4 - Segregação em cristais iônicos

Em sistemas iônicos é frequentemente observado uma grande dependência da segregação com os estados de valência entre a impureza e a rede cristalina.

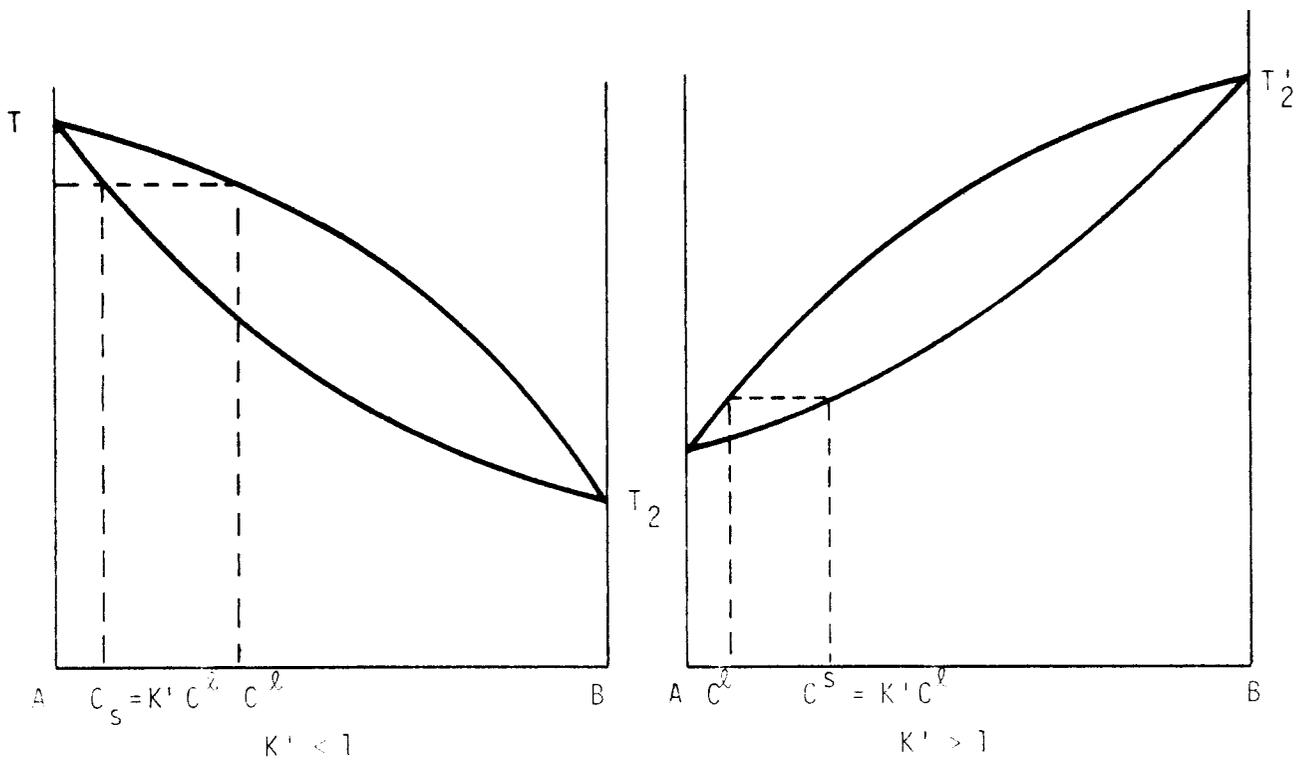
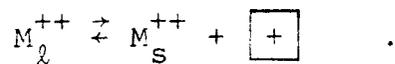


Figura 41

Quando íons multivalentes, por exemplo M^{++} são incorporados em uma rede cristalina de íons monovalentes, vacâncias cations são formadas para manter a neutralidade elétrica do cristal. Podemos representar essa incorporação pela reação:



A constante de equilíbrio dessa reação é dada por:

$$k_1 = \frac{[M_s^{++}][\boxed{+}]}{[M_l^{++}]}$$

Na rede, entretanto, há também vacâncias positivas e negativas (defeitos Schottky) que dependem somente da temperatura (supondo a pressão constante). Esse processo de

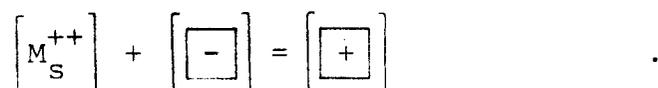
formação de vacâncias pode ser descrito por:



A constante de equilíbrio dessa reação é dada por:

$$k_2 = \frac{[\boxed{+}]}{[\boxed{-}]} \quad \text{pois } [AH] \approx 1$$

A neutralidade elétrica média do cristal é dada pela condição:



Podemos então escrever o coeficiente de segregação no equilíbrio como:

$$k' = \frac{[M_S^{++}]}{[M_\ell^{++}]} = \frac{k_1}{[\boxed{-}]}$$

Portanto o coeficiente de segregação torna-se uma função da concentração das vacâncias no cristal. Podemos ainda escrever, através dessas equações:

$$k' = \frac{k_1}{\left(k_1 [M_\ell^{++}] + k_2 \right)^{1/2}}$$

Desde que $k_2 < k_1$ o coeficiente de segregação cresce com o decrescimento da concentração de impureza na fase líquida.

Para altas concentrações, temos $k_2 \ll k_1 [M_\ell^{++}]$, logo o coeficiente de segregação pode ser escrito como:

$$k' \approx \left[\frac{k_1}{[M_\ell^{++}]} \right]^{1/2}$$

O coeficiente de segregação torna-se então independente da concentração dos defeitos Schottky, isto é, com o decréscimo de $[M_s^{++}]$ as vacâncias induzidas pela concentração de impureza tornam-se comparáveis com a concentração de defeitos Schottky, e a incorporação de impurezas divalentes é energeticamente mais favorável do que para altas concentrações.

Diversos outros fatores influenciam as diferenças de concentrações entre as fases sólida e líquida, sendo a principal delas a diferença de raio iônico entre a matriz cristalina e a impureza. Entretanto, a análise desses fatores fogem do objetivo deste trabalho, uma vez que estamos interessados na utilização prática do coeficiente de segregação sem nos preocuparmos com uma análise atomística mais apurada.

I.5.5 - Solidificação fracional e refinamento por zona

O processo de segregação, quando utilizado de maneira controlada, pode ser vantajosamente aplicado na purificação de materiais.

Tomemos como exemplo o processo de solidificação fracional de um material, onde g é a fração solidificada e v a velocidade de solidificação:

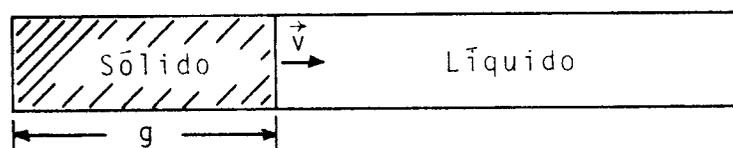


Figura 42

Para o caso mais geral de uma mistura, o sólido obtido terá o seguinte perfil de concentração:

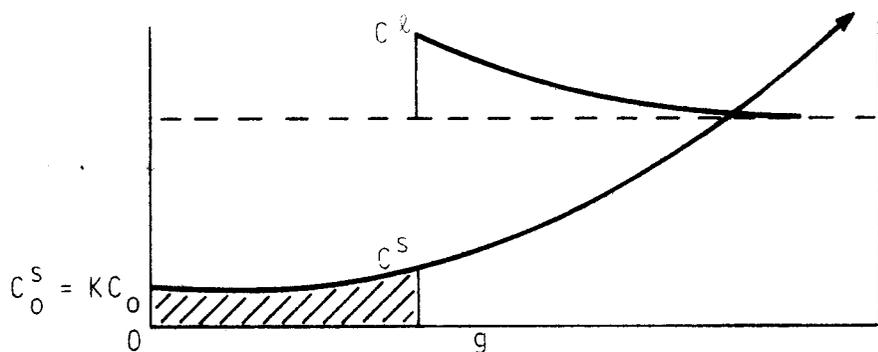


Figura 43

A primeira camada do sólido contém uma concentração $C_0^s = kC_0$ onde C_0 é a concentração inicial da fase líquida e k o coeficiente de segregação efetivo, isto é, com o crescimento da fração solidificada (g) há uma formação de uma zona onde a concentração de impurezas é menor que C_0 , devido a segregação dessas impurezas para a fase líquida. Há, evidentemente, uma zona onde a concentração do sólido é maior que a concentração da fase líquida, uma vez que a massa se conserva.

Assumindo que o nível de impurezas inicial C_0 seja uniforme, que k seja independente da fração solidificada (g) e que a difusão na fase sólida possa ser desprezada e que o componente considerado só seja transportado através da fase líquida, o perfil de concentração do sólido é dado pela relação de Pfann:

$$C = k C_0 (1 - g)^{k-1}$$

Podemos então graficar a concentração do sólido em

função da fração solidificada, e obter o perfil de concentração do sólido, se soubermos previamente o valor do coeficiente de segregação efetivo. Tomemos como exemplo um cristal de LiF, dopado com a razão molar de 10^{-3} de MgF_2 onde o coeficiente de segregação efetivo é dado por:

$$k = 0,8 \cdot 10^{-3}$$

isto é, $k = 0,8$ para a concentração inicial de 10^{-3} , na fase líquida.

O perfil de concentração previsto na relação de distribuição de impurezas de Pfann é mostrado no gráfico 1.

Como a solidificação fracional é utilizada no processo de crescimento de monocristais pelo método Bridgmann a relação de distribuição de impurezas de Pfann pode ser comprovada experimentalmente no capítulo III.

A solidificação fracional é um método de alta eficiência para a purificação do material se $k \gg 1$ ou se $k \ll 1$. Em princípio, usando sempre uma menor quantidade do material a cada processo de solidificação, o material tornaria-se mais puro. Na prática, entretanto, o resultado de tal processo é limitado pela necessidade de manuseio do material em cada processo, o que introduz eventuais impurezas.

Para evitar essa contaminação, foi desenvolvido um novo processo de purificação, que apesar de utilizar a solidificação fracional, não possui o inconveniente de manuseio do material a cada processo de purificação, denominado de purificação por zona. Nesta técnica somente uma par-

te do material é fundido através de uma zona quente que passa pelo material:

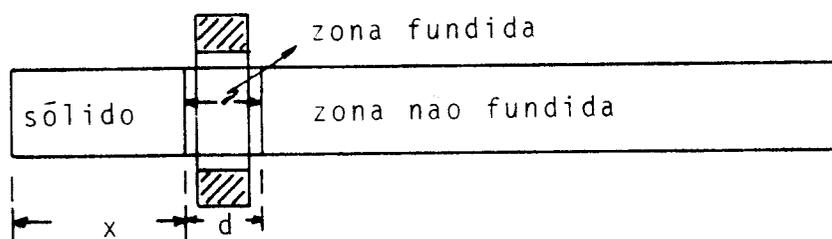


Figura 44

O primeiro sólido que se forma após a passagem da zona quente terá a concentração dada por kC_0 . Devido ao volume limitado da zona fundida para a qual as impurezas são rejeitadas, a condição de não segregação, isto é, $C^S = C_0$ ocorre a curta distância do início da solidificação.

O perfil de concentração do sólido após a primeira passagem é dado por:

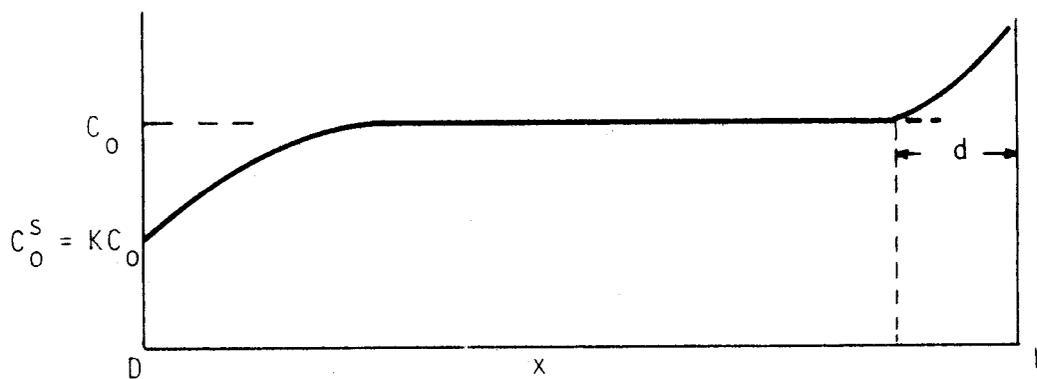


Figura 45

Assumindo que a largura da zona quente seja d , que o material seja somente transferido para o líquido e que k seja independente da coordenada do material, o perfil de concentração depois da primeira passagem pode ser expressa analiticamente na região entre 0 e $L-d$:

$$C = C_0 (1 - (1 - k) \exp(-kx/d))$$

Se soubermos a concentração inicial do sólido e o coeficiente de segregação efetivo, podemos novamente obter o perfil de concentração do sólido. Para o LiF dopado com uma concentração inicial de 10^{-3} de MgF_2 , supondo a largura da zona quente igual a 0,5 cm, o perfil de concentração após a primeira passagem da zona quente é dado pela gráfico 2.

Podemos notar que a purificação do refinamento por zona, em uma única passagem, é inferior ao processo de solidificação fracional. Entretanto a vantagem do refinamento por zona torna-se evidentemente quando multiplas passagens são efetuadas:

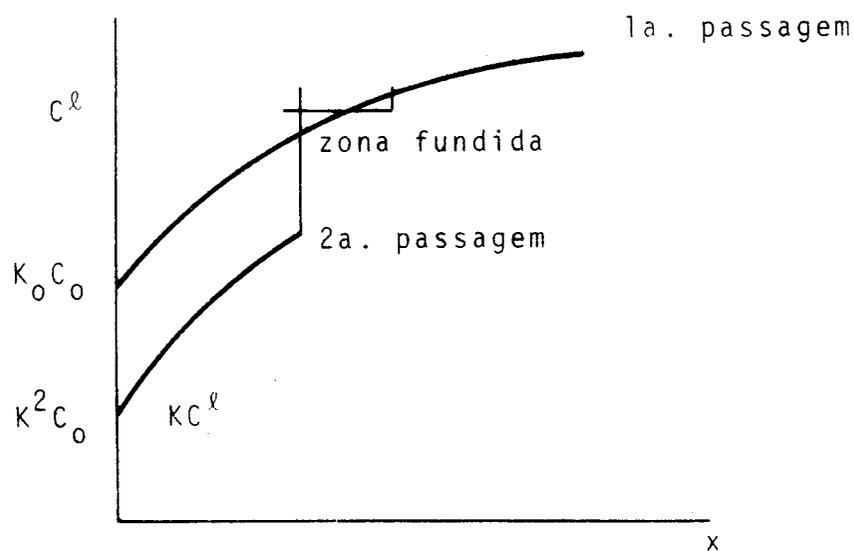


Figura 46

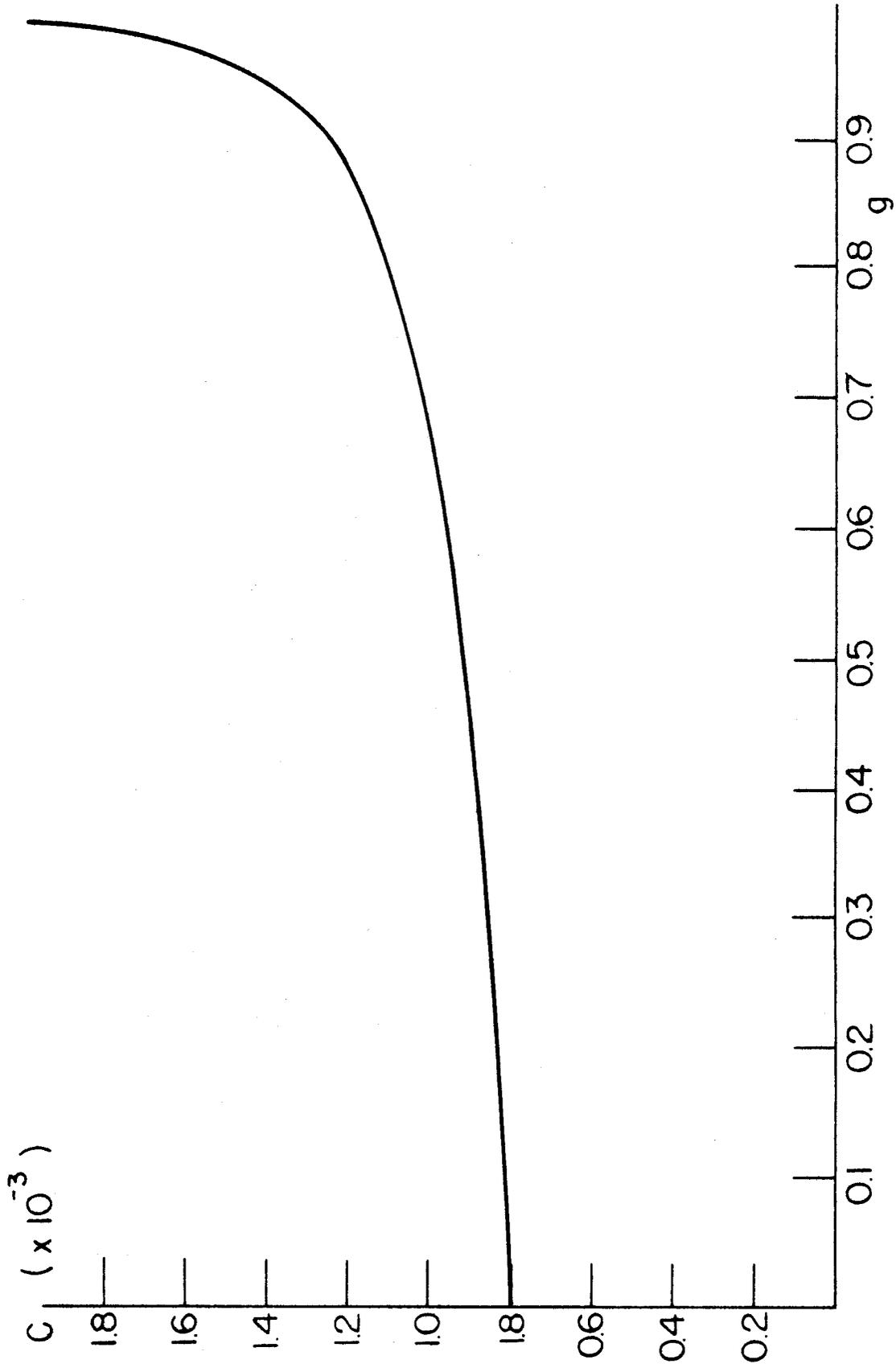


Grafico 1

O gráfico 3 nos dá o perfil de concentração para um cristal de LiF dopado com Mg^{++} . cujo coeficiente de segregação efetivo, como vimos, é $0,8 \cdot 10^{-3}$. (os parâmetros são os mesmos utilizados no gráfico 2).

As equações para a solidificação fracional e refinamento por zona, nem sempre podem prever o que acontecerá na prática, uma vez que ocorrem fatores que não foram considerados. Os desvios dessas equações são provocados frequentemente por:

a) Transporte das impurezas no estado sólido e no vapor.

Nos cristais, a difusão no estado sólido pode ser desprezada, sendo uma boa aproximação, quando comparada com a difusão no estado líquido, embora haja sistemas em que essa condição não é satisfeita. Para cristais reais que, entretanto, possuem alta densidade de defeitos tais como deslocamentos, contornos de grãos e ainda trinca macroscópicas, a energia de ativação para a difusão é diminuída, levando a alta difusividade das impurezas nesses campos. Para certos sistemas, o cristal perfeito possui o coeficiente de difusão no intervalo de $10^{-9} - 10^{-11}$ cm^2/s perto da temperatura de fusão. Um acréscimo dos fatores $10^5 - 10^6$ tem sido encontrado ao longo das deslocamentos e contornos de grãos. Outro fator que pode interferir no processo de purificação é o transporte de impurezas para o sólido através do vapor. Esse fator é importante quando as impurezas possuem altas pressões de vapor, isto é, $p \approx 10^{-3}$ torr, para a temperatura da zona quente.

b) Variação na largura da zona quente

Desde que as propriedades do material mudam com a posição da zona quente, devido ao gradiente de concentração, a largura da zona quente pode ser uma função da posição. Esse efeito é mais pronunciado no começo e no fim do material a ser purificado, uma vez que as propriedades do sistema variam bruscamente nessas regiões.

c) Dependência do coeficiente de segregação efetivo com a posição da zona quente.

O coeficiente de segregação efetivo depende da velocidade da zona quente. Fazendo com que essa velocidade fosse constante teríamos k constante. Entretanto há dificuldades práticas para a manutenção dessa condição, uma vez que a largura da zona quente varia com a posição e em um sistema mecânico se torna difícil o controle de velocidades em escala microscópica.

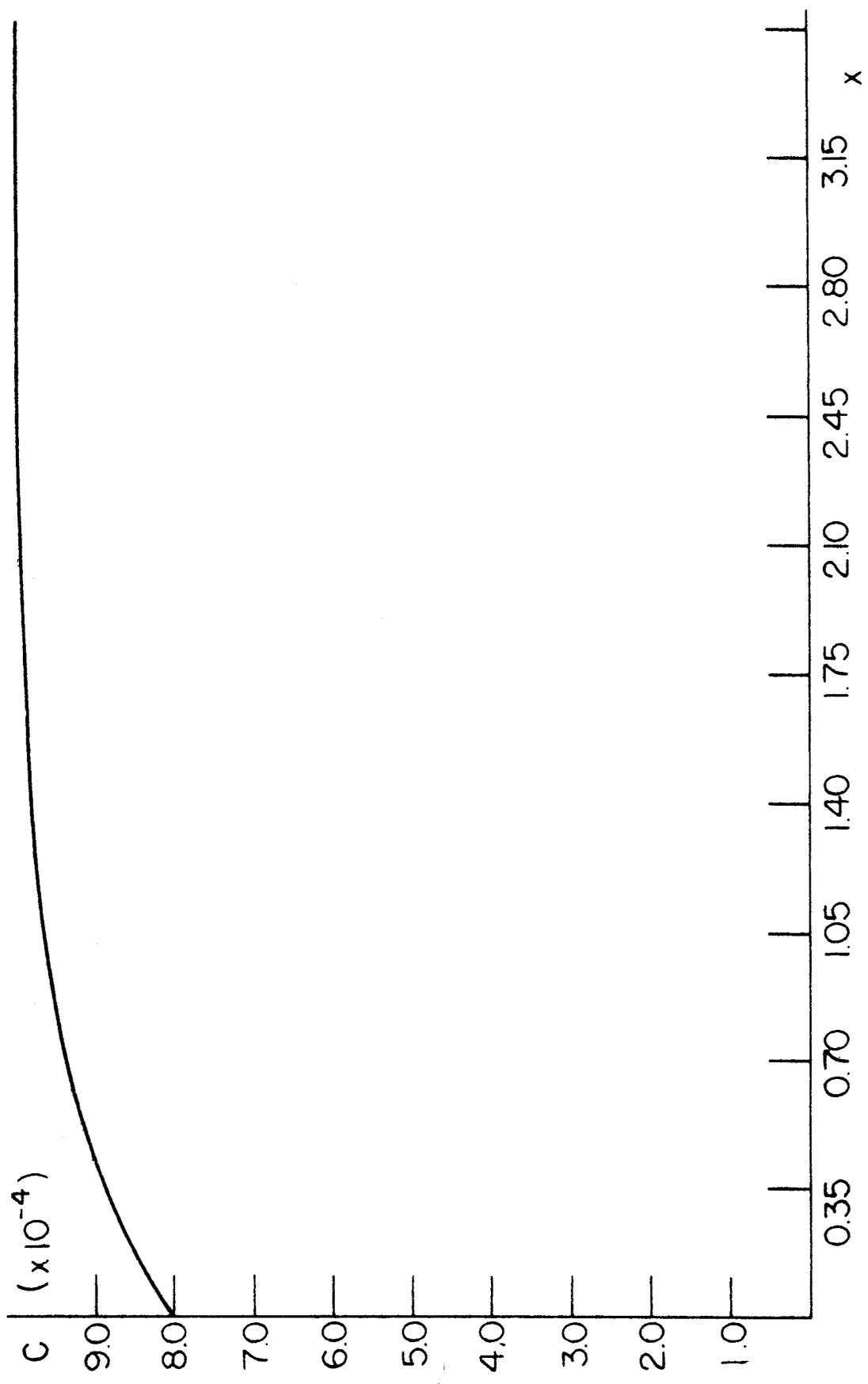


Grafico 2

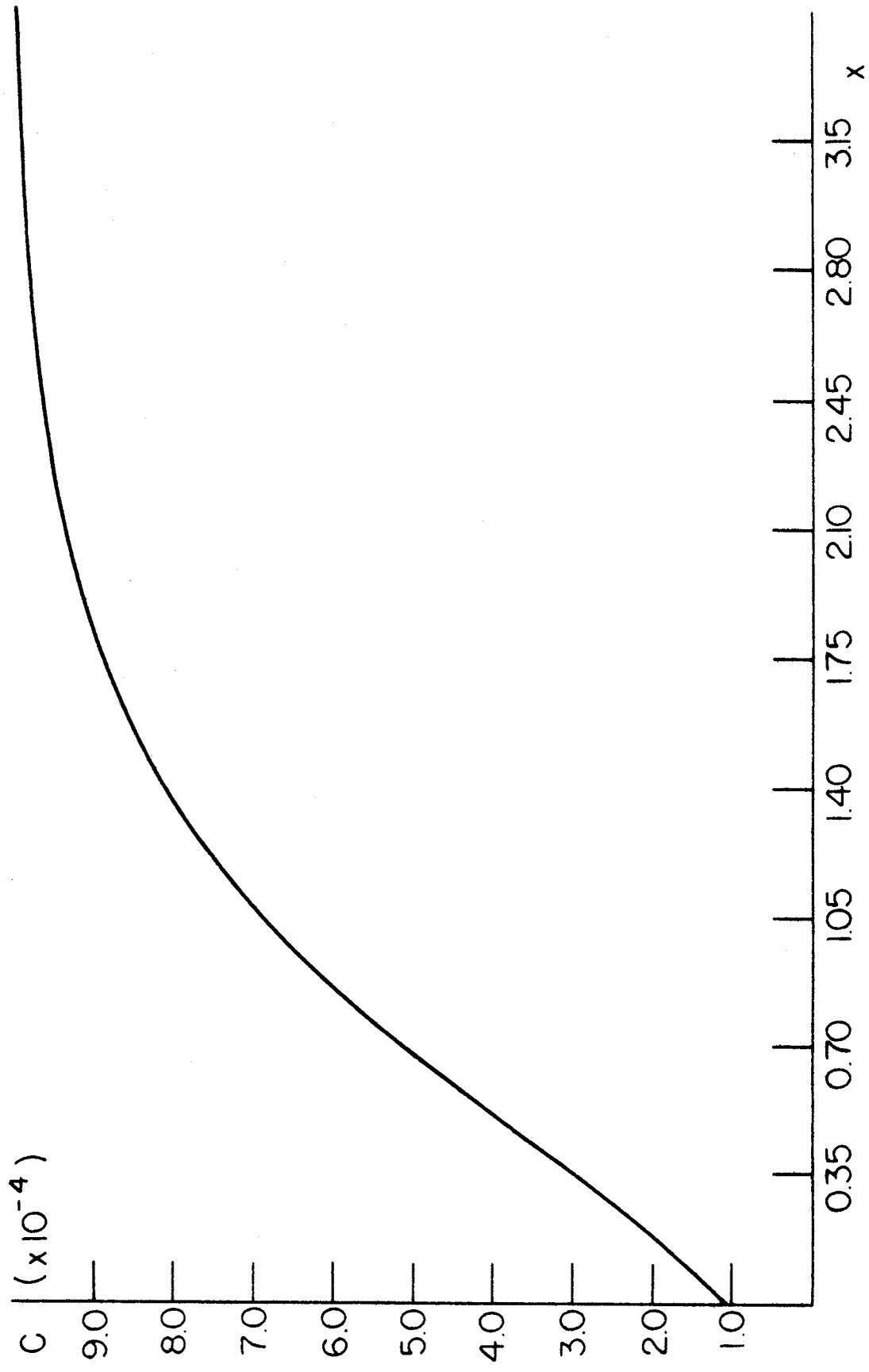


Grafico 3

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Projetos dos fornosII.1.1 - Considerações gerais

A maior dificuldade a ser vencida quando trabalha-se com atmosfera corrosiva em altas temperaturas é a escolha dos materiais para a construção do forno que sejam resistentes ao ataque químico. No caso particular do HF a solução convencional é a utilização da platina, uma vez que é resistente ao ataque químico e possui alta temperatura de fusão. Entretanto essa solução quase sempre se torna inviável devido ao seu alto custo.

Optamos, portanto, pela utilização do grafite que possui algumas propriedades semelhantes as da platina (resistência ao ataque químico do HF, alto ponto de fusão e o preço desse material torna o projeto muito mais acessível). Existem, porém, alguns problemas originados por outras propriedades do grafite, como a oxidação quando aquecido no ambiente e fácil difusão de gases devido a sua porosidade, que devem ser contornados.

Torna-se impossível, por isso, utilizar o grafite na confecção de um forno convencional, mas este trabalho mostra que é possível usar as propriedades do grafite na construção de um forno especial, onde podemos operar com atmosfera de HF. Construímos, portanto, um forno para crescimen-

to de monocristais pelo método Bridgmann, com uma carcaça externa de aço inox refrigerada a água e a parte interna é separada em dois compartimentos por uma tubulação de grafite:

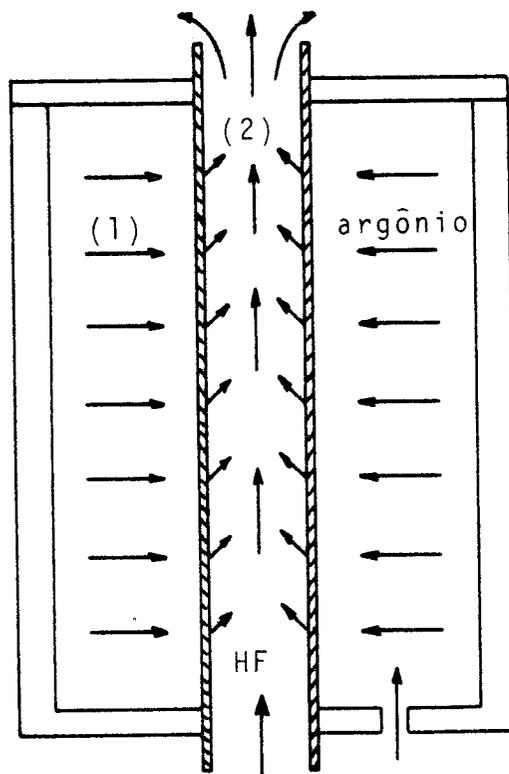


Figura 46A

O compartimento (1) do forno, na figura 46-A, é preenchido de argônio que flui por difusão para o compartimento (2) onde a atmosfera é o HF. A mistura de gases é então conduzida para fora do sistema e neutralizada. Esse processo permite a utilização do HF no forno sem que haja o ataque químico da carcaça exterior e impede a oxidação do grafite.

Dessa maneira obtivemos um forno onde pudemos crescer diversos monocristais de LiF em fluxo constante de HF

e Argônio, sem que houvesse indícios que a carcaça externa tivesse sido atacada.

O forno possui ainda um revestimento de grafite e de feltro de grafite (ver projeto) que possuem as funções de refletor de calor e de isolante térmico respectivamente. A temperatura máxima estimada de operação é aproximadamente de 2000°C.

Como vimos no parágrafo "introdução" (I.3) o gradiente de temperatura é de fundamental importância neste método de crescimento. Portanto, a resistência de grafite, que é responsável pelo gradiente de temperatura, pode ser considerada como a parte mais importante do forno.

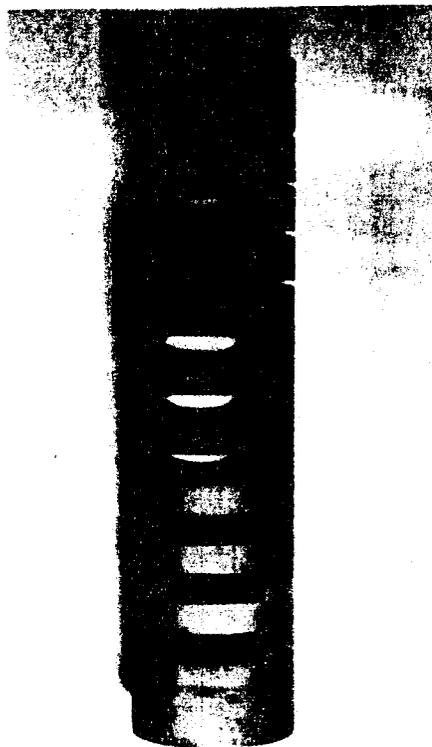


Figura 46 B

A figura 46-B nos mostra a resistência utilizada, onde podemos notar as diferenças de construção para parte quente (superior) e a parte fria (inferior). (para melhores detalhes ver apêndices).

O forno de crescimento de monocristais pelo método Czochralski, foi construído para operar em atmosfera nerte ou vácuo em uma temperatura máxima de 1300°C , possuindo a propriedade de poder operar em pressões acima da atmosfera. É semelhante a um forno convencional, não possuindo características especiais como o Bridgmann.

II.1.2 - Descrição dos projetos

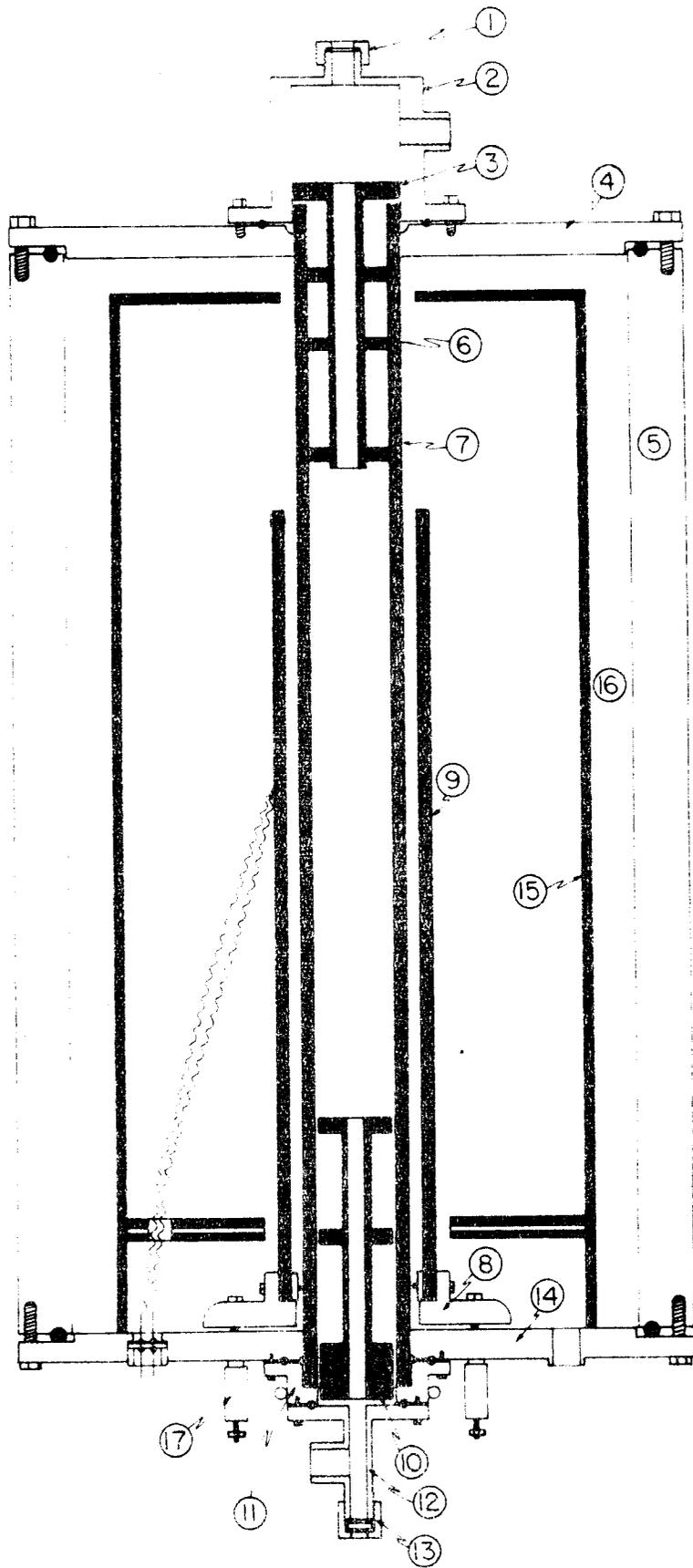
a) Bridgmann

1. Peça de aço inox destinada a fixar a haste sustentadora do cadinho;
2. Peça de aço inox destinada à condução de gases para fora do sistema;
3. Peça de grafite refletora de calor;
4. Peça de aço inox, tampa superior do forno;
5. Peça de aço inox, carcaça cilíndrica lateral;
6. Peças de grafite rosqueadas no refletor de calor;
7. Tubulação de grafite, destinada à isolação do argônio do HF;
8. Peça de cobre, base sustentadora da resistência de grafite;
9. Resistência de grafite;
10. Peça de grafite refletora de calor;
11. Peça de aço inox, suporte da tubulação de grafite;

12. Peça de aço inox, suporte do refletor de calor e entrada de HF;
13. Peça de aço inox, destinada a isolação da parte inferior do forno;
14. Peça de aço inox, tampa inferior do forno;
15. Sistema de refletores de calor, grafite;
16. Sistema de isolação térmica, Feltro de Grafite;
17. Sistema refrigerado de ligação elétrica.

Na isolação elétrica foram utilizados os seguintes isolantes:

- a) Mica - entre o suporte da resistência e a tampa inferior do forno (8 e 14);
- b) Teflon - entre as conexões elétricas e a tampa inferior do forno (17 e 14).

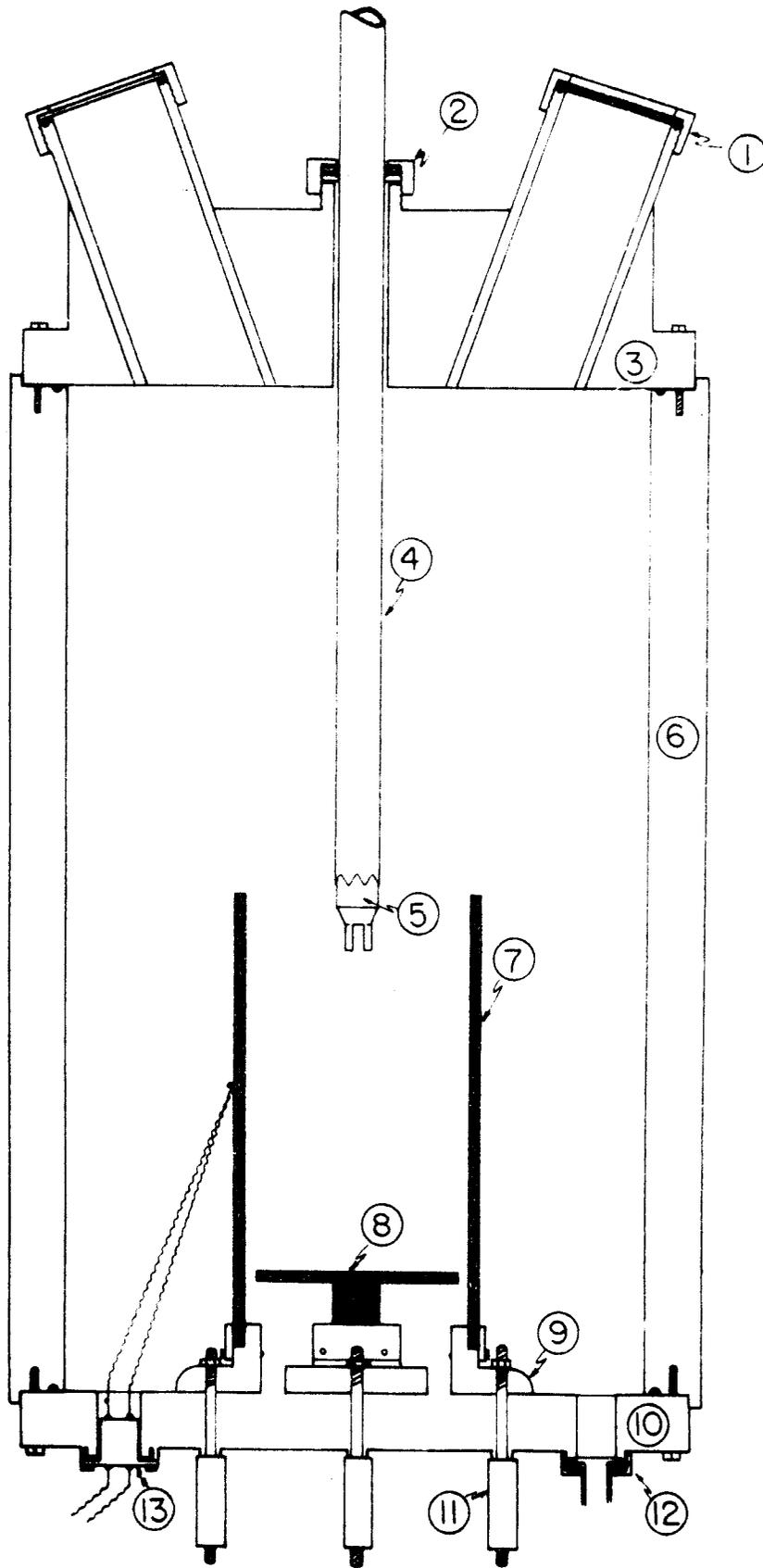


b) Czochralski

1. Peça de aço inox - presilha das janelas de quartzo;
2. Peça de aço inox - fixador do dedo frio;
3. Peça de latão cromeada - tampa superior do forno;
4. Peça de aço inox - quebrador de cristais;
5. Peça de aço inox - dedo frio;
6. Peça de aço inox - carcaça cilíndrica lateral;
7. Resistência de grafite - capela;
8. Resistência de grafite - suporte do cadinho;
9. Peça de cobre - base das resistências;
10. Peça de latão - tampa inferior do forno;
11. Sistema refrigerado de ligação elétrica;
12. Peça de latão para a fixação da entrada de gás;
13. Peça de latão para entrada do termo-par.

Na isolação elétrica foram utilizados os seguintes isolantes:

- a) Mica - entre os suportes das resistências e a tampa inferior do forno (9 e 10);
- b) Teflon - entre as conexões elétricas e a tampa inferior (10 e 12).



II.2 - Operação

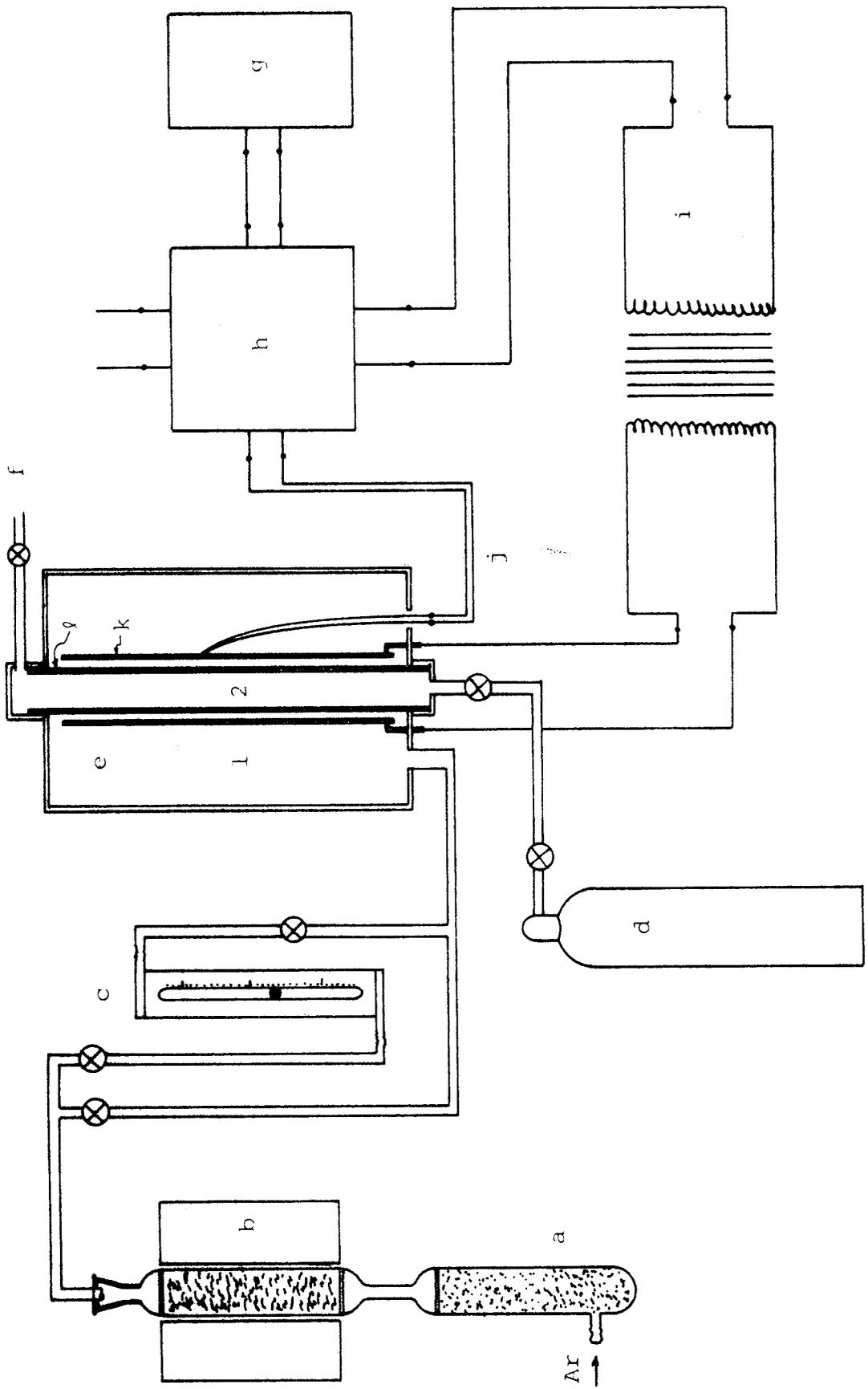
II.2.1 - Método Bridgmann

No método Bridgmann os monocristais de LiF foram crescidos em fluxo constante de argônio, ou em fluxo de HF e argônio a pressão ambiente.

O funcionamento do sistema é representado pelo diagrama 1, que é constituído por:

- a) Compartimento de CaCl_2 (retentor de unidade do sistema de purificação do argônio);
- b) Compartimento de cobre metálico puro, operando em uma temperatura de 450°C (retentor de oxigênio do sistema de purificação do argônio);
- c) Despositivo de medida de fluxo;
- d) Cilindro de HF;
- e) Forno Bridgmann:
 1. compartimento de argônio;
 2. compartimento de HF;
- f) Saída dos gases (argônio e HF);
- g) Programador;
- h) Controlador de temperatura;
- i) Transformador (reductor de tensão);
- j) Termo-par;
- k) Resistência de grafite;
- l) Tubulação de grafite separando os compartimentos de argônio e HF.

O forno, quando operado com fluxo de HF, utiliza uma pressão positiva de argônio no compartimento 1, o que obriga o HF manter-se no compartimento 2, uma vez que o argônio atravessa a tubulação de grafite por difusão e conduz o HF para fora do sistema. Atavés desse mecanismo o forno (de aço inox) é protegido da ação corrosiva do HF. (ver figura 46-A).



A cristalização é efetuada fixando o cadinho em um ponto conveniente do forno na "região de crescimento" (ver gráfico 1). A temperatura é então controlada de tal modo que a parte inferior do material não seja fundida. Isso permite a utilização de sementes para a orientação da rede cristalina no crescimento.

Podemos representar esquematicamente o processo de cristalização:

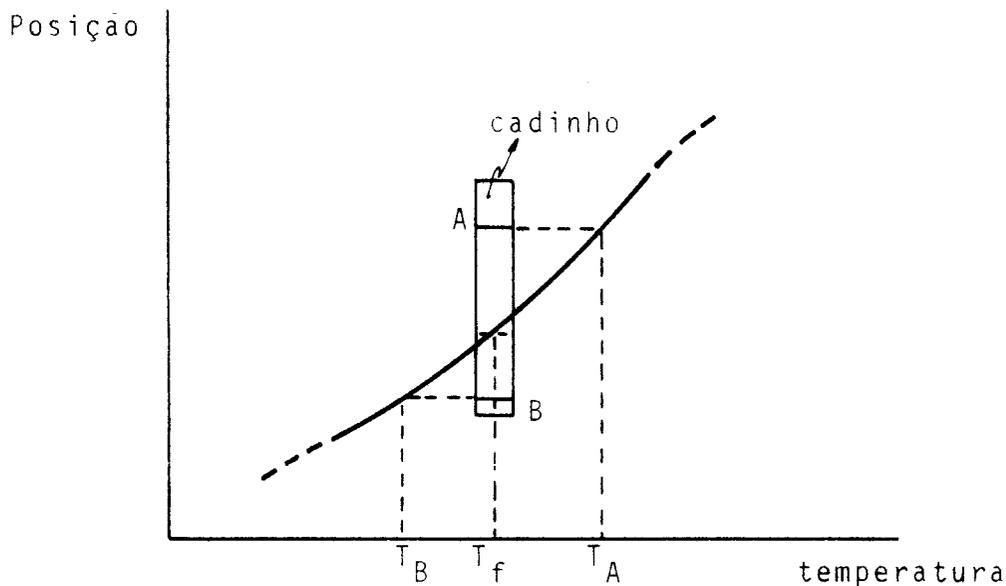


Figura 49

Com a utilização do programador de temperatura, a região a do material, por exemplo, sofre uma variação de temperatura durante o processo de crescimento, conforme mostra a figura 50.

Notamos, pela figura 50, que esse processo de cristalização é análogo ao utilizado no método Bridgmann tradicional, onde o cadinho se movimenta em um gradiente de tem

peratura. Entretanto o processo atual possui a vantagem de evitar os problemas de vibrações providas do motor elétrico usado no sistema mecânico e um melhor controle da velocidade de solidificação.

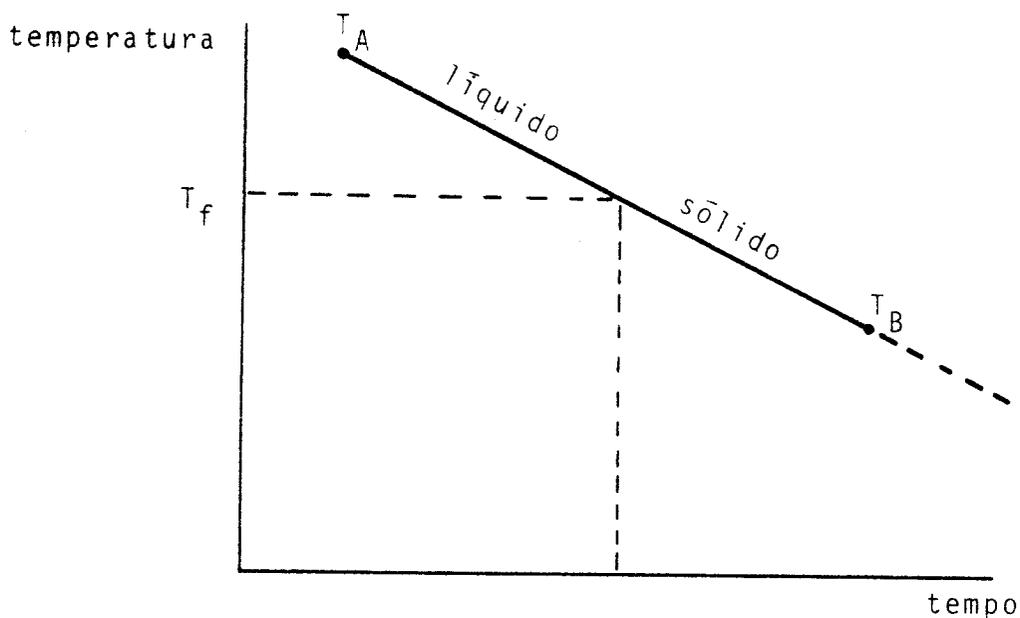


Figura 50

O gradiente de temperatura foi medido através do mapeamento do espaço livre do forno, tomando como origem a região mais fria. O processo é representado pelo esquema a seguir. (figura 51).

No processo de medida mantivemos a temperatura da resistência constante e variamos as posições do termo-par interno. Para a temperatura de referência igual a 550°C obtivemos a distribuição de temperaturas dada pelo gráfico 1. A região de gradiente de temperatura constante, que denominamos de "região de crescimento", apresentou um gradiente de temperatura médio de $12,00^{\circ}/\text{cm}$. Para a temperatura de 980°C na referência, que é a temperatura de maior interes-

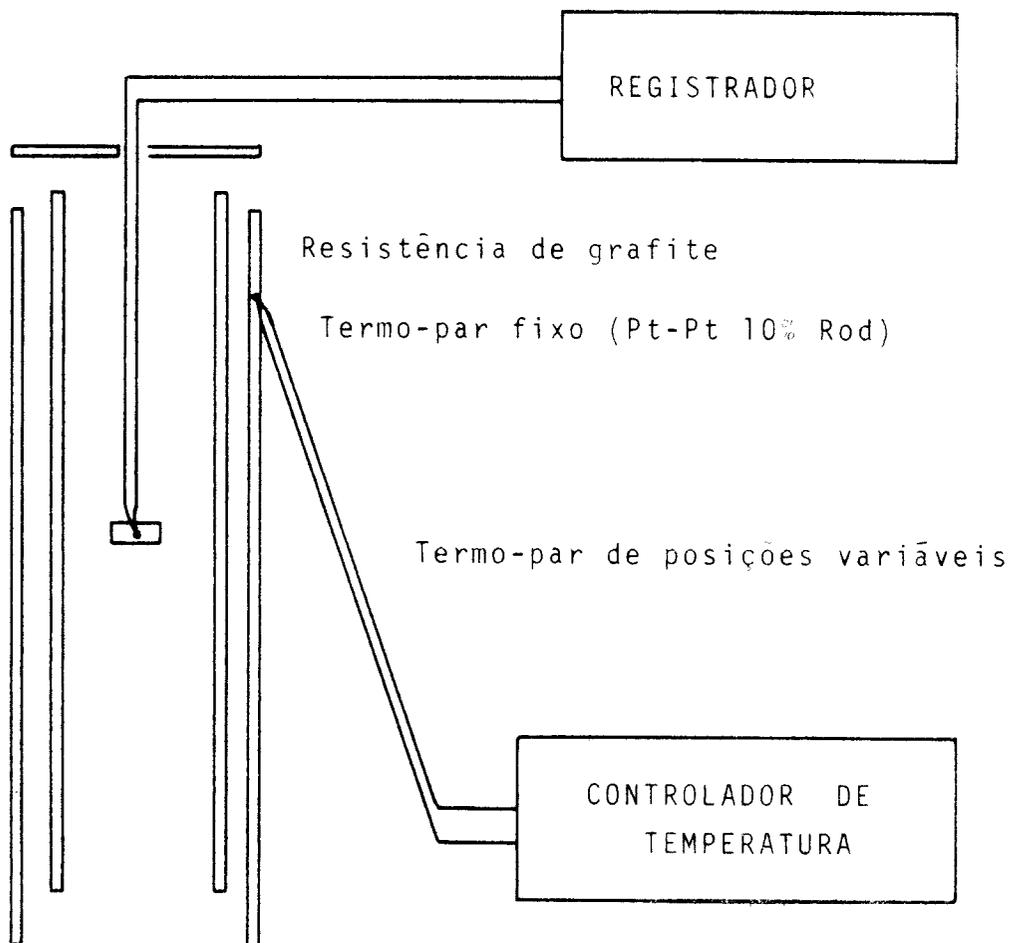
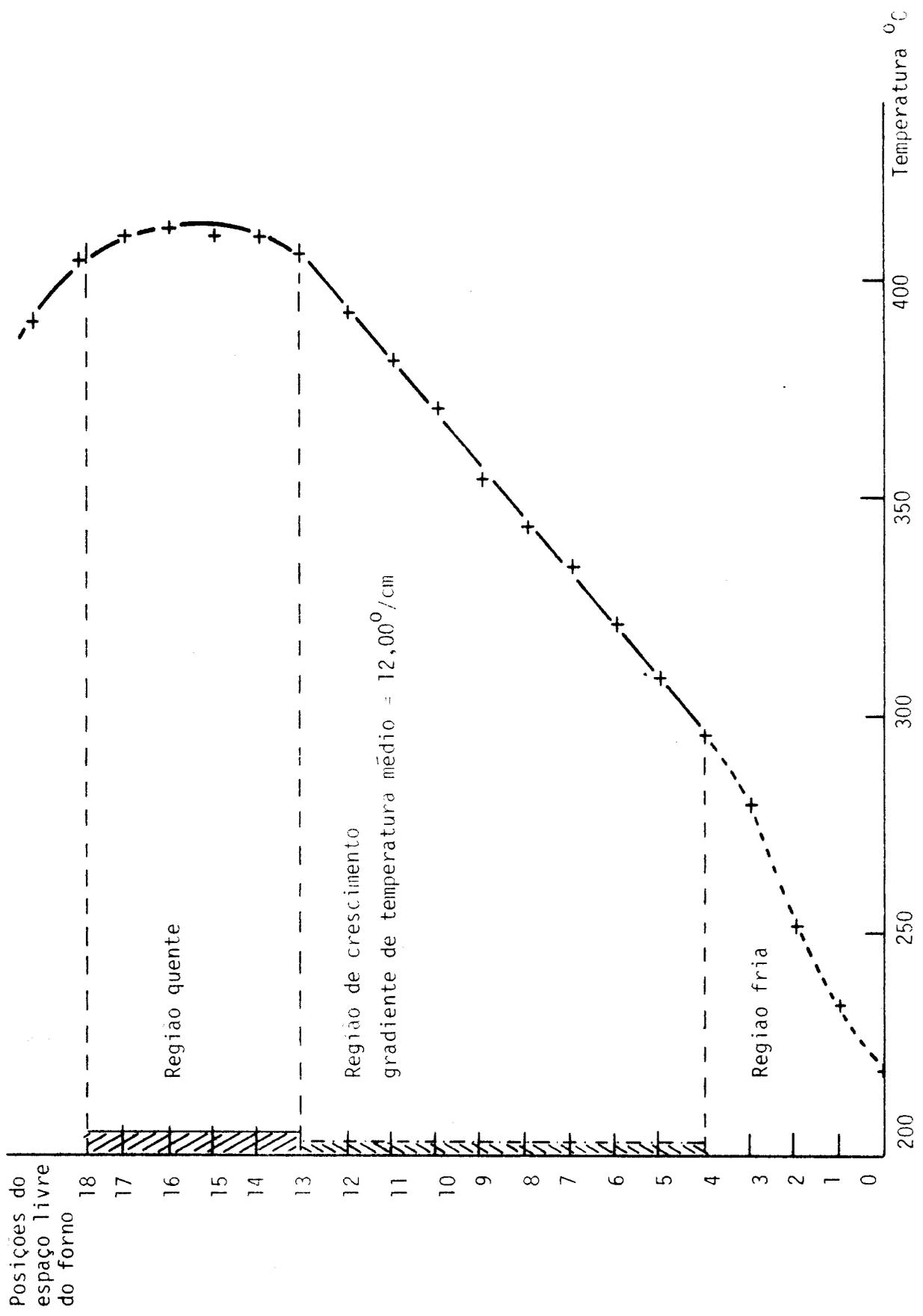
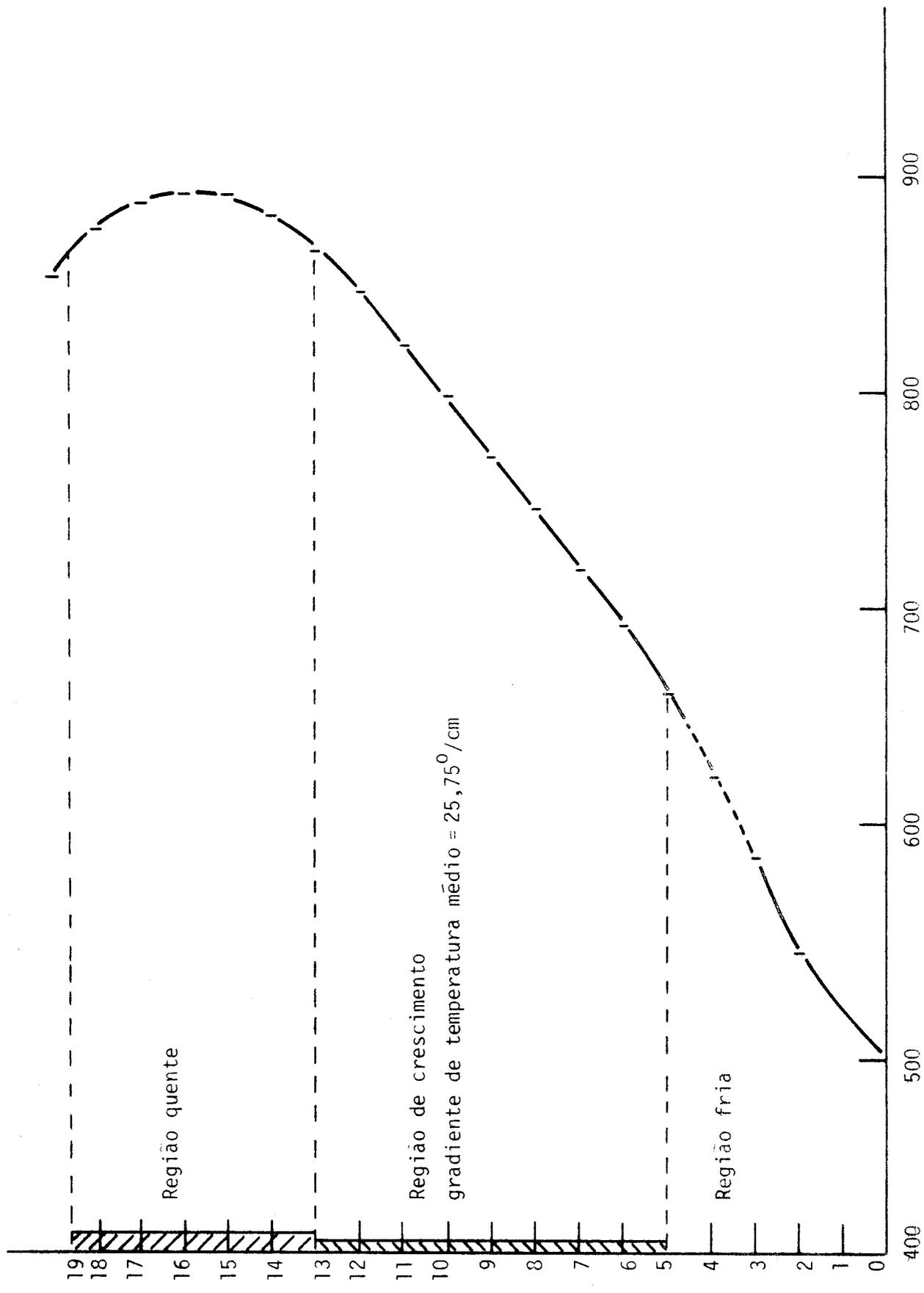


Figura 51

se neste trabalho, uma vez que a temperatura de fusão dos fluoretos (Litio e Manganês) é da ordem de 850°C , obtivemos na "região de crescimento" um gradiente de temperatura médio de $25,75^{\circ}/\text{cm}$, conforme gráfico 2. (Os gradientes foram medidos com um fluxo constante de argônio de 1 litro/min).





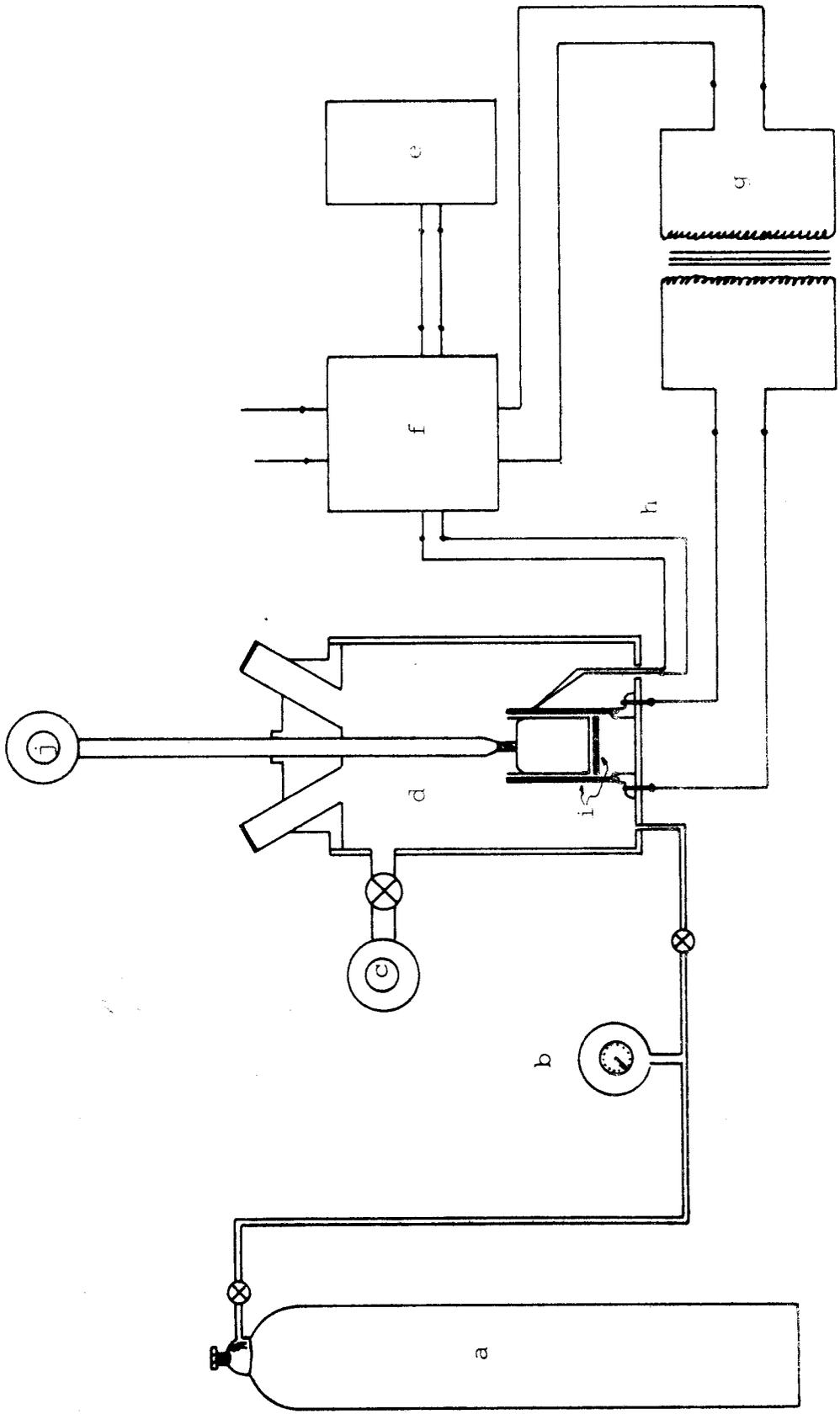
II.2.2 - Método Czochralski

No método Czochralski os monocristais de LiF foram crescidos em uma pressão constante de argônio.

O funcionamento do sistema é representado pelo diagrama 2, que é constituído por:

- a) Cilindro de argônio;
- b) Manômetro;
- c) Sistema de vácuo;
- d) Forno Czochralski;
- e) Programador;
- f) Controlador de Temperatura;
- g) Transformador (reduzidor de tensão);
- h) Termo-par;
- i) Resistências de Grafite;
- j) Sistema de Puxamento (dedo frio)

O sistema Czochralski, desenvolvido neste trabalho possui a versatilidade de ser utilizado na obtenção de monocristais no vácuo e em pressões moderadas de gases inertes, tais como o argônio, nitrogênio, Hélio, etc.. A temperatura máxima estimada para esse tipo de forno é de 1200°C.



CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Tamanho e morfologia dos cristais obtidosIII.1.1 - Método Bridgmann

O fator determinante na morfologia e tamanho dos monocristais crescidos pelo método Bridgmann é o cadinho utilizado no crescimento, uma vez que todo o material é cristalizado. Entretanto, ainda que o diâmetro do cristal possa ser um fator controlável com a variação do diâmetro do cadinho, o comprimento depende ainda da redução de volume do material na fusão, o que torna difícil de ser controlado na prática.

Portanto, se quisermos fazer uma estimativa da morfologia e do tamanho dos monocristais, devemos fazer uma melhor análise desses dois fatores:

a) Cadinhos utilizados

Os cadinhos foram feitos de grafite de fina granulção (UCAR). A conveniência da utilização desse material na confecção de cadinhos para o crescimento de fluoretos é a fácil remoção do cristal e o conseqüentemente reaproveitamento do cadinho.

Para que os cristais pudessem crescer orientados utilizamos uma semente, que pode ser reutilizada na orientação de diversos monocristais. Para que isso fosse possível, desenvolvemos cadinhos especiais compostos de

duas partes distintas: suporte da semente e região de crescimento.

Os cadinhos utilizados neste trabalho, foram construídos com as seguintes dimensões:

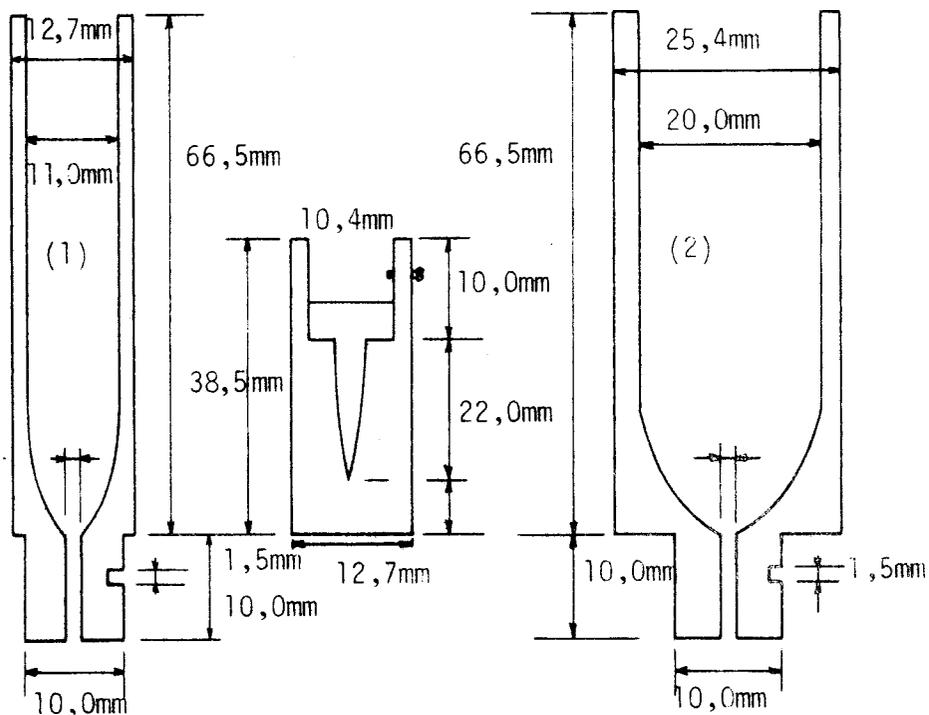


Figura 52

b) Redução do volume na fusão

Como a reposição de material durante o crescimento, neste método, se torna difícil de ser conseguida na prática, a redução do volume do material na fusão é um fator limitante no tamanho final do cristal. Para o caso particular de LiF a consideração desse fator é da maior importância se desejamos obter cristais de tamanho razoável em cadinhos compatíveis com a região de crescimento do forno, uma vez que o volume des

se material é reduzido a menos da metade na fusão.

Para contornar esse problema, em alguns casos fizemos uma fusão prévia do material e depois crescemos os monocristais. Entretanto, há um compromisso entre o tamanho e a pureza do cristal, uma vez que esse manuseio do material introduz impurezas indesejáveis na rede cristalina.

Os cristais obtidos através desse método são vistos em fotografias anexas e possuem as seguintes dimensões médias:

1- Crescidos em cadinhos modelo (1)

a) Com fusão prévia do material:

- diâmetro: 10 mm
- comprimento: 40 mm (20 mm na região cilíndrica e 20 mm na região cônica)

b) Sem fusão prévia do material:

- diâmetro: 10 mm
- comprimento: 32 mm (12 mm na região cilíndrica e 20 mm na região cônica)

2- Crescidos em cadinhos modelo (2)

a) Com fusão prévia do material:

- diâmetro: 19 mm
- comprimento: 36 mm (26 mm na região cilíndrica e 10 mm na região cônica)

b) Sem fusão prévia do material:

- diâmetro: 19 mm
- comprimento: 22 mm (12 mm na região cilíndrica e 10 mm na região cônica)

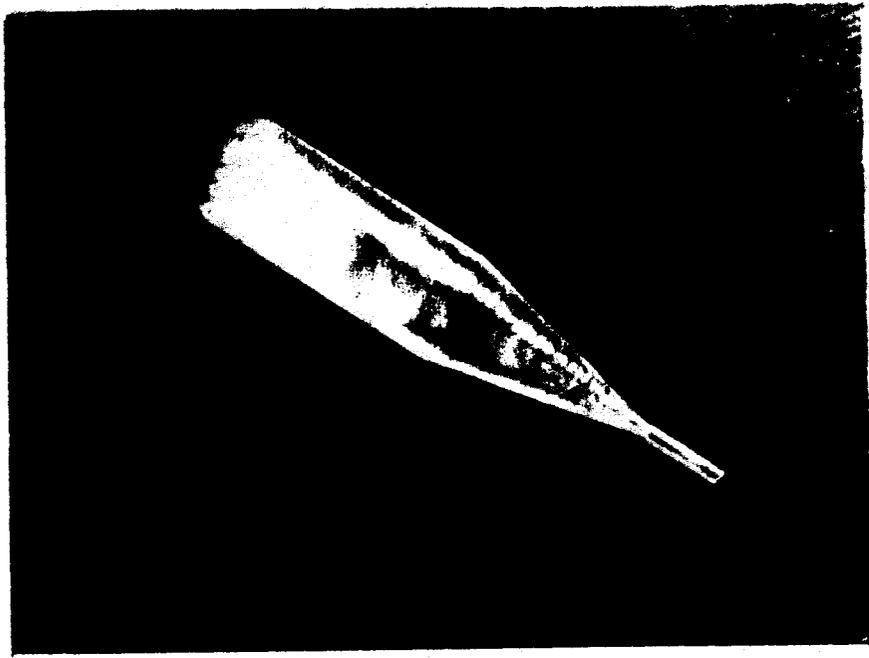


Figura 53

Cristal de LiF dopado com a razão molar 10^{-3} de MgF_2 crescido pelo método Bridgmann em fluxo constante de argônio. Velocidade de crescimento = 4 mm/h. (cristal crescido em cadinho de grafite modelo 1 com fusão prévia do material)

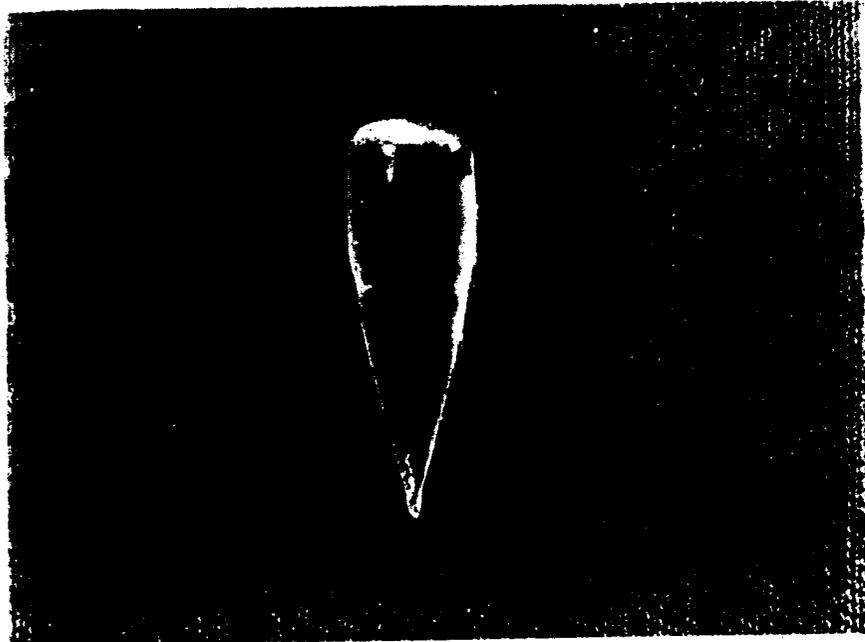


Figura 54

Cristal de LiF puro crescido pelo método Bridgmann em fluxo constante de argônio. Velocidade de crescimento = 2 mm/h. (cristal crescido em cadinho de grafite modelo 1 sem fusão prévia do material).

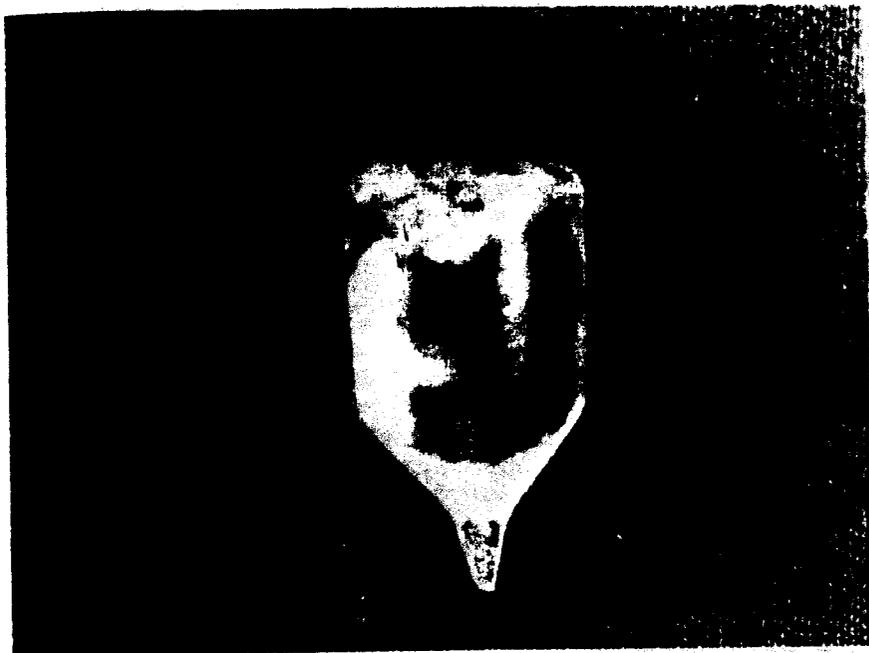


Figura 55

Cristal de LiF puro crescido pelo método Bridgmann em fluxo constante de HF. Velocidade de crescimento = 2 mm/h. (cristal crescido em cadinho de grafite modelo 2 sem fusão prévia do material).



Figura 56

Cristais de LiF dopados com a razão molar de 10^{-3} de MgF_2 crescidos pelo método Bridgmann em fluxo constante de argônio. Velocidade de crescimento = 4 mm/h. (cristais crescidos com fusão prévia do material). Os cristais apresentam defeitos macroscópicos em suas partes superiores (últimas a solidificarem) devido a alta concentração de Mg^{++} e a alta velocidade de crescimento.



Figura 57

Cristal de LiF puro crescido pelo método Bridgmann em fluxo constante de Argônio, juntamente com o cadinho utilizado no crescimento. Podemos notar claramente a redução de volume na fusão.

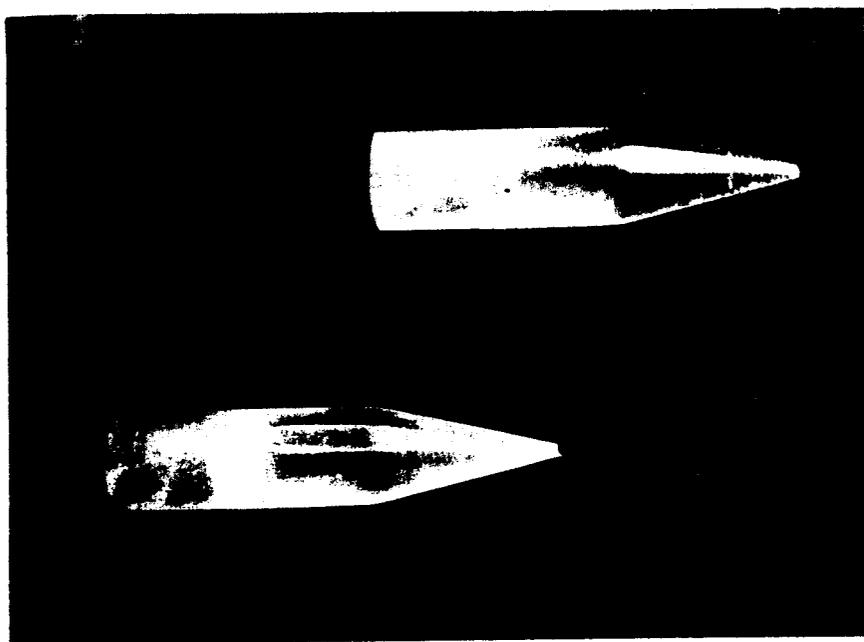


Figura 58

Cristais de LiF dopados com a razão molar de 10^{-3} de MgF_2 crescidos pelo método Bridgmann em fluxo constante de Argônio, com fusão prévia do material. Velocidade de crescimento = 2 mm/h. Podemos notar regiões distintas devido a concentração de impurezas na parte superior.

III.1.2 - Método Czochralski

No método Czochralski os fatores determinantes no tamanho e na morfologia dos monocristais são:

a) Velocidade de puxamento

Como os monocristais nesse método crescem por camadas na interface sólido-líquido os diâmetros dos cristais são determinados (dentro de certos limites) pelo tempo de contato entre as fases.

Quando o puxamento é efetuado automaticamente pode-se previamente determinar o diâmetro do monocristal, ou variá-lo durante o crescimento através da velocidade de puxamento;

b) Tempo de crescimento

O comprimento dos monocristais normalmente é determinado pelo tempo de crescimento, sendo que em casos ideais (com reposição de material e alta condutividade térmica dos monocristais) o comprimento pode ser ilimitado. Entretanto, em casos reais, o fator limitante é a baixa condutividade térmica, uma vez que os monocristais após atingirem um determinado comprimento a dissipação do calor de solidificação é dificultada e as velocidades de crescimento se tornam tão lentas que a continuação dos crescimentos são inviáveis economicamente;

c) Quantidade do material fundido

Quando os crescimentos são efetuados sem repo-

sição de material.

Os monocristais de LiF crescidos por este método foram puxados manualmente e seus diâmetros tiveram um controle visual.

A velocidade média de puxamento foi calculada em 6 mm/h e o tempo de crescimento médio em 5 horas.

As morfologias dos cristais obtidos são vistas em fotografias anexas, e o tamanho médio obtido é dado pelas dimensões:

- diâmetro: 30 mm ;
- comprimento: 35 mm .

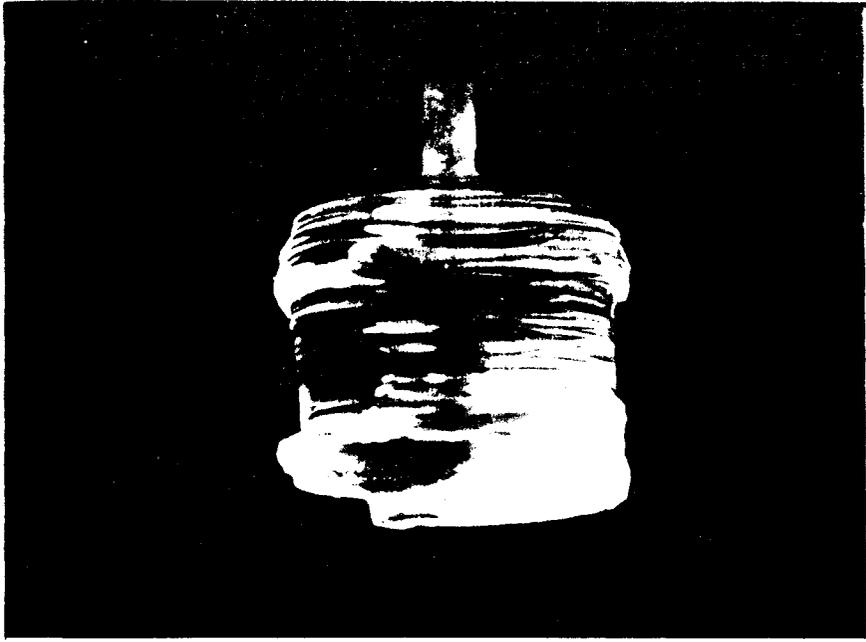


Figura 59

Cristal de LiF puro crescido pelo método Czochralski em uma pressão constante de 1 atm. de Argônio, vista lateral.

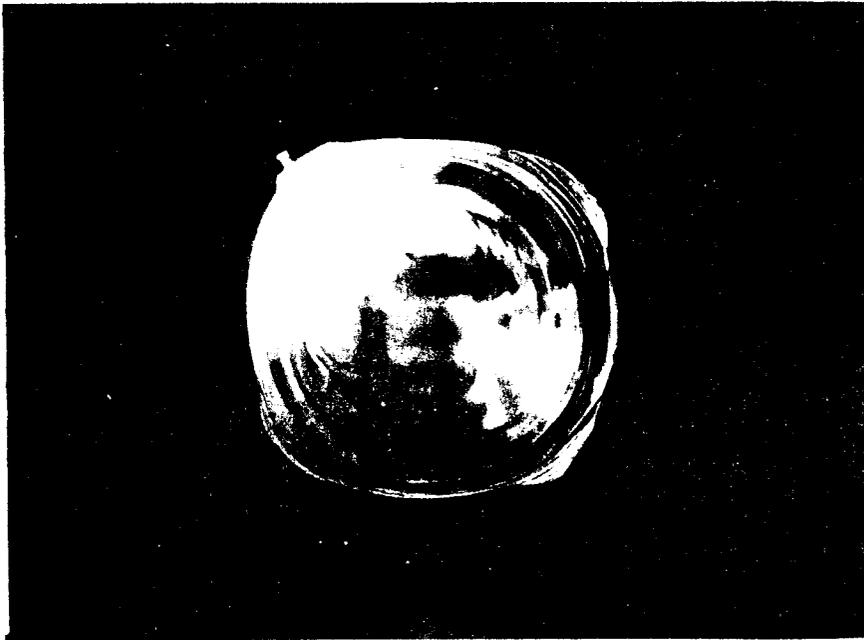


Figura 60

Vista superior da figura 59



III.2 - Análises de defeitos e purezas

III.2.1 - Considerações gerais

Grande parte das propriedades importantes dos cristais é fortemente dependente do tipo ou da concentração de defeitos que estão presentes nos cristais. Como exemplo de algumas dessas propriedades podemos citar, a condutividade elétrica e térmica, transições de fases, propriedades elásticas, etc.

Os defeitos pontuais, tais como vacâncias, elementos intersticiais e impurezas são termodinamicamente estáveis na rede cristalina para uma determinada temperatura, enquanto que as deslocações são termodinamicamente instáveis. Esses fatos nos mostram que é possível fazer um aprimoramento na perfeição do cristal reduzindo a densidade de deslocações, mas que é impossível reduzir os defeitos pontuais no processo de crescimento.

Com base nesses conhecimentos duas análises se fazem fundamentais:

a) Perfeição do cristal

Determinação da densidade de deslocações e das tensões internas dos cristais;

b) Pureza do cristal

Detecção de elementos estranhos na rede cristalina, suas concentrações e suas distribuições no cristal.

III.2.2 - Deslocações

O método mais simples de determinar a densidade

de deslocações em um monocristal de LiF é a contagem do número de deslocações através de um microscópio e fazer a divisão pela área da superfície cristalina.

A utilização desse método, entretanto, depende de um processo prévio que torne as deslocações visíveis. Para isso utiliza-se de um processo de ataque químico das deslocações através de uma substância apropriada. O ataque químico é feito simplesmente pela imersão dos cristais nessa substância.

O fenômeno físico proveniente dessa operação é essencialmente o reverso do crescimento. O crescimento cristalino se dá por camadas originadas por flutuações térmicas que são paralelas ao cristal. Quando essas camadas encontram deslocações, seus movimentos ficam obstruídos fazendo com que as camadas girem em torno das deslocações formando espirais. Os crescimentos, portanto, dos monocristais são feitos através dessas espirais. No ataque químico há a dissolução dos cristais produzindo depressões nas deslocações que são visíveis através de microscópios convencionais.

Do mesmo modo que podemos mudar o hábito de crescimento de um determinado cristal através da introdução de elementos estranhos em uma solução saturada podemos orientar a dissolução do cristal, obtendo-se assim espirais rasas e largas ou estreitas e profundas.

As dimensões das espirais são essencialmente determinadas pela razão v_1/v_n onde v_1 é a velocidade de des

locamento das camadas na superfície cristalina e v_n é a velocidade de dissolução normal, isto é, a velocidade com que as espirais são aprofundadas no cristal. Se a razão v_1/v_n é suficientemente pequena obtem-se espirais bem definidas. Um bom solvente deve fazer com que essa razão seja no máximo 10. A qualidade de solvente pode ser melhorada variando-se v_1 ou v_n . O método usual de diminuir v_1 é o adicionamento de impurezas no solvente. Para o LiF, J.J. Gilman, W.G. Johnston e G.W. Sears, mostraram que v_1 é altamente dependente da concentração de ferro em uma solução diluída de FeF_3 .

- Preparação do solvente

O solvente foi preparado fazendo reagir HF (soln-55%) com ferro metálico. Para a temperatura ambiente a reação não é completa, deixando o solvente ácido ainda que haja ferro em excesso.

Deixamos, portanto, o HF (soln-55%) reagir com ferro metálico em excesso durante 24 horas à temperatura ambiente. Filtramos o resultado dessa reação para retirar o excesso de ferro metálico. A substância filtrada foi então diluída em 3 partes iguais de água destilada, e utilizada como solvente "revelador" de deslocações do LiF.

Os LiF foram então clivados no plano {100} e mergulhados no solvente durante 30 segundos. Os cristais foram fotografados em um microscópio convencional:



Figura 61

A figura 61, nos mostra numa ampliação de 850 X, deslocações de um cristal de LiF puro, crescido pelo método Czochralski em atmosfera de Argônio.

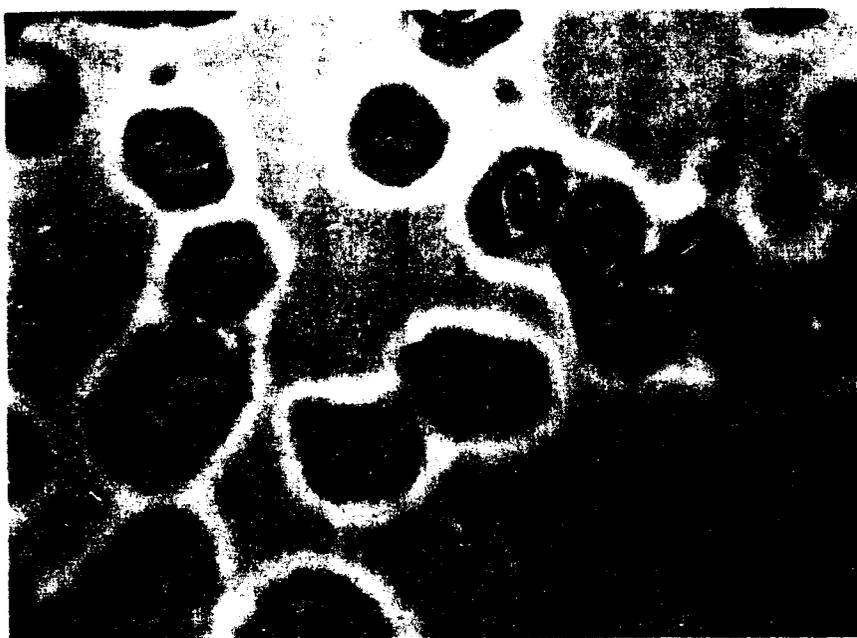


Figura 62

A figura 62 nos mostra o mesmo cristal, em uma região onde a densidade de deslocações é maior, devido a defeitos.

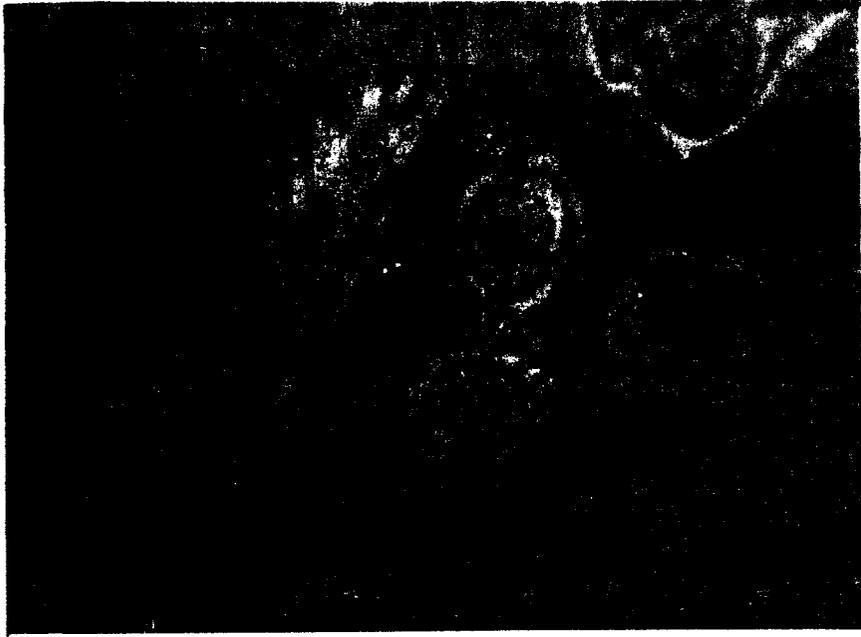


Figura 63

A figura 63 nos mostra numa ampliação de 850 X, deslocações de um cristal de LiF puro, crescido pelo método Bridgmann em atmosfera de HF.

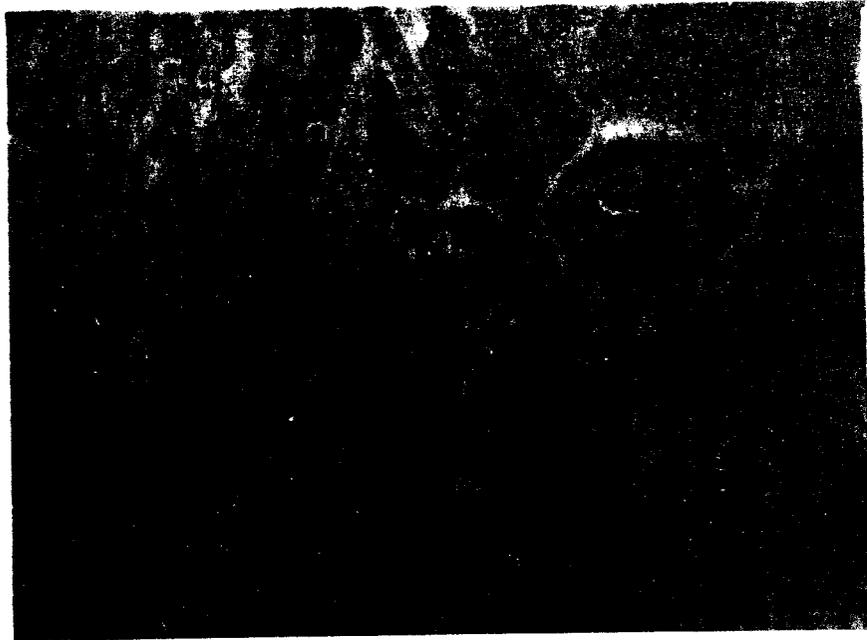


Figura 64

A figura 64 nos mostra o mesmo cristal em outra região com um número maior de deslocações. Podemos ainda notar diversos defeitos como bolhas e estrias produzidas durante o crescimento.

As densidades de deslocações calculadas através de diversas amostragens dos cristais foram da ordem de $10^4/\text{cm}^2$ tanto para os cristais crescidos pelo método Bridgmann quanto para os crescidos pelo método Czochralski.

III.2.3 - Tensões internas

Os cristais de LiF perfeitos são isotrópicos, entretanto na presença de tensões internas tornam-se birrefringentes.

As tensões internas são provocadas pela velocidade de crescimento inadequada, pelo esfriamento rápido ou pela presença de íons estranhos na rede cristalina. A distribuição das tensões internas na rede cristalina depende de diversos parâmetros que são difíceis de serem controlados, por isso não são uniformes, isto é, a birrefringência do cristal varia de ponto a ponto.

O processo de visualização das regiões tensionadas pode ser feito através do esquema:

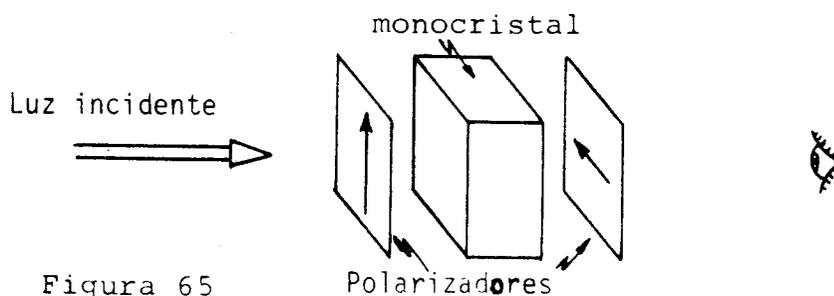


Figura 65

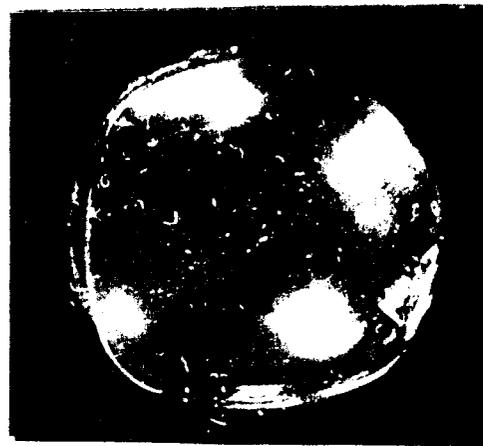
isto é, o esquema é constituído de uma fonte de luz e de dois polarizadores cruzados. A figura 66 nos mostra as regiões tensionadas em cristais de LiF crescidos pelo método

do Czochralski.



(A)

Figura 66

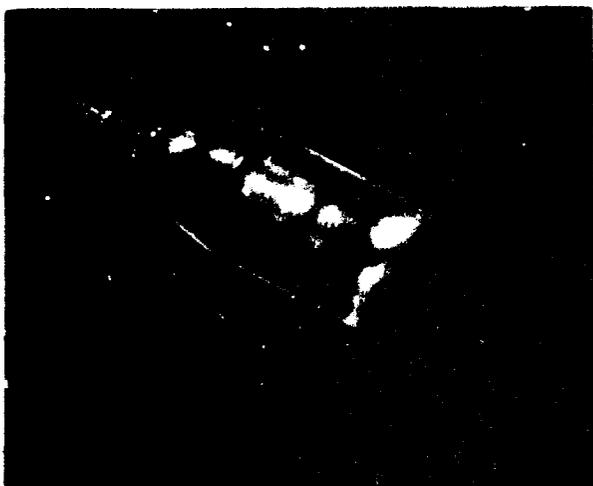


(B)

- (a) Cristal de LiF dopado com a razão molar de 10^{-3} de MgF_2 ;
 (b) Cristal de LiF puro.

Como os monocristais da figura 66 são de mesma espessura e foram crescidos e esfriados nas mesmas condições, podemos notar o efeito do Mg^{++} na criação de tensões internas na rede cristalina do LiF.

Similarmente, a figura 67 nos mostra cristais de LiF crescidos pelo método Bridgmann.



(A)



(B)

Figura 67

O cristal da figura 67a foi crescido dopado com 10^{-3} de MgF_2 (razão molar) apresenta nitidamente uma região tensio-nada onde o gradiente de temperatura é menor (ver apên-dice A) enquanto que o LiF puro da figura 67b quase não apresenta tensões internas.



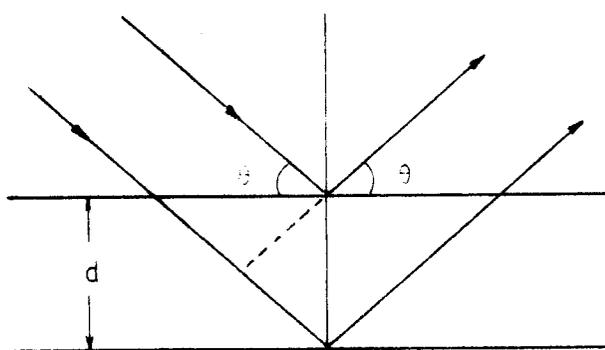
Figura 68

A figura 68 mostra os mesmos cristais da figura 67 e obje-tiva enfatizar a transparência dos cristais utilizados na visualização das tensões internas.

Podemos, ainda, como última análise da perfei-ção dos cristais obtidos, através do diagrama de Laue, es-timar a quantidade de contornos de grãos em uma região cristalina.

O diagrama de Laue é obtido através da difração de Raio-X, que ao incidir sobre um cristal é difratado já

que os espaçamentos entre os planos da rede são da ordem de seu comprimento de onda:



d = distância interplanar

Figura 69

Para que haja um máximo de difração a condição de Bragg deve ser obedecida:

$$2d \sin \theta = m\lambda$$

$m = n^\circ$ inteiro

λ = comprimento de onda do raio-x

A figura 70 nos mostra o diagrama obtido nessas condições. Se os contornos de grãos estivessem presentes

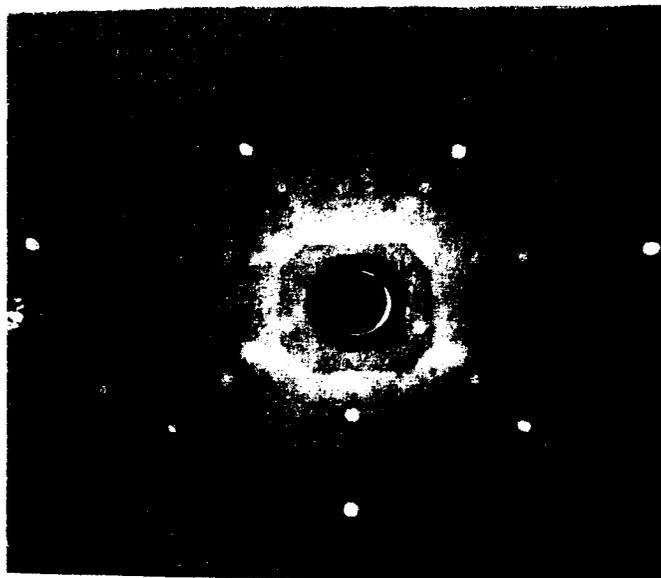


Figura 70

em grande quantidade nessa região, os planos cristalinos não seriam bem definidos e os espaçamentos entre eles d sofreriam variações que alteraria a condição de Bragg para a difração. Isso acarretaria na má definição dos pontos obtidos no diagrama, o que, como podemos ver na figura 70, não aconteceu. Esse resultado nos assegura que os contornos de grãos estão presentes em quantidade moderada.

III.2.4 - Análise de pureza

A maior fonte de impurezas no crescimento de monocristais é sem dúvida o próprio nutriente. O conhecimento prévio, portanto, do grau de pureza dos sais utilizados no crescimento é de fundamental importância para a avaliação do resultado final e na identificação das fontes de contaminação-

Os sais utilizados no crescimento de nossos cristais foram fornecidos pela Riedel e possuíam as seguintes especificações:

Fluoreto de Lítio

Pureza nominal.....	99,5	%
Perdas por calcinação (400°C).	0,5	%
Fe	0,005	%
Cl	0,005	%
SO ₄	0,05	%

Fluoreto de Magnésio

"Opticamente puro"

a) Análises quantitativas1. Absorção atômica

As análises por absorção atômica foram efetuadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Os cristais analisados foram:

- cristal de LiF dopado com a razão molar de 10^{-3} de MgF_2 crescido pelo método Czochralski em uma pressão constante de Argônio de 1 atmosfera.

Resultado obtido:

Elementos	Concentração (n_1/n_2)
Cd	não detectado
Fe	não detectado
Na	$3,4 \times 10^{-5}$
Ca	não detectado
Mg	$8,9 \times 10^{-4}$
Pb	não detectado

Quantidade da amostra analisada 0,25 g diluída em 250 ml de HF (soln).

- cristal de LiF puro crescido pelo método Bridgman em atmosfera de HF à pressão de 1 atmosfera.

Resultado obtido:

Elementos	Concentração (n_1/n_2)
Cd	não detectado
Fe	não detectado
Na	$1,7 \times 10^{-5}$
Ca	não detectado
Mg	$4,3 \times 10^{-5}$
Pb	não detectado

$n = n^\circ$ moles

Quantidade da amostra analisada 0,25 g diluída em 250 ml de HF (soln).

O coeficiente de segregação efetivo do LiF dopado com a razão molar de 10^{-3} de MgF_2 é 0,8. A concentração do sólido é dada por:

$$C_s = k C_l$$

portanto

$$C_s = 0,8 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-4} \text{ (razão molar) .}$$

O primeiro cristal analisado deveria apresentar a concentração calculada. Entretanto o desvio de concentração pode ser justificado pela imprecisão da concentração da fase líquida, uma vez que uma significativa concentração de Mg foi detectada no cristal obtido do sal puro.

2. Medida de concentração através da técnica de ITC

Na técnica de ITC utilizamos o mesmo equipamento descrito por R. Roberto²⁵. Após o tratamento térmico a $700^\circ C$, resfriamos os cristais à temperatura conveniente para polarização da amostra com um campo elétrico

constante, durante 5 minutos. A amostra foi então resfriada, com o campo elétrico aplicado, até cerca de 77°K. Medimos a corrente elétrica com um eletrômetro KITHLEY, modelo 610-C, e registramos a mesma num registrador de duas penas RIKADENKY, simultaneamente com as temperaturas. A velocidade de aquecimento era constante e valia aproximadamente 0,03°K/s.

O cálculo de número de dipolos vacâncias-impurezas por unidade de área é dado por:

$$N_d = \frac{3 P_o k T_p}{p^2 E_p}$$

onde

$$P_o = \frac{1}{A} \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt$$

é a polarização média inicial, k é a constante de Boltzmann, T_p a temperatura do pico, p o momento dipolar elétrico e E_p o campo elétrico aplicado na polarização. As polarizações iniciais foram calculadas através das curvas experimentais dos gráficos 1 e 2.

Os resultados obtidos através deste método foram:

Cristais	Método	Atmosfera	Concentrações
LiF 10 ⁻³ MgF ₂	Czochralski	Argônio	4,6 x 10 ⁻⁴
LiF 10 ⁻³ MgF ₂	Bridgmann	Argônio	2,0 x 10 ⁻⁴

Como neste método de cálculo de concentrações diversas aproximações foram feitas, como, por exemplo, a não deformação da rede cristalina pela presença do par vacâncias-impurezas e a suposição que o campo elétrico aplicado na polarização fosse constante em todo o cristal, podemos considerar os resultados como dentro das expectativas.

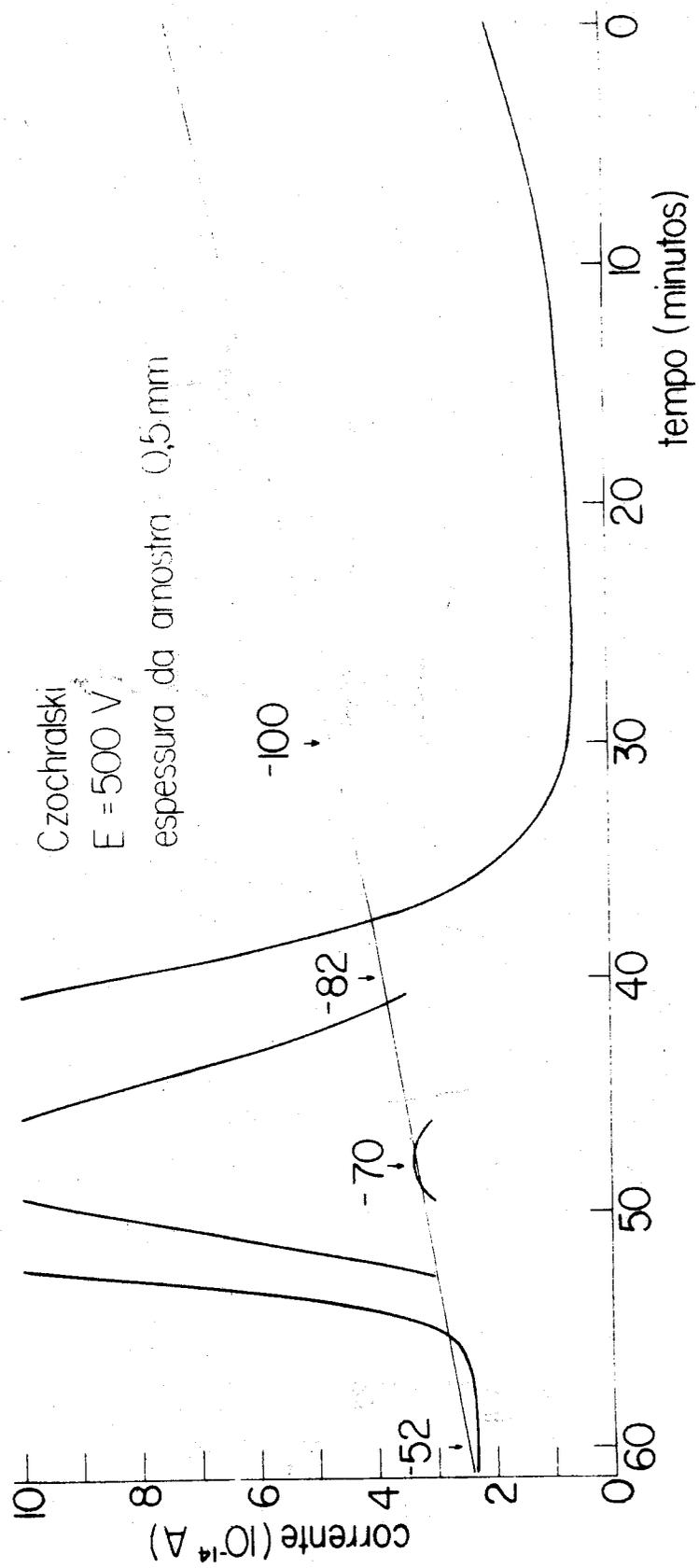
3. Distribuição de impurezas no crescimento

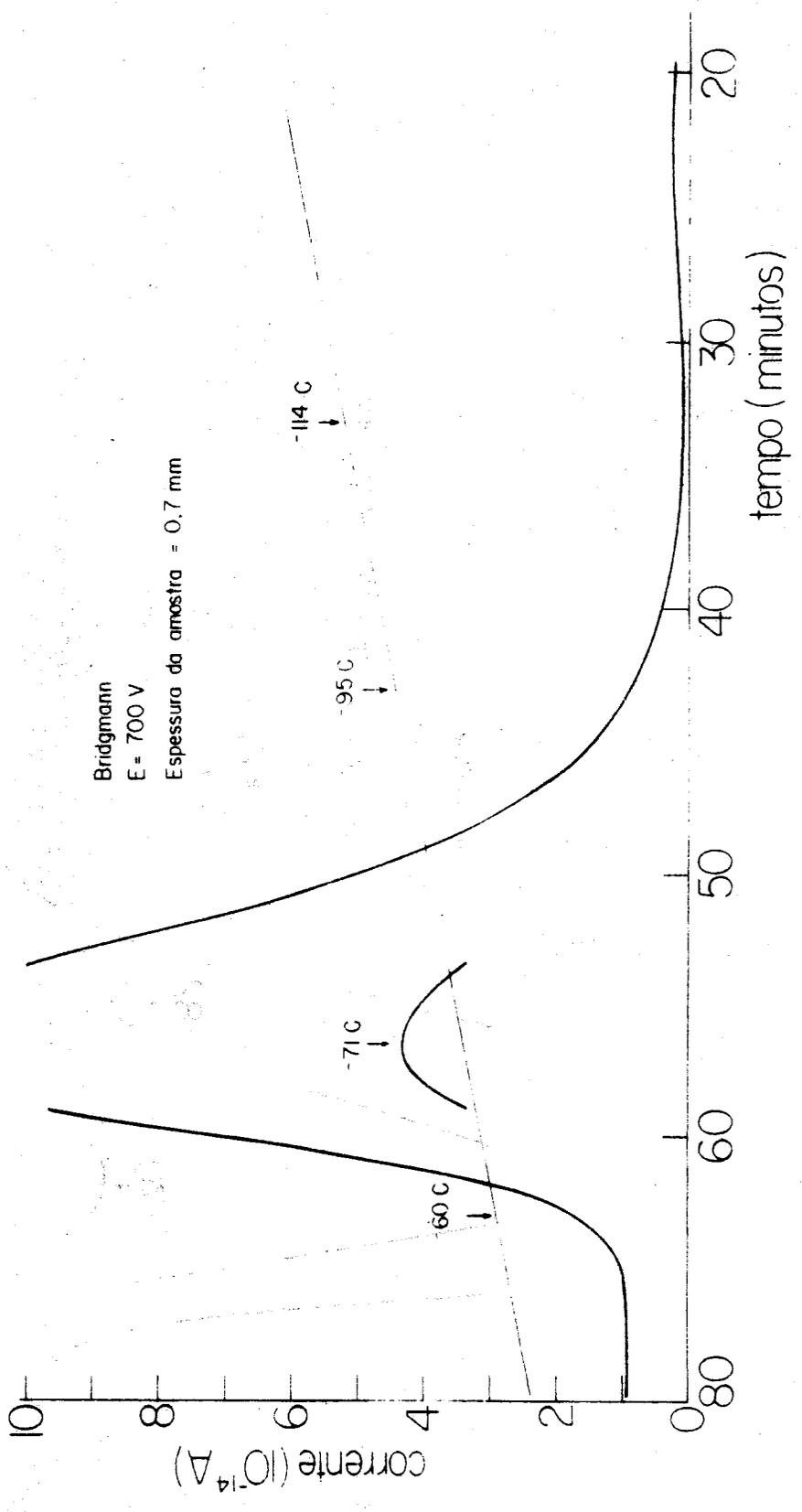
Como foi visto no capítulo I, a distribuição de impurezas dentro de uma rede cristalina na solidificação fracional é governada pela relação de Pfann:

$$C = C_0 (1 - g)^{1-k}$$

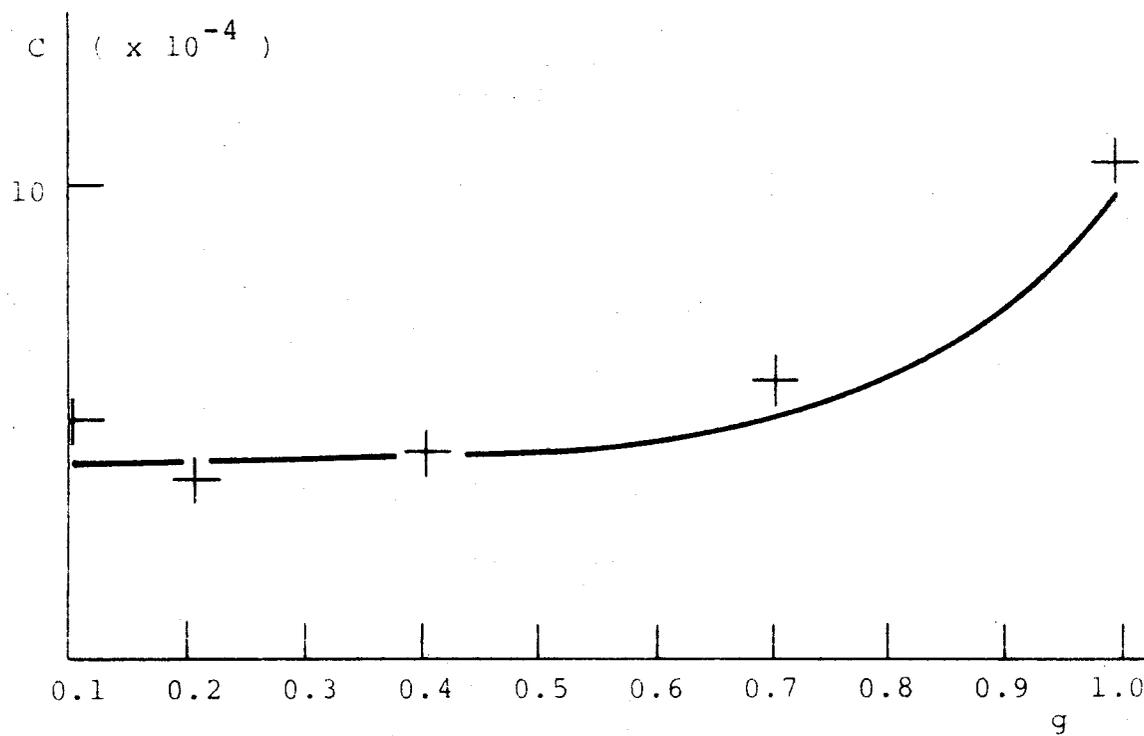
O gráfico 3 nos mostra a curva de distribuição dada relação de Pfann de um monocristal de LiF dopado com a razão molar de 4×10^{-4} de MgF_2 crescido pelo método Bridgman (solidificação fracional) e as concentrações experimentais obtidas de diferentes regiões por absorção atômica (análises feitas pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal).

Notamos que há uma diferença de concentração entre o início e o final da solidificação, devido à segregação das impurezas para a fase líquida. Para efeito dos cálculos das concentrações pela relação de distribuição de Pfann, foi suposto que o coeficiente de segregação efetivo valia 0,8 e era constante no intervalo de concentrações entre $10^{-3} \leftrightarrow 4 \times 10^{-4}$. Entretanto essa aproximação causou um desvio entre os dados experimentais e a relação





de distribuição de Pfann, mostrando que o coeficiente de segregação efetivo era menor que o valor considerado nos cálculos uma vez que podemos notar claramente no gráfico 3 que as diferenças de concentrações reais são maiores.



b) Análises qualitativas

As análises qualitativas foram efetuadas por espectrometria nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho. No infravermelho fizemos uma análise qualitativa das impurezas enquanto que na região do ultravioleta, foi feita uma análise comparativa de suas concentrações. Na região visível os cristais não apresentaram impurezas

que fossem detectáveis por esse método.

- Região infravermelho

Para a análise dessa região foi utilizado o espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo 180 (2.500 a 55.000 nm). Os resultados obtidos são mostrados no gráfico 4.

Podemos notar que o cristal crescido pelo método Czochralski em 1 atmosfera de Argônio apresenta um pico de absorção em 2.700 nm, devido à presença de OH^- na rede cristalina, enquanto o crescido pelo método Bridgmann em atmosfera de HF essa impureza foi praticamente eliminada.

- Região ultravioleta

Para a análise dessa região foi utilizado o espectrofotômetro CARY-17 (180 a 2.500 nm). Os resultados obtidos são mostrados no gráfico 5.

Notamos a baixa concentração de impurezas no cristal e crescido nos U.S.A.. Entretanto essa comparação somente seria totalmente válida se em seu crescimento fosse utilizado o mesmo nutriente dos outros cristais.

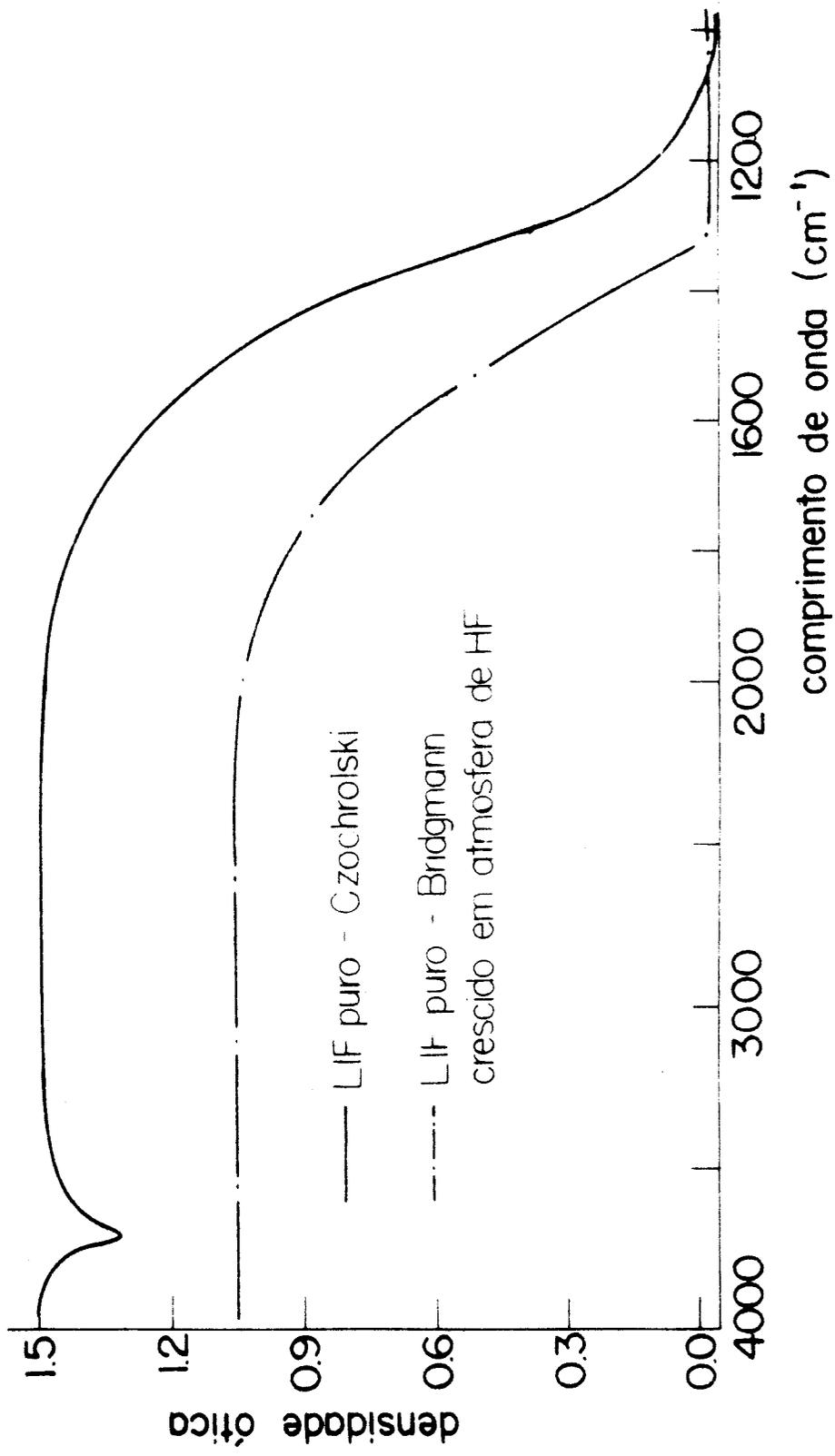
O mesmo nutriente, entretanto, foi utilizado nos crescimentos dos outros cristais. Notamos claramente a influência do HF na atmosfera de crescimento na eliminação do OH^- da rede cristalina, comparando as curvas a e c. A comparação entre as curvas a e d, isto é, comparando os cristais crescidos por métodos diferentes, notamos a vantagem do método Czochralski sobre o Bridgmann no

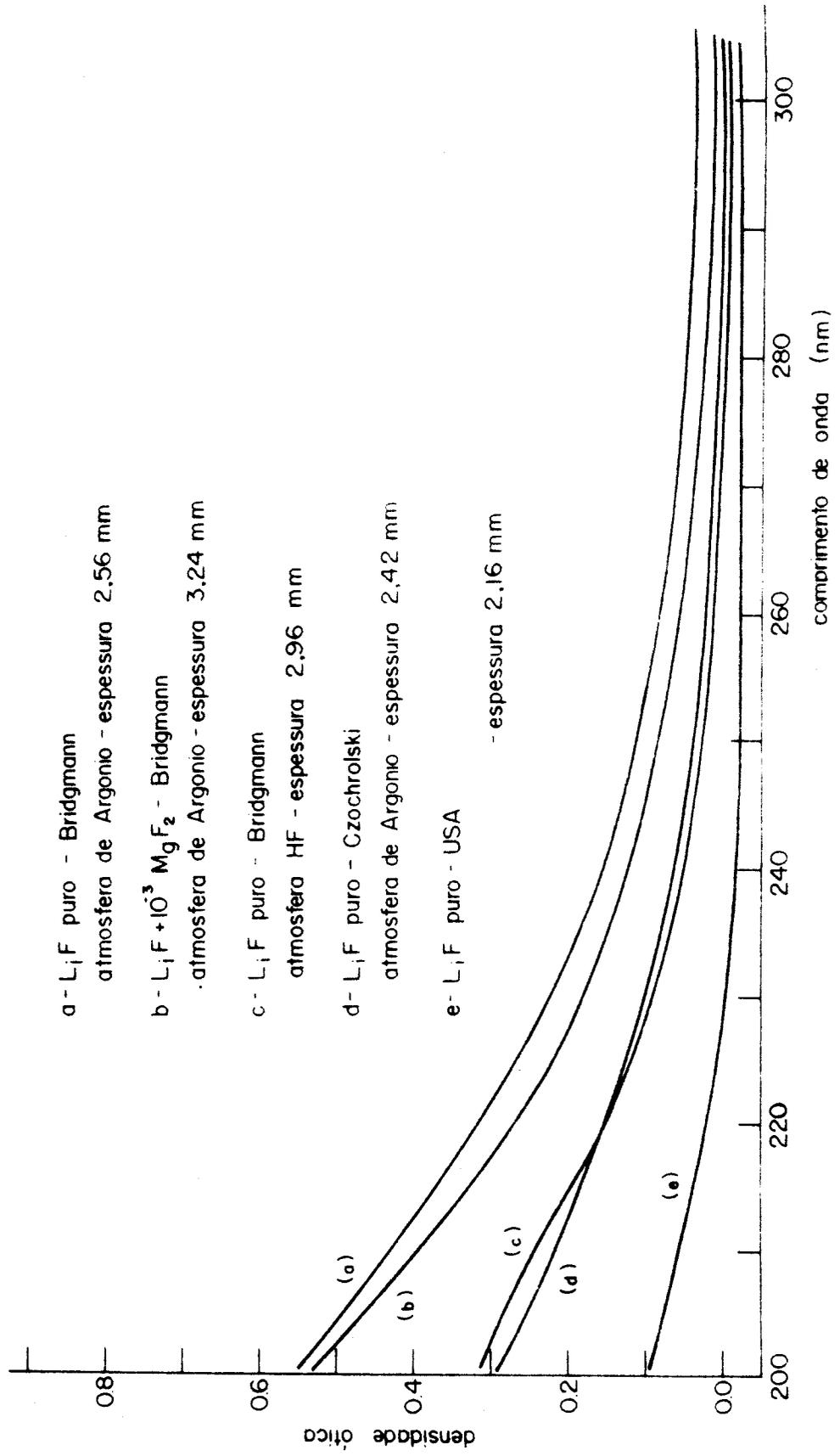
aspecto de contaminação, desde que os crescimentos efetuados por este último, foi utilizado o fluxo constante de Argônio, o que normalmente introduz impurezas no ambiente de crescimento.

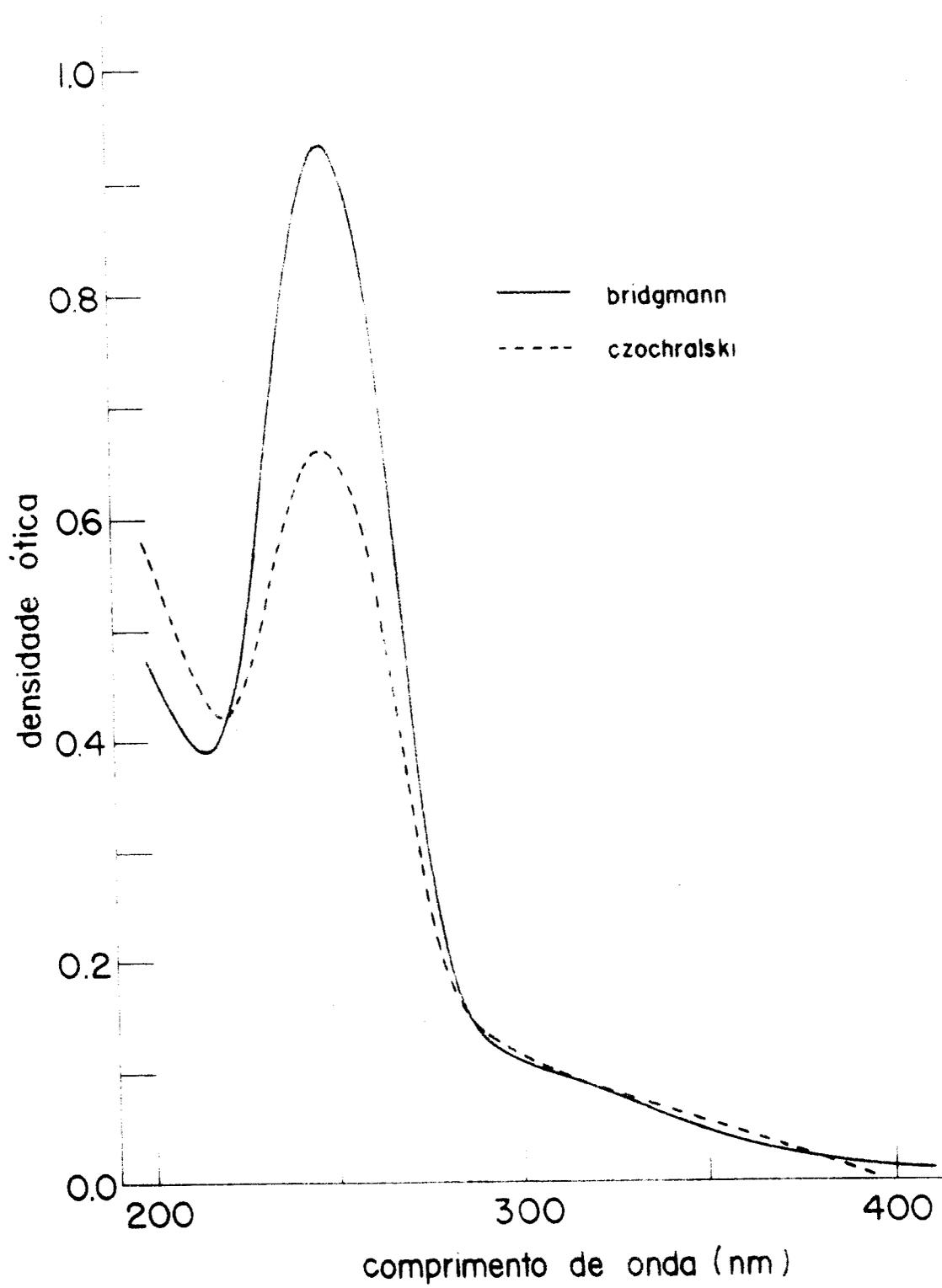
O gráfico 6 nos mostra os picos de absorção de centro F de dois cristais crescidos pelos métodos Czochralski e Bridgmann. A formação de centros F nos cristais foi obtida através da incidência de raio-X de alta potência nas amostras durante 3 minutos.

As amostras foram, então, no espectrofotômetro CARY-17 e feita a espectroscopia em toda a região do ultravioleta.

Os resultados, apresentados no gráfico 6, confirmam as posições dos picos de absorções em comprimento de onda previsto e tabelado para os centros F do LiF para ambos os cristais crescidos pelos métodos Czochralski e Bridgmann.







CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos dois métodos de crescimento de monocristais por fusão: o método Bridgmann (solidificação fracionada) e o método Czochralski (por puxamento). A escolha entre eles do melhor método de crescimento vai depender das características de cada cristal a ser crescido e qual o resultado final desejado. Se desejamos cristais de grandes dimensões, por exemplo, devemos optar pelo método Czochralski uma vez que o método Bridgmann limita muito o tamanho final do monocristal, entretanto, possui a vantagem de cristalizar todo o material utilizado sendo esse fator importante no crescimento de monocristais de sais caros. Há cristais, porém, que só podem ser crescidos por um desses métodos ficando a opção quanto ao resultado final prejudicada.

Os fornos por nós projetados foram totalmente construído com "know how" nacional nas oficinas do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, e apresentaram ótimo desempenho quando em operação. A maior importância foi dada à construção do forno de crescimento de monocristais pelo método Bridgmann em virtude de ser o primeiro forno com as suas características em operação no Brasil.

As qualidades dos monocristais obtidos podem ser consideradas, em regra geral, como boas. Os cristais crescidos pelo método Bridgmann, em alguns casos como nas figuras 63 e 64, apresentaram certas regiões com defeitos que puderam ser observados quando ampliados 850X. Entretanto apresentaram baixa densidade de des

locações ($10^4/\text{cm}^2$ considerada ótima na referência 16). As tensões vistas na figura 66, podem ser reduzidas pelo tratamento térmico dos cristais crescidos. Elementos estranhos foram, entretanto, observados na rede cristalina, principalmente o OH^- que estava presente em quase todos os cristais de LiF crescidos. Pudemos observar ainda que a concentração de OH^- era sensivelmente reduzida quando o cristal era crescido em atmosfera de HF .

A maior importância deste trabalho, porém, é a utilização futura dos fornos desenvolvidos. As características especiais desses equipamentos nos dão a possibilidade de crescer monocristais de fluoretos tais como MnF_2 , PbF_2 , CaF_2 , etc. que são obtidos em atmosfera de HF e de nitretos tais como Li_3N , etc., que é o objetivo do nosso próximo trabalho.

APÊNDICE A

ABAIXAMENTO DA TEMPERATURA DE FUSÃO PARA SOLUÇÕES DILUÍDAS

No equilíbrio de fases, por exemplo líquido e vapor, de uma substância pura, as fases possuem o mesmo potencial químico:

$$\mu^{\ell} = \mu^{\text{v}}$$

onde

$$d\mu^{\ell} = v^{\ell}dP - s^{\ell}dT \quad (\text{equações de Gibbs-Duhem para as fases})$$

$$d\mu^{\text{v}} = v^{\text{v}}dP - s^{\text{v}}dT$$

Portanto, temos:

$$v^{\ell}dP - s^{\ell}dT = v^{\text{v}}dP - s^{\text{v}}dT$$

ou

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (\text{equação de Clausius-Clapeyron})$$

como $\Delta s = \frac{\Delta H_{\text{v}}}{\Delta T}$ (onde ΔH_{v} é o calor de vaporização) temos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{v}}}{T \Delta v} = \frac{\Delta H_{\text{v}}}{T(v^{\text{v}} - v^{\ell})}$$

como $v^{\text{v}} \gg v^{\ell}$ e supondo o vapor comportando-se como um gas ideal, temos: ($v^{\text{v}} = RT/P$).

Substituindo, temos:

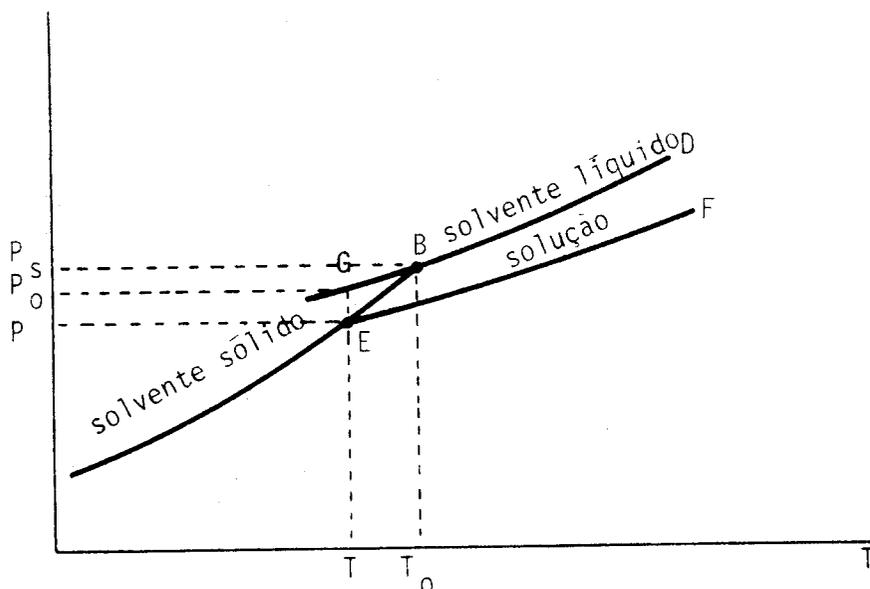
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{v}} P}{R T^2}$$

ou

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_V}{R T^2} \quad (1)$$

Essa equação é portanto a equação de Clausius-Clapeyron aplicada em um caso especial (transição de fases líquido-vapor e vapor ideal). Ela nos dá a inclinação da curva de equilíbrio entre as fases em um diagrama de fases $P \times T$.

Tomemos P_s como a pressão de vapor de um sólido puro em equilíbrio com uma fase líquida da mesma substância na temperatura T_0 e P a pressão de vapor de um sólido puro em equilíbrio com uma solução líquida, na temperatura T , e ainda P_0 como a pressão de vapor do líquido puro super-resfriado à temperatura T , conforme gráfico:



Como os pontos G e B estão sobre a mesma curva de pressões de vapor, essas pressões estão relacionadas pela equação de Clausius - Clapeyron:

$$\ln \frac{P_s}{P_o} = \frac{\Delta H_v (T_o - T)}{R T_o T} \quad (\text{equação 1 integrada no intervalo } T \rightarrow T_o)$$

onde ΔH_v é o calor de vaporização do solvente puro. Similarmente podemos escrever para a curva EB:

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{\Delta H_s (T_o - T)}{R T_o T}$$

onde ΔH_s é o calor de sublimação do solvente.

Subtraindo as duas equações, obtemos:

$$\ln P_s - \ln P_o - \ln P_s + \ln P = \frac{\Delta H_v (T_o - T)}{R T_o T} - \frac{\Delta H_s (T_o - T)}{R T_o T}$$

Portanto:

$$\ln \frac{P}{P_o} = - \frac{(\Delta H_s - \Delta H_v) (T_o - T)}{R T_o T}$$

mas $(\Delta H_s - \Delta H_v) = \Delta H_f$ (calor de fusão do solvente).

Logo podemos escrever:

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_o T} \quad (\text{onde } T_o - T = \Delta T_f \text{ abaixamento da temperatura em fusão}).$$

Se assumirmos de que a Lei de Raoult possa ser aplicada na solução (solução diluída), temos:

$$P = P_o X_1$$

ou

$$X_1 = \frac{P}{P_0} = 1 - X_2 \quad .$$

Para $X_2 \ll 1$, temos que $\ln(1 - X_2) = -X_2$ e $T_0 T = T_0^2$, logo obtemos:

$$-X_2 = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0^2}$$

e finalmente

$$T_f = \left(\frac{R T_0^2}{\Delta H_f} \right) X_2$$

APÊNDICE B

RELAÇÃO ENTRE O GRADIENTE DE TEMPERATURA E A
VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

A quantidade de energia calorífica cedida por um corpo de temperatura T , para a sua vizinhança de temperatura T' , onde $T > T'$, depende das propriedades intrínsecas do corpo e da vizinhança, da diferença de temperatura e o tempo que esse corpo fica exposto a esse gradiente térmico.

Se o calor é cedido por condução, a energia cedida é dada por:

$$E_c = \int_{t_1}^{t_2} q_c dt$$

onde $q_c = k A(T - T')$, sendo k a condutividade térmica do corpo, A é a área da secção pelo qual o calor flui. Evidentemente estamos considerando a condutividade da vizinhança como infinita, isto é, o corpo é colocado em um banho térmico de temperatura T' . Analogamente podemos escrever para a energia cedida por radiação:

$$E_r = \int_{t_1}^{t_2} Q_r dt$$

onde $Q_r = q_r - q'_r$, sendo q_r o calor irradiado pelo corpo dado por

$$q_r = \gamma AT^4$$

e q'_r é o calor irradiado pelo banho e absorvido pelo corpo, que

é dado por:

$$q'_r = AT'^4$$

Portanto a energia total cedida ao banho, pelo corpo, no tempo $t = t_2 - t_1$, pode ser escrita como:

$$E_t = \int_{t_1}^{t_2} (Q_r + q_c) dt$$

A solidificação de um monocristal, como sabemos, liberta o calor latente de solidificação, e esse calor deve ser cedido ao meio (no método de crescimento Bridgmann, para região fria do forno) por condução e por radiação (supondo que não haja convecção), para que a solidificação tenha continuidade.

Para maximizar o fluxo de calor devemos aumentar o gradiente de temperatura. Outra solução seria manter o fluxo de calor constante e aumentar o tempo de exposição do monocristal na região fria do forno, isto é, diminuir a velocidade de solidificação.

Se o tempo de exposição não for suficientemente grande, (velocidade de solidificação pequena) para um determinado gradiente de temperatura constante, de modo que o calor latente não seja totalmente dissipado, esse resíduo de energia permanecerá no monocristal aumentando a sua temperatura.

O tempo de exposição necessário para que a dissipação do calor latente seja completa, depende das propriedades intrínsecas do monocristal e essencialmente de sua condutividade térmica.

ca, uma vez que normalmente a geometria e o gradiente de temperatura são mantidos constantes. Vamos, por exemplo, supor um monocristal de condutividade térmica k movendo-se com velocidade R (velocidade de crescimento), em um gradiente de temperatura $\frac{\Delta T}{\Delta y}$:

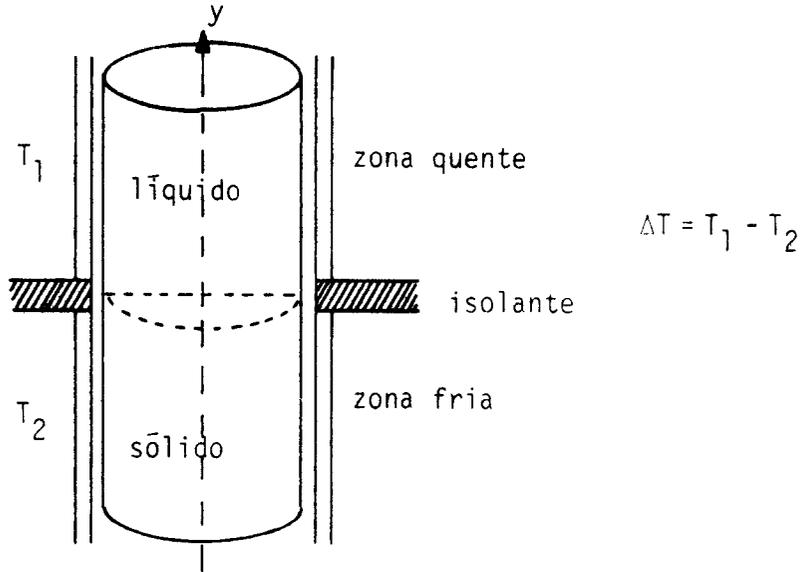
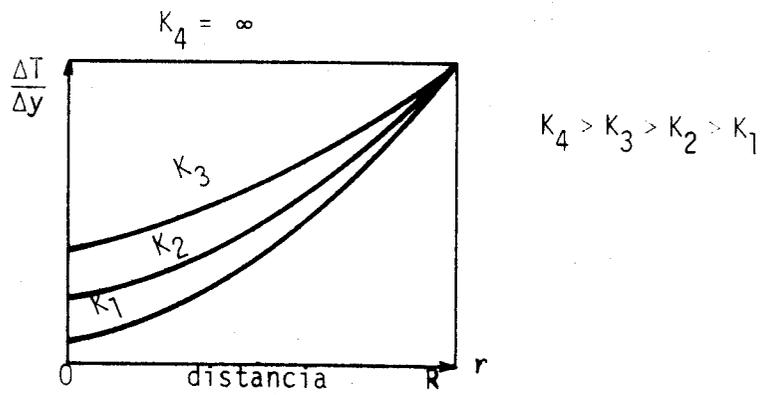


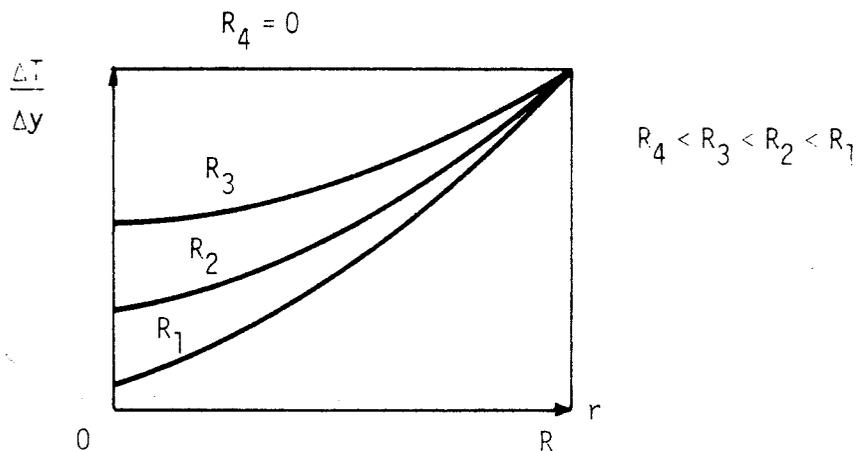
Figura 5

Se vários monocristais de condutividades térmicas diferentes forem solidificados através desse gradiente, com velocidade de solidificação R , podemos verificar as dependências dos gradientes de temperatura interno aos monocristais, com as condutividades térmicas, graficando o gradiente de temperatura em função do raio do monocristal, para cada caso:



Podemos notar que o gradiente de temperatura somente é constante quando a condutividade é infinita, isto é, o calor latente de solidificação é dissipado instantaneamente, portanto a velocidade de solidificação pode ser qualquer.

Se mantivermos a condutividade térmica constante e variarmos a velocidade de crescimento, podemos ainda verificar a dependência do gradiente de temperatura interno ao monocristal com a velocidade de crescimento, através do mesmo gráfico:

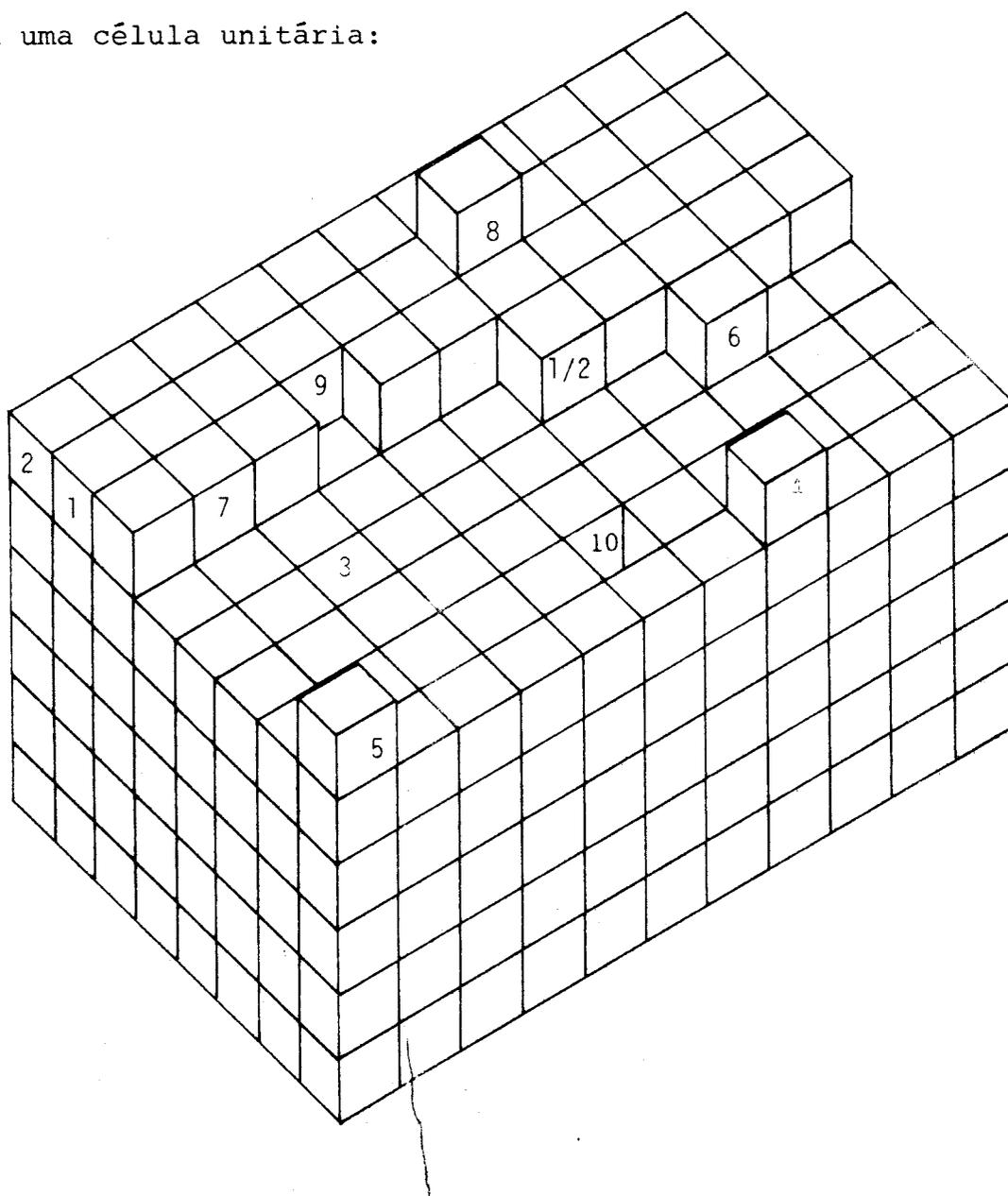


Como podemos notar, a velocidade de solidificação provoca uma variação do gradiente de temperatura interno ao monocristal quando a condutividade térmica é menor que infinita. O gradiente só é constante quando a velocidade de crescimento é zero. Essa variação do gradiente de temperatura dificulta a obtenção de monocristais de grandes diâmetros pela solidificação fracional. Esses efeitos foram obtidos por (Gupta 1973) na solidificação de ligas eutéticas.

APÊNDICE C

MODELO ATÔMICO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Os átomos de um sólido cristalino são ordenados geometricamente por uma estrutura padrão, na qual uma célula unitária é identicamente repetida, e cada espécie de átomo possui um padrão característico. Os processos de nucleação e crescimento são grandemente influenciados pela estrutura do cristal. Para o propósito de ilustração e discussão usaremos uma estrutura cúbica esquematizada abaixo, na qual cada cubo representa um átomo e também uma célula unitária:



Para efeito de discussão, vamos supor que dois átomos com faces em contacto tenham uma energia de ligação mútua E e dois átomos que possuam cantos em contacto tenham uma energia de ligação mútua e (primeiros e segundos vizinhos). Podemos notar que, de acordo com a colocação desses átomos no plano $\{100\}$, possuem diferentes energias E e e :

Posições	1º vizinho	2º vizinho
1	4E	4e
2	3E	3e
3	5E	8e
4	1E	3e
5	1E	2e
6	2E	6e
7	4E	6e
8	1E	4e
9	-4E	-6e
10	-5E	-8e
1/2	3E	6e

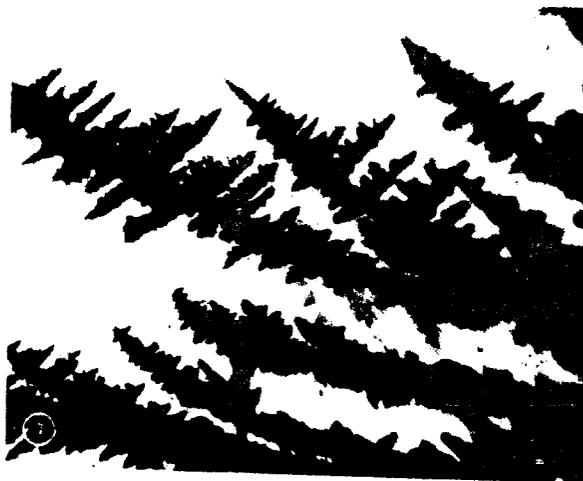
(6E + 12e no interior do cristal)

A posição denominada 1/2 possui a metade da energia das posições no interior do cristal e é de grande importância. A adição de um átomo nessa posição gera outra posição de mesma energia formando uma cadeia no processo. Conseqüentemente, no plano $\{111\}$ os átomos podem ser adicionadas continuamente nas posições de meia energia dando origem ao crescimento de uma camada cristalina

APÊNDICE D

CRESCIMENTO DENDRÍTICO DE CRISTAIS

Os cristais crescem não somente em formas de poliedros convexos. Algumas vezes, formas de crescimento podem ser encontradas onde os elementos de contorno (plano, lados e cantos) foram perdidos no processo. Essas formas deficientes de desenvolvimento dos cristais são, entre outras, similares a arbustos e musgos.



No crescimento dendrítico, o tronco principal se desenvolve primeiro. Seu desenvolvimento é rápido e a partir dele podem crescer galhos em ângulos que são determinados pela estrutura do cristal e desses galhos podem ainda desenvolver galhos secundários. Algumas vezes, no fim do crescimento o material cristalizante preenche gradualmente o espaço entre os galhos e as formas finais são muito variadas.

O crescimento dendrítico é frequentemente provocado pelas cristalizações rápidas de cristalizantes fortemente super-resfriados, de soluções ou vapores supersaturados. Diversas teorias têm sido publicadas para explicar a formação do crescimento dendrítico. No caso particular do crescimento por fusão, quando o fluxo de calor em alguns lugares do nutriente é fraco (não homogêneo) o crescimento de cristais nessas regiões são preferenciais o que leva ao crescimento de dendrites.

APÊNDICE E

FUGACIDADE

A variação da energia livre a temperatura constante de um gás ideal é dada por:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Entretanto, para gases reais o cálculo torna-se particularmente complexo. A dificuldade é, naturalmente, devido não podermos escrever o volume de uma forma simplificada como $\frac{nRT}{p}$, mas como uma função complicada da pressão.

G.N. Lewis mostrou como podemos trabalhar com sistemas não ideais utilizando a mesma dedução simples da energia livre dos gases ideais. Para isso ele introduziu duas novas quantidades termodinâmicas: "fugacidade e atividade". Para entender essas quantidades, consideremos um sistema composto de água no estado líquido e seu vapor. À temperatura constante há uma pressão definida do vapor sobre a água. Esse vapor provém da fase líquida e representa a tendência do líquido passar para o estado de vapor. Por seu turno, o vapor tende a escapar do estado gasoso condensando-se no líquido. Quando essas duas tendências de escape se tornam iguais, dizemos que o sistema está em equilíbrio. Portanto, no equilíbrio, as tendências de escape são iguais em qualquer ponto do sistema.

A idéia que cada substância em um particular estado possui uma tendência de escape desse estado é perfeitamente geral.

G.N. Lewis assinalou que essa tendência de escape pode ser medida pela quantidade f , denominada de fugacidade, a qual está relacionada com a energia livre contida numa substância (por mol), pela expressão:

$$G = RT \ln f + B$$

onde B é uma constante que depende somente da temperatura e da natureza da substância. Desde que os valores absolutos da energia livre não são conhecidos, B não pode ser determinado. Entretanto, podemos contornar essa dificuldade referindo todas medidas de energia livre a um dado estado padrão. Se designamos por G° a energia livre e f° a fugacidade do estado padrão, então G° é dado por:

$$G^\circ = RT \ln f^\circ + B$$

e a variação da energia livre é dada por:

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ}$$

portanto, a energia livre do novo estado é dada por:

$$G = G^\circ + RT \ln a$$

onde $a = f/f^\circ$ é definido como a "atividade do sistema".

APÊNDICE F

FUGACIDADE DE SISTEMAS NÃO IDEAIS À BAIXA PRESSÃO

A variação da energia livre de Gibbs molar, para uma substância pura, pode ser escrita como:

$$dg = v \, dP - s \, dT$$

logo, temos:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = v$$

e a temperatura constante, podemos escrever:

$$dg = RT \, \partial \ln f$$

portanto

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial g} \right)_T = \frac{1}{RT}$$

consequentemente, temos:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{v}{RT}$$

Podemos, ainda, fazer um rearranjo nessa equação. Vamos tomar a razão entre a fugacidade e a pressão:

$$\frac{\partial \ln(f/P)}{\partial P} = \frac{\partial \ln f}{\partial p} - \frac{\partial \ln P}{\partial p} = \frac{v}{RT} - \frac{1}{P}$$

Essa equação pode ser integrada de uma baixa pressão P_1 até a pressão final P_2 :

$$\ln \frac{f_2}{P_2} - \ln \frac{f_1}{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

como a fugacidade é definida como igual a pressão para a pressão tendendo a zero, temos:

$$\ln \frac{f_2}{P_2} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad . \quad (1)$$

Para um gás real a equação de estado virial molal, pode ser escrita como:

$$Pv = RT + bP + cP^2 + dP^3 + \dots$$

para baixas pressões podemos escrever:

$$Pv = RT + bP$$

e

$$\frac{1}{P} = \frac{v}{RT} - \frac{b}{RT}$$

substituindo em (1), temos:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{v}{RT} - \left[\frac{v}{RT} - \frac{b}{RT} \right] \right) dP$$

e

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{bP}{RT}$$

logo, temos:

$$f = P \exp \frac{bP}{RT}$$

assumindo que $\frac{bP}{RT}$ é pequeno podemos escrever:

$$f = P \left(1 + \frac{bP}{RT} \right) = \left(\frac{RT + bP}{RT} \right) P$$

como $RT + bP = Pv$, temos:

$$f = \frac{p^2 v}{RT}$$

onde $\frac{RT}{v} = P_i$ (pressão de um gás ideal), finalmente, temos:

$$f = \frac{P^2}{P_i}$$

APÊNDICE G

SOLIDIFICAÇÃO DE EUTÉCTICOS

A solidificação de uma liga eutética, isto é, a solidificação das substâncias A e B na concentração X_e da figura 24, pode ser efetuada no equilíbrio ou fora dele. O resultado dessa solidificação, entretanto, vai depender da velocidade de solidificação. Vamos, portanto, considerar dois casos que é de interesse no crescimento de monocristais: a solidificação no equilíbrio e a solidificação de quase-equilíbrio.

Estudo da solidificação de eutéticos, com a variação da velocidade de solidificação

Quando a solidificação de uma liga eutética é efetuada, o líquido é saturado com relação as fases α e β simultaneamente, pois há uma intersecção das linhas de saturação do líquido na temperatura T_e . Logo a solidificação pode ser iniciada pela formação do sólido α ou β .

Através do gráfico da energia livre pela concentração, podemos notar que existe, para a temperatura $T_e + dT$, um equilíbrio metaestável entre as fases α - líquido e β - líquido.

$$\left(\frac{\partial G^L}{\partial X_\beta} \right)_c = \left(\frac{\partial G^A}{\partial X_\beta} \right)_d$$

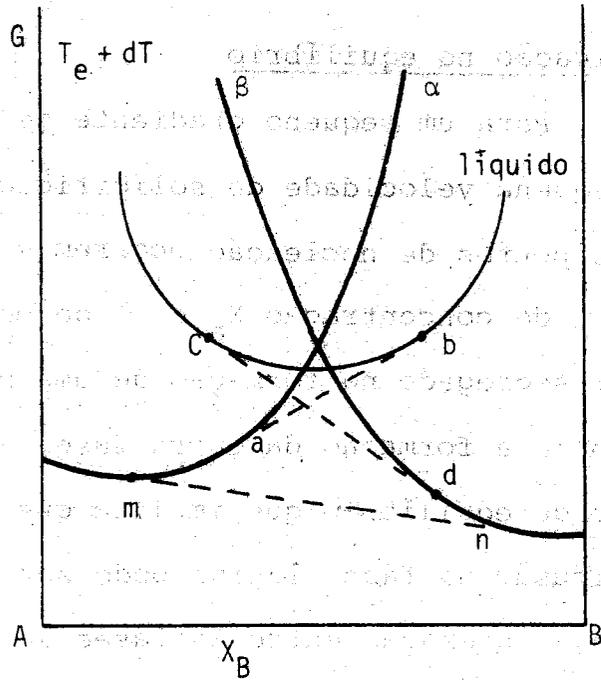
$$\left(\frac{\partial G^L}{\partial X_\beta} \right)_b = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial X_\beta} \right)_a$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial X_\beta}\right)_m = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial X_\beta}\right)_n$$

e

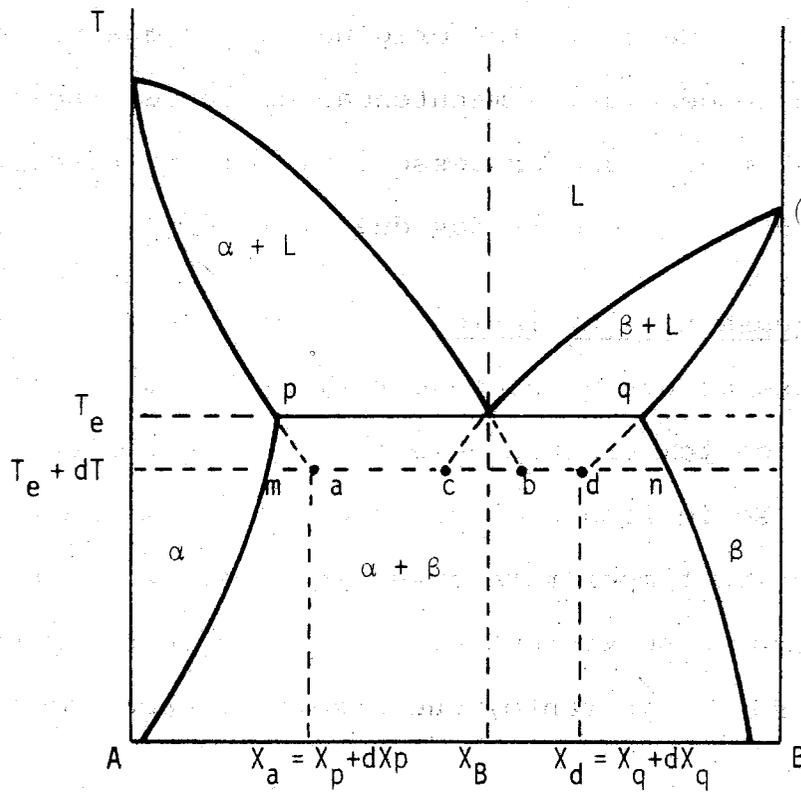
$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial X_\beta}\right)_m < \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial X_\beta}\right)_a$$

$$\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial X_\beta}\right)_n < \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial X_\beta}\right)_d$$



onde $\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial X_\beta}\right)_c$ é a derivada da energia livre da fase líquida, com relação a fração molar de componente B, no ponto c.

Esses equilíbrios metaestáveis podem ser representados no diagrama de fases:



Solidificação no equilíbrio

Para um pequeno gradiente de temperatura e uma infinitamente pequena velocidade de solidificação, isto é, no "equilíbrio", diversos pontos de nucleação ocorrem e há a formação simultânea de sólidos α de concentração X_a e β de concentração X_d , sendo que o material segregado na formação de uma partícula de uma fase é utilizado para a formação da outra fase. Isso é uma consequência da condição de equilíbrio que implica que a solidificação é tão lenta, que a difusão na fase líquida pode ser considerada instantânea, e portanto a interação entre as fases α e β no líquido, pode ser considerada imediata, ainda que as fases estejam separadas por uma distância finita.

A fase líquida para estar em equilíbrio com as fases α e β , nessa temperatura, tende a adotar as concentrações X_b e X_c simultaneamente. Esses dois valores representam deslocamentos opostos na concentração de seu valor original X_e , o que provoca, considerando as duas tendências, a manutenção da concentração original.

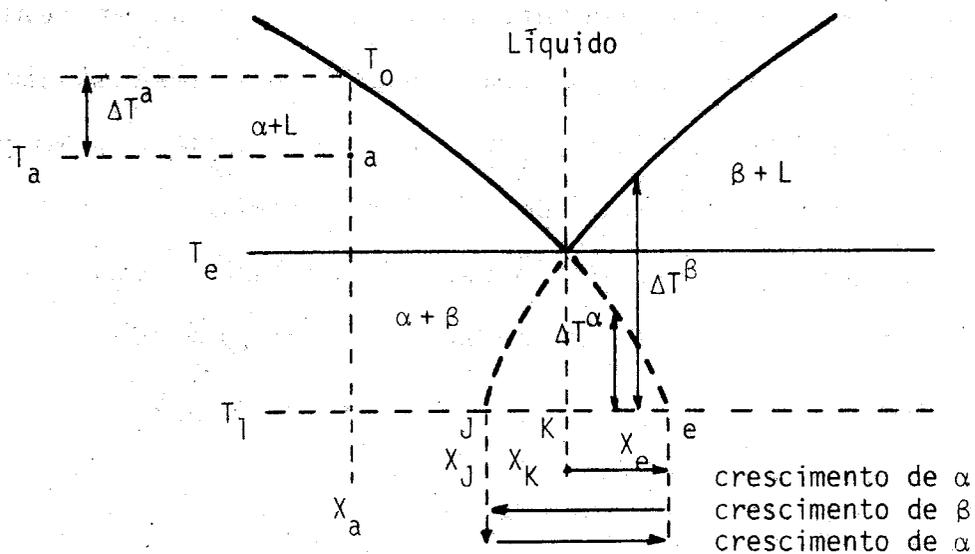
O resultado desse processo é um sólido eutético, consistindo de uma mistura grosseira das duas solidificações primárias.

Solidificação quase no equilíbrio

No caso de uma velocidade real de solidificação, ela se processa abaixo da temperatura de equilíbrio, e não como no caso anterior onde a solidificação é efetuada numa temperatura infinitamente abaixo da temperatura eutética, isto é, um pequeno desequilíbrio é efetutado no sistema com o intuito de se obter a solidificação. Vamos supor, portanto, que a solidificação seja efetuada

no mesmo gradiente térmico do primeiro caso, numa temperatura $T_1 < T_e$. Essa redução da temperatura de solidificação é, evidentemente, provocada pelo aumento da velocidade de solidificação.

Primeiramente devemos entender um estado de super-resfriamento em um diagrama de fase. Tomemos por exemplo o ponto a de concentração X_a e temperatura T_a . Essa é uma região de equilíbrio entre o sólido α e o líquido. Entretanto a solução pode manter-se nessa região na fase líquida homogênea em equilíbrio metaestável.

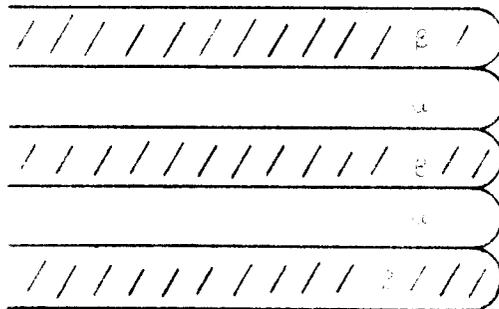


Dizemos então que o estado de super-resfriamento da solução no ponto a é ΔT^a .

No ponto eutético, como vimos, tanto uma partícula da fase α poderá dar início a solidificação quanto a fase β . Se uma partícula da fase α se forma no líquido, terá uma composição semelhante à do ponto p do diagrama de fase 2, isto é, ela será mais rica em A do que o líquido da qual ela se forma. Evidentemente es

sa partícula, segregará para a fase líquida, na sua vizinhança (já que a difusão não pode mais ser considerada instantânea) uma quantidade de átomos da substância B, isto é, no ambiente líquido da partícula da fase α em crescimento, haverá um aumento gradativo da concentração da substância B. Quando isso acontece a concentração da fase líquida na vizinhança da partícula da fase α , aumenta de X_k para X_l , diminuindo o super-resfriamento da fase α , ΔT^α e aumentando o super-resfriamento da fase β , ΔT^β o que torna as condições menos adequadas para o crescimento de α e mais adequadas para o crescimento de β . Evidentemente no ponto i , o super-resfriamento com respeito a α será nulo e com respeito a β será máximo, fazendo com que cesse o crescimento de α e inicie o de β . No ponto j a situação se inverte favorecendo o crescimento de α .

O resultado desse processo é, portanto, uma mistura de regiões alternadas de duas fases sólidas, denominada de solidificação laminar.

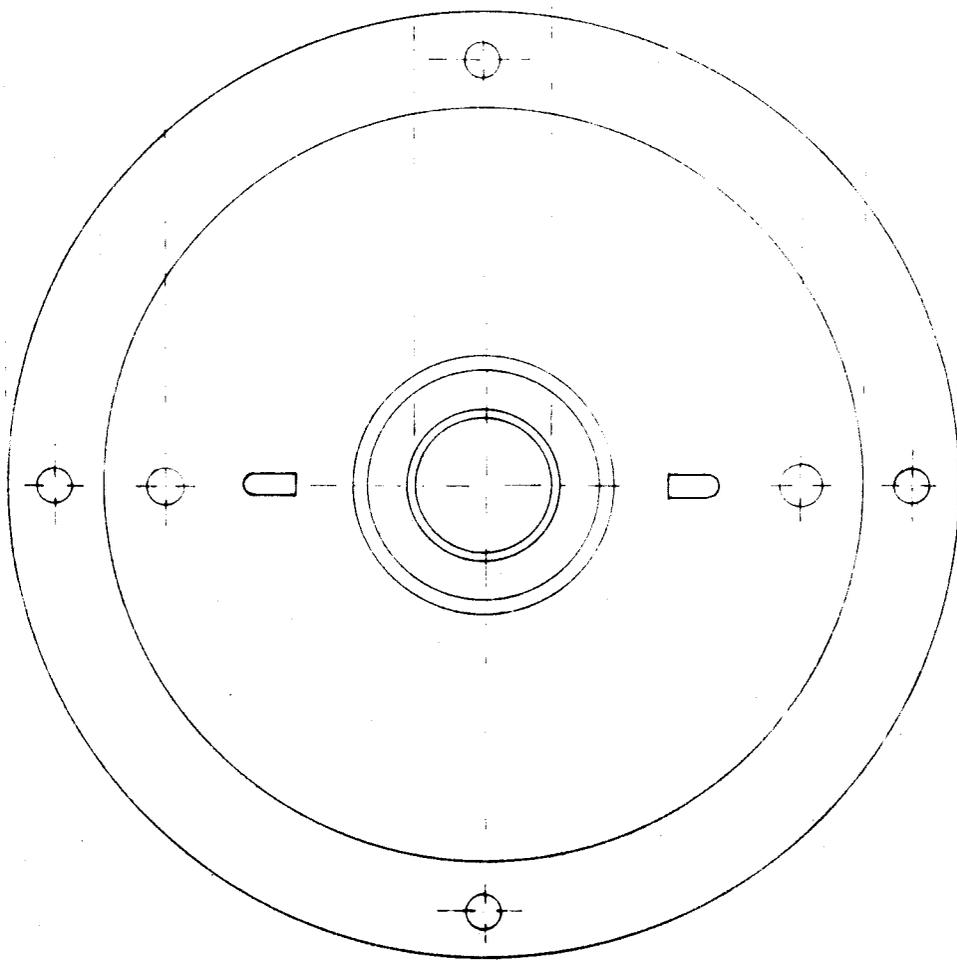
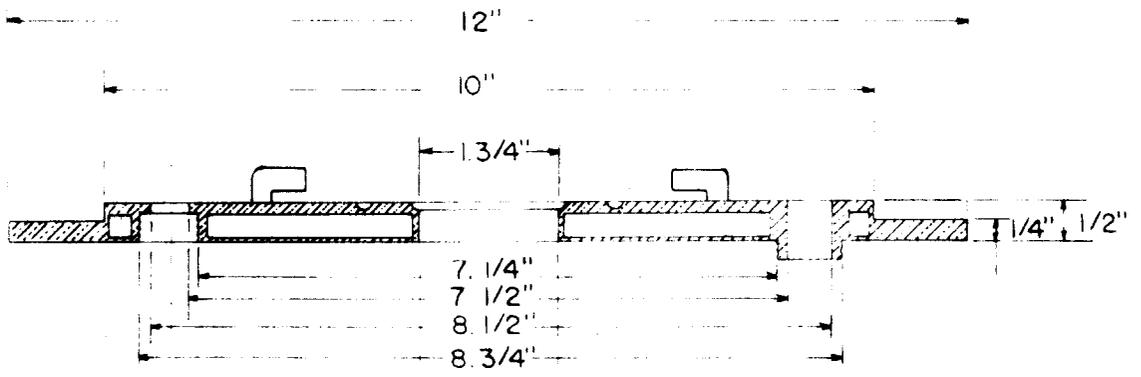


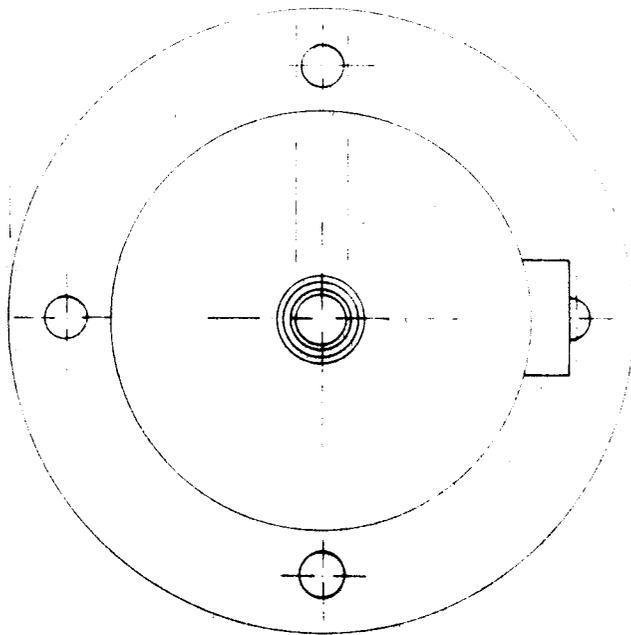
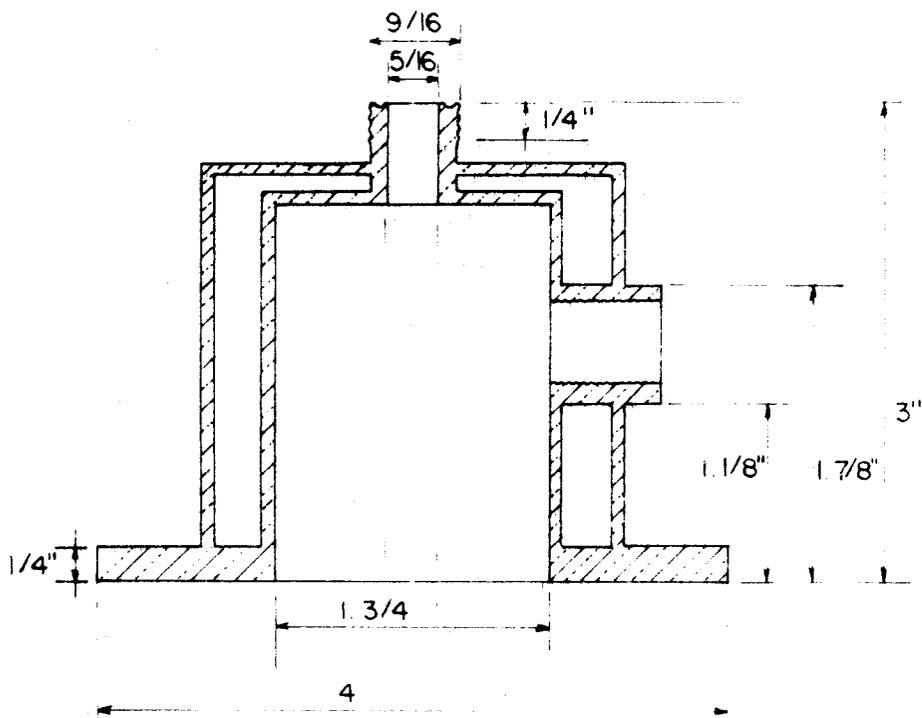
A forma e os espaçamentos das misturas eutéticas, entre tanto, depende de muitos outros fatores que ainda não foram completamente entendidas a forma e o grau de interferência nessa morfologia. Entre os mais importantes estão:

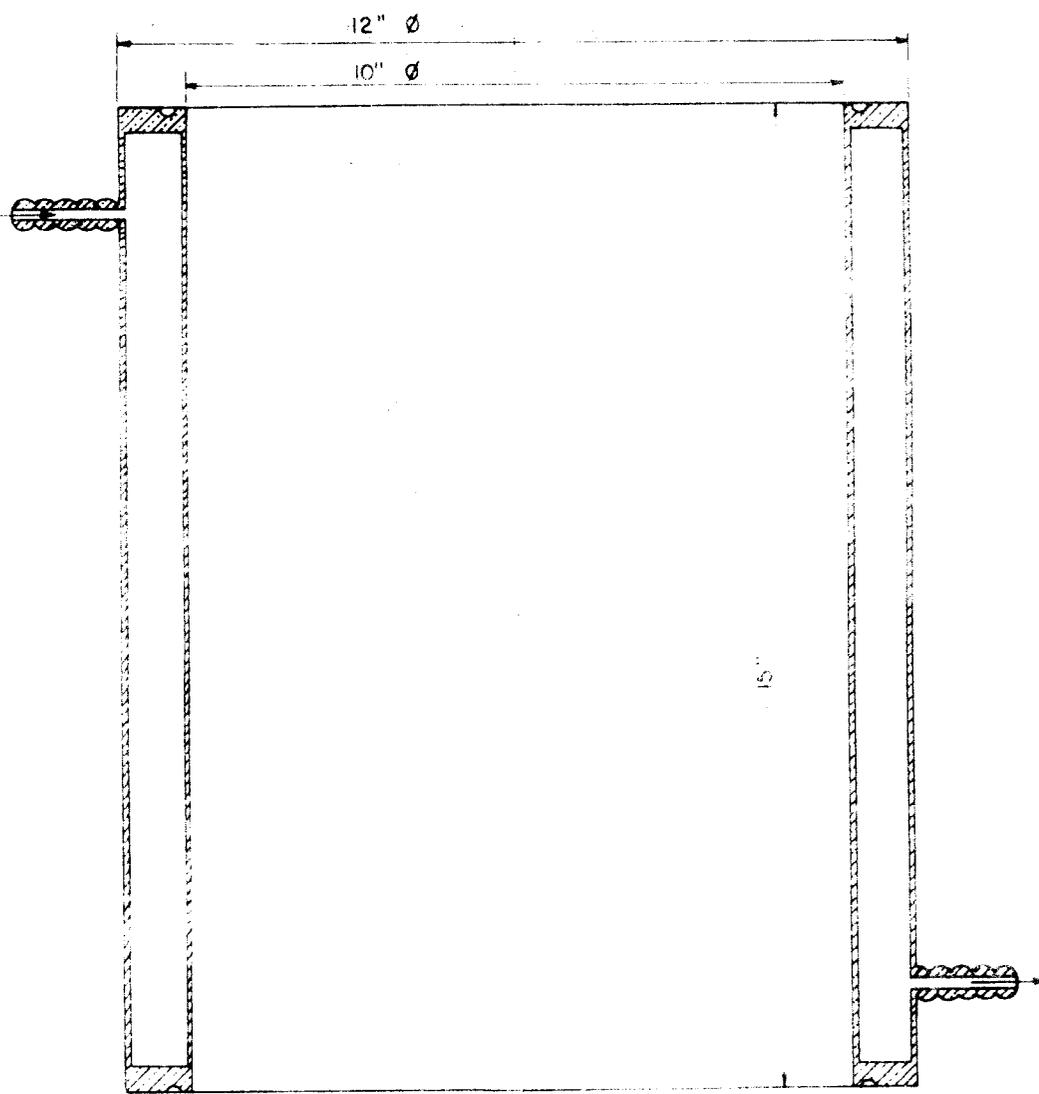
- a) o grau de super-resfriamento;
- b) taxa de difusão dos componentes;
- c) taxa de dissipação de calor;
- d) taxa de nucleação na interface de crescimento;
- e) energias interfaciais;
- f) estrutura cristalina da fase sólida;
- g) hábito de crescimento da fase sólida;
- h) grau de pureza da solução.

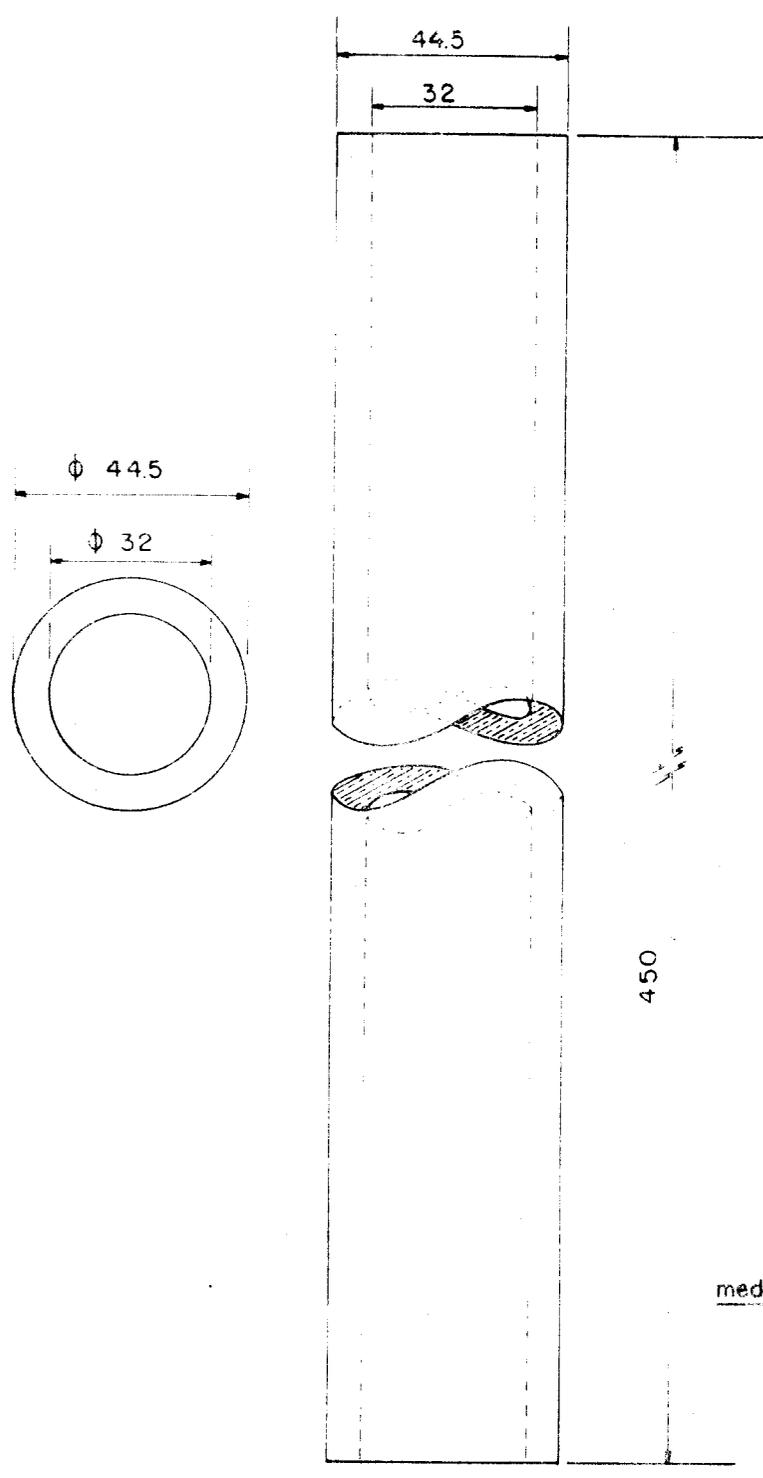
APÊNDICE H

DETALHAMENTO DO PROJETO DO FORNO DO MÉTODO BRIDGAMNN

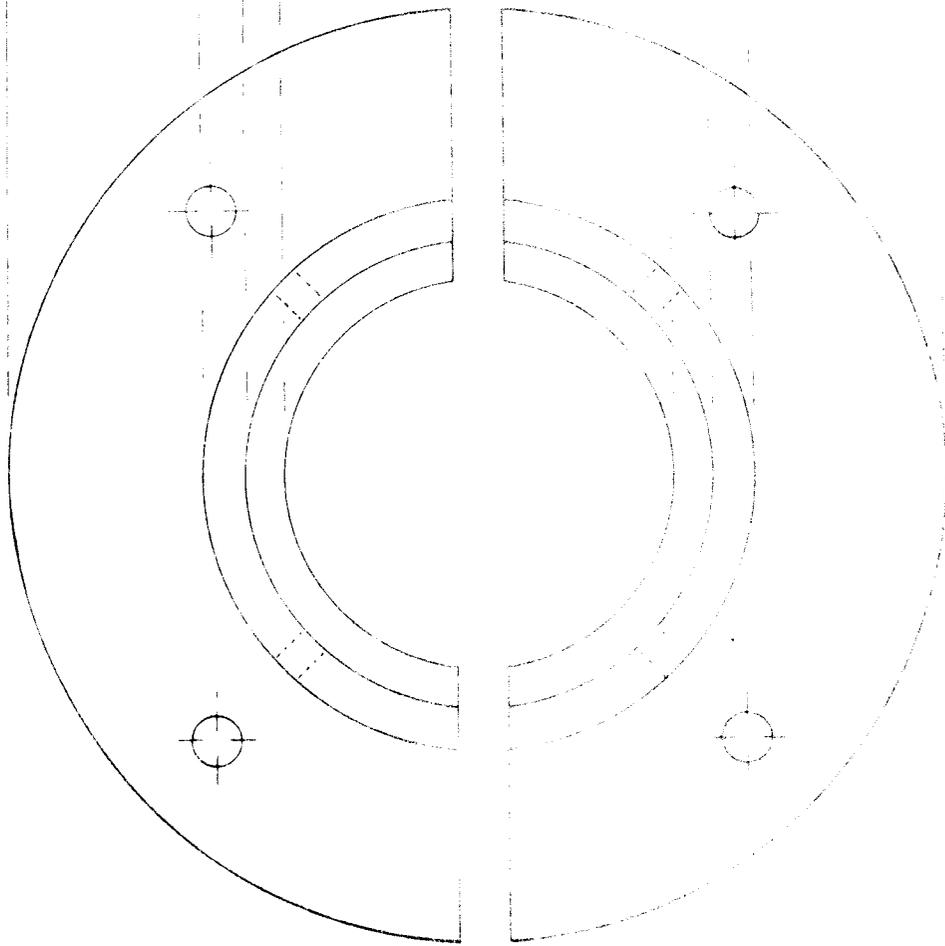
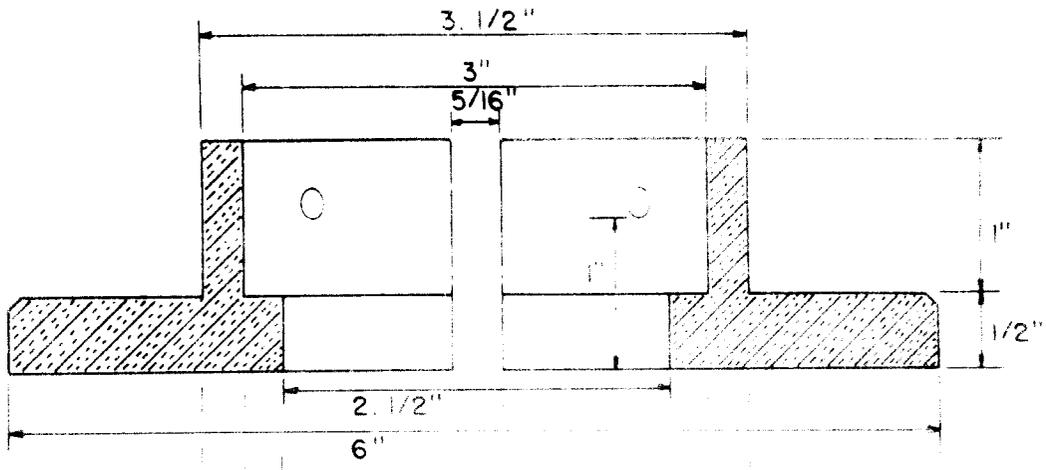


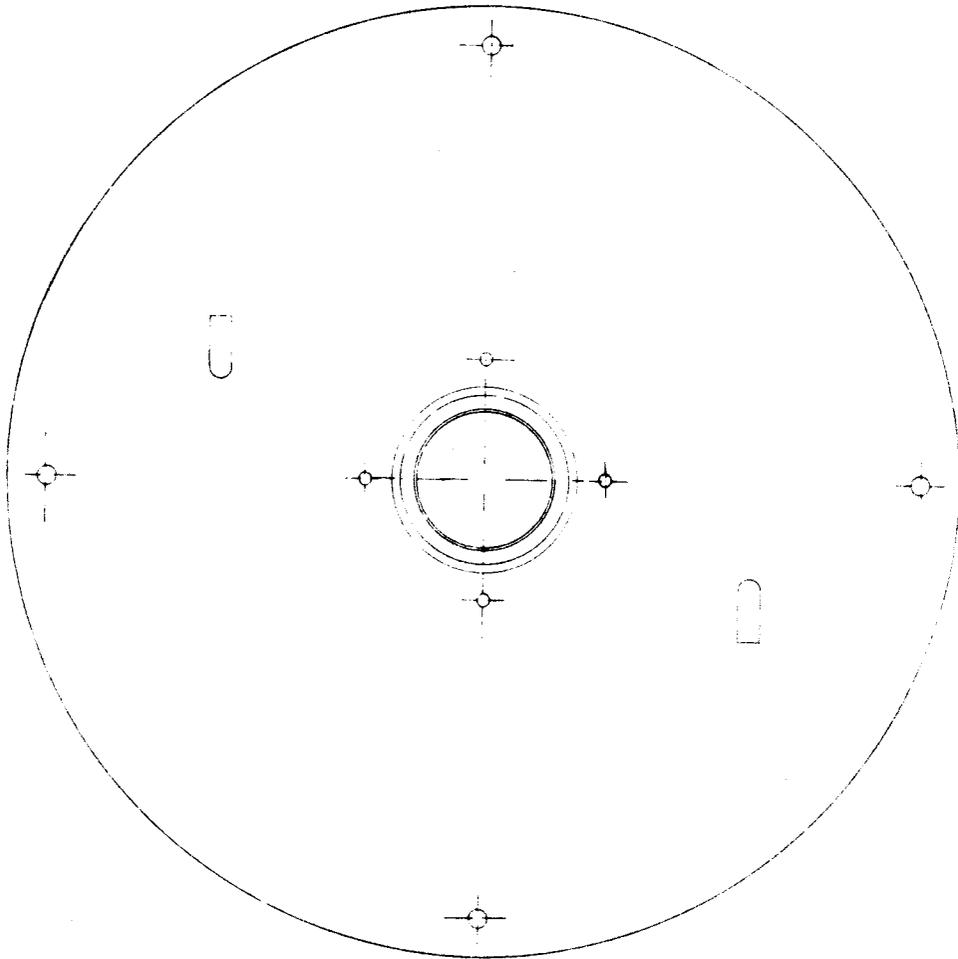
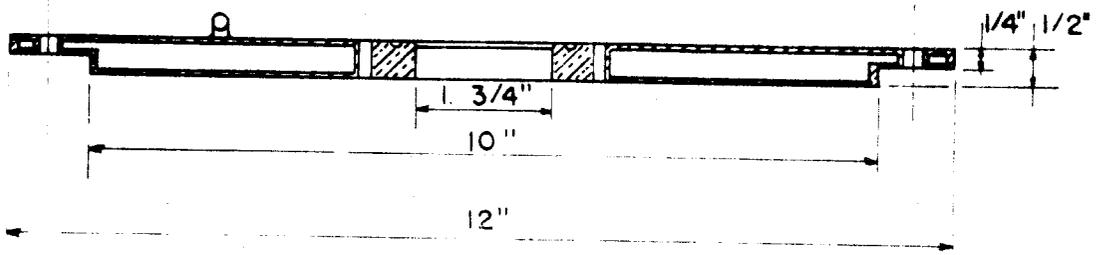


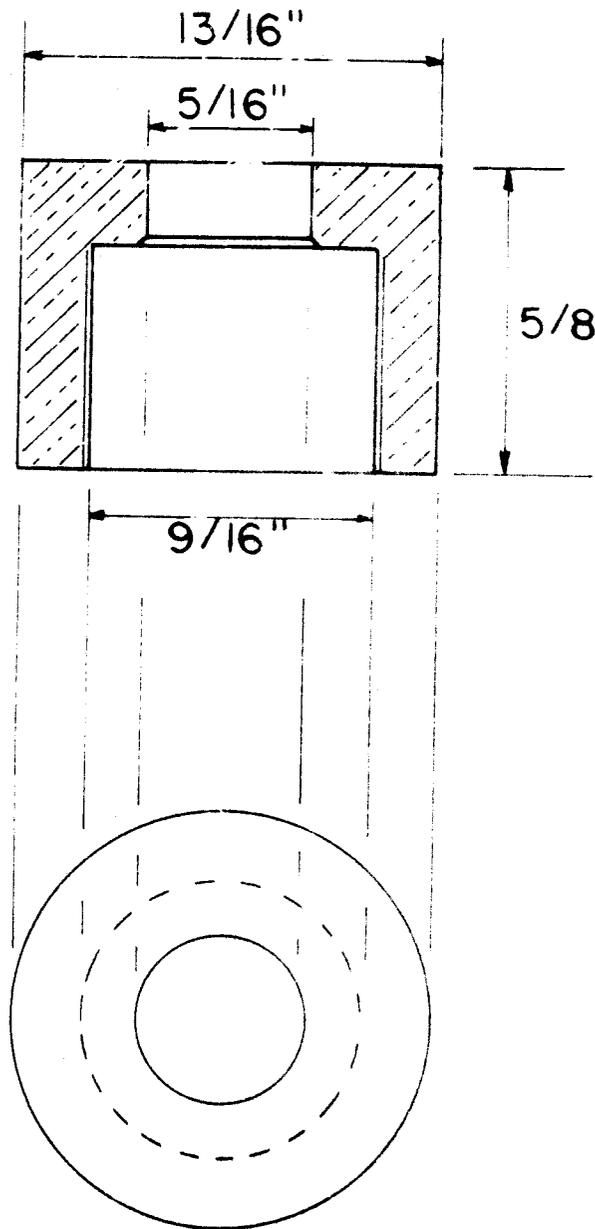


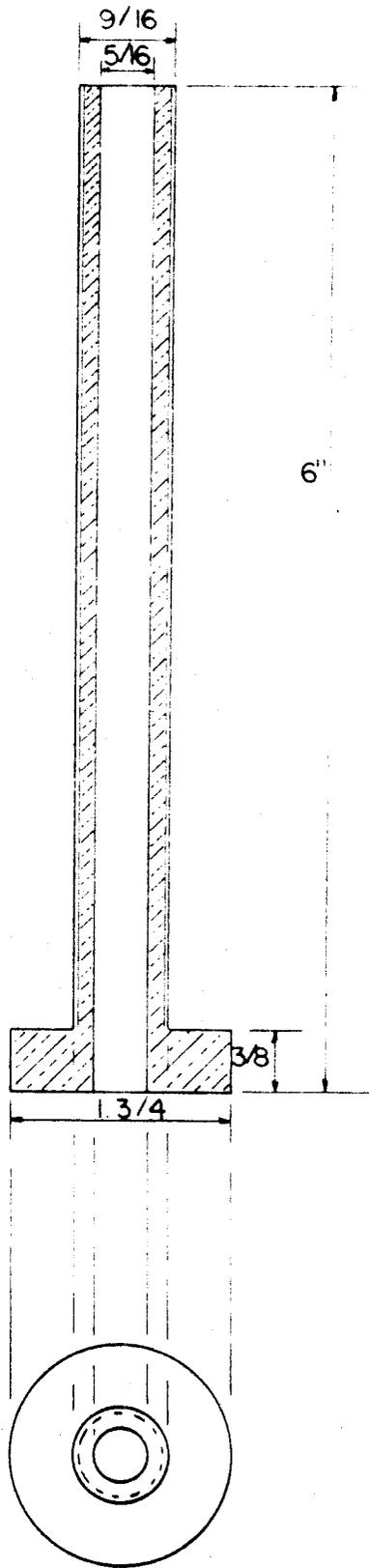


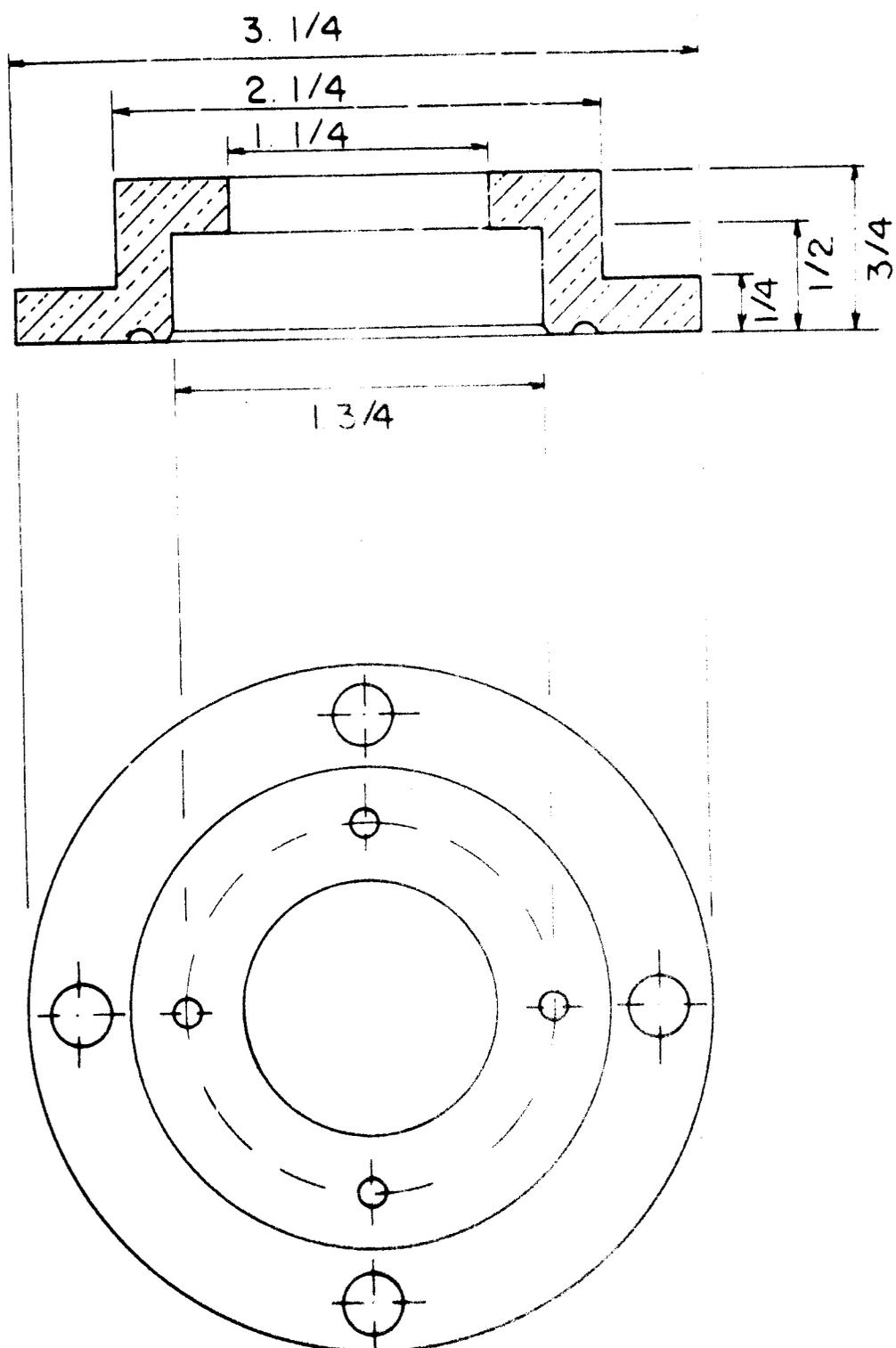
medidas em mm

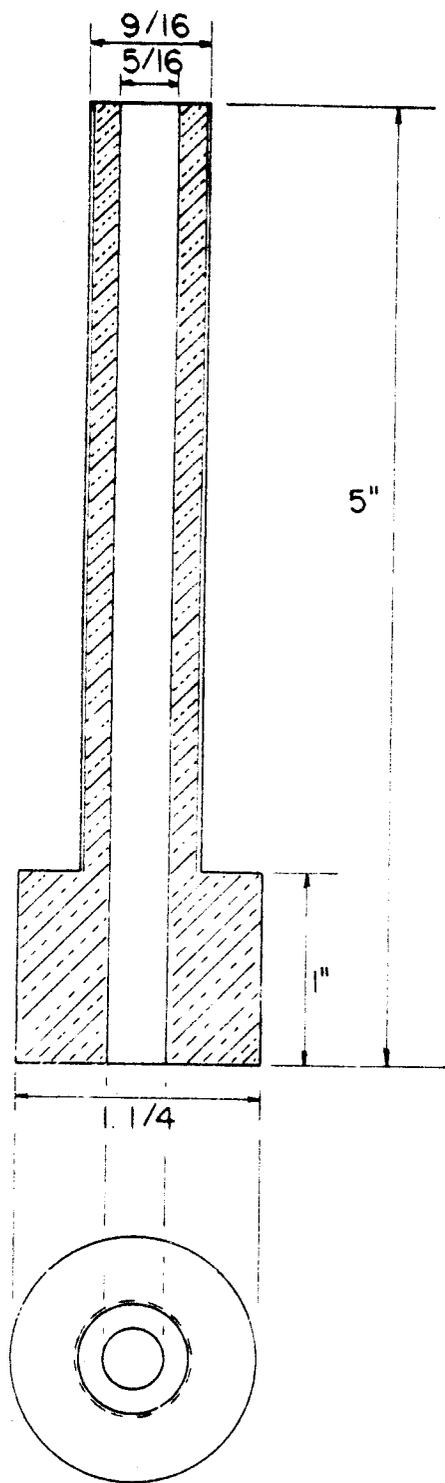


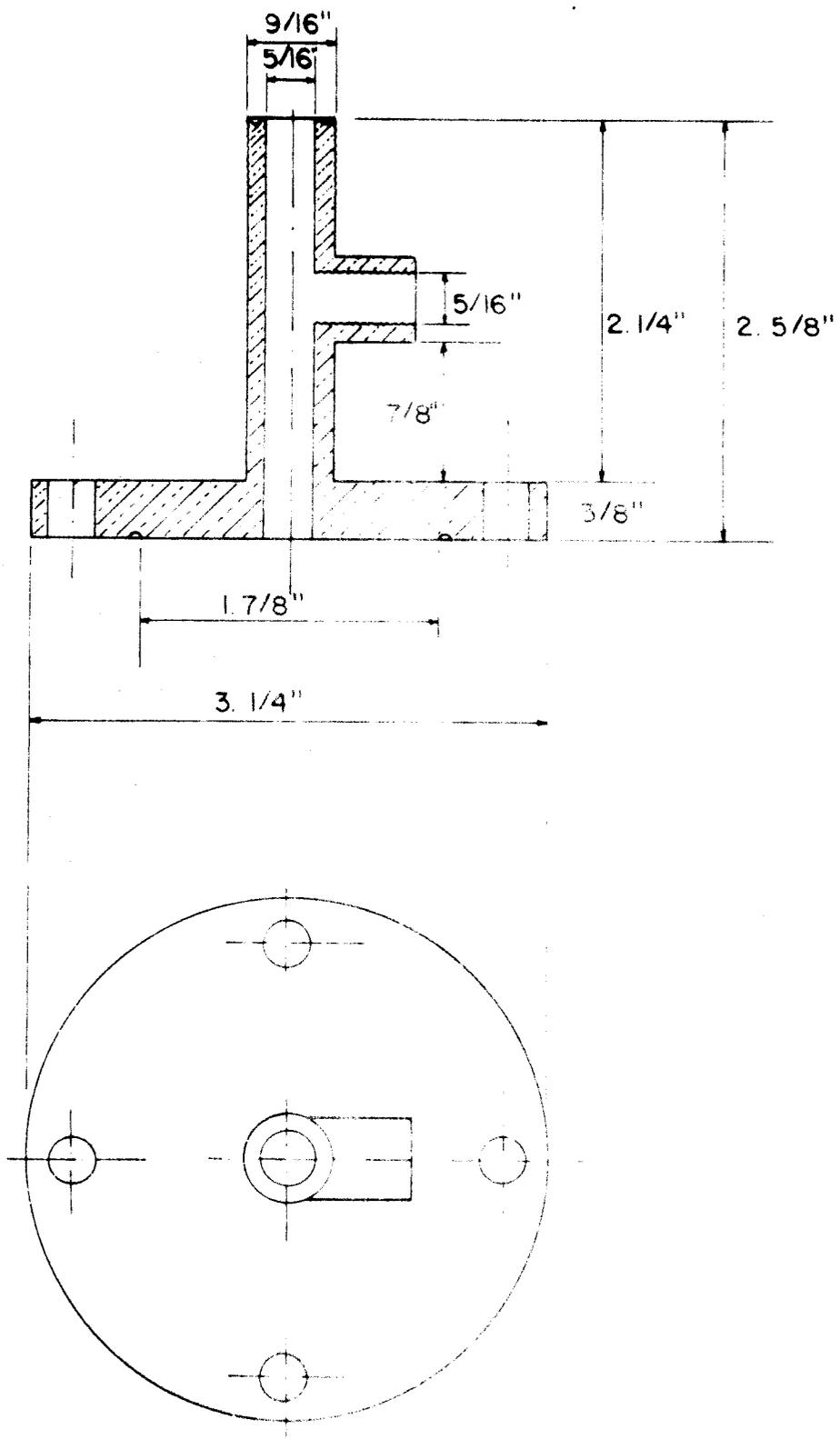


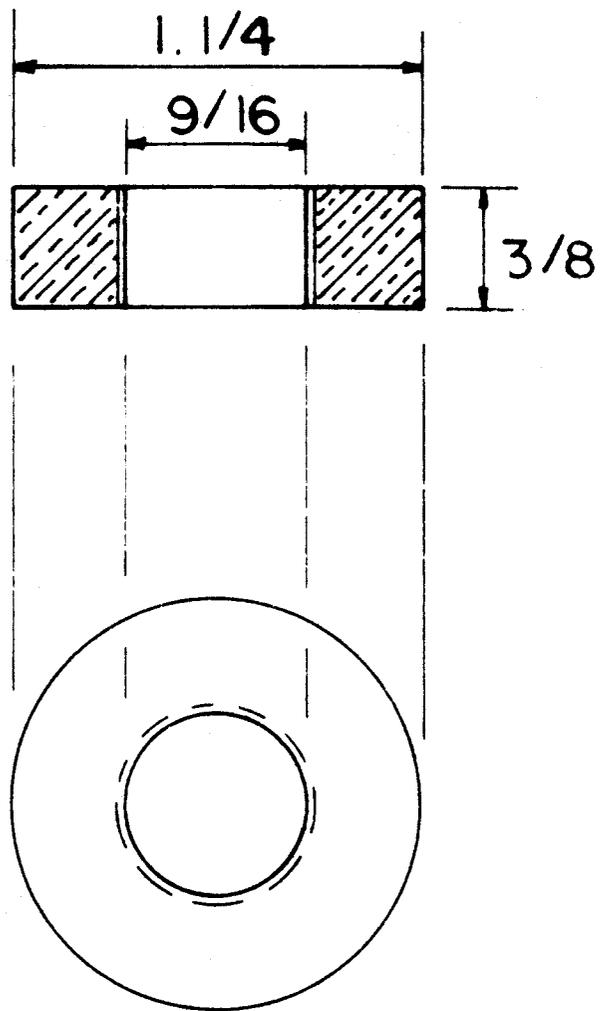












REFERÊNCIAS

- (1), (2) - W. Hayes - Crystals with the Fluorite Structure
Clarendon Press - Oxford.
- (3) - R.E. Gordan e J.H. Strange - NMR relaxation and
Self-Dissusion in PbF_2 - J. Phys., vol. 11 -1978.
- (4) - Franz E. Rosenberger - Fundamentals of Crystal Growth
(a ser publicado) .
- (5) - Franz E. Rosenberger - Purification of Alkali Halides-
- Ultrapurity Marcel Dekker, Inc. - N. York.
- (6) - Brian R. Pamplin - Crystal Growth
Pergamon Press - N. York.
- (7) - Ernest M. Levin, Carl R. Robbins e Howard F. McMurdie-
Phase Diagrams for Ceramists - Nat. Bureau of
Standards.
- (8) - I. Tarjan e M. Matrai - Laboratory Manual on Crystal
Growth - Akademiai Kiado - Budapest.
- (9) - The Chemistry of Imperfect Crystals
North-Holland Publishing-Amesterdam.
- (10) - Michael M. Schieber - Experimental Magnetochemistry
North-Holland Publishing-Amesterdam.
- (11) - R.A. Laudise - The Growth of Single Crystals
Pretice-Hall, Inc. - N. Jersey
- (12) - Paul Gordon - Principles of Phase Diagrams in Materials
Systems - MacGraw-Hill Book Company.
- (13) - Samuel H. Maron e Carl F. Prutton - Principles of
Physical Chemistry - The MacMillan Company -
N. York.
- (14) - J.J. Gilman - The Art and Science of Growing Crystals
John Wiley & Sons, Inc. - N. York.

- (15) - Gilbert Newton Lewis e Marle Randall - Thermodynamics
MacGraw-Hill Book Company - N. York.
- (16) - Frank C. Andrews - Thermodynamics: Principles and
Applications. John Wiley & Sons, Inc. - N. York
- (17) - David R. Gaskell - Introduction to Metallurgical
Thermodynamics. MacGraw-Hill Book Company - N.York.
- (18) - S. Amelinckx - The Direct Observation of Dislocations
Academic Press - N. York (Solid State Physics).
- (19) - J.J. Gilman e W.G. Johnston - Dislocation In Lithium
Fluoride Crystals - Academic Press - N. York.
- (20) - Richard A. Swalin - Thermodynamics of Solids
John Wiley & Sons, Inc. - N. York.
- (21) - W.G. Pfann - Techniques of Zone Melting and Crystal
Growing Solid State Phisics - Volume 4.
- (22) - Herbert B. Callen - Thermodynamics
John Wiley & Sons, Inc. - N. York
- (23) - R. Capelletti e A. Gainotti - Dissolutiom Processes
of Be and Mg and Maxwell-Wagner Relaxations
Studied by Means of ITC in LiF Cristals-International
Conference on Defects in Insulating Crystals -
- Gatlinburg, Tennessee - USA
- (24) - Kedar P. Gupta - Controlled Solidification in Ceramic
Eutectic Systems-Treatise on Materials Science and
Technology - Vol. 9-1976 - Academic Press- N.York.
- (25) - D. Elwell e H.J. Scheel- Crystal Growth from High -
- Temperature Solutions - Academic Press - N.York.
- (26) - Rene Roberto - Relaxação Dielétrica em Halogenetos
Alcalinos Dopados com impurezas divalentes - tese
de Mestrado do IFQSC - USP.

M