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

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
SOLUÇÕES SÓLIDAS ÓXIDAS

José Pedro Andreeta

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
da Universidade de São Paulo, pa
ra obtenção do título de Doutor
em Ciências (Física Aplicada).

Orientador: Prof.Dr. SPERO PENHA MORATO

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
São Carlos - 1984

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

JOSÉ PEDRO ANDREETA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26 DE setembro DE 1984.

~~COMISSÃO JULGADORA~~

Dr. SPERO PENHA MORATO - Orientador

Dr. ALFREDO GONTIJO DE OLIVEIRA

Dr. ARLETE CASSANHO

Dr. MILTON FERREIRA DE SOUZA

Dr. MICHEL ANDRÉ AEGERTER

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

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Spero Penha Morato, pela sua orientação nesse trabalho.

Ao Prof. Carlos Ribeiro e seu auxiliar Antonio Celso S. Ramos, da UNICAMP, pelo trabalho conjunto nas medidas de concentrações das amostras cristalinas.

Ao Prof.Dr. Antonio Ricardo Droher Rodrigues, pela sua colaboração nas medidas de topografia de raio-X.

Aos Professores Máximo Siu Li e Lidério C.Ioriatti Jr., pelas valiosas discussões.

A Marli, pelo trabalho de datilografia.

Ao Valdir e Geraldo pelos trabalhos de computação e desenhos.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do Departamento de Física e Ciência dos Materiais, do IFQSC/USP, que contribuíram para a realização do presente trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E DE TABELAS	I a VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO I	1
- Introdução	2
CAPÍTULO II	5
- Considerações Gerais	6
2.1. Introdução	6
2.2. Aspectos Teóricos fundamentais	6
2.2.1. Mecanismo de crescimento da fase de vapor	6
2.2.2. Mecanismo de crescimento no método de so- lução	12
2.2.3. Mecanismo de crescimento pelo método de fu são :	14
2.2.4. Abordagem no estado estacionário	16
2.2.5. Conceito de camada de contorno	17
2.2.6. Efeito da camada de contorno de solidifica ção	19
2.2.7. Teoria de Burton, Prim e Slichter	20
2.3. Flutuações de Temperatura e Homogeneidade	23
2.3.1. Introdução	23
2.3.2. Cálculo da velocidade de crescimento no mé todo de solução	24
2.3.3. Tratamento para uma solução ideal	26
2.4. Macrossegregação de Sistemas Conservativos	32
2.4.1. Introdução	32
2.4.2. Cálculo do perfil de concentração na fase sólida	32

2.4.3. Efeito de flutuações geométricas	35
2.4.4. Influência do fator geométrico	37
2.4.5. Efeito de nucleações secundárias	41
2.5. Macrossegregação de Sistemas não Conservativos	43
2.5.1. Introdução	43
2.5.2. Efeito da evaporação do dopante na macrossegregação	44
2.5.3. Efeito de reações químicas com o dopante na macrossegregação	49
2.5.4. Controle da macrossegregação	52
2.6. Propriedades e estrutura cristalina do $GdAlO_3$	56
2.6.1. Introdução	56
2.6.2. Propriedades magnéticas ópticas	56
2.6.3. Estrutura cristalina	57
CAPÍTULO III	64
- Técnicas Experimentais	65
3.1. Introdução	65
3.2. Crescimento de Cristais pelo Método de Solução em Altas Temperaturas - Fluxo	65
3.2.1. Descrição do método	65
3.2.2. Resultados dos experimentos	69
3.2.3. Contrôlo do Processo de Nucleação	71
3.2.4. Escolha do Solvente	82
3.2.5. Crescimento estável e programa de temperatura	85
3.2.6. Condições de estabilidade de Carlson	86
3.2.7. Programa de temperatura de Scheel e Elwell	88
3.2.8. Programa alternativo de temperatura para a condição de estabilidade de Carlson	89

3.2.9. Condição de crescimento estável e os da dos experimentais	93
3.2.10. Considerações hidrodinâmicas na condi- ção de estabilidade de Carlson	100
3.3. Crescimento de Cristais pelo Método de Fusão	103
3.3.1. Introdução	103
3.3.2. Descrição do método	104
3.3.3. Resultados dos experimentos	105
 CAPÍTULO IV	 108
- Caracterização dos Cristais	109
4.1. Introdução	109
4.2. Importância da Medida de Perfil de Concentração em Soluções Sólidas	110
4.3. Princípio de Método de Medida de Concentração através da Micro-Sonda	111
4.4. Preparação das Amostras	113
4.5. Caracterização dos cristais crescidos por fluxo	116
4.5.1. Estudo experimental da distribuição do dopante	116
4.5.2. Captura de inclusões no processo de crescimento	123
4.6. Caracterização dos Cristais Crescidos por Fusão	126
4.6.1. Introdução	126
4.6.2. Variação do diâmetro cristalino através da velocidade de puxamento	127
4.6.3. Variação do diâmetro cristalino por efeitos térmicos	128
4.6.4. Estudo experimental da dependência da dis- tribuição do dopante com a variação do diâ- metro cristalino	129

4.7. Comparação dos Resultados dos Métodos de Fluxo e Fusão	132
4.7.1. Introdução	132
4.7.2. Cálculo dos coeficientes de segregação efetivos.....	132
4.7.3. Influência do solvente na segregação	135
4.7.4. Análise da perfeição estrutural	136
CAPÍTULO V	139
- Conclusões e sugestões para novos trabalhos	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143 a 146

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- a) Mecanismo de crescimento segundo a teoria de Burton, Cabrera e Frank'	
	b) Campo cristalino visto por um novo elemento a ser cristalizado na fase de vapor	7
Figura 2	- Mecanismo de formação de camadas por dislocações	10
Figura 3	- Dependência da velocidade de crescimento, a T constante, com a supersaturação (crescimento da fase de vapor)	11
Figura 4	- Dependência da velocidade de crescimento do NaCl, com supersaturação a T constante no método de solução	13
Figura 5	- Fenômeno térmico em um processo de crescimento por fusão	14
Figura 6	- Diagrama de fase hipotético de um sistema binário A-B	17
Figura 7	- Perfil de concentração de um sistema de crescimento onde $K_0 < 1$	18
Figura 8	- Efeito da camada de contorno em um processo de solidificação estacionário	20
Figura 9	- Perfil de concentração de um sistema de crescimento pelo método de solução	25
Figura 10	- Curvas de solubilidade e linha de crescimento para uma solução ideal	27
Figura 11	- Efeito das flutuações térmicas em um processo de crescimento - solução ideal	28
Figura 12	- Formação de estrias em um processo de crescimento por solução em altas temperaturas em uma flutuação térmica-solução ideal	31
Figura 13	- Perfil de concentração de um sólido cristalino na direção de crescimento	35

Figura 14	- Efeito das flutuações geométricas cristalinhas na distribuição de impurezas	36
Figura 15	- Perfil de concentração de acordo com a equação (2.43) com o fator geométrico dependendo de x	39
Figura 16	- Perfis de concentração de acordo com a equação (2.43) com o fator geométrico independente de x	40
Figura 17	- Nucleações secundárias em um processo de crescimento por solução	41
Figura 18	- Efeito de nucleações secundárias no perfil de concentração de cristais crescidos pelo método de solução	43
Figura 19	- Efeito da evaporação do dopante no processo de crescimento	48
Figura 20	- Efeito de reações químicas com o dopante durante o processo de crescimento	51
Figura 21	- Evolução de um sistema de crescimento para a condição de equilíbrio termodinâmico	53
Figura 22	- Efeito da "condição de homogeneidade" aplicada em um processo de crescimento	55
Figura 23	- Diagrama de fase magnética do $GdAlO_3$, com os estados antiferromagnético, "spin-flop" e ferromagnético	57
Figura 24	- Esquema mostrando a coordenação dos vários íons numa estrutura perovskita perfeita	58
Figura 25	- Estrutura do $GdAlO_3$. A célula ortorrômbica é formada pelos Al^{+3}	59
Figura 26	- Projeção da célula unitária ao $GdAlO_3$ sobre o plano (001)	61

Figura 27	- a) Esquema mostrando a distorção do cubo de gadolínio ao redor do alumínio b) Esquema mostrando as vizinhanças dos oxigênios rotulados na figura 26	62
Figura 28	- Arranjo dos octaedros AlO_6 , mostrando a distorção ortorrômbica de $GdAlO_3$	63
Figura 29	- Perfil de temperatura inicial da câmara do forno superkanthal	66
Figura 30	- Distribuição dos experimentos em um processo de crescimento	67
Figura 31	- Ciclos de ACRT e desenho esquemático do sistema	68
Figura 32	- Diagrama de fase do sistema binário PbF_2 - PbO	70
Figura 33	- Programa de temperatura para controle do processo de nucleação	83
Figura 34	- Programa de temperatura experimentais dos processos de nucleação	84
Figura 35	- Perfil de concentração do soluto em uma superfície cristalina segundo Carlson	87
Figura 36	- Programas de temperatura propostos para o crescimento estável	92
Figura 37	- Curvas de estabilidade de crescimento, segundo critérios de Carlson	98
Figura 38	- Resultados do experimento F-543-ACRT	99
Figura 39	- Correção hidrodinâmica na condição de Carlson	100
Figura 40	- Curvas de estabilidade dos experimentos F-543-ACRT e F-544 com a correção hidrodinâmica	102
Figura 41	- Arranjo utilizado para crescimento de $GdAlO_3$ por fusão	105

Figura 42	- Resultados dos experimentos efetuados - métodos de fusão - relativos à qualidade óptica dos cristais	107
Figura 46	- Fotografia do cadinho de Irídio e da semente no início do processo de crescimento	107
Figura 44	- Desenho esquemático do método de determinação da composição de um sólido através da micro-sonda	112
Figura 45	- Amostras dos experimentos F-543 e F-547 e desenho esquemático das linhas de varredura	114
Figura 46	- Amostra do experimento F-522, F-523 e F-548	115
Figura 47	- Amostra do experimento F-543	115
Figura 48	- Amostra crescida por fusão - experimento C-29	116
Figura 49	- Perfis de concentração de uma amostra de F-543-ACRT	118
Figura 50	- Perfil de concentração de uma amostra de F-547	118
Figura 51	- Perfil de concentração de uma amostra do experimento F-522	119
Figura 52	- Perfis de concentração de amostras do experimento F-548	120
Figura 53	- Desenho esquemático das amostras analisadas na figura 54, onde as curvas tracejadas são as linhas varridas pela micro-sonda	120
Figura 54	- Perfis de concentração de amostras do experimento F-523	121

Figura 55	- Desenho esquemático das amostras analisadas na figura 53, onde as curvas traçadas são as linhas varridas pela micro-sonda	121
Figura 56	- Razão de concentração de amostras dos experimentos F-543 ACRT e F-547 (sem agitação)	122
Figura 57	- Velocidade crítica de Chernov e Temkin para a não incorporação de inclusões na fase cristalina	124
Figura 58a	- Defeitos macroscópicos de amostras do experimento F-547 com inclusões	125
Figura 58b	- Defeitos macroscópicos superficiais de amostras do experimento F-543 ACRT	126
Figura 59	- Perfil de concentração de Cr^{+++} da amostra C-29	130
Figura 60	- Perfil de concentração e a variação percentual da potência do controlador de temperatura	131
Figura 61	- Coeficientes de segregação de diversos experimentos realizados: A-fusão; B-defeitos da duplicação de B_2O_3 no solvente; C-efeito da troca no experimento B de PbO_2 por V_2O_5	135
Figura 62	- Técnica de topografia de reflexão de raio-X	136
Figura 63	- Análise da difração de raios-X - a) amostra crescida pelo método de fluxo; b) amostra crescida pelo método de fusão	137
Figura 64	- Microdensitometria dos filmes de topografia de raio-X	137

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Fator geométrico e perfis de concentração	38
Tabela II	- Coordenadas dos íons de $GdAlO_3$	60
Tabela III	- Experimentos e Resultados - Fluxo	72 a 81
Tabela IV	- Medidas de temperatura durante o processo de crescimento	97
Tabela V	- Experimentos e Resultados - Fusão	106
Tabela VI	- Cálculos dos coeficientes de segregação efetivos	134

RESUMO

Experimentos sistemáticos de crescimento de cristais pelo método de soluções sólidas óxidas de $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ (estrutura pseudo perovskita), foram efetuados em diversas composições de solventes. Os perfis de concentrações do dopante (Cr^{3+}) e do solvente (Pb), em amostras previamente selecionadas e os coeficientes de segregação efetivos foram determinados e comparados com os dos cristais crescidos pelo método Czochralski.

Modelos teóricos foram desenvolvidos para o entendimento dos resultados experimentais e outros são propostos com o objetivo de fornecer tratamentos alternativos para os efeitos dos parâmetros de crescimento tais como: flutuações térmicas, forma geométrica, nucleações secundárias, evaporação do dopante, reações químicas e estabilidade de crescimento na homogeneidade das soluções sólidas.

Devido ao interesse científico-tecnológico também foram crescidos outros cristais de estrutura perovskita como $\text{GdAlO}_3:\text{La}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ e $\text{NdAlO}_3:\text{La}^{3+}$ pelo método de fluxo e $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{La}^{3+}$, pelo método Czochralski e os resultados das experiências de crescimento estão descritas neste trabalho.

ABSTRACT

Systematic growth experiments by flux method of the oxides solid solutions of $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ (perovskite type) were done with several solvents compositions. The doping (Cr^{3+}) and solvent (Pb) concentrations profiles in selected samples, and the effective segregations coefficient were determined and compared with those obtained by Czochralski method.

Theoretical models for crystal growth process were developed to understand the experimental results, and others are proposed to give alternative treatment on several growing parameters like thermal fluctuations, geometric crystal shape, secondary nucleations, doping evaporations, chemical reactions and growth stability effects in the solid solutions homogeneity.

Due to scientific and technological interest, also were grown other perovskite crystals like $\text{GdAlO}_3:\text{La}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ and $\text{NdAlO}_3:\text{La}^{3+}$ by flux method and $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{La}^{3+}$ by Czochralski method and the results are described in the present work.

CAPITULO I

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo dos processos de crescimento de monocristais e da solidificação de uma maneira geral, tem sido, através dos tempos, um desafio aos pesquisadores da área em todo o mundo, devido ao interesse tecnológico no desenvolvimento de novos materiais e da otimização dos materiais conhecidos.

Os processos de crescimento de monocristais, a nosso ver, podem ser estudados de duas maneiras distintas:

- de uma maneira análoga à mecânica estatística, tomando como ponto de partida a interação de cada elemento envolvido no processo com seus vizinhos para estudar o comportamento do sistema de crescimento como um todo;

- de uma maneira análoga à termodinâmica, onde o processo é tratado macroscopicamente e a evolução do sistema é descrito pelos valores médio do comportamento das partículas microscópicas envolvidas no processo.

O tratamento análogo à mecânica estatística, devido ao grau de complexibilidade dos sistemas de crescimento, ainda não foi desenvolvido, restringindo-se ao estudo de alguns aspectos relacionados ao processo condicionado a idealidade.

O tratamento análogo à termodinâmica, desse modo, se torna mais conveniente para o entendimento do comportamento da evolução de um sistema de crescimento. Entretanto, esse tratamento, quase empírico, propicia o aparecimento de diversos modelos físicos como tentativa do entendimento do processo e o risco de uma má interpretação dos resultados experimentais está sempre presente.

As técnicas de crescimento de monocristais, contudo, tem sido otimizadas para crescimento de cristais homogêneos e de alta perfeição estrutural e, devido à enorme quantidade dos resultados experimentais, diversas leis foram estabelecidas para os processos de crescimento, baseadas principalmente na termodinâmica clássica.

O objetivo deste trabalho é o estudo do crescimento e caracterização de soluções sólidas de uma maneira geral, (concentrando a parte experimental na matriz de GdAlO_3 dopado com Cr^{+++}) devido ao crescente interesse desses novos materiais em diversas tecnologias como: aplicações em dispositivos eletro-ópticos; comunicações ópticas, lasers e detectores, etc... As soluções sólidas possuem ainda a versatilidade da otimização de suas propriedades para aplicações específicas através do controle da composição.

Especificamente os aluminatos de terras raras de estrutura perovskita são fortes candidatos à aplicação em lasers de estado sólido, como hospedeiros dos elementos ativos Cr^{3+} e Nd^{3+} em sítios de estrutura cúbica e centro-simétrica, condição essa necessária para fluorescência de longa vida. Para cristais com dupla dopagem como $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$, diversos experimentos efetuados evidenciaram ainda a possibilidade de excitação dos íons de Nd^{3+} através da transferência de energia dos íons de Cr^{3+} aumentando, dessa forma, a eficiência dos lasers acima dos usuais 2%.

A ênfase de todo o trabalho concentra-se no problema fundamental relacionado com a preparação de soluções sólidas que é o controle da distribuição do dopante na matriz cristalina, com o objetivo de minimizar as inhomogeneidades, estrias e a incorporação de inclusões notadamente nos processos de crescimento por solução em altas temperaturas.

Os experimentos de crescimento de monocristais deste tra

CAPITULO II

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Introdução

O objetivo deste capítulo é discutir brevemente alguns aspectos teóricos fundamentais na área de crescimento de monocristais e, a partir deles, em uma abordagem original, obter algumas relações importantes para o entendimento dos dados experimentais.

A matriz cristalina $GdAlO_3$ também será analisada quanto à sua estrutura, bem como, no aspecto de suas principais propriedades.

2.2. Aspectos teóricos fundamentais

2.2.1. - Mecanismo de crescimento da fase de vapor

Com o objetivo de entender o mecanismo de adsorção pela superfície cristalina de átomos ou moléculas da fase de vapor, Burton, Cabrera e Frank⁽¹⁾ desenvolveram, baseados no modelo de Kossel⁽²⁾, a mais importante teoria para a forma cristalina e para a sua velocidade de crescimento.

De acordo com esse modelo, o cristal desenvolve nas superfícies de crescimento camadas monoatômicas, conforme mostra a Figura 1, e a adsorção de novos elementos na rede cristalina se dá através do seguinte mecanismo:

i) a adsorção de átomos ou moléculas do vapor na superfície cristalina;

ii) difusão superficial dos átomos ou moléculas até as camadas;

iii) difusão dos átomos ou moléculas na camada até a posição onde possua uma ligação com 3 primeiros vizinhos no modelo de Kossel ("kink")

Figura 1 - a) Mecanismo de crescimento segundo a teoria de Burton, Cabrera e Frank⁽¹⁾

b) Campo cristalino visto por um novo elemento a ser cristalizado da fase de vapor.

A concentração de novos elementos adsorvidos na superfície é então escrita como:

$$N^S = N_O^S e^{-\frac{W^S}{kT}} \quad (2.1)$$

onde W^S é a energia de vaporização e N_O^S é a concentração de lugares disponíveis na superfície.

As posições do campo cristalino na superfície, mostra-

das na Figura 1, possuem vibrações térmicas que podem ser normais ou paralelas à superfície cristalina. Flutuações de energia causam, portanto, saltos normais (reevaporização) ou saltos paralelos (difusão superficial) à superfície, dos elementos adsorvidos. Os parâmetros que descrevem esse mecanismo foram obtidos por Burton, Cabrera e Frank, que podem ser escritos como:

i) coeficiente de difusão superficial

$$D^S = a^2 \nu e^{-\frac{U^S}{kT}} \quad (2.2)$$

onde ν é aproximadamente a frequência de vibração da rede, U^S a energia de ativação e a o parâmetro da rede cristalina.

ii) tempo de vida médio dos elementos adsorvidos

$$\tau^S = \frac{1}{\nu} e^{\frac{A}{kT}} \quad (2.3)$$

onde A é a energia de adsorção do elemento.

iii) deslocamento médio

$$\lambda^S = (D^S \tau^S)^{1/2} = a e^{\frac{A-U^S}{2kT}} \quad (2.4)$$

A origem das camadas monoatômicas, podem ser entendida aplicando as leis da termodinâmica clássica em uma nucleação bidimensional. A variação da energia livre de Gibbs numa nucleação na superfície cristalina pode ser escrita como:

$$\Delta G^S = \beta \gamma \ell + 3\beta \ell^2 \frac{\rho_s}{M} RT \ln \frac{C_{sn}}{C_e} \quad (2.5)$$

onde β é a forma geométrica do núcleo, γ a tensão superficial, ρ_s a densidade do sólido, M a massa molecular, C_{sn} e C_e as concentra

ções da solução e da interface de crescimento (concentração de equilíbrio) e l o raio do núcleo. O raio crítico para a estabilidade do núcleo pode ser obtido imediatamente da variação da energia livre de Gibbs:

$$\rho_c = \frac{\gamma a}{kT \ln \frac{C_{sn}}{C_e}} \approx \frac{\gamma a}{kT \sigma} \quad (2.6)$$

onde σ é a supersaturação relativa, que é definida como:

$$\sigma = \frac{C_{sn} - C_e}{C_e} \quad (2.7)$$

A supersaturação necessária para a formação de núcleos estáveis prevista nesse tratamento é muito elevada quando comparada com as supersaturações utilizadas nos processos de crescimento reais, o que torna as nucleações bidimensionais improváveis.

As nucleações bidimensionais podem, entretanto, não serem necessárias nos processos de crescimento se as superfícies possuírem defeitos como as dislocações. Dislocações do tipo parafuso ("screw") ou dislocações cujo o vetor de Burger tenham componentes na direção normal a superfície podem ser fontes permanentes de camadas, conforme é mostrado na Figura 2. As camadas geradas dessa forma movem-se com velocidade linear constante, o que dá origem ao crescimento espiral.

Figura 2 - Mecanismo de formação de camadas por dislocações.

De acordo com a teoria de Burton, Cabrera e Frank, confirmada por diversos experimentos⁽³⁾, a forma aproximada das espirais no estado estacionário obedece a espiral de Arquimedes:

$$r = 2\rho_c \theta \quad (2.8)$$

as distâncias entre duas camadas

$$d = 4\pi\rho_c \quad (2.9)$$

e a velocidade de crescimento normal à superfície pode ser escrita como

$$f = B\Gamma_0 \Omega n_0 v e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma_1}{\sigma} \quad (2.10)$$

onde $\sigma_1 = \frac{2\pi\gamma a}{kT\lambda^3}$, W energia de adsorção no "kink", $\frac{1}{n_0}$ a área por posição molecular ou atômica, B e C_0 são fatores corretivos de Burton, que leva em conta a natureza dos elementos que são adsorvidos - moléculas ou átomos, Ω o volume das moléculas.

A Figura 3 nos mostra graficamente a dependência entre a velocidade de crescimento com a supersaturação. Para valores de $\sigma \ll \sigma_1$ a velocidade de crescimento possui dependência parabólica com a supersaturação e para valores $\sigma \gg \sigma_1$ a velocidade é regida por uma dependência linear com a supersaturação, evidenciando que o processo de crescimento é controlado pela difusão.

Figura 3 - Dependência da velocidade de crescimento, a T constante, com a supersaturação (crescimento da fase de vapor).

Para as regiões de supersaturação onde a velocidade de crescimento é proporcional ao quadrado da supersaturação, a sepa-

ração entre as camadas é muito maior que o caminho médio dos elementos adsorvidos. Nesse caso os elementos tendem a reevaporizar antes que sejam definitivamente adsorvidos nas camadas e a velocidade de crescimento é reduzida a um valor menor do que a prevista pela lei linear.

2.2.2. Mecanismo de crescimento no método de solução.

Para o crescimento de soluções o mecanismo predominante, devido à diluição do soluto na fase líquida, nas vizinhanças da interface é o transporte através da camada limite dos elementos da fase líquida para a fase sólida. De acordo com a teoria de Burton, Cabrera e Frank os novos elementos do soluto são depositados diretamente em posições de menor energia ("kinks") mostrados na Figula 1. Supondo que essas posições estejam distanciadas entre si de X_0 e que essa distância define uma região semi-esférica de concentração de equilíbrio, Burton, Cabrera e Frank obtiveram, levando em conta as contribuições de 3 campos de difusão semi-esférico, devido ao "kink", semi-cilíndrico devido a camada monoatômica e planas devido à camadas de contorno de difusão, relação para a supersaturação na posição X_0 :

$$\sigma(X_0) = \frac{\sigma}{1 + \left[\frac{2\pi a(\delta_c - d)}{X_0 d} \right] + \frac{2a}{X_0} \ln \frac{d}{X_0}} \quad (2.11)$$

onde δ_c é a camada de contorno de difusão.

A velocidade de crescimento é então obtida como:

$$f = \frac{D C_e a \sigma(X_0)}{2 X_0 \rho_c} = \frac{D C_e a k T \sigma^2(X_0)}{2 X_0 \gamma} \quad (2.12)$$

onde D é o coeficiente de difusão no líquido e C_e a concentração de equilíbrio. Novamente para pequenos valores da supersaturação,

a velocidade de crescimento é uma função parabólica da supersaturação e linear para valores maiores, conforme mostra a Figura 4.

Figura 4 - Dependência da velocidade de crescimento do NaCl, com a supersaturação a T constante no método de solução obtida por Bennema em 1967.

A justificativa para a lei parabólica da velocidade de crescimento com a supersaturação é novamente os espaçamentos entre as camadas que é uma função inversa da supersaturação. O aumento da distância entre as camadas, diminui a concentração de "kinks" decrescendo a probabilidade de adsorção dos elementos provindos da solução. Dessa forma a velocidade de crescimento é novamente reduzida a um valor menor do que a prevista na lei linear.

2.2.3. Mecanismo de crescimento pelo método de fusão

No método de fusão a velocidade de crescimento é essencialmente controlada pela dissipação do calor latente de solidificação. Uma visão esquemática do fenômeno térmico de um processo típico de crescimento por Czochralski é mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Fenômeno térmico em um processo de crescimento por fusão.

O calor gerado pelos elementos de aquecimento ou pela substância susceptora de RF é conduzido através do cadinho para a fase fundida. As perdas de calor ocorrem por condução através da semente (e posteriormente do cristal) e da haste suporte que é frequentemente considerada como um condutor para o calor latente. O calor é também perdido através de radiação e pela convecção na-

tural gasosa. Como será demonstrado posteriormente, a convecção da fase líquida é de extrema importância no controle da distribuição do dopante na fase sólida.

A outra fonte de calor, o calor latente de solidificação é gerado no processo de cristalização na interface sólido-líquido. Da consideração do balanço de fluxo de calor na interface sólido líquido, obtemos:

$$K_{ts} G_s - K_{te} G_l = f \rho_s \Delta H_f \quad (2.13)$$

onde K_{ts} , K_{te} e G_s , G_l são as condutividades térmicas e os gradientes de temperatura das fases sólida e líquida respectivamente medidos na interface de crescimento, ρ_s a densidade da fase sólida e ΔH_f o calor latente de solidificação.

Experimentalmente o gradiente da fase sólida na interface G_s é constante para cada comprimento da fase cristalina. Para aumentar a velocidade de crescimento, um decréscimo da temperatura dos elementos se faz necessária, isto é, um decréscimo no gradiente de temperatura na interface na fase líquida G_l . A máxima velocidade de crescimento estável é obtida para $G_l = 0$, logo

$$f_{\max} = \frac{K_{ts} G_s}{\rho_s \Delta H_f} \quad (2.14)$$

Notamos que o fator determinante da velocidade de crescimento para uma substância pura é a condutividade térmica do sólido K_{ts} , embora a velocidade máxima de crescimento nem sempre possa ser aplicada nos processos onde defeitos estruturais provocados pelo perfil de temperatura na fase sólida sejam indesejáveis. Para uma solução sólida o processo de transporte do soluto ainda deve ser considerado como um fator limitante, bem como, o mecanismo de adsorção, (rugoso ou facetado) possui grande influên

cia na concentração dos dopantes na fase cristalina.

2.2.4. Abordagem no estado estacionário.

O estado estacionário é a mais simples forma de tratar um sistema dinâmico devido ao fato que os parâmetros envolvidos no fenômeno físico podem, normalmente, ser calculados e não dependem explicitamente do tempo.

Diversos sistemas dinâmicos são tratados como estacionários embora não o sejam, com o objetivo de encontrar uma forma analítica matemática para representá-los. O ajuste dos resultados teóricos estacionários com os resultados reais não estacionários é feita através de correções baseadas nos dados experimentais.

O processo de crescimento de cristais é essencialmente um processo dinâmico não estacionário que contém diversos parâmetros como os gradientes de temperatura e concentração, transporte de calor e massa que são dependentes do tempo. Entretanto, devido ao grau de complexibilidade dos sistemas de crescimento, até a presente data, não existem tratamentos não estacionários para esses processos, o que justifica o uso de uma aproximação estacionária para representá-los, embora essa abordagem seja contestada por alguns autores⁽⁴⁾.

Na abordagem do estado estacionário é necessário fazer as seguintes idealizações em um processo de crescimento:

- os gradientes de temperatura e concentração permanecem constantes;

- o transporte de calor e de massa é um processo controlado pela difusão nas vizinhanças da interface sólido-líquido ou sólido-vapor;

- admite-se somente um transiente inicial na interface de crescimento.

Essas idealizações podem ser consideradas toleráveis quando o processo de cristalização é suficientemente lento. Entretanto o problema fundamental a ser resolvido pelo pesquisador da área é "como obter monocristais homogêneos, de alta perfeição e de dimensões aceitáveis no menor tempo possível" o que implica que a cristalização deve ser efetuada nas condições limite dessas idealizações ou ainda fora delas, tornando, como veremos, a hidrodinâmica do sistema de importância fundamental no processo.

2.2.5. Conceito de camada de contorno

O conceito de camada de contorno foi desenvolvido, em aplicações relacionadas ao processo de crescimento de cristais, por Nernst em 1904⁽⁵⁾. Para o entendimento desse conceito aplicado a um processo de solidificação controlada, tomemos como exemplo um diagrama de fase de um sistema binário A-B, conforme esquematizado na Figura 6

Figura 6 - Diagrama de fase hipotético de um sistema binário A-B.

Se a concentração inicial da solução é C_{sn}^0 as concentrações das fases sólida e líquida ficam determinadas a uma temperatura T . Define-se como coeficiente de segregação de equilíbrio a relação:

$$k_o = \frac{C_s}{C_{sn}} \quad (2.15)$$

A solidificação é essencialmente um processo dinâmico e após um curto transiente haverá uma acumulação do soluto B na vizinhança da frente de solidificação. Esse efeito é provocado pelo fluxo do componente B segregado pela fase sólida e pela sua lenta difusão na fase líquida, conforme é mostrado esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 - Perfil de concentração de um sistema de crescimento onde $k_o < 1$.

Nernst definiu a distância medida a partir da superfí-

19

cie sólida como camada de contorno, onde a concentração do soluto difere da concentração média da fase líquida. Nessa região o mecanismo de transporte de massa é predominantemente a difusão.

Evidentemente os conceitos de camadas de contorno como: camada de contorno de difusão, camada de contorno hidrodinâmica, camada de contorno térmica utilizados em problemas de transporte de calor e massa, são conceitos simplificados de uma região fluctuante no tempo. Outra limitação importante é que na camada de contorno de difusão, por exemplo, não significa que o mecanismo de transporte é somente a difusão e que exista uma completa ausência, por exemplo, do transporte por convecção. Significa que o mecanismo predominante é a difusão e que o líquido pode ser considerado em repouso, dentro de uma boa aproximação.

2.2.6. Efeito da camada de contorno na solidificação.

O efeito da camada de contorno em um processo de solidificação estacionário é mostrado na Figura 8. Podemos notar que a camada de contorno procura uniformizar as concentrações da solução e do sólido, através do aumento da concentração do soluto na vizinhança da fase sólida.

A nova condição de equilíbrio é obtida através das concentrações na interface sólido-líquido.

Figura 8 - Efeito da camada de contorno em um processo de solidificação estacionário. A figura mostra a superposição do perfil de concentração do sistema de crescimento sobre o diagrama de fase binário A-B.

2.2.7. Teoria de Burton, Prim e Slichter

Para um processo de crescimento de um cristal dopado pelo método de fusão, J.A. Burton, R.C. Prim e W.P. Slichter⁽⁶⁾ obtiveram, a partir da equação da continuidade, uma expressão para o coeficiente efetivo de segregação, que é de fundamental importância no estudo da distribuição de impurezas em uma matriz cristalina.

A conservação dos átomos do soluto (impureza) na região fundida é expressa por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (c\vec{V} - D\nabla c) \quad (2.16)$$

onde $\vec{V}$ é o vetor velocidade do fluido e D o coeficiente de difu-

são do soluto, suposto constante.

Notamos que o fluxo ϕ , na equação (2.16) possui a contribuição de duas parcelas:

- o produto do vetor velocidade do fluido pela concentração do soluto ($\mathcal{C}V$) - contribuição da convecção para o fluxo ϕ ;

- o produto do coeficiente de difusão do soluto pelo gradiente de concentração ($-D \nabla \mathcal{C}$) - contribuição da difusão para o fluxo.

O tratamento unidimensional é apropriado, desde que a solução possui a concentração de impurezas virtualmente constante na direção radial, perpendicular a direção de crescimento. Como o fluido pode ser considerado incompressível, a equação (2.16) pode ser escrita no estado estacionário como:

$$D \frac{d^2 \mathcal{C}}{dx^2} - V_x \frac{d \mathcal{C}}{dx} = 0 \quad (2.17)$$

onde V_x é a soma da velocidade de crescimento $\underline{f}$ com a componente da velocidade do fluxo na direção x . Supondo que a componente da velocidade do fluxo na direção x seja muito pequena em relação a velocidade de crescimento, uma vez que estamos considerando o fluido como estagnante na interface, podemos escrever:

$$D \frac{d^2 \mathcal{C}}{dx^2} - f \frac{d \mathcal{C}}{dx} = 0 \quad (2.18)$$

Resolvendo a equação (2.18) para as seguintes condições de contorno:

a) $\mathcal{C} = \mathcal{C}_0$ para $x = 0$

onde $\mathcal{C}_0$ é a concentração na interface sólido-líquido e x é medido a partir da interface;

b) $\mathcal{C} = \mathcal{C}_1$ para $x \geq \delta_c$

onde C_1 é a concentração da fase líquida fora da camada de contorno;

$$c) (C_o - C_s) f = -D \frac{dC}{dx} \text{ para } x = 0$$

onde C_s é a concentração da fase sólida - 1ª. Lei de Fick.

Obtemos:

$$K_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) e^{-f\delta_c/D}} \quad (2.19)$$

A equação (2.19) possui grande importância a aplicabilidade nos processos de crescimento de cristais, desde que, conhecidos os parâmetros fundamentais do processo, podemos estimar a concentração na fase sólida para uma determinada temperatura T . Se, por exemplo, são conhecidos os seguintes parâmetros:

- o diagrama de fase;
- a velocidade de solidificação;
- o coeficiente de difusão do soluto (impureza);
- a espessura da camada de contorno

a concentração do sólido será uma função da concentração da fase líquida unicamente, se os parâmetros citados se mantiverem constantes durante o processo.

Scheel e Schulz-Du Bois⁽⁷⁾, por exemplo, aplicaram essa equação no estudo de flutuações hidrodinâmicas na camada de contorno sob a condição ACRT - "Accelerated Crucible Rotation Technique" em processos de crescimento de cristais por solução em altas temperaturas. Na condição de ACRT o cadinho é continuamente acelerado e desacelerado durante todo o processo de cristalização. A camada de contorno de difusão é normalmente definida como tendo a espessura D/f para um líquido em repouso. Para um fluido em movimento, entretanto, a espessura da camada de contorno é dada por:

$$\delta_c = 4,5 D^{1/3} \nu^{1/6} \mu^{-1/2} x^{1/2} \quad (2.20)$$

onde μ é a velocidade do fluxo da solução paralelo à superfície do cristal e ν a viscosidade do fluido. Demonstraram que as flutuações de curto período na camada de contorno são compensadas por flutuações opostas de mesmo período na velocidade de crescimento, o que, de acordo com a equação (2.19), não altera a distribuição de impurezas na fase sólida.

Os cálculos efetuados por Burton, Prim e Slichter são para sistemas de crescimento no estado estacionário. Entretanto, esse tratamento possui severas limitações quando aplicado em sistemas reais de crescimento. Nos sistemas práticos tanto a concentração da fase líquida quanto da fase sólida são funções do tempo se $k_0 \neq 1$ e k_0 é uma função da temperatura e, consequentemente do tempo se a temperatura não for mantida constante. Para manter o sistema de crescimento no estado estacionário durante todo o processo, a velocidade de crescimento deve ser irrealisticamente tão grande para tornar $k_{ef}=1$ ou usar sistemas enormes para crescer cristais muito pequenos em temperatura constante.

2.3. Flutuações de Temperatura e Homogeneidade

2.3.1. Introdução

Os sistemas de crescimento de cristais sofrem continuamente flutuações de temperaturas e essas flutuações estão presentes principalmente nos processos que se efetuam em altas temperaturas.

As mais conhecidas técnicas de controle e medidas de

temperaturas usam como sensores os termopares. A potência termoe-létrica gerada nesses sensores é normalmente utilizadas como res-posta aos controladores de temperaturas. Tanto a resposta do sis-tema de crescimento quanto os controladores eletrônicos podem in-troduzir flutuações de temperatura durante o processo de solidifi-cação.

As flutuações térmicas provocam flutuações na veloci-da-de de crescimento, que, conforme a equação de Burton, Prim e Slichter afetam a distribuição de impurezas na fase sólida.

2.3.2. Cálculo da velocidade de crescimento no método de so-lução

Em um processo de crescimento pelo método de solução o mecanismo de transporte de massa na camada de contorno é, se des-prezarmos os efeitos da cinética de interface, controlado pela di-fusão. Aplicando a 1ª lei de Fick, temos:

$$(C_s - C_o) f = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.21)$$

onde os parâmetros já foram definidos na equação (2.18).

Se a concentração de impurezas na fase sólida é muito pequena podemos igualar, com uma boa aproximação, a concentração do sólido à sua densidade, logo a equação (2.21) pode ser escrita como:

$$(\rho_s - C_o) f = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.22)$$

O perfil de concentração desse sistema de crescimento é representado na Figura 9.

Figura 9 - Perfil de concentração de um sistema de crescimento pelo método de solução. A curva tracejada é a aproximação feita para o cálculo da velocidade de crescimento.

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

- o gradiente de concentração é constante na camada de contorno;
- $\rho_s \gg C_o$, isto é, o processo de solidificação é efetuado em uma solução diluída.

Podemos então escrever a velocidade de crescimento como:

$$f = \frac{D}{\rho_s} \frac{(C_{sn} - C_o)}{\delta_c} \quad (2.23)$$

onde C_{sn} e C_o são as concentrações da solução na fase líquida pa-

ra $x > \delta_c$ e para $x = 0$. Como a cinética de crescimento é suposta extremamente rápida quando comparada ao transporte por difusão, a concentração na interface C_0 pode ser considerada como sendo a concentração de equilíbrio C_e . Finalmente podemos escrever a velocidade de crescimento como:

$$f = \frac{D}{\rho_s \delta_c} (C_{sn} - C_e) \quad (2.24)$$

2.3.3. Tratamento para uma solução ideal

Como vimos anteriormente, a equação de Burton, Prim e Slichter relaciona a concentração do sólido à concentração de impurezas na fase líquida e à velocidade de crescimento. A equação (2.24) por sua vez, nos mostra que a velocidade de crescimento é uma função da supersaturação $C_{sn} - C_e$. A concentração de equilíbrio C_e é a solubilidade do soluto (matriz cristalina) à temperatura de T_e . Consequentemente para analisar como a concentração de impurezas na fase sólida varia em uma flutuação térmica durante o processo de crescimento, necessitamos conhecer previamente a curva de solubilidade do sistema considerado.

O tratamento mais simples é sem dúvida a aproximação da solução de crescimento em uma solução ideal, o que representa uma boa aproximação quando a solução real é uma solução diluída, conforme é mostrado esquematicamente na Figura 10.

Figura 10 - Curvas de solubilidade e linha de crescimento para uma solução ideal.

Para uma solução ideal podemos escrever:

$$C_e = B e^{-\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{RT}} \quad (2.25)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio para a temperatura T , ΔH_{mix} a entalpia de solução e B uma constante arbitrária.

Podemos ainda escrever a equação (2.25) na forma:

$$\ln C_e = -\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln B \quad (2.26)$$

Na figura 10, onde está lotada a curva dada pela equação (2.26), notamos que, para a temperatura T_e , a concentração da solução C_{sn} é igual a concentração de equilíbrio C_e , e, de acordo com a equação (2.24), a velocidade de crescimento é nula.

Se a temperatura for reduzida para T_c (temperatura de

crescimento), o sistema caminhará para a linha de crescimento na região metaestável. Nessas condições a velocidade de crescimento será constante se supormos que é função unicamente da supersaturação.

Se houver flutuações térmicas o processo de crescimento sofrerá oscilações em torno de um ponto na curva de solubilidade, determinado pela temperatura de crescimento T_c , conforme é mostrado esquematicamente na Figura 11.

Figura 11 - Efeito das flutuações térmicas em um processo de crescimento - solução ideal.

Podemos então calcular o efeito dessas flutuações térmicas na concentração de equilíbrio C_e . Dentro de uma flutuação térmica a equação (2.26) pode ser escrita como:

$$\ln C_e - \ln C'_e = - \frac{\Delta H_{mix}}{R} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T'_e} \right) \quad (2.27)$$

rearranjando os termos, temos:

$$C'_e = C_e e^{-\frac{\Delta H_{\text{mix}} \Delta T}{R T_e T'_e}} \quad (2.28)$$

Para pequenas flutuações térmicas, podemos escrever:

$$C'_e \approx C_e \left(1 + \frac{\Delta H_{\text{mix}} \Delta T}{R T_e^2}\right) \quad (2.29)$$

pois $\frac{\Delta H_{\text{mix}} \Delta T}{R T_e T'_e} \ll 1$ e $T_e \approx T'_e$.

A flutuação da concentração de equilíbrio na fase líquida será:

$$\Delta C_e = C_e - C'_e \left(1 + \frac{\Delta H_{\text{mix}} \Delta T}{R T_e^2}\right) \quad (2.30)$$

ou

$$\Delta C_e = - \frac{\Delta H_{\text{mix}} \Delta T}{R T_e^2} C_e \quad (2.31)$$

Substituindo C_e na equação (2.24) por $C_e + \Delta C_e$, obtemos um incremento Δf na velocidade de crescimento:

$$f + \Delta f = \frac{D}{\rho_s \delta_c} \left(C_{\text{sn}} - C_e \left(1 - \frac{\Delta H_{\text{mix}} \Delta T}{R T_e^2}\right) \right) \quad (2.32)$$

e

$$\Delta f = \frac{D \Delta H_{\text{mix}} C_e}{\rho_s \delta_c R T_e^2} \Delta T \quad (2.33)$$

Se o período das flutuações térmicas for maior que $2\pi \left(\frac{\delta_c^2}{D}\right)^{(8)}$, podemos aplicar esse resultado na equação de Burton, Prim e Slichter e obter a variação da concentração na fase sólida de-

corrente de uma flutuação térmica. Nessas condições podemos escrever:

$$\frac{C_{sf}-C_s}{C_s} = \frac{\frac{k_o}{k_o+(1-k_o)e^{-\frac{\delta_c(f+\Delta f)}{D}}} - \frac{k_o}{k_o+(1-k_o)e^{-\frac{\delta_c \cdot f}{D}}}}{\frac{k_o}{k_o+(1-k_o)e^{-\frac{\delta_c \cdot f}{D}}}} \quad (2.34)$$

onde C_{sf} e f_f são a concentração e a velocidade de crescimento durante a flutuação térmica.

ou

$$\frac{C_{sf}-C_s}{C_s} = \frac{1}{1 - \frac{1}{B}(1-e^{-\delta_c \Delta f/D})} - 1 \quad (2.35)$$

$$\text{onde } B = \left(\frac{k_o}{1-k_o} \right) e^{\delta_c f/D} + 1$$

Substituindo o incremento da velocidade de crescimento na equação (2.35), obtemos uma forma analítica para a concentração relativa do sólido em função da flutuação térmica ΔT :

$$\frac{C_{sf}-C_s}{C_s} = \frac{1}{1 - \frac{1}{B} \left(1 - e^{-\frac{\Delta H_{mix} C_e}{\rho_s R T_e^2} \Delta T} \right)} - 1 \quad (2.36)$$

A Figura 12 mostra esquematicamente os efeitos de flutuações térmicas na distribuição do dopante na fase sólida para os seguintes valores típicos de um processo real de crescimento por solução em altas temperaturas:

$$D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} - \text{coeficiente de difusão do soluto na fase líquida;}$$

$$\delta_c = 10^{-2} \text{ cm} - \text{camada de contorno de difusão;}$$

$f = 10^{-6} \text{ cm/s}$ - velocidade de crescimento;
 $\Delta H_{\text{mix}} = 10 \text{ kcal/mol}$ - entalpia de solução;
 $T_{\text{mp}} = 1.500 \text{ }^{\circ}\text{K}$ - temperatura de fusão da solução;
 $C_e = 1,0 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_s = 5,0 \text{ g/cm}^3$

Figura 12 - Formação de "striations" em um processo de crescimento por solução em altas temperaturas em uma flutuação térmica - solução ideal.

2.4. Macrossegregação de sistemas conservativos

2.4.1. Introdução

A macrossegregação é inerente a todos os processos reais de solidificação onde o coeficiente de segregação efetivo é diferente da unidade, dando origem a inhomogeneidade na fase sólida, desde que a concentração do dopante na fase líquida varia continuamente no processo.

A preservação da homogeneidade é de importância fundamental em todos os processos de crescimento uma vez que as propriedades do sólido estão relacionadas com a distribuição do dopante. Dessa forma se torna importante uma análise detalhada da origem e do mecanismo de formação dessa curva de inhomogeneidade. A análise, a seguir, é um tratamento para um sistema de crescimento conservativo, isto é, a massa do sistema se conserva durante todo o processo de crescimento, e a velocidade de solidificação é constante.

2.4.2. Cálculo do perfil de concentração na fase sólida

Para os sistemas de crescimento onde a massa do dopante se conserva, podemos escrever

$$m^0 = m_{sn} + m_s \quad (2.37)$$

onde m^0 , m_{sn} e m_s são as massas do dopante no início do processo, na solução e na fase sólida, respectivamente.

Utilizando a definição do coeficiente de segregação efetivo, obtemos a seguinte relação:

$$m_s = k_{ef} \frac{m_{ns}}{V_{sn}} V_s \quad (2.38)$$

onde V_{sn} e V_s são os volumes da solução e do sólido, respectivamente.

Podemos ainda escrever o volume da solução na forma $\frac{M_{sn}}{\rho_{sn}}$ e o volume do sólido como βx^3 , onde ρ_{sn} é a densidade da solução, β um fator geométrico e x a direção de crescimento. Dessa forma a equação (2.38) se torna:

$$m_s = \frac{k_{ef} m_{ns} \rho_{sn} \beta x^3}{M_{sn}} \quad (2.39)$$

Para processos de crescimento conservativos, temos:

$$M_{sist} = M_{sn} + \rho_s \beta x^3 \quad (2.40)$$

onde M_{sist} e M_{sn} são as massas do sistema de crescimento e da solução, respectivamente e ρ_s a densidade da fase sólida. Nos processos de crescimento por solução, a massa do sistema considerada nos cálculos é somente a massa do soluto a ser cristalizado, sendo, portanto, nesse aspecto considerado conservativo os processos de crescimento que utiliza a evaporação do solvente para manter a solução supersaturada.

De (2.39) e (2.40), obtemos:

$$m_s = \frac{k_{ef} m_{ns} \beta \rho_{sn} x^3}{M_{sist} - \rho_s \beta x^3} \quad (2.41)$$

Substituindo (2.41) em (2.37) e rearranjando os termos, temos:

$$m_{sn} = m^0 - \frac{k_{ef} m_{sn} \beta x^3}{(M_{sist}^{-\rho_s} \beta x^3) \rho_{sn}} \quad (2.42)$$

Identificando a expressão $\frac{M_{sist}^{-\rho_s} \beta x^3}{\rho_{sn}}$ como o volume da solução, utilizando a definição do coeficiente de segregação efetivo e rearranjando os termos da equação (2.42), obtemos uma expressão analítica da concentração da fase cristalina em função da direção de crescimento x :

$$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^0 - \left(\frac{\rho_s}{\rho_{sn}} - k_{ef} \right) \beta x^3} \quad (2.43)$$

onde V_{sn}^0 é o volume inicial da solução.

O perfil de concentração na fase sólida, previsto na equação (2.43) é mostrado na Figura 13 para um processo de crescimento pelo método de solução, onde foram adotados os seguintes parâmetros:

$$k_{ef} = 0,1$$

$$m^0 = 2,0g.$$

$$\beta = 4$$

$$\rho_s = \rho_{sn}$$

$$V_{sn}^0 = 50 \text{ ml}$$

Figura 13 - Perfil de concentração de um sólido cristalino na direção de crescimento.

2.4.3. Efeito de flutuações geométricas

As flutuações geométricas são incomum no processos de crescimento por solução. Entretanto, aparecem frequentemente nos processos de crescimento por fusão no método Czochralski, causadas pela variação na velocidade puxamento ou por efeitos térmicos conforme veremos no capítulo relativo a parte experimental. A análise desse efeito no perfil de concentração da fase cristalina pode ser feito utilizando a equação (2.43).

Tomemos como exemplo, um processo de crescimento pelo

método Czochralski, onde o raio r de um cristal cilíndrico é uma função periódica da direção de crescimento x , da forma:

$$r = r' + \frac{r'}{4} \cos 2\pi x \quad (2.44)$$

O novo perfil de concentração será dado pela equação (2.43) modificada pela flutuação geométrica:

$$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^0 - (1 - k_{ef}) \pi (r' + \frac{r'}{4} \cos 2\pi x)^2 x} \quad (2.45)$$

onde supomos que a densidade das fases sólida e líquida sejam iguais.

O efeito da flutuação no raio cristalino no processo de crescimento por fusão no método Czochralski é mostrado na Figura 14, para dois diferentes valores do coeficiente de segregação efetivo. Podemos notar uma "modulação" na curva da macrossegregação em fase com a flutuação do raio cristalino para $k_{ef} < 1$ e em contra fase para $k_{ef} > 1$.

Figura 14 - Efeito das flutuações geométricas cristalina na distribuição de impurezas.

2.4.4. Influência do fator geométrico

Ao contrário do crescimento de cristais por fusão, onde a geometria da fase sólida é um fator controlável durante o processo, no método por solução ela é um fator intrínseco do sistema. No método de crescimento por solução a geometria do sólido é determinada pelos hábitos de crescimento e pelos vínculos de cada posição de cristalização.

Um cristal cúbico, por exemplo, possui 6 faces onde as moléculas ou átomos podem ser adsorvidos no processo de crescimento, quando elas são expostas à solução. Se, entretanto, o cristal é posicionado de forma que seja apoiado em uma das faces, somente 5 poderão participar do processo de crescimento ficando a 6a. face vinculada.

A vinculação das faces cristalinas, conforme mostra a Tabela I, modifica o fator geométrico β , e, conseqüentemente, conforme é mostrado nas Figuras 15 e 16, os perfis de concentração da fase sólida.

TABELA I

Fator Geométrico e Perfis de Concentração

Nº. Faces Expostas	Nº. Faces Vinculadas	Fator Geométrico	Equação do Perfil de concentração	Curvas
1	5	$\beta = A/x^2$	$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^{o'} - (1 - k_{ef}) Ax}$	1
2	4	$\beta = 2A/x^2$	$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^{o'} - (1 - k_{ef}) 2Ax}$	2
3	3	$\beta = 1$	$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^o - (1 - k_{ef}) x^3}$	3
4	2	$\beta = 2$	$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^o - (1 - k_{ef}) 2x^3}$	4
5	1	$\beta = 4$	$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^o - (1 - k_{ef}) 4x^3}$	5
6	0	$\beta = 8$	$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^o - (1 - k_{ef}) 8x^3}$	6

- valores para cristais cúbicos

Figura 15 - Perfis de concentração de acordo com equação (2.43) com o fator geométrico dependendo de $\underline{x}$.

Figura 16 - Perfis de concentração de acordo com a equação (2.43) com os fatores geométricos independentes de x (ver tabela I).

Os parâmetros adotados nos gráficos das figuras 15 e 16 foram:

- $V_{sn}^o = 200 \text{ cm}^3$ (para β dependente de x) $V_{sn}^{o'}$
- $k_{ef} = 0,1$
- $m^o = 2,0 \text{ g}$.
- $V_{sn}^o = 50,0 \text{ cm}^3$ (para β independente de x)
- $A = \pi \text{ cm}^2$

2.4.5. Efeito de nucleações secundárias*

Os tratamentos efetuados até o momento, supõe que haja somente um único cristal crescendo em todo o sistema. Entretanto, esse não é o caso geral quando o método de crescimento adotado é o de solução. Nesse método torna-se difícil o controle das nucleações secundárias durante o processo.

O aparecimento de novos cristais no sistema de crescimento provoca uma descontinuidade no volume da fase sólida afetando, de acordo com a equação (2.43), o perfil de concentração.

O aparecimento de N novos cristais provenientes de nucleações secundárias em um processo de crescimento por solução é mostrado esquematicamente na Figura 17.

Figura 17 - Nucleações secundárias* em um processo de crescimento por solução.

*O termo "nucleações secundárias" possui o significado, neste trabalho, do aparecimento de novos cristais durante o processo de crescimento.

O volume da fase sólida, após as nucleações secundárias pode ser decomposto em duas parcelas:

- volume do cristal principal:

$$V_{cp} = \beta x^3$$

- volume dos N novos cristais, nucleados durante o processo:

$$V_N = \beta N(x - b)^3$$

O volume da fase sólida será, evidentemente:

$$V_s = \beta (x^3 + N(x - b)^3) \quad (2.46)$$

para $x > b$.

Para $x \leq b$ o perfil de concentração será dado pelo equação (2.44). Para $x > b$ o perfil de concentração será dado por:

$$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^0 - (1 - k_{ef}) \beta (x^3 + N(x - b)^3)} \quad (2.47)$$

A curva 2, mostrada na Figura 18, representa o perfil de concentração comum a todos os cristais, obtidos num processo de crescimento perturbado por nucleações secundárias. Supomos no plot da curva 2 que o cristal principal cresceu sem nenhuma perturbação até atingir o comprimento de 5mm. Nessa posição foram nucleados 10 novos cristais que continuaram a crescer juntamente com o cristal principal com a mesma velocidade. A título de comparação a curva 1 mostra o perfil de concentração normal previsto pela equação (2.43).

Figura 18 - Efeito de nucleações secundárias no perfil de concentração de cristais crescidos pelo método de solução. Parâmetros adotados da Figura 15.

2.5. Macrossegregação de sistemas não conservativos

2.5.1. Introdução

Nos processos de crescimento de cristais pode haver, além da variação da concentração do dopante na fase líquida inerente ao processo de solidificação tratada no capítulo anterior, outros fatores que alteram a composição do sistema, como:

- evaporação do soluto ou do dopante;
- reações químicas entre os componentes do sistema de

cristalização, dando origem a compostos estáveis para a temperatura de cristalização;

- reações químicas que alteram a valência do dopante, tornando-o insolúvel na fase sólida.

Os sistemas que a fase líquida sofrem alterações de sua composição além da relacionada com o processo específico da solidificação, são chamados de sistemas de crescimento não conservativos, cujos perfis de concentração serão calculados neste capítulo.

2.5.2. Efeito da evaporação do dopante na macrossegregação

As perdas do dopante por evaporação causam alterações na composição da fase líquida quando a sua pressão de vapor é maior que a pressão de vapor da matriz cristalina na temperatura de cristalização.

Evidentemente, esse efeito é mais pronunciado nos processos de crescimento que são efetuados em altas temperaturas. Dessa forma, a análise será efetuada para os processos de crescimento por fusão.

A conservação de massa do dopante pode ser escrita como:

$$m^0 = m_{sn} + m_s + m_{iv} \quad (2.48)$$

onde m_{iv} é a massa do dopante perdida por evaporação, e os outros termos possuem o mesmo significado da equação (2.37).

A velocidade de evaporação do dopante pode ser obtida da "teoria cinética dos gases"⁽⁹⁾. Para um sistema no vácuo, como a maioria dos processos de crescimento por fusão, podemos escre-

ver:

$$J_e = \frac{a_v P_i}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.49)$$

onde a_v = coeficiente de evaporação - correção da velocidade de evaporação devido a récondensação do dopante;

P_i = pressão parcial do dopante na fase de vapor;

m = massa de uma molécula do dopante;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

Se a solução pode ser considerada ideal, a pressão parcial do dopante obedece a lei de Dalton, logo:

$$P_i = X_{iv} P \quad (2.50)$$

onde X_{iv} é a fração molar do dopante na fase de vapor e P a pressão total do sistema de crescimento.

A concentração do dopante na fase de vapor pode ainda ser escrita da forma:

$$C_{iv} = X_{iv} \rho_{iv} \quad (2.51)$$

Numa solução ideal podemos relacionar as concentrações das fases líquido-vapor, da forma:

$$X_{iv} = \frac{P_i^0}{P} X_{isn} \quad (2.52)$$

ou

$$\frac{C_{iv}}{\rho_{iv}} = \frac{P_i^0}{\rho_{isn} P} C_{isn} \quad (2.53)$$

onde P_i^0 é a pressão de vapor do dopante puro à temperatura T .

A velocidade de evaporação do dopante pode então ser escrita combinando as equações (2.49) a (2.53), como:

$$J_e = \frac{a_v P_i^0 C_{isn}}{\rho_{isn} \sqrt{2 \pi m k T}} \quad (2.54)$$

Se chamarmos de A_c a área de contato entre as fases líquida e vapor, a massa do dopante perdida por evaporação no tempo t , será dada por:

$$m_{iv} = J_e \cdot A_c \cdot m \cdot t \quad (2.55)$$

A massa do dopante na fase sólida pode ser escrita em função do volume do sólido e da concentração do dopante na fase líquida, da forma:

$$m_s = k_{ef} C_{isn} V_s \quad (2.56)$$

A massa do dopante na fase líquida pode ser escrita como:

$$m_{sn} = m^0 - (k_{ef} V_s + \frac{a_v P_i^0 A_c t}{\rho_{isn} \sqrt{\frac{2 \pi k T}{m}}}) C_{isn} \quad (2.57)$$

e o volume da solução como:

$$V_{sn} = V_{sn}^0 - V_s - V_{iv} \quad (2.58)$$

onde V_{iv} é o volume do dopante evaporado perdido pela solução.

Se supormos que $V_{iv} \ll V_s$, podemos escrever:

$$V_{sn} \approx V_{sn}^0 - V_s \quad (2.59)$$

Se o cristal for crescido de forma cilíndrica, como é usual no método de fusão, o seu volume será evidentemente $\pi r^2 x$ e se a velocidade de crescimento for constante, o volume da solução será:

$$V_{sn} = V_{sn}^0 - \pi r^2 f t \quad (2.60)$$

Dividindo a equação (2.57) pela equação (2.60), obtemos uma expressão para a concentração do dopante na fase líquida em função do tempo:

$$C_{isn} = \frac{m^0}{V_{sn}^0 \left[(1-k_{ef}) \pi r^2 f - \frac{a_v P_i^0 A_c}{\rho_{isn} \sqrt{\frac{2 k T}{m}}} \right] t} \quad (2.61)$$

O perfil de concentração da fase sólida, pode então ser escrito como:

$$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^0 - [(1-k_{ef}) \pi r^2 - E] x} \quad (2.62)$$

onde E é o termo perturbativo devido a evaporação do dopante do perfil de concentração da fase sólida e é dado por:

$$E = \frac{a_v P_i^0 A_c}{f \rho_{isn} \sqrt{\frac{2 k T}{m}}} \quad (2.63)$$

Podemos notar que, para temperatura constante, o termo perturbativo de evaporação E, introduzido na equação (2.43) neste tratamento, é diretamente proporcional à área de contato entre as fases líquido-vapor A_c e inversamente proporcional à velocidade

de crescimento f , isto é, diretamente proporcional à duração do experimento, conforme esperado.

De uma forma geral, podemos escrever o perfil de concentração da fase sólida, como:

$$C_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^0 - [(1-k_{ef}) \pi r^2 - E] x + Eb} \quad (2.64)$$

onde foi introduzida uma defasagem em x , uma vez que a evaporação do dopante pode iniciar-se antes do processo de solidificação.

O efeito da evaporação do dopante num processo de crescimento é mostrado na Figura 19, onde a equação (2.64) está graficada juntamente com a equação (2.43) a título de comparação.

Figura 19 - Efeito da evaporação do dopante no processo de crescimento.

2.5.3. Efeito de reações químicas com o dopante na macrosegregação

O efeito de reações químicas com o dopante durante o processo de crescimento no perfil de concentração da fase sólida depende, evidentemente, da velocidade da reação. As funções analíticas para as velocidades das reações químicas são determinadas pela "Teoria Cinética das Reações" ⁽¹⁰⁾ e dependem da ordem das reações químicas.

Em nossa análise, portanto, nos limitaremos à velocidade de reação constante (ordem zero). Para outras ordens de reação, entretanto, um tratamento análogo pode ser feito.

Do mesmo modo que nos itens anteriores, a conservação do dopante pode ser escrita como:

$$m^O = m_{sn} + m_s + m_R \quad (2.65)$$

onde m_R é a massa do dopante que reagiu no processo.

As massas podem, evidentemente, ser escritas em função de suas concentrações:

$$m_{sn} = C_{isn} V_{sn}$$

$$m_s = C_{is} V_s$$

$$m_R = C_{ip} V_{sn}$$

onde C_{ip} é a concentração do produto da reação química.

A equação (2.65) pode ser escrita da forma:

$$C_{isn} V_{sn} = m^O - k_{ef} C_{isn} V_s - C_{ip} V_{sn} \quad (2.66)$$

O perfil de concentração na fase sólida, pode ser ainda escrita de uma maneira geral como:

$$c_{is} = \frac{k_{ef} m^0}{V_{sn}^0 - (1-k_{ef}) \beta x^3} - \frac{k_r}{f} \left[\frac{k_{ef} (V_{sn}^0 - \beta (x \pm b)^3) (x \pm b)}{V_{sn}^0 - (1-k_{ef}) \beta (x \pm b)^3} \right] \quad (2.71)$$

onde foi introduzida uma defasagem no valor de x , para o caso da reação química não se iniciar no mesmo instante do processo de crescimento.

Figura 20 - Efeito de reações químicas com o dopante durante o processo de crescimento - parâmetros da Figura 19.

2.5.4. Controle da macrossegregação

Para a obtenção de um sólido homogêneo a macrossegregação deve ser evitada. No crescimento pelo método de solução o ajuste dos solventes pode alterar o coeficiente de segregação efetivo tornando-o próximo da unidade, o que, evidentemente, minimiza o perfil de concentração da fase sólida. O sistema de crescimento ficará nessas condições ainda menos vulnerável às flutuações térmicas, conforme pode ser visto na Figura 12, e haverá uma menor probabilidade de formação de estrias.

Uma forma alternativa para o controle da macrossegregação é a alteração da composição do sistema durante o processo de crescimento, o que pode ser efetuada através de:

- variação das massas do soluto e do dopante da fase líquida durante o processo de crescimento;
- minimizar a variação da concentração C_{i0} da interface sólido-líquido através da variação do produto $\delta \cdot c \cdot f$ durante o processo de crescimento.

A variação de massa do sistema durante um processo de crescimento com o objetivo de compensar a variação da composição da fase líquida é um problema técnico ainda não resolvido. Dessa forma limitaremos a nossa análise a um sistema de crescimento conservativo, onde o produto $\delta \cdot c \cdot f$ possa ser alterado durante o processo.

A Figura 21 mostra esquematicamente a evolução da concentração da interface de um processo de crescimento, que possuía a velocidade f_0 , que caminha para a condição de equilíbrio termodinâmica a temperatura constante.

Figura 21 - Evolução de um sistema de crescimento para a condição de equilíbrio termodinâmico.

A condição para a evolução do sistema de crescimento mostrada na Figura 21, que denominamos de "estado estacionário real", pode ser obtida através das equações (2.19) e (2.43) para $\rho_s = \rho_{sn}$:

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) e^{-\delta_c \cdot f \cdot D}} \quad (2.72)$$

e

$$k_{ef} = \frac{C_{is} V_{sn}^o (1 - \frac{\beta x^3}{V_{sn}^o})}{m_e^o - C_{is} \beta x^3} \quad (2.73)$$

Iguando as duas equações (2.72) e (2.73), obtemos:

$$\frac{\delta_c \cdot f}{D} = \ln \frac{C_{is} V_{sn}^o (1 - \frac{\beta x^3}{V_{sn}^o})}{\frac{k_o}{1 - k_o} \left[\frac{m_e^o}{V_{sn}^o \cdot C_{is}} - 1 \right]} \quad (2.74)$$

impondo que a concentração da fase sólida se mantenha constante

durante o "estado estacionário real", uma vez que o processo é efetuado a temperatura constante, e rearranjando os termos a equação (2.74) pode ser escrita como:

$$\frac{\delta_c \cdot f}{D} = \ln \left(\frac{1 - \frac{(\beta x^3)}{V_{sn}^0}}{\left(\frac{k_o}{1-k_o}\right) \left(\frac{1}{k_{ef}^0} - 1\right)} \right) \quad (2.75)$$

onde k_{ef}^0 é o coeficiente de segregação efetivo inicial.

Identificando a relação $\left(\frac{k_o}{1-k_o}\right) \left(\frac{1}{k_{ef}^0} - 1\right)$ como $e^{-\frac{\delta_o f_o}{D_o}}$, obtemos:

$$\frac{\delta_c \cdot f}{D} = \frac{\delta_o f_o}{D_o} + \ln \left(1 - \frac{\beta x^3}{V_{sn}^0} \right) \quad (2.76)$$

onde $\delta_o f_o$ representam as condições iniciais do processo.

As condições de homogeneidade dada pela equação (2.76) pode ser escrita como:

$$\frac{\delta_c \cdot f}{D} \approx - \frac{\beta x^3}{V_{sn}^0} + \frac{\delta_o f_o}{D_o}$$

desde que $V_s \ll V_{sn}$.

O efeito da evolução para a condição de equilíbrio em processo de crescimento é mostrado na Figura 22, onde foram adotados $\frac{\delta_o f_o}{D} = 10^{-2}$, $V_{sn}^0 = 50 \text{ cm}^3$ e $\beta = 4$. Não foi considerado nesse tratamento, entretanto, os possíveis efeitos da cinética de crescimento no processo.

Figura 22 - Efeito da "condição de homogeneidade" aplicada em um processo de crescimento - $\Delta x = 0,5 \text{ mm}$.

Através desse tratamento extremo que foi efetuado em um processo de solidificação notamos que, para cristais de dimensões aceitáveis e de alta perfeição estrutural, a macrossegregação é um fator intrínseco do processo de crescimento que não pode ser evitado. Entretanto, a redução da velocidade de crescimento e ou da espessura da camada de contorno, que podem ser obtidos através da redução do processo de decréscimo da temperatura e ou da hidrodinâmica do sistema, durante o processo de solidificação, minimizam os perfis de concentração da fase cristalina.

2.6. Propriedades e estrutura cristalina do GdAlO_3

2.6.1. Introdução

As propriedades e estrutura do Aluminato de Gadolínio (GdAlO_3) foram recentemente estudadas em detalhes por Bagnato V. S.⁽¹¹⁾, em sua Dissertação de Mestrado, cujo conteúdo será transcrito a seguir.

2.6.2. Propriedades magnética ópticas

Os aluminatos de terras raras formam uma importante classe de materiais para estudos magnéticos pois os íons trivalentes de terra rara localizam-se em uma rede quase que perfeitamente cúbica. Os primeiros estudos sobre as propriedades magnéticas do GdAlO_3 indicaram uma transição de fase antiferromagnética para temperaturas menores que 3.89K. Estudos de magnetização⁽¹²⁾ mostram que o alinhamento antiferromagnético ocorre ao longo do eixo cristalográfico a. A Figura 23 mostra um diagrama de fase do GdAlO_3 , que apresenta fases antiferromagnéticas, spin-flop e ferromagnética⁽¹³⁾.

Figura 23 - Diagrama de fase magnética do GdAlO_3 , com os estados: antiferromagnético, "spin-flop" e ferromagnético.

Com respeito as suas propriedades ópticas, o GdAlO_3 é um cristal bi-axial⁽¹⁴⁾ com índices de reflexão iguais a:

$$\hat{n}_g = 2,151$$

$$\hat{n}_m = 2,004$$

$$\hat{n}_p = 1,991$$

onde $\hat{n}_g$, $\hat{n}_m$ e $\hat{n}_p$ são os componentes do tensor dos eixos ópticos principais.

2.6.3. Estrutura cristalina

O aluminato de gadolínio, pertence a uma classe de substâncias cuja fórmula geral é dada por ABO_3 onde o raio iônico do cátion A é maior do que o do cátion B⁽¹⁵⁾. Devido a esta diferen-

ça, este composto cristaliza-se numa estrutura denominada perovskita. A estrutura perovskita perfeita consiste de seis ânions O^{-2} em torno do cátion B^{+3} , formando um octaedro regular. Estes octaedros se localizam nos vértices de um cubo com o cátion A^{+3} no centro, rodeado por doze ânions O^{-2} e por oito cátions B^{+3} como indicada na Figura 24 (a e b).

Figura 24 - Esquema mostrando a coordenação dos íons numa estrutura perovskita perfeita.

Para o caso em que A e B são respectivamente gadolínio e alumínio, a estrutura não é cúbica perfeita mas apresenta uma distorção ortorrômbica⁽¹⁵⁾ que passaremos a discutir com maior detalhe.

Geller⁽¹⁶⁾ (1956) constatou através da análise cristalográfica por raio-X de aluminatos de terras raras, $LnAlO_3$ ($Ln = Gd, Sm, Eu, Nd, Dy$ e La) que os aluminatos de Gd, Sm e Eu são isoestruturais ao ortoferrato $GdFeO_3$ que pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} ou na nomenclatura de Hermann-Mauguin P_{bnm} , apresentando qua-

tro unidades perovskita distorcidas por célula cristalográfica. Por outro lado, os aluminatos de Nd, Pr e La pertencem ao grupo espacial $D_{3d}^5-(R_{3m})$, apresentando duas unidades perovskitas por célula cristalográfica. Baseados nestas informações podemos fazer uma análise estrutural do $GdAlO_3$ através dos dados do seu isoestrutural $GdFeO_3$ (16,17).

Na Figura 25 mostramos a célula unitária do $GdAlO_3$, onde podemos observar a célula ortorrômbica da estrutura perovskita distorcida.

Figura 25 - Estrutura do $GdAlO_3$. A célula ortorrômbica é formada pelos Al^{+3} .

Os parâmetros estruturais, bem como, as posições de Wyckoff para os vários átomos estão mostrados na Tabela II.

TABELA II

Coordenadas dos íons de GdAlO_3

Íon	Posição	x	y	z
Gd^{+3}	4(c)	-0,018	0,06	1/4
Al^{+3}	4(b)	1/2	0	0
O_I^{-2}	4(c)	0,06	0,47	1/4
O_II^{-2}	8(d)	-0,29	0,275	0,05

Através da Tabela II podemos verificar a ocupação de três equiposições (equipontos) designados na nomenclatura de Wyckoff por b, c e d sendo o número que aparece como coeficiente destas posições, o número de átomos na célula de Bravais de um determinado tipo. Isto mostra-nos a existência de dois tipos cristalográficamente diferentes de oxigênio e também que os Gd^{+3} ocupam posições equivalentes às ocupadas por um dos oxigênios.

Para visualizar melhor a distorção ortorrômbica deste material vamos fazer uma projeção ortogonal dessa estrutura mostrada na Figura 25, mostrando planos (001) sucessivos. Isto está mostrado na Figura 26. Os números colocados para cada átomo referem-se às suas coordenadas z. O fato de que átomos contidos nos planos de uma mesma família não apresentam a mesma projeção demonstrando a distorção com relação à estrutura perfeita mostrada na Figura 24.

Figura 26.- Projeção da célula unitária do GdAlO_3 sobre o plano (001).

Vamos escolher na Figura 26, três átomos de oxigênio que denotaremos de A, B e C e isolando um quarto da Figura 25 veremos mais claramente esta distorção. Isto está mostrado na Figura 27-a e b. Na figura 27-b, estamos mostrando os átomos ao redor do alumínio imediatamente acima daqueles mostrados na Figura 26.

Figura 27 - a) Esquema mostrando a distorção do cubo de gadolínio ao redor do alumínio.

b) Esquema mostrando as vizinhanças dos oxigênios rotulados na Figura 26.

Baseados nestas configurações vemos que enquanto os átomos de alumínio estão localizados nos vértices de um cubo perfeito, os gadolínios localizam-se nos vértices de um cubo distorcido e os oxigênios em torno do alumínio formam um octaedro distorcido. Com respeito aos ângulos internos deste octaedro a distorção provoca certas alterações. Referindo-nos aos átomos titulados de A, B e C os ângulos são dados por:

$$\text{ângulo } (\text{O}_A^{-2} - \text{Al} - \text{O}_C^{-2}) = 89^\circ$$

$$\text{ângulo } (\text{O}_B^{-2} - \text{Al} - \text{O}_C^{-2}) = 91^\circ$$

$$\text{ângulo } (\text{O}_A^{-2} - \text{Al} - \text{O}_B^{-2}) = 83^\circ$$

Um arranjo dos octaedros AlO_6 visto ao longo do eixo cristalográfico b é mostrado na Figura 28. Nesta figura omitimos os átomos de alumínio e gadolínio a fim de proporcionar uma visão mais clara da distorção ortorrômbica.

Figura 28 - Arranjo dos octaedros AlO_6 , mostrando a distorção ortorrômbica de GdAlO_3 .

CAPITULO III

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Introdução

Neste capítulo discutiremos os métodos experimentais utilizados no crescimento de diversos monocristais de Aluminato de Gadolínio ($GdAlO_3$) e Aluminato de Lantânio ($LaAlO_3$) puros e dopados, pelos métodos de solução em altas temperaturas (fluxo) e por fusão (Czochralski). Também serão analisados os problemas relacionados com cada método específico de crescimento e novas propostas serão formuladas para a sua otimização.

3.2. Crescimento de cristais pelo método de solução em altas temperaturas - fluxo

3.2.1. Descrição do método

Diversos experimentos de crescimento de $GdAlO_3$ e $LaAlO_3$ puros e dopados pelo método de solução em altas temperaturas puderam ser efetuados em fornos de 12Kw (superkanthal) e 9 Kw (SiC) pertencentes ao Laboratório de Pesquisas da IBM-Zurique-Suíça. O controle e programação de temperaturas foram efetuados através de sistemas P.I.D. - Eurotherm ligados a geradores de rampa eletrônicos.

As flutuações de temperatura na câmara de cada forno foram minimizadas através de sistemas adicionais P.I.D., de uma adequada distribuição de potência sobre os nove elementos de aquecimento e da utilização de uma termo-pilha, desenvolvida por Scheel et al ⁽¹⁸⁾ que possui grande sensibilidade para tempera-

turas superiores a 800°C e é praticamente insensível às flutuações da temperatura ambiente.

O perfil de temperatura da câmara do forno Superkanthal no início do processo de crescimento é mostrado esquematicamente na Figura 29. Na figura 30 nos mostra a distribuição dos cadinhos em um processo de crescimento. As variações máxima da temperatura inicial em cada experimento foram da ordem de 50°C .

Figura 29 - Perfil de temperatura inicial da câmara do forno Superkanthal-Exp. F-543 a F-552.

As posições dos termopares, 1, 2, 3 e 4 são mostrados na figura 30.

Figura 30 - Distribuição dos cadinhos em numa experiência de crescimento.

A preparação dos experimentos foram efetuados fundamentalmente através do seguinte procedimento:

- pesagem e mistura mecânica dos componentes;
- pré-fusão em etapas dos componentes à temperatura de 800°C ;
- selagem dos cadinhos de platina de cada experimento, através da soldagem de uma tampa com um pequeno orifício central, para evitar as altas pressões iniciais do processo de crescimento.

Os experimentos assim preparados foram colocados nas câmaras dos fornos e os processos de nucleação e crescimento ini-

ciados.

Nos processos de crescimento por solução em altas temperaturas, quando a supersaturação é mantida através do "slow-cooling", os cadinhos devem ser selados para evitar a evaporação dos solventes, que são normalmente voláteis. Dessa forma as técnicas convencionais de agitação da solução, que possui grande importância na homogenização e controle dos fluxos da solução provocados pela convecção natural na interface de crescimento, não podem ser aplicadas. Scheel et al ⁽¹⁹⁾, entretanto, demonstraram que essa agitação poderia ser efetuada através da técnica de aceleração e desaceleração do cadinho durante todo o processo de crescimento. Na figura 30 o cadinho central da câmara do forno, está submetido a esse tipo de agitação e na Figura 31 são mostrados exemplos típicos de ACRT - "Accelerated Crucible Rotation Technique", juntamente com o desenho esquemático do sistema.

Figura 31 - Ciclos de ACRT e desenho esquemático do sistema, onde A, B e C são programas distintos de rotação do cadinho.

3.2.2. Escolha do solvente

A escolha do solvente tem sido exaustivamente discutida em diversos livros de crescimento de cristais e crescimento de cristais por solução em altas temperaturas, como Paplin⁽²⁰⁾ e Scheel e Elwell⁽²¹⁾. Scheel e Elwell, por exemplo, descrevem 13 propriedades de um solvente ideal. Entretanto os solventes raramente preenchem todos esses requisitos, o que limita o critério de escolha as suas propriedades principais que são eleitas conforme os resultados desejados em cada experimento.

Podemos, no entanto, enunciar como propriedades fundamentais de quase todos os experimentos como.

- o solvente deve ser tal que, o material a ser cristalizado apresente grande solubilidade, para que o tempo do experimento não se torne demasiadamente longo;

- o solvente deve possuir baixa temperatura de fusão e baixa pressão de vapor no intervalo de crescimento;

- o solvente deve ser insolúvel na fase cristalina;

- o ataque químico ao cadinho deve ser desprezível no intervalo de temperatura de operação.

Os solventes utilizados na maioria de nossos experimentos, conforme tabela III, foram combinações de PbO-PbF_2 e $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ devido ao seu poder de dissolução dos solutos, Gd_2O_3 e Al_2O_3 , La_2O_3 , e de seus dopantes, e a baixa temperatura de fusão. O ponto eutético em (490°C ; 66 m% de PbF_2), conforme é mostrado no diagrama de fase na figura 32.

Figura 32 - Diagrama de fase do sistema binário PbF_2 - PbO - C. Sandonnini, Atti reale accad., sci., Torino, 22 (I) 959 (1914)

Essas combinações de solventes possuem ainda a vantagem de uma viscosidade conveniente na temperatura de crescimento, facilitando o transporte do soluto e provavelmente formam complexos com o soluto pouco estáveis que não retardam a cinética de absorção na interface no processo da dessolvatação. Entretanto elas são voláteis e seu vapor é composto principalmente por PbF_2 o que provoca a variação da composição do solvente durante o processo de cristalização.

Giess⁽²²⁾ notou que a presença de PbF_2 em excesso no solvente se faz necessária para compensar as perdas por evapora-

ção na otimização dos processos de crescimento em sistemas abertos e em sistemas fechados de composição fixas podem levar ao crescimento de "magnetoplumbite", resultado semelhante ao por nós obtido no experimento F-540.

Por outro lado, altas concentrações de PbF_2 na composição do solvente, além de torná-los mais agressivos quanto ao ataque químico contra as paredes do cadinho (normalmente de platina), favorece a formação de complexos estáveis com o soluto⁽²³⁾. Por exemplo, quando deseja-se cristalizar o composto RAlO_3 , há uma forte tendência para a formação do complexo ROF causando uma diminuição na concentração dos íons R^{+++} livres na solução, o que provoca a formação da nova fase $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, como mostrou o resultado do experimento F-538-ACRT.

Quon e Potvin⁽²⁴⁾ notaram ainda que, para a mesma combinação de solventes as fases resultantes RFeO_3 ou $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ possuem uma forte dependência da taxa de evaporação, quando a combinação dos solventes é $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

3.2.3. Resultados dos experimentos

Os resultados dos experimentos são descritos na Tabela III. Nessa tabela estão descritos as composições, o volume (cm^3), a concentração inicial do soluto (g/cm^3), a concentração final do soluto (g/cm^3), a concentração inicial do dopante (razão molar) e os resultados de cada experimento.

TABELA III

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

FLUXO

Forno SK

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_L^O g/cm ³	C_L^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-517 (ACRT)	128,50 g Gd ₂ O ₃ 3,50 g La ₂ O ₃ 60,00 g Al ₂ O ₃ 420,00 g PbO 420,00 g PbF ₂ 20,00 g V ₂ O ₅	133,99	1,43	0,86	3%	Cerca de 200 cristais de 1mm a 8mm. com inclusões e trincas.
F-518	7,50 g Gd ₂ O ₃ 0,50 g La ₂ O ₃ 2,00 g Al ₂ O ₃ 65,00 g Bi ₂ O ₃ 2,00 g B ₂ O ₃	10,33	0,97	0,55	7,4%	3 Cristais de aproximadamente 3mm., um transparente. 20 Cristais de 2mm. interligados com inclusões.

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	$C_1^O \text{ g/cm}^3$	$C_1^F \text{ g/cm}^3$	$C_d \%$	R E S U L T A D O S
F-519	7,70 g Gd_2O_3 0,30 g La_2O_3 2,00 g Al_2O_3 65,00 g Bi_2O_3 2,00 g B_2O_3	10,33	0,97	0,82	4,3%	03 Grupos de cristais interli- gados. 03 Cristais de 3mm. com inclu- sões. 01 Cristal transparente de 4mm.
F-520	63,00 g Gd_2O_3 1,00 g La_2O_3 30,00 g Al_2O_3 210,00 g PbO 210,00 g PbF_2 10,00 g V_2O_5	66,73	1,41	0,86	1,8%	25 Cristais interligados de 4 a 8mm., parcialmente transpa- rentes.
F-521	58,00 g Gd_2O_3 8,00 g La_2O_3 30,00 g Al_2O_3 210,00 g PbO 210,00 g PbF_2 10,00 g V_2O_5	67,13	1,43	0,86	15,3%	20 Cristais parcialmente trans- parentes com inclusões e trin- cas, crescido parcialmente in- terligados.

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_1^O g/cm ³	C_1^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-522	82,50 g Gd ₂ O ₃ 20,00 g Al ₂ O ₃ 3,00 g Cr ₂ O ₃ 160,00 g PbO 150,00 g PbF ₂ 10,00 g B ₂ O ₃ 2,00 g PbO ₂	57,38	1,84	0,94	10,1%	01 Grupo de 15 cristais interli- gados com inclusões-de 5 a 15mm.
F-523	82,50 g Gd ₂ O ₃ 20,00 g Al ₂ O ₃ 0,50 g Cr ₂ O ₃ 35,00 g PbO 35,00 g PbF ₂ 2,00 g B ₂ O ₃ 1,00 g V ₂ O ₃	57,77	1,83	1,05	10,1%	10 Cristais semi-transparentes de 1 a 8mm. 01 Grupo de ~35 interligados com inclusões na superfície
			FORNO SIC			
F-526 (ACRT)	63,00 g Gd ₂ O ₃	69,44	1,35	0,75	1,6%	50 Cristais de 1 a 10mm. inter- ligados com inclusões e trin- cas.

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_L^O g/cm ³	C_L^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-526	0,90 g La ₂ O ₃ 30,00 g Al ₂ O ₃ 225,00 g PbO 195,00 g PbF ₂ 20,00 g V ₂ O ₅					02 Cristais transparentes de 2 a 4mm.
F-527	63,00 g Gd ₂ O ₃ 0,90 g La ₂ O ₃ 30,00 g Al ₂ O ₃ 225,00 g PbO 195,00 g PbF ₂ 20,00 g V ₂ O ₅	69,44	1,35	0,72	1,6%	02 Grupos de cristais de 1mm.a 10mm. interligados com inclusões. 08 Cristais transparentes de 1 a 4mm.
			FORNO SK			
F-532 (ACRT)	165,00 g Gd ₂ O ₃ 40,00 g Al ₂ O ₃ 6,00 g Cr ₂ O ₃ 280,00 g PbO 260,00 g PbF ₂	103,76	2,04	0,58	-	Policristalino

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_1^O g/cm ³	C_1^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-532	15,00 g B ₂ O ₃ 4,00 g V ₂ O ₅					
F-533	8,00 g La ₂ O ₃ 2,60 g Al ₂ O ₃ 43,00 g PbO 40,00 g PbF ₂ 2,60 g V ₂ O ₅	12,01	1,05			15 Cristais amarelos de 1 a 2mm transparentes
F-536	82,50 g Gd ₂ O ₃ 20,00 g Al ₂ O ₃ 1,00 g Cr ₂ O ₃ 150,00 g PbO 140,00 g PbF ₂ 5,00 g B ₂ O ₃ 2,00 g PbO ₂	52,02	1,99		3,35%	Cerca de 25 cristais interligados parcialmente transparentes 01 cristal transparente
F-537	82,50 g Gd ₂ O ₃ 20,00 g Al ₂ O ₃ 3,00 g Cr ₂ O ₃ 160,00 g PbO	55,95	1,89		10,01%	Cerca de 20 cristais de 2mm: a 10mm. interligados parcialmen- te transparentes.

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_1^O g/cm ³	C_1^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-537	150,00 g PbF ₂ 5,00 g B ₂ O ₃ 5,00 g V ₂ O ₅					
			FORNO SIC			
F-538 (ACRT)	64,00 g Gd ₂ O ₃ 1,70 g La ₂ O ₃ 29,00 g Al ₂ O ₃ 180,00 g PbO 180,00 g PbF ₂ 10,00 g V ₂ O ₅	59,92	1,58		2,95 %	Policristalino com pequenos cristais
F-539	45,00 g Gd ₂ O ₃ 3,00 g La ₂ O ₃ 12,00 g Al ₂ O ₃ 350,00 g Bi ₂ O ₃ 10,00 g B ₂ O ₃	56,16	1,07	0,45	7,40 %	Policristalino com pequenos monocristais de até 3mm. Cristais claros de 1mm.

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_1^O g/cm ³	C_1^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-540	48,00 g La ₂ O ₃ 15,60 g Al ₂ O ₃ 220,00 g PbO 200,00 g PbF ₂ 15,00 g V ₂ O ₅	63,12	1,01			Placas policristalinas interli- gados possivelmente magnetop lumbite de até 5mm.
F-541	63,00 g Gd ₂ O ₃ 0,90 g La ₂ O ₃ 30,00 g Al ₂ O ₃ 225,00 g PbO 195,00 g PbF ₂ 20,00 g V ₂ O ₅	69,44	1,35	0,61	1,60%	03 Cristais transparentes de ~8x5x3mm. crescidos nas pare- des com inclusões e trincas
F-542	60,00 g Gd ₂ O ₃ 3,50 g La ₂ O ₃ 30,00 g Al ₂ O ₃ 225,00 g PbO 195,00 g PbF ₂ 20,00 g V ₂ O ₅	69,43	1,35	0,74	6,50%	Placa de cerca de 30 cristais de até 6mm., parcialmente tetrans- parentes, nucleados nas pare- des do cadinho

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_L^O g/cm ³	C_L^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
			FORNO SK			
F-543 (ACRT)	99,00 g Gd_2O_3 24,00 g Al_2O_3 0,60 g Cr_2O_3 300,00 g PbO 280,00 g PbF_2 10,00 g B_2O_3 4,00 g PbO_2	90,85	1,36	0,95	1,70%	01 Cristal parcialmente claro de 23x21x8mm. 01 Cristal completamente trans- parente de 7x7x5mm. 02 cristais transparentes de 2x3x4 e 1x1x8mm.
F-544	49,50 g Gd_2O_3 12,00 g Al_2O_3 0,90 g Cr_2O_3 150,00 g PbO 140,00 g PbF_2 5,00 g B_2O_3 2,00 g PbO_2	45,52	1,37	1,11	5,00%	01 Cristal parcialmente claro de 12x8x7mm. 01 Cristal parcialmente claro de 9x8x6mm. 01 Cristal claro de 5x5x2mm. 03 Cristais parcialmente claro de 5x5x5mm.

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	C_1^O g/cm ³	C_1^f g/cm ³	C_d %	R E S U L T A D O S
F-547	49,50 g Gd_2O_3 12,00 g Al_2O_3 0,90 g Cr_2O_3 150,00 g PbO 140,00 g PbF_2 5,00 g B_2O_3 2,00 g PbO_2	45,52	1,37	0,81	5,00%	03 Cristais interligados claros de 12x18x13mm. 01 Cristal claro de 5x5x7mm. 01 Cristal parcialmente claro interligados de 10x12x7mm.
F-548	49,50 g Gd_2O_3 11,00 g Al_2O_3 1,50 g Cr_2O_3 165,00 g PbO 154,00 g PbF_2 5,50 g B_2O_3 2,20 g PbO_2	48,96	1,27	0,78	9,14%	01 Cristal completamente cla- ro de 7x10x2mm. 01 Cristal claro de 5x4x3mm. 03 Cristais parcialmente inter- ligados claros de 12x10x8mm. 03 Cristais parcialmente inter- ligados claros de 8x5x6mm. 02 Cristais parcialmente cla- ros

EXPERIÊNCIA NÚMERO	COMPOSIÇÃO	VOLUME DA SOLUÇÃO	$C_1^O \text{ g/cm}^3$	$C_1^f \text{ g/cm}^3$	$C_d \%$	R E S U L T A D O S
F-551	32,00 g La_2O_3 8,50 g Al_2O_3 1,00 g Cr_2O_3 112,00 g PbO 112,00 g PbO 4,00 g V_2O_5 1,00 g B_2O_3	34,32	1,21		7,90%	01 Cristal facetado preto de 10x8x3mm. 01 Cristal preto de 7x4x4mm. 01 Cristal preto de 2x2x3mm. 02 Cristais preto de 1x1x1mm.
F-552	22,00 g Nd_2O_3 8,00 g La_2O_3 9,00 g Al_2O_3 150,00 g PbO 105,00 g PbF_2 15,00 g V_2O_5 6,00 g B_2O_3	42,73	0,91	0,61		01 Cristal parcialmente interligados claro de 17x14x4mm. 03 Cristais parcialmente claros de 8x8x4mm. com algumas inclusões. 02 Cristais claros de 4x3x2mm.

3.2.4. Contrôlo do processo de nucleação

No método de crescimento por solução em altas temperaturas a introdução de semente e o controle de seu crescimento inicial ou de sua dissolução apresentam problemas técnicos uma vez que os cadinhos são normalmente selados. Kvapil⁽²⁵⁾, Bennett⁽²⁶⁾ e Tolksdorf⁽²⁷⁾, propuseram várias técnicas que podem ser utilizadas, que no entanto, não serão discutidas neste trabalho.

No método de crescimento por solução em altas temperaturas, os processos de nucleação normalmente precede os processos de crescimento. Desse modo se faz necessário o controle do processo de nucleação com o objetivo de se obter o número mínimo de núcleos que darão origem aos cristais.

A taxa de nucleação pode ser escrita como:

$$T_n = K \frac{C_{sn} - C_e}{I}$$

onde I é o tempo necessário para o aparecimento de núcleos estáveis na solução supersaturada e K uma constante. Dessa forma o valor mínimo de T_n é obtido para processos de nucleações onde o decréscimo da temperatura é lento e, conseqüentemente, o aparecimento de núcleos estáveis se efetua em uma menor supersaturação.

Além do valor mínimo da taxa de nucleação, a quantidade de núcleos estáveis depende ainda do tempo em que a solução permanece supersaturada. A relaxação pode ser efetuada automaticamente através do crescimento dos núcleos estáveis ou através do aumento da temperatura do sistema.

Schell e Elwell⁽²⁸⁾, propuseram, como técnica de controle da nucleação, um programa oscilatório de temperatura no início do processo de crescimento mostrado na figura 33.

Figura 33 - Programa de temperatura para controle do processo de nucleação, onde T_L é a temperatura de dissolução (obtida da curva de solubilidade) e T_M a temperatura que delimita as regiões instáveis e metaestável do sistema. A linha tracejada mostra ciclos repetidos no processo.

Nessa técnica o objetivo primeiro é a fusão de todos os núcleos sólidos presentes na solução e posteriormente a fusão preferencial dos núcleos menores formados nos ciclos anteriores, uma vez que são termodinamicamente menos estáveis conforme a relação de Gibbs-Thomson aplicada ao processo de solidificação.

$$T = T_M \left[1 - \left(\frac{\gamma K}{L} \right) \right] \quad (3.2)$$

onde T_M é a temperatura de fusão do sólido, γ é a tensão superficial, K a curvatura da interface e L o calor latente por unidade de volume do sólido. Essa equação prevê, entre outras, um decréscimo na temperatura de fusão para os núcleos menores, tornando-os instáveis no aumento da temperatura subsequente ao seu aparecimento.

Como o fenômeno da nucleação é probabilístico, vários ciclos se fazem necessários para que o objetivo seja alcançado.

A figura 34 nos mostra os programas de temperatura experimentais utilizados nos processos de nucleações e início dos processos de crescimento de $GdAlO_3$ e $LaAlO_3$.

- Figura 34 - Programas de temperatura experimentais dos processos de nucleações.

Conforme Tabela III, na maioria dos experimentos foram obtidos de 4 a 30 núcleos estáveis. Entretanto, como em todos os fenômenos probabilísticos, em alguns experimentos o controle da nucleação não foi bem sucedido.

O controle da nucleação pode ainda ser efetuado variando os parâmetros intrínsecos do sistema de crescimento através da otimização da composição do solvente. A adição de pequenas quantidades de B_2O_3 reduz a quantidade de cristais nucleados.

Brice⁽²⁹⁾ propôs que B_2O_3 possivelmente age como "dissolvedor" de núcleos sólidos originados por impurezas. Wanklyn e outros⁽³⁰⁾, baseados em dados experimentados, relaciona, entre outros fatores, a dependência do processo de nucleação com a razão ácido-base do solvente, Kjems et al^(31a) verificaram esse efeito quando pequenas quantidades de V_2O_5 foram adicionados na composição do fluxo e existem algumas evidências experimentais que o mesmo ocorre para o PbO_2 .

3.2.5. Crescimento estável e programa de temperatura

Devido à conveniência experimental, na maioria dos processos de crescimento pelo método de solução costuma-se adotar o decréscimo linear da temperatura com o tempo ou a taxa constante de evaporação como forma de se manter a solução supersaturada. Desse critério resulta um fluxo constante de massa para a fase sólida, independentemente de suas dimensões, obrigando a velocidade de crescimento ser inicialmente grande e decrescente com o tempo uma vez que não leva em conta o aumento da área de absorção.

Os inconvenientes da adoção do decréscimo linear da temperatura com o tempo podem ser facilmente notados observando as regiões iniciais de crescimento, vizinhas as posições de nucleação dos cristais onde nota-se uma zona de altas concentrações de impurezas conforme prevê a equação de Burton, Prim e Slichter e altas concentrações de inclusões como prevê a teoria de Chernov

e Temkin^(31b).

Se o crescimento for efetuado à velocidade constante a equação que descreve a variação da temperatura com o tempo pode ser escrita como:

$$\theta_i \Delta T = \beta \rho_s f t^{\frac{3}{2}} \quad (3.3)$$

onde θ_i é a inclinação da curva de solubilidade no intervalo de temperatura considerado.

Schell e Elwell⁽³²⁾ baseados em dados experimentais, concluíram que a condição da equação (3.3) leva ao crescimento instável nos últimos estágios do processo e propuzeram, baseados na condição de estabilidade de Carlson⁽³³⁾, um novo programa de temperatura onde a velocidade de crescimento é decrescente com as dimensões cristalinas.

3.2.6 Condição de estabilidade de Carlson

Para sistemas continuamente agitados, Carlson propôs, fazendo analogia com a distribuição de temperatura em uma placa plana resfriada por um fluxo de ar paralelo à placa, a existência de uma distribuição de concentração do soluto na interface de crescimento.

O perfil de temperatura, o qual serviu de base para Carlson, foi obtido primeiramente por Fage e Falkner⁽³⁴⁾ e confirmado por Ambrok⁽³⁵⁾, é dado pela expressão:

$$T_s = T_\infty + B \cdot x^{1/2} \quad (3.4)$$

onde B depende das condições do experimento.

A taxa de transferência de calor por unidade de área da placa foi obtida como:

$$Q = 0,463 K_t' \beta P^{1/3} \left(\frac{\mu \rho_{sn}}{\eta} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

onde K_t é a condutividade térmica, P o número de Prandtl, e η e μ a viscosidade e a velocidade do fluido respectivamente.

Carlson, por analogia, obteve a seguinte expressão para a concentração na superfície cristalina:

$$C_{s_{up}} = C_{sn}^0 - b x^{1/2} \quad (3.6)$$

e a taxa de transferência de massa como:

$$Q_d = 0,463 D b P_d^{1/3} \left(\frac{\mu \rho_{sn}}{\eta} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto, P_d o número de Smith.

A figura 35 mostra esquematicamente a variação da concentração do soluto na superfície cristalina, de acordo com a equação (3.6).

- Figura 35 - Perfil de concentração do soluto em uma superfície cristalina segundo Carlson.

Dessa forma Carlson obteve as dimensões máximas da fase cristalina, onde é possível o crescimento estável, em função da velocidade de crescimento:

$$x_{s_{\max}} = \frac{0,214 \mu D (C_{sn}^o - C_e)^2}{P_d^{1/3} Q_d^2} \quad (3.8)$$

3.2.7 Programa de temperatura de Scheel e Elwell

Baseados na condição de estabilidade de Carlson, Scheel e Elwell⁽³²⁾ propuseram que a velocidade de crescimento deveria ser decrescente com o aumento das dimensões cristalinas e da forma:

$$f_{\max} = \left(\frac{0,214 \mu D \sigma^2 C_e^2}{P_d^{1/3} \rho_s^2 x} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

Fizeram ainda a aproximação:

$$x = 2ft \quad (3.10)$$

integraram a equação da taxa de deposição de massa:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2,57 \mu D \sigma^2 C_e^2 t}{P_d^{1/3} \sigma_s} \quad (3.11)$$

e obtiveram a seguinte expressão:

$$\frac{1,28 \mu D \sigma^2 t^2}{P_d^{1/3} \rho_s} = v_{sn}^o \left(\frac{1}{C_e} - \frac{1}{C_e^o} \right) \quad (3.12)$$

Se supormos que a solução possua um comportamento ideal, podemos escrever a equação de Scheel e Elwell da forma:

$$T = \frac{T_o}{1 + \frac{RT_o}{\Delta H_{mix}} \ln \left[1 + \frac{1,28 \mu D \sigma^2 c_e^o}{P^{1/3} \rho_s v_{sn}^o} t^2 \right]} \quad (3.13)$$

3.2.8 Programa alternativo de temperatura para a condição de estabilidade de Carlson

Utilizando as equações de Carlson, podemos ainda obter um programa de temperatura para o crescimento estável, sem utilizar a aproximação de velocidade constante da equação (3.10), uma vez que a velocidade de crescimento deve ser decrescente com as dimensões cristalinas.

Podemos escrever, de acordo com Carlson, a velocidade de deposição do soluto como:

$$\frac{1}{A_s} \frac{dm}{dt} = 0,463 D P_d^{1/3} (c_{sn} - c_e) \left(\frac{\mu_{sn}}{2\eta x} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

onde A_s é a área da superfície de crescimento, que pode ser escrita como:

$$A_s = 3\beta x^2 \quad (3.15)$$

Substituindo a equação (3.14) em (3.15), obtemos:

$$\frac{dm}{dt} = 0,98 D P_d^{1/3} \beta (c_{sn} - c_e) \left(\frac{\mu_{sn}}{\eta} \right)^{1/2} x^{3/2} \quad (3.16)$$

Por outro lado, podemos obter as dimensões cristalina x em função do tempo, integrando a equação da velocidade média espacial de crescimento. A velocidade média espacial de crescimento pode ser escrita como:

$$\sqrt{2} x^{1/2} d x = \frac{(0,214 \mu D)^{1/2}}{P_d^{1/3}} \left(\frac{C_{sn} - C_e}{\rho_s} \right) dt \quad (3.17)$$

integrando, temos:

$$x^{3/2} = \frac{3\sqrt{2}}{4} \left(\frac{0,214 \mu D}{P_d^{1/3}} \right)^{1/2} \int_0^t (C_{sn} - C_e) dt \quad (3.18)$$

Substituindo a equação (3.18) em (3.16), temos:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0,48 \mu \beta D}{\rho_s P_d^{1/3}} (C_{sn} - C_e) \int_0^t (C_{sn} - C_e) dt \quad (3.19)$$

A taxa de deposição de soluto na superfície cristalina pode ser escrita em função da concentração do soluto na solução, da forma:

$$\frac{dm}{dt} = - V_{sn} \frac{d C_{sn}}{dt} \quad (3.20)$$

e da definição da supersaturação relativa $\sigma = \frac{C_{sn} - C_e}{C_e}$, obtemos:

$$C_e = \frac{C_{sn}}{\sigma + 1} \quad (3.21)$$

Substituindo as equações (3.20) em (3.21), obtemos uma equação integro-diferencial da variação da concentração do soluto na solução durante o processo de crescimento:

$$\frac{d C_{sn}}{dt} = - \frac{0,48 \beta \mu D}{\rho_s V_{sn} P_d^{1/3}} \left(\frac{\sigma}{\sigma + 1} \right) C_{sn} \int_0^t \frac{\sigma}{\sigma + 1} C_{sn} dt \quad (3.22)$$

Se considerarmos a variação do termo $\frac{\sigma}{\sigma + 1}$ com o tempo desprezível em relação à variação da concentração da solução, podemos escrever:

$$\frac{d c_{sn}}{d t} = -K c_{sn} \int_0^t c_{sn} d t \quad (3.23)$$

$$\text{onde } K = \frac{0,48 \beta \mu D}{\rho_s V_{sn} P_d^{1/3}} \left(\frac{\sigma}{\sigma+1} \right)^2$$

Resolvendo a equação (3.23), para as seguintes condições de contorno:

$$\text{para } t = 0 \text{ temos } c_{sn} = c_{sn}^0$$

obtemos:

$$c_{sn} = \frac{c_{sn}^0}{\cosh^2 \left[\left(\frac{K c_{sn}^0}{2} \right)^{1/2} t \right]} \quad (3.24)$$

que expressa a variação da concentração da solução em função do tempo durante o processo de crescimento estável de um sólido cristalino de uma solução super saturada. Um resultado similar foi posteriormente obtido por Scheel e Elwell⁽³⁶⁾.

A variação da concentração de equilíbrio com o tempo pode ser facilmente obtida da equação (3.24), utilizando novamente a definição da supersaturação relativa:

$$c_{sn} = c_e^{(\sigma+1)} \quad (3.25)$$

Substituindo (3.25) em (3.24), obtemos:

$$c_e = c_e^0 \left(\frac{1}{\cosh^2 \left[\left(\frac{0,24 \beta \mu D \sigma^2 c_e^0}{\rho_s V_{sn}^0 P_d^{1/3} (\sigma+1)} \right)^{1/2} t \right]} \right) \quad (3.26)$$

Para uma solução que possui um comportamento ideal no intervalo de temperatura de crescimento, podemos escrever:

$$c_e = c_{\infty} e^{\frac{-\Delta H_{mix}}{RT}} \quad (3.27)$$

e

$$C_e^0 = C_{\infty} e^{-\frac{\Delta H_{mix}}{RT_0}} \quad (3.28)$$

Substituindo (3.27) e (3.28) na equação (3.26), obtemos uma expressão para o programa alternativo de temperatura para o crescimento estável:

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{2 RT_0}{\Delta H_{mix}} \ln \left[\cosh \left(\left(\frac{0,24 \beta \mu D \sigma^2 C_e^0}{\rho_s V_{sn}^0 P_d^{1/3} (\sigma+1)} \right)^{1/2} t \right) \right]} \quad (3.29)$$

A figura 36 nos mostra as curvas, a título de comparação, dos programas de temperatura propostos pelas equações (3.3) (3.13) e (3.29) para os parâmetros típicos de um processo de crescimento por solução em altas temperaturas:

- volume da solução $V_{sn} = 80 \text{ cm}^3$
- Densidades ρ_{sn} e $\rho_s = 5 \text{ g/cm}^3$
- C_e inicial (1600°K) = 0,15
- C_e final (1300°K) = 0,05
- Fator geométrico = 4
- Coef. de difusão = $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Sup.sat.relativa = 10^{-2}
- Número de Smith = 420
- Velocidade do fluido = 10 cm/s

O programa alternativo de temperatura para o crescimento estável, conforme figura 36, prevê uma velocidade de crescimento menor no início do processo em relação ao programa proposto por Scheel e Elwell, e um decréscimo da velocidade de crescimento menos acentuada no fim da cristalização.

- Figura 36 - Programas de temperatura propostos para o crescimento estável: (1) velocidade constante; (2) Scheel e Elwell; (3) programa alternativo.

3.2.9 Condição de crescimento estável e os dados experimentais

Com o objetivo de discutir as condições de crescimento em que nossos experimentos foram submetidos, vamos utilizar os valores reais dos parâmetros dos processos de crescimento na equação de crescimento estável e graficá-la juntamente com o programa de temperatura experimental. Evidentemente, não vamos discutir

todos os experimentos realizados constantes da tabela III. Dessa forma tomemos como exemplos os experimentos F-543-ARCT e F-547 (sem agitação).

Infelizmente, nem todos os parâmetros desses experimentos são conhecidos como a densidade da solução, o número de Schmitd, o coeficiente de difusão do soluto na solução e a velocidade do fluido. Entretanto, os valores adotados são considerados como típicos por diversos autores⁽³⁶⁾.

Os parâmetros do experimento F-543-ACRT são:

- Volume da solução = 90,85 cm³
- Densidade do sólido = 7,44 g/cm³
- Densidade da solução = 9,00 g/cm³
- C_e^o inicial (1.535 K) = 1,36 g/cm³
- C_e^f final (1.322 K) = 0.95 g/cm³
- Fator geométrico = 4
- Número de Schmitd = 420
- Coef. de difusão = 10⁻⁵ cm²/s
- Velocidade do fluido = 10 cm/s

Para calcular o calor de mistura, supomos que a solução possua o comportamento ideal no intervalo de temperatura de crescimento. Dessa forma podemos escrever:

$$\ln \frac{C_e^o}{C_e^f} = \frac{\Delta H_{mix}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (3.30)$$

e

$$\Delta H_{mix} = \frac{R T_f T_o}{T_o - T_f} \ln \frac{C_e^o}{C_e^f} \quad (3.31)$$

com os parâmetros experimentais, obtemos:

$$\Delta H_{mix} = 6.836 \text{ cal/mol}$$

A supersaturação relativa pode ser obtida através da média temporal da velocidade de crescimento, e da espessura da camada de contorno onde o transporte de massa é efetuado por difusão. A maneira mais simples de se obter a velocidade de crescimento média é através das dimensões cristalinas e da duração do experimento. Como as amostras escolhidas são as de dimensões maiores de cada experimento é razoável supor que o início do crescimento coincidiu com o início do programa de temperatura.

Para o experimento F-543-ACRT. obtemos:

$$\bar{f} = 3,2 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$$

A camada de contorno, de acôrdo com Carlson, é uma função da velocidade do fluxo paralelo a superfície cristalina e pode ser escrita como:

$$\delta_c = \left[0,463 \left(\frac{\eta}{\rho_{sn} D} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu \rho_{sn}}{\eta l} \right)^{1/2} \right] \quad (3.32)$$

onde l é o comprimento da face cristalina.

O valor médio espacial da camada de contorno, pode ser escrito como:

$$\bar{\delta}_c = \frac{\eta^{1/2}}{0,463 \left(\frac{\eta}{\rho_{sn} D} \right)^{1/3} (\mu \rho_{sn})^{1/2}} \frac{1}{L} \int_0^L l^{1/2} dl \quad (3.33)$$

integrando, temos:

$$\bar{\delta}_c = \frac{2}{3} \sqrt{L} \frac{1}{0,463 \left(\frac{\eta}{\rho_{sn} D} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu \rho_{sn}}{\eta} \right)^{1/2}} \quad (3.34)$$

Para os valores do experimento F-543-ACRT, obtemos:

$$\bar{\delta}_c = 5,4 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

A supersaturação relativa média pode, em primeira aproximação, ser calculada através da equação de difusão, uma vez que o cálculo é efetuado na interface de crescimento onde o líquido pode ser considerado estagnante. Dessa forma, temos:

$$\bar{f} = \frac{D \bar{\sigma} \bar{C}_e}{\bar{\delta}_c \rho_s} \quad (3.35)$$

e

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{\delta}_c \bar{f} \rho_s}{\bar{C}_e D} \quad (3.36)$$

Substituindo os valores do experimento F-543-ACRT, temos:

$$\bar{\sigma} = 1,1 \times 10^{-3}$$

O programa de temperatura para o crescimento estável (equação (3.29)), se reduz à expressão:

$$T_{F-543} = \frac{1.535}{1 + 0,9 \ln [\cosh 6,36 \times 10^{-4} t]} \quad (3.37)$$

O experimento F-547 foi realizado simultaneamente com o experimento F-543-ACRT, sofrendo a mesma variação de temperatura, com uma pequena diferença de temperatura devido ao seu posicionamento na câmara do forno. Nesse experimento, entretanto, o transporte de massa foi efetuado somente através da difusão e da convecção natural.

Fazendo os cálculos de modo similar ao experimento F-543-ACRT para os valores relativos ao experimento F-547 adotando como a velocidade do fluido devido a convecção natural como $0,1 \text{ cm/s}$ ⁽³⁷⁾ obtemos os seguintes resultados:

- $\Delta H_{\text{mix}} = 4.010 \text{ cal/mol}$
- $\bar{f} = 1,7 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$

- $\bar{\sigma} = 4,3 \times 10^{-3}$
- $\bar{\delta}_c = 4,3 \times 10^{-2} \text{ cm}$

O programa de temperatura se reduz a expressão:

$$T_{F-547} = \frac{1.535}{1 + 1,53 \ln [\cosh 1,11 \times 10^{-3} t]} \quad (3.38)$$

O programa de temperatura experimental utilizado nesses experimentos foi obtido através de medidas de temperatura durante o processo de crescimento, conforme a tabela IV.

TABELA IV

Temperaturas (K)	Tempo (h)
1.535	0
1.506	223,7
1.484	343,1
1.463	456,0
1.398	727,2
1.380	822,7
1.322	984,0

A figura 37 nos mostra comparativamente as curvas de estabilidade no crescimento, segundo o critério de Carlson, para uma solução bem agitada, estagnante e o programa real de temperatura do processo de crescimento.

- Figura 37 - Curvas de estabilidade de crescimento, segundo critério de Carlson.

Notamos que, de acordo com o critério de Carlson e os valores assumidos dos experimentos, o crescimento é instável no início do processo de solidificação para F-543-ACRT e completamente instável para F-547. Para o experimento F-543-ACRT a condição de estabilidade prevê a transição na temperatura de 1.390 K e um comprimento aproximado de 9 mm, o que é parcialmente confirmado pelos resultados dos experimentos. Pode-se notar que os cristais nessas condições, conforme mostra a figura 38, apresentam uma região relativa ao início do processo de crescimento de altas concentrações de inclusões prevista na teoria de Chernov e Temkin para crescimento excessivamente rápidos ao permitido pelas

condições de estabilidade, enquanto que as camadas externas são transparentes e uniformes. Os resultados experimentais obtidos em F-543-ACRT, mostram que os cristais menores, possivelmente nucleados após a temperatura de transição, são completamente transparentes e livre de inclusões.

- Figura 38 - Resultados do experimento F-543-ACRT

Os resultados do experimento F-547, entretanto, não são tão completamente de acordo com o que prevê a curva da figura 37. Os cristais, contudo, apresentam uma região de instabilidade maior e somente uma pequena camada externa pode ser considerada livre de inclusões.

3.2.10 Considerações hidrodinâmicas na condição de estabilidade de Carlson

No tratamento feito por Carlson para a obtenção do critério de estabilidade, a interface cristalina é continuamente submetida a um fluxo constante de convecção da fase líquida, que varre toda a área sólida desde uma extremidade até a outra, dando origem à curva de concentração mostrada na figura 35. Nem sempre, entretanto, essa aproximação representa um processo real de crescimento conforme é mostrado na figura 39.

- Figura 39 - a) aproximação de Carlson
b) processo de crescimento real, com o cristal nucleado no centro do cadinho

Podemos notar que a abordagem de Carlson é uma boa aproximação para os cristais nucleados fora da região central da base do cadinho. O critério de estabilidade para os cristais nucleados no centro da base do cadinho, onde normalmente essas nu-

cleações são induzidas nos processos de crescimento por solução em altas temperaturas, deve levar em conta, seguindo o mesmo raciocínio de Carlson, o dobro das dimensões cristalina. Desse modo a equação (3.29) se torna:

$$T = \frac{T_o}{1 + \frac{2RT_o}{\Delta H_{\max}} \ln \left[\cosh \left(\frac{0,34 \beta_{\mu\sigma}^2 C_o^o}{\rho_s V_{sn}^o Pd^{1/3} (\sigma+1)} \right)^{1/2} t \right]} \quad (3.38)$$

e as equações (3.37) e (3.38) se tornam:

$$T_{F-543} = \frac{1.535}{1 + 0,9 \ln(\cosh 9,03 \times 10^{-4} t)} \quad (3.39)$$

e

$$T_{F-547} = \frac{1.535}{1 + 1,5 \ln(\cosh 4,99 \times 10^{-4} t)} \quad (3.40)$$

respectivamente.

Na figura 40 são mostradas as curvas de estabilidade dos experimentos F-543-ACRT e F-547 com as correções hidrodinâmicas indicadas no ítem (b) da figura 39.

- Figura 40 - Curvas de estabilidade dos experimentos F-543-ACRT e F-547 com as correções hidrodinâmica do item b da figura 39.

Em ambos os casos há uma redução da instabilidade nos processos de crescimento. Para o experimento F-543-ACRT somente uma pequena região (no início do processo) é instável, sendo a temperatura de transição em aproximadamente 1500 K e o comprimento da região instável de 2,9 mm. O experimento F-547, entretanto, apresenta uma região de instabilidade maior, (aproximadamente 4,6 mm) e a temperatura de transição de 1395 K aproximadamente. Ambas as curvas predizem com maior rigor os resultados obtidos experimentalmente. Devemos ressaltar, entretanto, que esse trata-

mento, bem como o de Carlson, não levaram em consideração fatores que seguramente alteram as condições de estabilidade de crescimento como as nucleações secundárias, a não idealidade das soluções de crescimento, variações com a temperatura dos parâmetros como o coeficiente de difusão, viscosidade, densidade, etc.

3.3 Crescimento de cristais pelo método de fusão

3.3.1 Introdução

Nos últimos anos tem sido feito um considerável esforço, em todo o mundo, para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações em lasers. Os cristais de estrutura perovskite (ABO_3) são candidatos promissores à aplicação em lasers de estado sólido, desde que contêm um sítio relativamente grande em A, conveniente para os íons de Nd^{+++} e um sítio relativamente pequeno em B, convenientes para os íons de Cr^{+++} e em uma estrutura ideal, esses sítios são cúbicos e centro-simétricos, condições essas consideradas necessárias para fluorescências de longa vida.

Devido a esse interesse, Mazelsky e outros⁽³⁸⁾, bem como diversos outros grupos de pesquisas, fizeram diversas tentativas de crescimento desses compostos. Mazelski e outros, por exemplo, realizaram diversos experimentos com o objetivo de crescer GdAlO_3 dopado com Cr^{+++} pelo método Czochralski. Seus resultados a exemplo dos nossos, não foram completamente satisfatório devido a uma possível transição de fase estrutural a uma temperatura aproximada de 1.800°C .

3.3.2. Descrição do método

Os experimentos de crescimento de GdAlO_3 puro e dopado pelo método Czochralski foram efetuados em um sistema de crescimento comercial da marca Malven, acoplado a um gerador de Rádio-frequência da Huttinger-Elektronik GmbH de 65 KVA e de 0,3 a 0,5 Mhz nos laboratórios de pesquisa da IBM-Zurique-Suíça.

Os componentes dos experimentos Gd_2O_3 e Al_2O_3 foram pesados estequiometricamente, misturados mecânicamente e pastilhados à temperatura ambiente, com o objetivo de reduzir o seu volume evitando assim as diversas fusões sucessivas na preparação do cadinho. Os componentes dos dopantes foram adicionados posteriormente.

A Figura 41 mostra o arranjo experimental utilizados nos processos de crescimento. Conforme pode ser visto, devido às altas temperaturas envolvidas no processo, para minimizar as perdas de calor foram utilizadas diversas camadas de materiais cerâmicos.

- Figura 41 - Arranjo utilizado para crescimento de GdAlO_3 por fusão. (1:2)

3.3.3 Resultados dos experimentos

Os resultados e condições de cada experimento estão re

lacionados na tabela V. Todos os cristais obtidos pelo método de fusão, entretanto, desenvolveram uma grande quantidade de trincas macroscópicas e somente algumas regiões apresentaram qualidade ótica, conforme mostra a figura 42.

TABELA V

Experimento	massa GdAlO ₃	concentr. dopante	rotação semente	velocidade puxamento	fluxo N ₂	massa crista- lizada
C-28	-	-	30 rpm	3 mm/h	30 l/min	11,49 g
C-29	261,32g	1%Cr ³⁺	50 rpm	3 mm/h	30 l/min	5,70 g
C-30	254,78g	0,85%Cr ³⁺	50 rpm	3 mm/h	30 l/min	14,78 g
C-31	C-30	-	50 rpm	3 mm/h	30 l/min	7,45 g
C-32	C-31	-	50 rpm	-	-	6,38 g
C-33	274,50g	1% Cr ³⁺ 2% La ³⁺	50 rpm	3 mm/h	30 l/min	11,29 g

OBS.: Os experimentos C-31 e C-32 foram realizados com o mesmo material do experimento C-30.

Devido à limitações do equipamento utilizado como:

- controle de temperatura sem resposta do forno;
- medidas de temperaturas com precisão ~1%.

os diâmetros cristalinos, sofreram variações durante o processo de crescimento.

A figura 43 mostra um dos cadinhos de Iridio utilizado em diversos processos de crescimento, juntamente com a haste suporte da semente.

- Figura 42 - Resultado do experimento C-32 - Método de fusão - relativo à qualidade óptica dos cristais.

- Figura 43 - fotografia do cadinho de Iridio e da semente no início do processo de crescimento.

CAPITULO IV

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

4.1 Introdução

Fundamentalmente temos neste trabalho dois tipos distintos de cristais a serem caracterizados: os cristais crescidos pelo método de solução em altas temperaturas e os cristais crescidos pelo método de fusão. Cada método de crescimento provoca o aparecimento de defeitos específicos e, a nosso ver, devem ser analisados separadamente.

Os cristais crescidos pelo método de solução em altas temperaturas, somente os de dimensões menores, possivelmente nucleados durante o processo de crescimento, eram completamente livres de defeitos macroscópicos como trincas e regiões opacas devido à captura de "inclusions". Esse fato se deve possivelmente, como foi visto, à condição de crescimento instável no início do processo.

Os cristais crescidos pelo método de fusão apresentaram uma maior homogeneidade do dopante, mostrando entretanto, pequenas flutuações de concentração prevista teoricamente devido à variação do diâmetro cristalino. Todos apresentaram, contudo, grandes quantidades de trincas macroscópicas provocadas possivelmente por uma transição de fase estrutural durante o processo de "annealing".

Desse modo, o objetivo deste capítulo é discutir brevemente e de uma maneira geral a importância das medidas de concentrações na fase sólida e analisar separadamente os cristais obtidos em cada método de crescimento.

4.2 Importância da medida do perfil de concentração em soluções sólidas

A determinação experimental do perfil de concentração na fase sólida é de importância fundamental para o entendimento do processo de crescimento, uma vez que fornece informações sobre os parâmetros envolvidos no sistema.

Através da determinação do perfil de concentração de uma solução sólida podemos, por exemplo, obter as seguintes informações:

- relação entre as concentrações médias das fases envolvidas no processo de crescimento.

A determinação do coeficiente de segregação efetivo é de importância fundamental para o planejamento de novos experimentos.

- flutuações térmicas do sistema de crescimento.

Conforme vimos, flutuações na macrossegregação denota flutuações da velocidade de crescimento, quando a camada de contorno se mantém constante, que são normalmente provocadas por flutuações térmicas na interface.

- mudança na cinética de crescimento.

De acordo com os resultados experimentais obtidos por Mullin ⁽³⁹⁾, a transição da cinética de crescimento durante o processo provoca invariavelmente uma descontinuidade no perfil de concentração da fase sólida.

- reações químicas do dopante com os componentes do sistema de crescimento.

As reações químicas com o dopante, formando comple-

xos estáveis ou provocando a mudança de valência, alteram a composição da fase líquida com consequências no perfil de concentração da fase sólida.

- perdas do dopante por evaporação.

Quando o dopante do sistema possui alta pressão de vapor, sua evaporação, de acordo com o diagrama de fase, provocará alterações na composição do sólido.

Se o processo de crescimento for efetuado em condições de quase equilíbrio o perfil de concentração da fase sólida será composto por uma curva principal que é aproximadamente igual a curva dos "sólidos" no diagrama de fase e modulado pelos fatores considerados secundários, conforme os exemplos citados.

4.3 Princípio de método de medida de concentração através da micro-sonda

A análise de concentração através da micro-sonda é baseada na interação de um feixe eletrônico focalizado com uma região microscópica da superfície cristalina, conforme mostra esquematicamente a figura 44. Cada elemento que compõe o sólido, ao ser excitado pelo feixe eletrônico, produz uma emissão característica na região de raio X. Os comprimentos de onda identificam os elementos emissores (análise qualitativa) e suas intensidades pode, com um apropriado tratamento ser relacionadas com as concentrações dos elementos que fazem parte da superfície da amostra (análise quantitativa).

- Figura 44 - Desenho esquemático do método de determinação da composição de um sólido através da micro-sonda.

Várias alternativas são possíveis na análise química através do método da micro-sonda. Dependendo do problema a ser investigado, pode-se fazer medidas quantitativas com o feixe eletrônico estacionário em pontos previamente escolhidos da amostra, varrimento linear através da superfície ou simplesmente uma análise qualitativa com o objetivo de determinar a variação de concentração em uma direção de interesse específico.

Na determinação do perfil de concentração dos sólidos cristalinos não há a necessidade de obter-se o valor absoluto da

concentração da amostra em todos os pontos da amostra na direção escolhida. Desse modo as medidas das composições das amostras foram efetuadas qualitativamente com o objetivo de determinar a variação da concentração do dopante durante o processo de crescimento. Somente um ponto em cada amostra foi analisado quantitativamente.

A precisão das medidas efetuadas pelo método da microsonda está relacionada evidentemente com a precisão das medidas de raio X. Esta, por sua vez, é governada pelas leis da estatística de eventos não relacionados que são expressos pela distribuição de Poisson. Na ausência de outros fatores, o desvio padrão das medidas é igual a raiz quadrada do número médio de fótons contados no intervalo de tempo, $\bar{n}$. Para medidas onde não há grandes variações nos números de contagens, podemos escrever.

$$\sigma_n \approx \sqrt{n} \quad (4.1)$$

onde n é o número de fótons em cada período. Dessa forma as estatísticas de Poisson relaciona a precisão de cada medida com o número de fótons contados e este com o tempo de exposição de cada ponto da amostra com o feixe eletrônico. Quanto maior o tempo de exposição, ou quanto maior o número de fótons contados em cada ponto da amostra (uma vez que pode-se aumentar o número de fótons na unidade de tempo através de ajuste da corrente ou da voltagem do equipamento) menor é a percentagem de erro cometida.

4.4 Preparação das amostras

Para a determinação dos perfis de concentração, diversos monocristais de $GdAlO_3$ dopados com Cr^{+++} crescidos por solução em altas temperaturas e por fusão, foram previamente selecio

nados, usando como principal critério que sua nucleação (para o método de fluxo) fosse primária, isto é, a nucleação efetuou-se no início do processo de cristalização. As amostras provenientes de nucleações secundárias não foram analisadas.

Esses monocristais foram então cortados em planos previamente determinados, polidos e fixados em suportes metálicos (latão). As "metalizações" das amostras foram efetuadas através da deposição de uma fina camada de carbono nas superfícies polidas.

Na figura 45 podemos ver as amostras dos experimentos F-543 e F-547, juntamente com o desenho esquemático das linhas de varreduras.

Figura 45 - Amostras dos experimentos F-543 e F-547 e de
senho esquemático das linhas de varreduras.

115

Similarmente, a Figura 46 nos mostra diversas amostras dos experimentos F-522, F-523 e F-548. Na Figura 47 a amostra é do experimento F-543 e a linha de varredura está indicada, fazendo um ângulo de 90° com a borda cristalina.

Figura 46 - Amostra dos experimentos F-522, F-523 e F-548.

Figura 47 - Amostra do experimento F-543, a linha de varredura faz um ângulo de 90° com a borda cristalina.

Dos experimentos pelo método de fusão, foi selecionada a amostra C-29, devido à flutuação do diâmetro cristalino durante o processo de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 48. A linha de varredura é mostrada esquematicamente ao lado.

rimento mecânico" (determinação das concentrações "ponto a ponto") no Instituto de Física da Unicamp. A origem de cada medida foi escolhida analisando cada amostra e, quando possível, na vizinhança do ponto de nucleação.

As figuras 49 e 50 mostram os perfis de concentrações de Cr^{+++} e Pb de amostras dos experimentos F-523-ACRT e F-547 (sem agitação). As linhas de varreduras estão indicadas esquematicamente nas figuras 45 e 47.

Conforme podemos notar, a amostra F-523-ACRT foi varrida pela análise de uma extremidade a outra, passando através da região vizinha ao ponto de nucleação, onde a concentração de Cr^{+++} decresce, de acôrdo com o previsto para $k_{ef} < 1$, enquanto que a concentração de Pb é máxima devido a, possivelmente, a captura da solução pelo sólido cristalino no crescimento instável nessa região de raio aproximado de 6mm.

Na amostra do experimento F-547 pode-se notar visualmente que somente uma região de aproximadamente 2 a 3mm. da borda cristalina é completamente livre de defeitos macroscópicos e a região interna é completamente opaca (região de crescimento instável). As concentrações de Cr^{+++} e Pb é flutuante com a posição, conforme é mostrado na figura 50. Em ambas as amostras, os períodos de oscilações não puderam ser determinados, uma vez que as medidas de concentrações foram efetuadas ponto a ponto, insensível portanto as oscilações de curto período.

Figura 49 - Perfis de concentração de uma amostra de F-543-ACRT.

Figura 50 - Perfil de concentração de uma amostra de F-547.

Os resultados das medidas efetuadas em uma amostra do experimento F-522, estão graficados na Figura 51. Esses resultados mostram flutuações na concentração de Cr^{+++} e Pb, provocadas por flutuações da supersaturação na interface de crescimento, devido a, possivelmente, oscilações térmicas resultantes da convecção natural ou por incorporação de "inclusions" devido à condição de crescimento instável. A origem das medidas foi escolhida aproximadamente a 0,1mm. da borda da região nucleada.

Figura 51 - Perfil de concentração de uma amostra do experimento F-522.

Os perfis de concentração de Cr^{+++} de duas amostras do experimento F-548, são mostradas na Figura 52 e as linhas varridas pela micro-sonda são mostradas na Figura 53.

Figura 52 - Possíveis perfis de concentração de Cr^{+++} de amostras do experimento F-548.

Figura 53 - Desenho esquemático das amostras analisadas na Figura 52, onde as curvas tracejadas são as linhas varridas pela micro-sonda.

Similarmente a Figura 54 nos mostra os perfis de concentração de duas amostras do experimento F-523 e as linhas de varrimento pela micro-sonda são mostradas esquematicamente na Figura 55.

Figura 54 - Possíveis perfis de concentração do Cr^{+++} de amostras do experimento F-523.

Figura 55 - Desenho esquemático das amostras analisadas na Figura 54, onde as curvas tracejadas são as linhas varridas pela micro-sonda.

Na Figura 56 estão graficadas os produtos de concentração de C_{pb} e Cr^{+++} de uma amostra do experimento F-543-ACRT e do experimento F-547 (sem agitação da solução), realizados simultaneamente na câmara do forno Super-Kanthal já descrito no capítulo III. Ambos os experimentos, com a exceção da concentração do

dopante, possuíam a mesma composição. As origens das medidas foram escolhidas nas bordas cristalinas.

Figura 56 - Produto de C_{pb} e Cr^{+++} de amostras dos experimentos F-543-ACRT e F-547 (sem agitação).

Em todos os cristais crescidos pelo método de fluxo, nota-se uma clara dependência entre as concentrações de Cr^{+++} e Pb, como pode-se notar nas Figuras 49 a 51. Na amostra do experimento F-543-ACRT, notamos uma região anomala nas vizinhanças do ponto de nucleação devido provavelmente ao crescimento instável e de acordo com a equação (3.37). Essa equação prevê ainda uma região de instabilidade maior para o experimento F-547 (sem agitação) que pode provocar flutuação na concentração do dopante devido à captura da solução, o que é confirmado pela curva da Figura 56.

4.5.2. Captura de inclusões no processo de crescimento

Como vimos, todos os cristais nucleados no início do processo de cristalização, apresentam regiões escuras denotando a presença de inclusões. Dessa forma torna-se importante uma análise do mecanismo de captura dessas partículas microscópicas ($\leq 10^{-6}$ cm) pela superfície cristalina.

Uma teoria para interpretação desse fenômeno para o processo de crescimento por solução não foi ainda desenvolvida devido ao seu grau de complexidade. Chernov e Temkin, entretanto, desenvolveram uma teoria para o processo de crescimento por fusão que, na maioria dos casos, pode ser aplicada para o entendimento ainda que qualitativo, no método de solução.

Em soluções o processo de captura de "inclusions" pode ser provocado por partículas estranhas ao sistema (captura de uma partícula sólida) ou a captura de quantidades microscópicas da solução.

Quando uma partícula estranha sólida ou gasosa, uma quantidade microscópica do solvente ou da solução se encontra na interface de crescimento existem, pelo menos, duas forças que atuam sobre ela:

a) F_a - força devido a pressão de cristalização, que depende, entre outros fatores de:

- das interações de Van der Waals;
- das interações eletrostáticas entre a interface e as partículas a serem incorporadas da fase líquida;
- das interações estruturais;
- da morfologia da superfície cristalina (equação de Gibbs-Thomson).

b) F_b - força devido ao deslocamento de partículas em um meio fluido viscoso. Esse deslocamento é provocado pela força relativa a pressão de cristalização, atração ou repulsão com a superfície cristalina. Essa forma é evidentemente uma função crescente do raio da partícula e de sua velocidade (lei de Stokes).

Se F_a e F_b a partícula mover-se-á com a mesma velocidade de crescimento, mantendo a distância com a superfície cristalina constante.

Figura 57 - Velocidade crítica de Chernov e Temkin para não incorporação de inclusões na fase cristalina.

Os resultados previsto na teoria de Chernov e Temkin foram obtidos em quase todos os experimentos de crescimento de $GdAlO_3$ e $LaAlO_3$ pelo método de solução em altas temperaturas. A velocidade crítica, nesses casos, estaria entre a inicial e a final do processo de crescimento uma vez que todos os cristais apresentaram uma camada externa completamente livres de partículas mi

croscópicas, o que indica uma velocidade de "corte" na captura de inclusões.

A Figura 58-a mostra uma inclusões em uma amostra do experimento F-547, revelada através de polarizadores cruzados e ampliada 100 vezes. No experimento F-543-ACRT um resfriamento lento após o processo de crescimento foi efetuado, juntamente com resíduos da solução, com o objetivo de evitar o desenvolvimento de trincas e tensões internas. A amostra deste experimento, conforme é mostrada na Figura 58-b, é completamente livre de inclusões entretanto, apresenta defeitos superficiais como macrocavidades e ilhas de crescimento provocados possivelmente pela alta supersaturação do processo de esfriamento.

Figura 58-a) Defeitos macroscópicos de amostras do experimento F-547 com inclusões.

Figura 58-b) Defeitos macroscópicos superficiais de amostra do experimento F-543 ACRT.

4.6. Caracterização dos cristais crescidos por fusão

4.6.1. Introdução

Conforme vimos no capítulo II, a variação do diâmetro cristalino possui uma considerável influência na distribuição do dopante de uma solução sólida, quando o coeficiente de segregação é diferente da unidade.

A variação do diâmetro cristalino durante o processo de crescimento pelo método Czochralski pode ser efetuado experimentalmente através de duas maneiras distintas:

- variação da velocidade de puxamento;
- variação da temperatura do sistema de crescimento.

Independentemente da técnica adotada, torna-se relevante o estudo desses defeitos na distribuição do dopante em uma solução sólida. A amostra C-29 é a que apresenta uma maior flutuação no diâmetro (ver figura 48) tornando-a importante para essa finalidade.

4.6.2. Variação do diâmetro cristalino através da velocidade de puxamento.

Com a variação da velocidade de puxamento, os principais parâmetros que sofrem alterações no processo.

- velocidade de crescimento normal a área de contato entre as fases;
- área de contato entre as fases, que pode modificar a hidrodinâmica do sistema;
- transporte de calor através do cristal.

Evidentemente todos esses parâmetros estão relacionados. O fluxo de massa pode ser inicialmente suposto constante desde que o aumento da velocidade de crescimento na direção perpendicular à interface seja compensada pelo decréscimo da área da fase sólida. O transporte de calor é, entretanto, uma função linear da área cristalina e sua alteração afetará a velocidade de crescimento se esse fator não for compensado pela dissipação por radiação, uma vez que a área "exposta" aumenta com o tempo.

A variação da concentração do dopante no estado sólido pode ser calculada da maneira usual através da equação de Burton, Prim e Slichter para o crescimento estacionário, supondo que o sistema evolua de um estado estacionário inicial para outro estado estacionário final com velocidade de crescimento diferentes. O coeficiente de segregação efetivo pode então ser escrito por:

$$k_{ef}(f) = \frac{k_o}{k_o + (1-k_o) e^{-\delta_c \cdot f/D}} \quad (4.2)$$

Se a dissipação de calor por radiação não compensar o decréscimo do transporte de calor por condução através do cristal correções se fazem necessárias na aproximação da velocidade cons-

tante. Por exemplo, quando há um aumento do diâmetro cristalino, as duas contribuições para a dissipação do calor proveniente do processo de crescimento estão no mesmo sentido, o que seguramente causará variação na velocidade de solidificação.

4.6.3. Variação do diâmetro cristalino por efeitos térmicos

Alterando a temperatura do sistema, estamos essencialmente variando a força impulsiva que age nos elementos constituintes da fase líquida e que provoca o processo de solidificação, isto é, modificamos os potenciais químicos dos componentes das fases sólido líquido.

Evidentemente essa variação de temperatura provocará alteração do fluxo de massa para a fase sólida, decrescendo ou aumentando a área de contato na interface e a velocidade de crescimento normal se manterá constante e igual à taxa de puxamento.

O coeficiente de segregação de equilíbrio, de acordo com o diagrama de fase, é uma função de temperatura. A concentração da fase sólida pode ser calculada, analogamente, utilizando a equação de Burton, Prim e Slichter, escrevendo-a agora na forma dependente com a temperatura:

$$k_{ef}(T) = \frac{k_o(T)}{k_o(T) + (1-k_o(T)) e^{-\delta_c \cdot f/D}} \quad (4.3)$$

Como a velocidade de crescimento é constante, o perfil de concentração do sólido em uma flutuação do diâmetro cristalino, sofrerá a consequência da variação do coeficiente de segregação de equilíbrio com a temperatura, quando os outros parâmetros com δ e D possam ser considerados constantes no intervalo de temperatura considerado.

4.6.4. Estudo experimental da dependência da distribuição do dopante com a variação do diâmetro cristalino

Dentre os cristais obtidos pelo método Czochralski, a amostra C-29 é que apresentou mais flutuações no diâmetro cristalino (ver figura 46) no processo de crescimento, justificando uma melhor análise de sua distribuição do dopante na direção normal a interface sólido-líquido.

A velocidade de crescimento desta amostra foi mantida constante (3mm/h) durante todo o processo e as flutuações do diâmetro cristalino foram provocadas por efeitos térmicos.

As medidas de concentrações, da mesma forma que as amostras crescidas por fluxo, foram efetuadas através da técnica de micro-sonda, no Instituto de Física da Unicamp. A varredura foi efetuada "ponto a ponto" na direção mostrada esquematicamente na figura 46.

Os resultados das medidas de concentrações juntamente com a curva de flutuações do raio cristalino são mostradas na Figura 59.

Os resultados experimentais confirmam os teóricos previstos no Capítulo II - equação (2.45) e graficados na Figura 14 para $k_{ef} > 1$. As flutuações de concentração e do raio cristalino estão defasadas em aproximadamente 180° .

A figura 60 nos mostra o perfil de concentração graficado conjuntamente com as variações de potência do controlador de temperatura do sistema (que pode ser relacionado com as temperaturas de cristalização em cada região cristalina, se supormos que existe uma função linear entre eles no intervalo de temperatura considerado).

Na figura 60 podemos notar que há uma forte tendência de que o aumento da temperatura provoca o aumento da concentração de Cr^{+++} na matriz de GdAlO_3 , o que é um indício de que o coeficiente de segregação efetivo é maior que a unidade.

Figura 59 - Perfil de concentração de Cr^{+++} da amostra C-29.

- Figura 60 - Perfil de concentração de Cr^{+++} e variação percentual de potência do forno de crescimento.

4.7. Comparação dos resultados dos métodos de fluxo e fusão

4.7.1. Introdução

O critério para escolha do método de crescimento de uma solução sólida está condicionado ao resultado desejado. Se a perfeição estrutural for o fator predoninante para uma determinada aplicação, então o método de crescimento por solução é o mais indicado conforme os resultados obtidos neste trabalho. Outra vantagem desse método é o desenvolvimento de faces naturais de alta perfeição durante o processo. Se, entretanto, a contaminação do cristal pelos elementos constituintes do solvente é o fator relevante (predominantemente da perfeição estrutural) em suas propriedades para uma determinada aplicação, então o método de fusão deve ser utilizado. Esse método possui a vantagem de ser um experimento de curta duração e da forma geométrica cristalina ser um fator controlável.

Para uma solução sólida o fator de maior importância é a sua homogeneidade. Desse modo, o fenômeno da segregação também deve determinar critérios para a escolha dos métodos de crescimento, sendo o mais apropriado aquele que aproxima o coeficiente de segregação efetivo da unidade.

4.7.2. Cálculo dos coeficientes de segregação efetivo

O coeficiente de segregação efetivo depende do método utilizado no processo de crescimento, bem como, de suas composições, uma vez que a adição de solventes no sistema de crescimento altera a relação entre os potenciais químicos das fases sólido-líquido.

Em ambos os métodos de crescimento as concentrações de Cr^{+++} na fase sólida apresentaram flutuações nos pontos medidos de

vido a uma possível combinação entre as curvas de macrossegregação e microsegregação de cada processo. Deste modo, a concentração da fase sólida, para efeito de cálculo do coeficiente de segregação efetivo, foi utilizada a concentração média definida como:

$$C_s = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n C_{sj} \quad (4.4)$$

onde n é o número de pontos medidos.

E o coeficiente de segregação efetivo como:

$$k_{ef} = \frac{1}{n} \frac{\sum_{j=1}^n C_{sj}}{C_{sn}} \quad (4.5)$$

Os valores calculados para cada experimento estudado estão descritos na Tabela VI

TABELA VI

NÚMERO EXPERIMENTO	COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO DE Cr ⁺⁺⁺ - SOLUÇÃO	k _{ef}	MÉTODO
C-29	261,32g. GdAlO ₃	1%	1,8 ± 0,1	Fusão
F-543	99,00g. GdAlO ₃ 24,00g. Al ₂ O ₃ 0,60g. Cr ₂ O ₃ 300,00g. PbO 280,00g. PbF ₂ 10,00g. B ₂ O ₃ 4,00g. PbO ₂	1,7%	0,38 ± 0,08	Fluxo
F-547	49,50g. Gd ₂ O ₃ 12,00g. Al ₃ O ₃ 0,90g. Cr ₂ O ₃ 150,00g. PbO 140,00g. PbF ₂ 5,00g. B ₂ O ₃ 2,00g. PbO ₂	5,0%	0,13 ± 0,01	Fluxo
F-548	49,50g. Gd ₂ O ₃ 11,00g. Al ₂ O ₃ 1,50g. Cr ₂ O ₃ 165,00g. PbO 154,00g. PbF ₂ 5,50g. B ₂ O ₃ 2,20g. PbO ₂	9,14%	0,09 ± 0,01	Fluxo
F-522	82,50g. Gd ₂ O ₃ 20,00g. Al ₂ O ₃ 3,00g. Cr ₂ O ₃ 160,00g. PbO 150,00g. PbF ₂ 10,00g. B ₂ O ₃ 2,00g. PbO ₂	10,1%	0,27 ± 0,03	Fluxo
F-523	82,50g. Gd ₂ O ₃ 20,00g. Al ₂ O ₃ 3,00g. Cr ₂ O ₃ 160,00g. PbO 150,00g. PbF ₂ 10,00g. B ₂ O ₃ 2,00g. V ₂ O ₅	10,1%	0,36 ± 0,04	Fluxo

4.7.3. Influência do solvente na segregação

A Figura 61 mostra os coeficientes efetivos de segregação calculados com dados de diversos experimentos realizados em função da concentração de Cr^{+++} .

Figura 61 - Coeficientes de segregação efetivo de diversos experimentos realizados: A-fusão; B-efeito da duplicação de B_2O_3 no solvente; C-efeito da troca no experimento B de PbO_2 por V_2O_5

Notamos um decréscimo aproximadamente exponencial do coeficiente de segregação efetivo para a composição fixa do solvente, em função da concentração de Cr_2O_3 na solução. Quando a composição do solvente é alterada, há um grande desvio do coeficiente de segregação da curva da Figura 61, como por exemplo o ponto B no gráfico onde na composição do solvente foi duplicada a concentra-

ção de B_2O_3 (experimento F-522). O ponto C representa o experimento F-523 onde a composição do solvente é a mesma do experimento F-522 mas o composto PbO_2 foi substituído por V_2O_5 . O resultado do experimento pelo método de fusão é mostrado no ponto A do gráfico, evidenciando a possibilidade da formação de solução sólida de $GdAlO_3$ e $GdCrO_3$ para todos os intervalos de concentração entre os dois compostos, uma vez que $k_{ef} > 1$.

4.7.4. Análise da perfeição estrutural

O estudo comparativo das perfeições estruturais dos experimentos dos métodos de fluxo e fusão foram efetuados através da técnica de topografia de raio-X. Para determinar com maior rigor as imperfeições estruturais a técnica mais poderosa é a de topografia de transmissão. No caso específico do $GdAlO_3$, entretanto, essa técnica se torna inconveniente devido ao nível de absorção de raio-X pela matriz cristalina, fazendo com que somente monocristais de pequena espessura possam ser analisadas. Desse modo, em nossas análises, utilizamos somente a técnica de topografia de reflexão, esquematizada na Figura 62

Figura 62 - Técnica de topografia de reflexão de raio-X.

Figura 63 - Análise da difração de raios-X - a) amostra crescida pelo método de fluxo; b) amostra crescida pelo método de fusão.

Figura 64 - Figura 64 - Microdensitometria dos filmes de topografia de raio-X.

Podemos notar que enquanto que a amostra crescida pelo método de fluxo é praticamente livres de defeitos estruturais, a amostra crescida pelo método de fusão apresenta regiões de alta concentração de defeitos macroscópicos, mostrando inclusive, como pode ser verificado na Figura 64, domínios de desorientação com a matriz cristalina.

CAPÍTULO V

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

Neste trabalho foi efetuado um estudo sistemático do crescimento de soluções sólidas de um modo geral, baseado nos resultados experimentais do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$. Esse cristal (bem como outros crescidos), apresenta um alto grau de dificuldade em seu crescimento quando a perfeição estrutural, a homogeneidade e baixo nível de contaminação pelo solvente na fase cristalina, são fatores relevantes. No método de fluxo, cada experimento possui a duração média de 3 meses e o controle de parâmetros de crescimento como as flutuações térmicas e a hidrodinâmica são considerados fundamentais em ambos os métodos utilizados.

Estudos teóricos da influência de flutuações térmicas, forma geométrica cristalina, nucleações secundárias, evaporação do dopante e reações químicas na distribuição do dopante na fase sólida foram desenvolvidos para o entendimento dos resultados experimentais ou como uma nova contribuição no tratamento de um processo de crescimento de uma solução sólida de uma forma geral. No método de fusão, por exemplo, os resultados experimentais estão de acordo com o tratamento desenvolvido do efeito das flutuações geométricas nos processos de crescimento na distribuição do dopante. A equação prevê ainda, o controle da macrossegregação para sistemas onde $k_{ef} < 1$ através do ajuste do diâmetro cristalino ao termo perturbativo de evaporação E , a fim de que a homogeneidade possa ser obtida. No método de fluxo, os modelos utilizados explicam o comportamento da curva de macrossegregação durante o crescimento estável. Inicialmente a concentração do dopante na fase cristalina é crescente e posteriormente, devido a, possivelmente, reações químicas de mudança de valência do dopante, tornando-o "insolúvel".

luvel" na fase sólida, decresce com as dimensões cristalina.

Os resultados experimentais dos processos de crescimento pelo método de fluxo evidenciam ainda uma maior estabilidade de crescimento do que os previstos pelas teorias conhecidas. Em experimentos considerados completamente instáveis pela teoria baseada no modelo de Carlson, puderam ser obtidos monocristais com regiões externas completamente livres de defeitos macroscópicos e transparentes. Em experimentos onde essa teoria pode prever regiões de crescimento estável, essas regiões, de acordo com os resultados experimentais, são inferiores às reais. Baseados nesses fatos experimentais, propomos, no presente trabalho, correções no programa de temperatura para o crescimento estável, onde a hidrodinâmica e o volume do sistema são fatores determinantes da estabilidade.

A maioria dos resultados dos experimentos pelo método de fluxo, descritos na Tabela III, mostrou, entretanto, uma grande diversificação nas formas cristalinas, nos processos de nucleações primárias e secundárias e nas possíveis velocidades de crescimento devido a fatores cinéticos e de transporte de massa e calor, o que dificultou a análise com maior profundidade de seus parâmetros de crescimento.

As amostras selecionadas dos experimentos de fluxo-fusão foram caracterizados através da determinação dos perfis de concentração do dopante (Cr^{3+}), da incorporação do solvente (Pb) e da técnica de topografia de raio-X. Esses resultados mostraram fundamentalmente duas regiões distintas:

a) alta concentração do solvente (Pb) e de baixa concentração do dopante (Cr^{3+}) nas vizinhanças do ponto de nucleação. Nessa região não foi possível relacionar as concentrações solvente-dopante, devido à flutuação dos valores obtidos, característico da incorporação da solução no crescimento instável.

b) região livre de defeitos macroscópicos. Nessas regiões existe uma relação entre as concentrações do solvente (Pb) e do dopante (Cr^{3+}) na fase cristalina, conforme é mostrado na figura 56. Esse resultado deve-se, possivelmente, à substituição na rede cristalina do Pb^{3+} ou Pb^{4+} do Gd^{3+} tornando ainda proibitiva a substituição do Al^{3+} pelo Cr^{3+} .

Diversas tentativas para a determinação da valência e da posição do Pb na matriz de GdAlO_3 foram efetuados, sem sucesso, através das técnicas de absorção ótica de cristais irradiados com raio-X e de EPR. Em ambas as técnicas as regiões onde possivelmente seriam observados os íons de Pb apresentaram-se completamente encobertas pelos sinais da matriz cristalina. As amostras irradiadas, entretanto, mostram evidentes sinais de fosforescência cuja vida média é seguramente superior a 5 minutos e de intensidade proporcional a concentração do dopante (Cr^{3+}). Esses resultados experimentais estão sendo investigados e serão tema de um próximo trabalho.

A análise estrutural das amostras dos experimentos fluxo-fusão foram efetuados através da técnica de topografia de raio-X e os resultados mostraram-se compatíveis com os métodos de crescimento utilizados, conforme discutido no Capítulo IV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BURTON, W.K.; CABRERA, N. e FRANK, F.C. (1951) - Phil. Trans. A. 243, 299
- 2 - KOSSEL, W. Nacht. Akad. Wiss. Göttingen, Math. - Physik. KI. (1927) 135-43.
- 3 - TOLKSDORF, W. e WELZ, A. (1972) J. Crystal Growth 13/14, 566.
- 4 - WILSON, O. - Journal of Crystal Growth 48 (1980) 363-366.
- 5 - NERNST, W. - Z. Phys. Chem. (1904) 47,52.
- 6 - BURTON, J.A., PRIM, R.C. e SLICHTER, W.P. - J.Chem.Phys. (1953) 21, 1987.
- 7 - SCHEEL, H.J. e SHULZ-DU BOIS, E.O. - J. Crystal Growth 8 (1971) 304-306.
- 8 - CARRUTHERS, J.R.; WITT, A.F - Crystal Growth and Characterization - Eds.Ueda, R. e Mullin, J.B. - pg. 107. Amsterdam, North-Holland (1975).
- 9 - Ver por exemplo - GOODMAN, C.H.L. - Crystal Growth Theory and Techniques - Vol. 1 - pg. 112. (1978) Plenum Press - NY.
- 10 - Ver por exemplo - LATHAM, J.L. - Cinética elementar da reação - Editora USP.
- 11 - BAGNATO, V.S. - Dissertação de Mestrado - IFQSC/USP - 1983.

- 12 - HORNEICH, R.M. et al. - Phys.Rev. B 16, 1112 (1977).
- 13 - BLASEY, K.W. - Phys. Rev. 173, 574 (1968)
- 14 - OHMANN, R.C.; MAZELSKY, R. e MURPHY, J. - Technical Report, pg. 2, Westin House Laboratoire (1967).
- 15 - BRAGG, L. - Crystal Structures of Minerals - Cornell University Press (1965).
- 16 - GELLER, S. e BALA, V.B - Acta Cryst. 9, 1019 (1956).
GELLER, S. - J.Chem.Phys. 24, 1236 (1956).
GELLER. S. e WOOD, E.A. - Acta Cryst. 9, 563 (1956).
- 17 - DALZIEL, J.A.W. e WELCH, A.J.E. - Acta Cryst. 13, 956 (1960).
- 18 - SCHEEL, H.J. e WEST, C.H. - Apparatus and Techniques (1973) - 1178.
- 19 - SCHEEL, H.J. - Journal Crystal Growth 13/13 (1972) 560-565.
- 20 - PAMPLIN, R.B. - Crystal Growth (1975) pg. 186. Pergamon Press - New York.
- 21 - ELWELL, D. e SCHEEL, H.J. - Crystal Growth from High - Temperature Solutions - (1975) pg.59. Academic Press - N.Y.
- 22 - GIESS, E.A., et al. - Mat. Res. Bull. (1970) 5, 495.
- 23 - PAMPLIN, R.B. - Crystal Growth (1975) pg.264.Pergamon Press New York.
- 24 - QUON, H.H.; POTVIN, A.J. (1971) J. Crystal Growth, 10, 124.

- 25 - KVAPIL, J. - Kristall u. Technik 1, 97 (1966)
- 26 - BENNET, G.A. - J. Crystal Growth 3/4 (1968), 458.
- 27 - TOLKDORF, W. - J. Crystal Growth 3/4 (1968), 463.
- 28 - SCHELL, J.H. e ELWELL, D. - J. Crystal Growth (1972) 12, 153.
- 29 - BRICE, J.C. (1973) - Growth Crystal from Liquids - North Holland (não publicado).
- 30 - WANKLYN, B.M. e GARRARD, B.J. - Mat. Res. Bull. Vol.17 - pg. 903-910 (1982).
- 31a- KJEMS, J.K.; SHIRANE, G.; MULLER, K.A. e SCHEEL, H.J. - Physical Review B - Vol.8 (1973) pg. 1119.
- 31b- CHERNOV, A.A. e TEMKIN, D.E. - Crystal Growth and Materials Edited by Kaldis, E. and Schell, H.J. (1977) pg-3 - 77.
- 32 - SCHEEL, H.J. e ELWELL, D. - J. Crystal Growth, 12 (1972) 153-161.
- 33 - CARLSON, A. - Growth and Perfection of Crystals. Eds. R.H. Doremus, B.W. Roberts and E. Turnbull (1958) pg. 421.
- 34 - FAGE, A. e FALKENER, V.W. - "Aeronautical Research Committee Reports and Memoranda n.º.1408, H.M. Stationery Office (1931).
- 35 - AMBROK, G.S. - J. Tech. Phys. (URSS) Vol.2 n.º.4 737-748 (abril 1957).

- 36 - ELWELL, D e SCHEEL, H.J. - Crystal Growth from High - Temperature Solutions (1975) pg.264, Academic Press - New York
- 37 - JAKEMAN, E e HURLE, D.T.J. - Rev.Phys.Technology, citado em Schell H.J.;Elwell,D.-J.Electrochemical Society Vol.20-Pg.818 (1973).
- 38 - MAZELSKY, R., KRAMER, W.E. e HOPKINS, R.H. - Journal Crystal Growth, 2 (1968) 209-214.
- 39 - MULLIN, J.B. - Preparation and Properties of III-V - Compounds - Reinhold, pg.365 (1962).