***Crescimento de Fibras Monocristalinas Pela Técnica LHPG e
Caracterização Dos Compostos $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$, Ca_2FeMoO_6 ,
 $CaMoO_4$, e $SrMoO_4$ - $CaMoO_4$ (Cristal Gradiente).***

Luciara B. Barbosa

Tese apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Doutora
em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta.

USP/IFSC/SBI

**São Carlos
2003**

Barbosa, Luciara Benedita

“Crescimento de Fibras Monocristalinas pela Técnica LHPG e Caracterização dos Compostos $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, CaMoO_4 e SrMoO_4 - CaMoO_4 (Cristal Gradiente)”

Luciara Benedita Barbosa – São Carlos, 2003

Tese (Doutorado) – Área de Física da Universidade de São Paulo,
2003 - Páginas: 107

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

1. Fibras Monocristalinas; 2. Cristal Gradiente.

I. Título

1620-026 INCOBIVCO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA

**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUCIARA
BENEDITA BARBOSA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08-08-2003.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Andreeta (Presidente) - IFSC/USP

Profa. Dra. Ducinei Garcia - UFSCar

Profa. Dra. Sônia Lícia Baldochi - IPEN

Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami - UFSCar

Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross - IFSC/ USP

*A meu esposo Diógenes e a minha filha
Maria Isadora pelo amor, aos meus pais,
Isídio e Noemi pelo amor, oportunidade e
Sacrifícios e a minhas irmãs e irmão pelo
amor e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer e expressar minha apreciação pelas contribuições de muitos. Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta, meu orientador, pela valiosa orientação e principalmente pela confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez por possibilitar e dar as condições necessárias para a realização deste trabalho

Ao Prof. Dr. César Cusatis (UFPr) e sua equipe pela realização das caracterizações de raios-x .

Ao Prof. Dr. Diógenes Reyes Ardila pelo apoio, amizade e confiança, depositados em mim e pelas valiosas discussões dos resultados desta tese.

Aos amigos do Grupo de Crescimento de Cristais: Geraldo Frigo, Manoel, Cássio, Luis, Érika, Marcelo, Maria Inês, Person, Talita, Lauro, Carlinhos, Fabio, Cristiane, Adriano, Renato pelos momentos de descontração e convivência durante a realização deste trabalho, em especial eu agradeço a Zélia, Cynthia e André pela amizade dedicada durante estes quatro anos.

Aos técnicos Augusto (raio-X), Gallo (MEV) pelas medidas realizadas e a equipe da oficina mecânica pelo inestimável apoio técnico.

A todas as bibliotecárias muito obrigada.

A Todas essas pessoas meu muito obrigada e acima de tudo eu agradeço a Deus e a meus pais por todos os sacrifícios e renúncias que me possibilitaram a oportunidade de realizar este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. OPORTUNIDADES ATUAIS DE PESQUISAS SOBRE DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS	2
1.1.1. Materiais com Propriedades Magneto-resistivas Acentuadas.	3
1.1.2. Materiais Matrizes Para Diversos Tipos de Laseres.	4
1.1.3. Materiais Óxidos Com Gradiente de Concentração e Parâmetros de Rede Cristalina Controlados	5
1.1.4. Materiais Ferroelétricos Para Aplicações Optoeletrônicas	6
1.2. ESCOLHA DOS MATERIAIS DE ESTUDO E OBJETIVOS DO TRABALHO	7
1.3. ORGANIZAÇÃO DESTA TESE	9
REFERÊNCIAS	10
CAPÍTULO 2	13
ASPECTOS TEÓRICOS DO CRESCIMENTO CRISTALINO	13
2.1. IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS NO FORMATO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS	14
2.2. O USO DA TÉCNICA LHPG COMO FERRAMENTA PARA ESTUDOS DE NOVOS	16

MATERIAIS	
2.2.1. Lei da Conservação de Massa	21
2.2.2. Lei da Estabilidade da Forma	22
2.2.3. Lei Conservação de Energia	23
2.3. COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO EM REAÇÕES QUÍMICAS	25
REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 3	30
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS DE ESTUDO	30
3.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	31
3.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CaMoO_4	35
3.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SISTEMA $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$	38
3.4. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$	40
REFERÊNCIAS	42
CAPÍTULO 4	47
MÉTODOS EXPERIMENTAIS	47
4.1. PROCESSAMENTO DA MATÉRIA PRIMA PARA O CRESCIMENTO DOS CRISTAIS	47
4.1.1. Método de Síntese e Obtenção de Pré-fôrmas de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	51
4.1.2. Método de Síntese e Obtenção de Pré-fôrmas de CaMoO_4	52
4.1.3 Método de Síntese e Obtenção de Pré-fôrmas de $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$	54
4.1.4. Método de Síntese e Obtenção de Pré-fôrmas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$	55
4.2. ADAPTAÇÃO DA TÉCNICA DE CRESCIMENTO CRISTALINO LHPG	57
4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	62

4.3.1. Métodos Térmicos	63
4.3.2. Métodos Estruturais	63
4.3.3. Métodos Microestruturais e de Análise de Composição	65
4.3.4. Métodos Ópticos	66
4.3.5. Métodos de Análise de Imagem da Zona Fundida e de Seu Perfil de Temperatura	66
REFERÊNCIAS	67
CAPÍTULO 5	68
RESULTADOS	68
5.1. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE MOLIBDATO DE FERRO E CÁLCIO, $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	68
5.2. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE MOLIBDATO DE CÁLCIO, CaMoO_4	77
5.3. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS GRADIENTES – $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$	85
5.4. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO CONGRUENTE, $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$	
REFERÊNCIAS	101
CAPÍTULO 6	103
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
6.1. CONCLUSÕES	103
6.2. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	107
APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquemas com as etapas do processo de crescimento por LHPG;	19
Figura 2.2. Esquema representando o processo de crescimento.	22
Figura 3.1. Estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.	34
Figura 3.2. Estrutura cristalina do CaMoO_4 .	36
Figura 3.3. Estrutura cristalina típica de um cristal de composição $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ ($0 < x < 1$)	39
Figura 3.4. Estrutura cristalina do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.	41
Figura 4.1. (a) Etapas do processo de extrusão de pastas cerâmicas, (b) pastilha cerâmica e pré-formas cortadas dela.	49
Figura 4.2. Difratoograma de raios-X refinado dos pós homogeneizados e reagidos.	53
Figura 4.3. Micrografias de pré-fôrmas obtidas depois de extrusão simples e extrusões sucessivas de uma pasta de CaMoO_4 .	54
Figura 4.4. Elaboração das fôrmas de CaMoO_4 - SrMoO_4 .	55
Figura 4.5. Difratoograma do pó de raios X refinado dos materiais de partida CaCO_3 + BaCO_3 + TiO_2 homogeneizados e reagidos.	57
Figura 4.6. Disposição de alguns dos componentes do sistema LHPG utilizado neste trabalho.	59
Figura 4.7. Componentes do reflexicon utilizado neste trabalho e esquema do seu princípio de funcionamento.	61
Figura. 4.8. Esquema do experimento de topografia de Lang de raios-X no modo Bragg.	64

Figura 4.9. Esquema do experimento de topografia de Lang de raios-X no modo Laue.	65
Figura 4.10. Representação esquemática da medida do gradiente térmico.	67
Figura 5.1. Cristal de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ crescido a partir de uma pré-fôrma processada conforme a rota IV da Tabela 5.1.	69
Figura 5.2. Imagem da zona fundida típica do cristal $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.	70
Figura 5.3. Difratoograma de Laue de um cristal de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.	70
Figura 5.4. Refinamento estrutural do cristal $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ crescido a partir de pedestais preparados pela rota III.	72
Figura 5.5. Refinamento estrutural do cristal $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ crescidos a partir de pedestais preparados pela rota IV.	73
Figura 5.6. Microestruturas observadas na amostra #4 de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.	75
Figura 5.7. Curvas de análise térmica diferencial da amostra #4 de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.	76
Figura 5.8. Fibra monocristalina de CaMoO_4 sob o microscópio óptico	78
Figura 5.9. Perfil de temperatura perto da interface sólido (cristal)/liquida(zona fundida) no crescimento de fibra monocristalina de CaMoO_4 .	79
Figura 5.10. Imagem da zona fundida durante o crescimento de fibra monocristalina de CaMoO_4 .	79
Figura 5.11. Difratoograma de Laue de uma superfície paralela ao eixo de crescimento de uma fibra monocristalina de CaMoO_4 .	80
Figura 5.12. Refinamento estrutural de fibras monocristalinas de CaMoO_4 .	80
Figura 5.13. Espectro de absorção óptica de uma fibra monocristalina de CaMoO_4 .	82
Figura 5.14. Curva de rocking de uma região de fibra monocristalina de CaMoO_4 .	83

Figura 5.30. Refinamento estrutural do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$. 99

Figura 5.31. Espectro de absorção óptica de uma fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$. 100

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Principais propriedades físicas do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.	33
Tabela II. Principais propriedades físicas do $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$.	42
Tabela III. Lista das rotas de crescimento de cristais e identificação das amostras estudadas.	69
Tabela IV. Parâmetros estruturais de cristais de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ refinados pelo método de Rietveld.	73
Tabela V. Parâmetros do refinamento estrutural do CaMoO_4 .	81
Tabela VI. Parâmetros de crescimento ideais para o crescimento de $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ pela técnica LHPG	96
Tabela VII. Parâmetros do refinamento estrutural do $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$.	99

RESUMO

Este trabalho teve como finalidade determinar e otimizar as condições para a preparação e a caracterização de monocristais de alguns óxidos que apresentam considerável dependência de suas propriedades físico-químicas finais e magnitude da pressão da atmosfera de crescimento. Experimentos que envolvem diversas adaptações de um sistema de fusão a laser de pedestais foram projetados para investigar o melhor crescimento de monocristais de molibdatos alcalinos isolados e mistos (CaMoO_4 , cristal gradiente de CaMoO_4 - SrMoO_4 , $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$) e de um óxido titanato alcalino ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$). Também, os aspectos teóricos das condições experimentais foram estudados nos termos de um modelo termodinâmico existente. Adicionalmente, é mostrado que técnicas de caracterização estruturais (curvas de rocking com raios-X, topografia de raios X, método de Rietveld), térmicas (análise térmica diferencial) e ópticas (absorção ótica) foram aplicadas com sucesso além de outros métodos de caracterização bem estabelecidos (fotografia de retro-reflexão de raios-X, análise por raios-X de elétrons retro-espalhados, microscopia eletrônica de varredura). Os experimentos e os dados das caracterizações revelam que CaMoO_4 , SrMoO_4 e $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ podem ser crescidos ao ar sem alterações de suas propriedades quando tratamento térmico cuidadoso é realizado nos reagentes de partida e aos produtos, enquanto que o $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ somente pode ser crescido em atmosfera isostática de N_2 e em uma faixa pequena de pressões (0,25-0,75 bar). Em qualquer caso, a estabilidade do processo de crescimento é alcançada quando gradientes térmicos específicos e relações geométricas na zona fundida são estabelecidos após a imposição de uma atmosfera adequada de crescimento. As medidas estruturais, térmicas, ópticas e de composição convencionais confirmam a formação de fases e estequiometrias desejadas. Os dados estruturais refinados e de alta resolução demonstram o controle da composição e conseqüentemente do espaçamento interplanar de rede no cristal gradiente CaMoO_4 - SrMoO_4 , um primeiro exemplo de cristal gradiente de um óxido crescido por uma técnica de zona flutuante, e abrindo um panorama largo de possibilidades para a preparação de outros cristais gradientes de óxidos.

ABSTRACT

This thesis examines the conditions for the optimized single crystal preparation and characterization of some oxides compounds that present high dependency of the nature and pressure magnitude of the growth atmosphere on their final physico-chemical properties. Experiments involving several adaptations to a laser-heated pedestal growth system were designed to investigate the best crystal growth of a mixed alkaline titanate oxide ($\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$) and single and mixed alkaline molybdates oxides (CaMoO_4 , gradient crystal $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$, $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$). Also, theoretical aspects of the experimental conditions were studied in terms of an existent thermodynamical model. In addition, it is shown that non-standard techniques to characterize crystal's structural features (X-ray rocking, X-ray topography, Rietveld's method), thermo-physical (Differential Thermal Analysis) and optical properties (Optical Absorption) were successfully applied besides others well established characterization methods. (X-ray Laue backreflection photography, Electron Dispersive X-Ray Analysis, Scanning Electron Microscopy). Experiments and characterizations data reveal that CaMoO_4 , SrMoO_4 and $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ successfully grow in air at room conditions when careful thermal treatment of the starting materials and products, while $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ only can be grown in isostatic atmosphere of N_2/H_2 (95% vol./5% vol.) and at a short pressure range (0.25-0.75 bar). In any case, the stability of the growth process is reached when specific thermal gradients and geometric relations in the melt are established after the imposition of an adequate growth atmosphere. Conventional structure, thermal, optical and composition measurements confirm the formation of desired phases and stoichiometries with excellent results for both single and mixed compounds. Refined and high resolution structural data demonstrate large control of composition and therefore interplanar lattice spacing in the gradient crystal $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$, a first example of an oxide gradient crystal grown by a floating zone technique, and open a wide panorama of possibilities for the preparation of novel gradient oxides crystals.

CAPÍTULO 1

Introdução

A otimização do processamento de materiais no estado monocristalino geralmente demanda do pesquisador o conhecimento das suas propriedades físico-químicas e a determinação das condições mais favoráveis para o crescimento de cristais mediante a adaptação de técnicas existentes que possam ser modificadas. A evolução de tais técnicas geralmente se produz a passos mais lentos que a descoberta de materiais novos e melhores que precisam ser colocados no mercado para substituir os existentes. Esta Tese de Doutorado reúne resultados relacionados com estas duas características da pesquisa atual em materiais. Por um lado, são apresentadas condições otimizadas para a preparação de três famílias de materiais de interesse atual que são de difícil preparação por técnicas tradicionais. Por outro lado, são descritas importantes modificações de técnicas de crescimento de cristais, que continua sendo uma ferramenta útil às pesquisas de preparação de novos materiais. Estas informações estão complementadas com resultados das diversas caracterizações realizadas nos cristais crescidos. Nesta

introdução, apresentamos os antecedentes que levaram à escolha dos materiais de estudo, e finalizamos descrevendo os objetivos traçados para a pesquisa que está apresentada nas páginas restantes.

1.1. Oportunidades atuais de pesquisas no desenvolvimento de novos materiais

Antes dos anos 1970s as pesquisas sobre a preparação de novos materiais monocristalinos óxidos foram realizadas, predominantemente, utilizando técnicas de crescimento de monocristais volumétricos, como Czochralski, Bridgman e outras. A partir do ano 1975 houve um aumento considerável no número de publicações em estudos de preparação e crescimento de monocristais no formato de fibras ópticas cristalinas. Desde então têm sido crescidas fibras monocristalinas para aplicações em mini-lasers de estado sólido [1,2], sensores ópticos especiais [3], armazenamento óptico [4], entre várias outras.

A técnica LHPG (laser-heated pedestal growth) ou fusão (crescimento) a laser de pedestais foi uma das técnicas desenvolvidas para este fim na década de 1980 e foi implantada no Grupo de Crescimento de Cristais e Materias Cerâmicos (GCCMC) do IFSC em 1992. Desde então várias pesquisas têm sido realizadas sobre crescimento de fibras monocristalinas de diversos compostos pela técnica LHPG, incluindo ferroelétricos [5,6], matrizes para laser [7], foto-refrativos [6,8], eutéticos [9] e supercondutores [10].

A perfeição cristalina e a preservação da homogeneidade composicional em fibras monocristalinas têm sido estudadas mais recentemente na medida em que essas propriedades se tornaram cruciais para várias novas aplicações. Como consequência

disto, tem sido necessário fazer adaptações das técnicas de crescimento de fibras monocristalinas existentes para poder, por exemplo, crescer materiais em atmosfera controlada. Nos próximos capítulos apresentamos vários exemplos de preparação de alguns compostos que demandaram estas adaptações, todas elas realizadas durante a execução deste trabalho.

1.1.1. Materiais com propriedades magneto-resistivas acentuadas

A tecnologia de gravação magnética representa atualmente um dos maiores mercados de investimentos tecnológicos das próximas décadas. Em todo o mundo, aproximadamente US\$ 100 bilhões são movimentados no comércio e pesquisa de discos rígidos e de outros dispositivos de gravação. Neste mercado, a tecnologia das MRAM (magnetoresistive random-access memory) já é uma realidade, competindo com as memórias integradas de estado sólido. A magnetoresistência (MR), princípio utilizado nas MRAM, é a variação do valor da resistividade elétrica sob a aplicação de um campo magnético. A influência do campo magnético no transporte de carga elétrica já era bastante conhecida nos metais simples, e esta é chamada de magnetoresistência normal [11].

A partir da descoberta da MR gigante (GMR) em multicamadas de metais magnéticos [12] e da MR colossal (CMR) em perovskitas de manganês nos anos 1990s [13], foi se renovando o interesse no estudo de materiais magnéticos que apresentam mudanças importantes da resistência na presença de campos magnéticos. Este interesse é justificado por sua importância para a física fundamental da matéria condensada, tanto nos aspectos microscópicos como na tecnologia de materiais e desde o ponto de vista de suas aplicações, principalmente como componentes de leitores de memórias magnéticas.

O tema em questão possui imensa relevância tecnológica desde que estruturas magnéticas, produzidas em laboratórios de pesquisa, constituirão a base dos dispositivos da nova geração de sensores magnéticos, armazenamento magnético, discos de computadores e memórias de acesso aleatório. Entre as múltiplas vantagens desses materiais, podem ser citadas: a não-volatibilidade (a informação é retida depois do computador ser desligado), o baixo consumo de energia e a alta densidade de armazenamento. Estudos recentes sobre compostos da família de duplas perovskitas com composição $A_2B'B''O_6$ onde A é um elemento alcalino terroso (Ca, Sr, Ba) e B' e B'' são metais de transição, (B' sendo Fe e B'' Mo) destacam estas propriedades de MR [14].

Publicações sobre o crescimento de cristais desta família de materiais são, porém, escassas, e quanto a sua caracterização existem ainda muitas divergências nos resultados provavelmente devidas a diferentes qualidades cristalinas das amostras e aos diferentes métodos de processamento dos compostos.

1.1.2. Materiais matrizes para diversos tipos de lasers

Os molibdatos de elementos alcalinos como $SrMoO_4$, $BaMoO_4$ e $CaMoO_4$, que crescem com estrutura scheelita, já foram muito estudados por suas interessantes propriedades luminescentes seja na forma monocristalina ou na forma de pó [15], e tem aplicação atual em muitos dispositivos luminescentes. Mais recentemente, o complexo $[MoO_4]^{-2}$ destes materiais tem chamado bastante atenção por seus modos Raman os quais podem ser explorados para aplicações em espalhamento Raman estimulado [16,17]. O molibdato de cálcio scheelita, $CaMoO_4$, é um material representativo desta família e o

seu processamento é de custo elevado e nada simples por técnicas tradicionais. No início deste trabalho só havia relatos do crescimento desta família de materiais por técnicas do tipo Czokralski, fluxo e gel e nenhum trabalho sobre o uso da técnica de zona flutuante como, por exemplo, LHPG, e pouco tinha se reportado sobre o material dopado com alguns íons (elementos de terras raras ou metais de transição) apesar de ter se estabelecido para o material uma grande potencialidade como matriz laser.

1.1.3. Materiais óxidos com gradiente de concentração e parâmetros de rede cristalina controlados

Os primeiros espectrômetros de difração foram construídos nos anos de 1930s [18,19]. Desde então, o desenvolvimento de cristais usados para difração tem continuado à medida que surgem novos materiais. Somente em 1982 [20] foi apresentado um novo componente para a tecnologia do tipo feixe de linha synchrotron e para aplicações de radiação eletromagnética de ondas curtas. Este componente consiste em um cristal onde é possível variar o espaçamento interplanar em função da posição. Isto pode ser feito estabelecendo um gradiente térmico ou variando a composição ao longo do comprimento do cristal. Das duas possibilidades, apenas a primeira permanece em uso desde a década dos 1980s enquanto que a segunda possibilidade encontra-se em pleno desenvolvimento. O controle do espaçamento interplanar através da variação da composição é muito difícil de se obter na maioria de materiais que são crescidos como monocristal por técnicas tradicionais. As razões dessa dificuldade estão relacionadas a problemas de controle de temperatura durante o crescimento, segregação e/ou volatilização na solidificação. É por isso que a produção de cristais com estas

características (hoje chamados cristais gradientes ou cristais delta) continua sendo um grande desafio. Apesar de algumas técnicas sofisticadas terem sido desenvolvidas para produzir cristais gradientes de compostos binários semicondutores exclusivamente, a qualidade e perfeição cristalina nem sempre é satisfatória devido a não linearidade e da variação da composição radial. Com estes cristais é possível monocromatizar um feixe de raios-X divergente ou, ainda, usá-los para varrer em energia um feixe "branco" simplesmente pela translação do cristal que é retrodifratante. Ao longo dos anos tem-se trabalhado para conseguir crescer cristais com uma variação linear e uniforme da composição, mas os avanços têm sido poucos no que se refere, em particular, ao desenvolvimento de cristais gradientes de materiais que não sejam semicondutores binários.

Até preparação desta Tese, nenhuma técnica melhorada tinha sido proposta para a produção de cristais gradientes de praticamente qualquer família de materiais, em particular de sistemas óxidos.

1.1.4. Materiais ferroelétricos para aplicações optoeletrônicas

O rápido desenvolvimento de fibras ópticas como meio transmissor tem criado interesse em fibras compatíveis com dispositivos ópticos tais como amplificadores em linhas ópticas, moduladores e isolantes ópticos, processadores de sinal, e acopladores. Estes dispositivos ativos estão baseados em propriedades do material dependentes do campo tais como eletro-ópticas, magneto-ópticas, foto-refrativas, e susceptibilidade não linear. Os materiais para estes dispositivos podem ser fibras de vidro apropriadamente dopado ou fibras monocristalinas. No entanto, as propriedades dependentes do campo

eletromagnético são mais fortes em materiais monocristalinos que em amorfos. Fibras monocristalinas de materiais ferroelétricos como niobato de bário e estrôncio ($\text{Sr}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$), titanato de bário (BaTiO_3), e titanato de bário e cálcio congruente ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$) são de interesse especial. Na fase ferroelétrica, esses materiais possuem grandes coeficientes eletro-ópticos e, com dopagem apropriada, podem ser foto-refrativos ou condutivos [21]. O efeito foto-refrativo consiste em mudanças opticamente induzidas no índice de refração. Estas mudanças são geralmente explicadas do seguinte modo: quando a luz de um comprimento de onda conveniente incide sobre um cristal, fotoelétrons são gerados, migram na rede e são subseqüentemente capturados em alguns sítios do cristal. As cargas espaciais resultantes dão origem a uma distribuição de intensidade de campo elétrico no material a qual muda o índice de refração via efeito eletro-óptico [22].

O $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ funde congruentemente na composição $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ [23] e tem chamado bastante a atenção por suas propriedades foto-refrativas [24,25,26]. A obtenção deste titanato como monocristal de elevada pureza, perfeição estrutural e composição estequiométrica é extremamente difícil por várias razões técnicas e pela própria natureza dos elementos químicos componente.

1.2. Escolha de materiais de estudo e objetivos do trabalho

Em trabalhos anteriores realizados no GCCMC/IFSC/USP o controle do ambiente de crescimento mostrou-se conveniente em alguns casos para a manutenção da estequiometria de algumas fibras monocristalinas de sistemas óxidos ternários [5] e para

o controle do estado de valência de alguns elementos químicos sensíveis à natureza do ambiente de crescimento [2].

Em 1997, o GCCMC começou a utilizar pioneiramente o sistema de crescimento de fibras monocristalinas, que permite controlar, entre outras coisas, o ambiente de crescimento [6,7]. Essa variante da técnica LHPG será chamada de "LHPG modificada" em algumas seções desta Tese.

A fim de aproveitar toda a potencialidade do sistema "LHPG modificado" iniciamos esta pesquisa sobre as três famílias de compostos com propriedades físicas distintas descritas anteriormente, e que apresentam problemas na preparação e crescimento de seus monocristais. Em todos os casos, estes materiais foram crescidos pela primeira vez na forma monocristalina por uma técnica do tipo zona flutuante no desenvolvimento desta Tese.

A família de materiais $A_2B'B''O_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$; $B' = \text{Fe}$, $B'' = \text{Mo}$), representada pelo composto $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, despertou nosso interesse como material altamente sensível ao ambiente de crescimento, uma vez que o Fe (valências +2, +3) e o Mo (valências +2, +3, +4, +5, +6) mudam seus estados de valência dependendo da natureza do ambiente em que são preparados (redutora, oxidante ou inerte). A sua preparação como monocristal não tinha sido ainda estudada e a suas propriedades MRG começavam a ser pesquisadas em amostras policristalinas em outros laboratórios.

A família dos molibdatos ternários de elementos alcalinos (CaMoO_4 , SrMoO_4) foi escolhida inicialmente com o objetivo de produzir fases reduzidas de composição CaMoO_{4-x} através da mudança no estado de valência do Mo e da redução do oxigênio utilizando um ambiente de crescimento adequado.

O desenvolvimento dos cristais gradiente do sistema $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$ foi consequência do desafio assumido por nós para a sua preparação depois de tomar conhecimento da necessidade de desenvolvimento destes cristais e perceber que a técnica LHPG poderia conduzir a excelentes resultados, conforme foi discutido posteriormente. A escolha destas famílias de materiais foi devida à sua estrutura cristalina semelhante e à nossa experiência na preparação do CaMoO_4 e do SrMoO_4 .

A solução sólida de titanatos ternários ($\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$) representada na sua composição congruente ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$), foi escolhida por suas potenciais aplicações em optoeletrônica apesar de apresentar problemas na manutenção da estequiometria durante o processo de crescimento e da qualidade cristalina, quando preparada pela técnica de Czochralski. Motivou-nos neste caso, também, a experiência ganha na preparação do SrTiO_3 em anos anteriores.

OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese foi estabelecer a otimização das condições de crescimento cristalino (natureza da matéria prima, natureza do ambiente de crescimento, velocidades de puxamento, etc.) dos compostos de molibdato de ferro e cálcio ($\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$), molibdato de cálcio (CaMoO_4), cristais gradientes ($\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$) e titanato de bário e cálcio congruente ($\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$) usando a técnica "LHPG modificada".

Como objetivos secundários contam o desenvolvimento e aplicação de métodos de caracterização tais como medições e análises das propriedades ópticas, e refinamento

estrutural a partir de um difratograma de raios-X de pó do cristal, análise térmica diferencial, topografia e radiografia de raios-X.

1.3. Organização desta Tese

Esta Tese contém seis capítulos que resumem as atividades experimentais e os principais resultados obtidos durante o seu desenvolvimento. Além dos seis capítulos, incluem-se cinco apêndices com informações complementares que descrevem teoria de crescimento de cristais nas condições por nós utilizadas e teoria de caracterização destes cristais por métodos estruturais como refinamento estrutural pelo método de Rietveld, princípios de óptica de raios-X e topografia de raios-X.

O segundo capítulo está dedicado aos aspectos fenomenológicos envolvidos no crescimento cristalino pela técnica LHPG controlada.

O terceiro capítulo faz uma apresentação ampliada dos materiais selecionados para estudo mediante a exposição de uma revisão bibliográfica sobre as suas propriedades físico-químicas relevantes, o seu processamento e a sua caracterização realizados por outros pesquisadores; com isto, estabelecem-se similaridades e diferenças entre estratégias de pesquisa de outros autores e as nossas para o desenvolvimento da nossa pesquisa.

O quarto capítulo inclui as técnicas experimentais utilizadas durante a realização deste trabalho, desde o sistema de crescimento cristalino até as técnicas de processamento e caracterização dos cristais.

O quinto capítulo contém os resultados obtidos na preparação e caracterização dos materiais junto com a sua análise.

Finalmente, o sexto capítulo inclui conclusões e propostas relativas à continuação do trabalho realizado.

Referências

- [1] YUSHENG D.; YUJING H.; ZHELIN H. Chinese Phys. Lett. 8 (1991)622.
- [2] NIPPOLAINEN E.; RAITA E.; PROKOFIEV V.V.; KAMSHLIN A.A.;
JOASKELINEN T. Opt. Mater. 14(2000).
- [3] ZHANG Z.; HERRINGE J.H.; DJU M. Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 2068.
- [4] HESSELINK L Int. J. Optoelectron. 5 (1990) 103.
- [5] REYES ARDILA D.; ANDREETA M.R.B.; CUFFINI S.L.; HERNANDES A.C.;
ANDREETA J.P.; MASCARENHAS Y.P. Mater. Res. 1 (1998) 11.
- [6] BARBOSA L.B.; REYES ARDILA D.; ANDREETA J.P. J Cryst. Growth 231
(2001) 488.
- [7] REYES ARDILA D.; CAMARGO A.S.S.; ANDREETA J.P. e NUNES L.A.O.
J. Cryst. Growth. 233: (2001) 253.
- [8] RIBEIRO R.M.; FIASCA A.B.A.; SANTOS P.A.M.; ANDREETA M.R.B.;
HERNANDES A.C. Opt. Mater 10 (1998) 201.
- [9] ANDREETA E.R.M.; ANDREETA M.R.B.; HERNANDES A.C. J. Cryst. Growth
234 (2002) 782.
- [10] REYES ARDILA D.; ANDREETA M.R.B.; CUFFINI S.L.; HERNANDES A.C.;
ANDREETA J.P.; MASCARENHAS Y.P. J Cryst. Growth 177 (1997) 52.
- [11] LÓPEZ J.; LISBOA FILHO P.N.; PASSOS W.A.C.; ORTIZ W.A.; ARAUJO-
MOREIRA F.M. Rev. Bras. Ens. Fis.22 (2000) 378.

- [12] BAIBICH M.N.; BROTO J.M.; FERTE A.; NGUYEN VAN DAU F.; PETROFF F.; EITENNE P.; CREUZET g.; FRIEDERICH A.; CHAZELAS J. Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [13] VON HELMONT R.; WECKER J.; HOLZAPFEL B.; SCHULTZ L.; SAMWER K. Phys. rev. Lett. 71 (1993) 2331.
- [14] KOBAYASHI K.I.; KIMURA T.; SAWADA H.; TERAURA K.; TOKURA Y. Nature 395 (1998) 677.
- [15] GROENENK J.A.; HAKFOORT C.; BLASSE G. Phys. Stat. Sol (a) 54(1979)329.
- [16] BASIEV T.T.; SABOL A.A.; ZNOREV P.G.; IVLEVA L.I.; OSIKO V.V.; POWELL R.C. Opt. Mater. 11 (1999) 307.
- [17] BASIEV T.T.; SABOL A.A.; VORONKO YU. K.; ZNOREV P.G. Opt. Mater. 15 (2000) 205.
- [18] DUMOND J.W.M.; KIRKPATRICK H.A. Rev. Sci. Instrum. 1(1930) 88.
- [19] WOODGATE B.E.; LOWINGER T.; SCHNEIDER M. Appl. Opt. 12 (1973) 2759.
- [20] SMITHER R.K. Rev. Sci. Instrum. 53 (1982) 131
- [21] SAIFI M.; DUBOIS B.; VOGEL E. M.; THIEL F.A. J. Mater. Res. 1 (1986) 452.
- [22] GÜNTHER P.; and HUIGNARD P J. – (editors): Photorefractive Materials and Their Applications II, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [23] SIMON M.; MERSCH F.; KUPER C.; MENDRICKS S.; WEVERRING S.; IMBROCK J.; KRÄTZIG E. Phys. Stat. Sol. A 159 (1997) 559.
- [24] KUPER C.; PANKRATH R.; HESSE H. Appl. Phys.A 65 (1997) 301.
- [25] MAZUR A.; VAN STENVENDAAL U.; BUSE K.; WEBER M.; SCHIRMER O. F.; HESSE H.; KRÄTZIG E. Appl. Phys. B 65 (1997) 481.

[26] VEENHUIS H.; BÖGER T.; PEITHMAANN K.; FLASPÖHLER M.; BUSE K.;
PANKRATH R.; HESSE H.; KRÄTZIG E. Appl. Phys. B 70 (2000) 797.

CAPÍTULO 2

Aspectos Teóricos do Crescimento Cristalino

Além dos cristais volumétricos, outras formas importantes de materiais são os cristais quase-unidimensionais ou fibras monocristalinas. As pesquisas direcionadas aos processos de preparação e determinação de propriedades físicas das fibras monocristalinas passaram a ter grande importância devido à necessidade de miniaturização de cristais lasers ativos. Apesar das grandes potencialidades das fibras monocristalinas como meios ativos no processamento de sinais e como assunto de estudo da cinética de crescimento cristalino, formação de defeitos, etc., a pesquisa utilizando fibras monocristalinas somente se acelerou na década de 1980-1990, quando foi desenvolvido o método de crescimento de pedestal por fusão a laser, LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) [1]. Neste capítulo apresentaremos um breve histórico sobre a importância dos monocristais no formato de fibras monocristalinas e uma descrição da técnica LHPG.

2.1. Importância dos materiais no formato de fibras monocristalinas

Os primeiros estudos realizados em fibras monocristalinas foram nos anos 1950s onde a alta resistência mecânica e perfeição cristalina destes monocristais foram evidenciadas, por isso a maioria dos estudos realizados nestes anos foi para entender a relação entre o comportamento do seu crescimento, perfeição cristalina e a alta resistência mecânica [2]. Através desses estudos descobriu-se que algumas das propriedades das fibras eram substancialmente diferentes quando comparadas as dos cristais volumétricos convencionais do mesmo material, em particular no que diz respeito à cinética de cristalização, defeitos e seu comportamento mecânico. Como aplicação estrutural, estudou-se a possibilidade de utilizar as fibras como componentes em materiais compósitos [3]. Duas décadas mais tarde, o forte interesse na obtenção de fibras ópticas de vidro com baixa perda para uso em telecomunicações e aplicações para estas em dispositivos fez com que as fibras monocristalinas voltassem a ser novamente de interesse científico. Foi então quando reportou-se a preparação da primeira fibra monocristalina de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopada com Nd^{3+} (Nd:YAG) para aplicação em dispositivos lasers contínuos a temperatura ambiente com amostras de 1.0 mm a 10 mm de comprimento e 50 μm de diâmetro [4]. A partir daí as fibras monocristalinas de diversos materiais vem possibilitando uma nova geometria para diversos dispositivos e essa substituição se torna conveniente devido à rapidez dos processos de sua preparação, o seu baixo custo e a sua forma geométrica conveniente para a utilização em guias de onda, para geração de segundo harmônicos, na produção de componentes ativos de mini-lasers de estado sólido, de dispositivos eletro- e acústico-ópticos, de fibras supercondutoras de altas temperaturas críticas, etc. Além das vantagens descritas, as

fibras monocristalinas podem ser transformadas, a exemplo das fibras de sílica, em fibras óticas monocristalinas através de processos de difusão com a conseqüente formação das regiões de "clad" (revestimento) e "core" (núcleo) que possuem um acoplamento compatível com as fibras óticas convencionais, que são normalmente utilizadas como veículos de transporte de sinais óticos e/ou acústicos [5].

A preparação de fibras monocristalinas é um processo dinâmico e envolve uma troca recíproca de átomos, ou moléculas, ou íons entre a fase cristalina e a fase de origem. No equilíbrio termodinâmico, o balanço efetivo desta troca é zero, ou seja, uma fase não cresce em relação à outra. Para que o crescimento de uma das fases ocorra, este equilíbrio deve ser perturbado por uma mudança adequada em uma ou mais variáveis do processo, como temperatura, pressão, concentração, potencial químico, etc. Para que ocorra o crescimento contínuo de uma das fases, o sistema tem que trocar energia com sua vizinhança compensando a diminuição da entropia ocasionada pelo ordenamento das unidades de crescimento, e tem que liberar o calor latente de solidificação [6].

Nem sempre é possível, entretanto, interferir de modo apropriado nos processos de crescimento com o objetivo de modificar uma determinada propriedade de um monocristal. Essa limitação se deve, principalmente, aos parâmetros termodinâmicos intrínsecos de alguns compostos que, devido as suas peculiaridades, além das variações de composição e de temperatura, não modificam convenientemente os potenciais químicos das fases em equilíbrio (a pressão é, invariavelmente, mantida constante nos processos convencionais de crescimento de monocristais pelo método de fusão) [7].

2.2. O uso da técnica LHPG como ferramenta para estudos de novos materiais

As fibras monocristalinas podem ser preparadas por vários métodos incluindo técnicas de fase vapor, crescimento por solução e fusão. Para aplicações ópticas é importante que as fibras sejam produzidas com comprimento, diâmetro e orientação específica mas nem todos os métodos de preparação de fibras monocristalinas permitem o controle desses parâmetros de forma satisfatória. Por isso, os métodos de preparação como solução e vapor geralmente não são utilizados. Alguns métodos que satisfazem o controle desses parâmetros são os métodos de fusão através das técnicas de EFG [8], crescimento por zona flutuante [3, 4], solidificação em tubo capilar [9,10], entre outros.

Talvez a mais versátil das técnicas de crescimento por fusão usada para o preparação de fibras seja o método de zona flutuante. Quando o diâmetro da fibra é menor do que o diâmetro da barra fonte (pré-fôrma) da qual é crescida, a técnica é também conhecida como crescimento de pedestal. De todos os métodos mencionados acima, só este último não exige componentes como cadinho ou forno os quais levam a problemas de contaminação e tensões mecânicas de confinamento. Além disso, compostos com fusão congruente e incongruente podem ser crescidos, e a composição do cristal pode ser controlada pela composição dos reagentes de partida. Como a fonte de calor é altamente focalizada e os cristais produzidos são de tamanho pequeno, o gradiente de temperatura geralmente é acentuado, e portanto taxas de crescimento rápidas tipicamente da ordem de mm/min são necessárias [11].

Entre as várias fontes de calor que podem ser utilizadas para produzir uma zona fundida apropriada no método de crescimento de pedestal estão as fontes de aquecimento resistivas, indutivas, de feixe de elétrons, lâmpadas e a laser. Para o

crescimento de fibras monocristalinas essas fontes devem produzir uma zona fundida tendo dimensões comparáveis com os diâmetros da fibra e da barra fonte (pré-fôrma). No caso dos aquecimentos resistivos e indutivos é difícil produzir pequenas zonas com um gradiente de temperatura acentuado a não ser que as amostras sejam condutoras enquanto que para o feixe de elétrons é necessário que o crescimento seja realizado a vácuo. A fonte de aquecimento a laser é ideal porque pode ser diretamente focalizada sobre a amostra com o tamanho do feixe comparável com as dimensões da fibra (a qual pode variar de poucos μm a alguns mm), e o crescimento pode ser realizado em ambiente inerte, atmosfera reativa ou vácuo.

Originalmente os primeiros sistemas baseados no método de zona flutuante com aquecimento a laser usavam dois ou mais feixes laser que eram focalizados por um número similar de espelhos que provocavam um aquecimento não uniforme do material de partida [4]. Esses sistemas de feixes múltiplos foram utilizados até o desenvolvimento de um novo sistema óptico (reflaxicon) que evita o aquecimento não uniforme do material de partida [1, 12]. A partir desta invenção a técnica de crescimento LHPG tornou-se uma das mais utilizadas para preparação de monocristais no formato de fibras.

A técnica LHPG bastante usada hoje para puxamento de fibras monocristalinas, oferece um meio rápido e barato de obtenção de materiais monocristalinos com melhores propriedades estruturais, ópticas, entre outras. Nesta técnica, a fase líquida (zona fundida) mantém-se presa entre duas regiões sólidas (nutriente ou pré-fôrma e semente) por tensão superficial. Basicamente a técnica LHPG consiste em incidir sobre um nutriente (matéria prima, barra fonte ou pré-fôrma) um feixe de laser de CO_2 (contínuo, com potência controlável entre 0 e 125 W ou mais) altamente focalizado, com

a finalidade de realizar uma fusão controlada do material. O sistema para o crescimento de fibras monocristalinas, portanto, focaliza o feixe de laser de CO₂ em uma região pequena sobre o material a ser fundido geralmente o topo do nutriente. Para isto é necessário expandir e focalizar previamente o feixe laser a fim de se obter uma incidência uniforme sobre o ponto de focalização para evitar gradientes de temperatura indesejados na fase fundida. O sistema de expansão do feixe de laser é composto de dois cones acoplados (reflaxicon) com superfícies espelhadas que transformam o feixe cilíndrico do laser em uma casca cilíndrica. O sistema de focalização é um espelho esférico ou parabólico que concentra o feixe laser expandido. Deste modo, o feixe na zona fundida tem o formato de um anel que aquece uniformemente o material, fazendo com que os gradientes de temperatura radial sejam desprezíveis comparados ao gradiente de temperatura axial. O crescimento processa-se pela translação ascendente e simultânea da semente e do nutriente, com velocidades que podem ser iguais ou não, e com a zona fundida estática posicionada entre eles (Figura 2.1).

O nutriente que fornece material para a fase líquida, mantendo a zona fundida com volume idealmente constante, é constituído de material monocristalino previamente crescido e selecionado ou de material cerâmico, sinterizado ou não, dependendo das propriedades físico-químicas do material. Assim, como na técnica de Czochralski (Cz), esta técnica também permite a preparação de monocristais orientados, desde que se inicie o processo com uma "semente" previamente orientada.

Figura 2.1. Esquemas com as etapas do processo de crescimento por LHPG; (a) alinhamento da semente com a pré-fôrma; (b) molhamento da semente e da pré-fôrma formando a zona fundida; (c) processo de crescimento com a zona fundida posicionada entre eles; (d) imagem de um processo de crescimento.

No crescimento de monocristais de alta qualidade por técnicas como a LHPG é fundamental que na direção radial do nutriente haja um aquecimento homogêneo para minimizar gradientes térmicos radiais prejudiciais. É importante que a óptica de focalização permita concentrar a energia do feixe em regiões inferiores ao diâmetro do nutriente para evitar o aumento excessivo da zona fundida e manter, assim, uma boa estabilidade [2].

Algumas das principais características da técnica LHPG são:

- as altas velocidades de puxamento
- a possibilidade de crescimento de materiais com altos pontos de fusão.

Como a técnica LHPG conta com a tensão superficial para manter a estabilidade da zona fundida, ela não requer o uso de cadinho e também dispensa o uso de recipiente (paredes do forno) cercando a região de crescimento. As superfícies de cadinhos e

recipientes são fontes involuntárias de contaminação no crescimento de cristais. Portanto a eliminação destas superfícies permite o crescimento de materiais cristalinos de alta pureza.

Os níveis de impurezas encontrados nas fibras monocristalinas crescidas por LHPG são definidos unicamente pelo grau de pureza dos reagentes de partida [13, 14]. Outro fator importante é a possibilidade de obtenção de fases metaestáveis devido aos elevados gradientes de temperatura na interface de crescimento. Estes gradientes de temperatura são os responsáveis pela possibilidade de obtenção de monocristais de materiais que fundem incongruentemente.

A técnica LHPG apresenta duas desvantagens principais:

- a dificuldade de crescer fibras a partir de materiais que tenham fusão altamente volátil ou fusão que apresenta evaporação incongruente (decomposição)
- os diâmetros das fibras estão limitados a ~ 1 mm (utilizando um espelho de duplo foco) quando a focalização do laser é feita em um ponto só porque com diâmetros maiores o gradiente de temperatura elevado geralmente cria tensões e trincas na maioria de materiais [14].

Também para o crescimento de monocristais de elevada qualidade deve se dar atenção especial à forma geométrica das interfaces sólido-líquido. As interfaces côncavas (em relação ao líquido) favorecem a formação de indesejáveis deslocamentos enquanto que com as convexas ou planas esse problema é minimizado [11].

Nos processos de crescimento por solidificação controlada, a forma geométrica das interfaces está invariavelmente associada aos gradientes térmicos e esta pode ser controlada através de elementos de pós-aquecimento adicionados nos equipamentos de

crescimento. Esses mesmos elementos desempenham a função de minimizar a formação de tensões na rede cristalina dos materiais crescidos [15].

Teoricamente existem três leis básicas que descrevem o processo de crescimento de fibras monocristalinas através da técnica de fusão a laser, são elas:

- a de conservação de massa,
- a de estabilidade da forma e
- a de conservação de energia.

2.2.1. Lei da conservação de massa

A estabilidade dimensional da fibra em crescimento para a forma do menisco ou do pedestal exige que a volume e o comprimento da zona fundida sejam constantes. Para isso é necessário que a quantidade de material que entra na interface de fusão M_n seja igual à quantidade de material que cristaliza próximo da interface de crescimento M_c , desde que as densidades da pré-fôrma ρ_n , da zona fundida ρ_m e do cristal em crescimento ρ_c sejam iguais. Portanto, podemos escrever a condição de crescimento no estado estacionário da fibra com diâmetro constante considerando uma geometria cilíndrica nas interfaces em termos dos raios do cristal e do nutriente, r e R respectivamente, e dos comprimentos de pré-fôrma transformada em cristal e de cristal crescido (com volume equivalente ao da pré-fôrma transformada) l e L respectivamente, como [11]:

$$M_c = \rho_c \pi R^2 L = M_n = \rho_n \pi r^2 l \quad (1)$$

Ou, em termos das velocidades de translação da pré-fôrma e do cristal, $V = L/\Delta t$ e $v = l/\Delta t$ respectivamente,

$$R^2 V = r^2 v \quad (2)$$

Ou seja,

$$\frac{R}{r} = \sqrt{v/V} \quad (3)$$

2.2.2. Lei da estabilidade da geometria da zona fundida

Em crescimento que utilizam técnicas de fusão como Cz, zona flutuante, e outras, a estabilidade da forma do cristal ou a uniformidade da secção transversal esta fortemente relacionada com a forma do menisco do cristal ou da tri-junção sólido-líquido-gás. A forma do menisco ou tri-junção é caracterizada pelo ângulo ϕ (ângulo de molhamento) o qual é o ângulo formado entre a tangente do menisco com o eixo de crescimento do cristal e está relacionado com a tensão superficial do fundido e com sua capacidade de molhar o cristal (Figura 2.2) [16,11].

Figura 2.2. Esquema representando o processo de crescimento evidenciando o ângulo de molhamento da fibra monocristalina.

A condição de equilíbrio estável para o crescimento é encontrada quando $\phi = \phi_0$, onde ϕ_0 é uma constante do material que independe da velocidade de crescimento, das

dimensões da zona fundida, mas depende da orientação cristalográfica. Portanto, em uma condição de equilíbrio o ângulo de molhamento pode ser escrito em função das tensões superficiais do sistema, as quais dependem do material e da atmosfera em que o crescimento é realizado, da seguinte maneira [11]:

$$\cos \phi_0 = \frac{\sigma_{sg}^2 + \sigma_{lg}^2 - \sigma_{sl}^2}{2\sigma_{sg}\sigma_{lg}} \quad (4)$$

onde σ é a energia livre interfacial entre as interfaces, sólido-líquido (sl), sólido-gás (sg) e líquido-gás (lg). A manutenção da estabilidade da zona fundida é extremamente importante durante o processo de crescimento cristalino, principalmente quando se deseja manter o diâmetro da fibra constante. Qualquer desvio no estado estacionário da zona fundida, isto é, perturbação no valor de ϕ , leva a uma variação no raio da fibra tal que :

$$\frac{dR}{dt} = V \tan(\phi - \phi_0) \neq 0 \quad (5)$$

Essas variações são indesejáveis para todos os aspectos de aplicações em dispositivos [17].

2.2.3. Lei conservação de energia

A equação de balanço de calor na frente de cristalização é dada por:

$$d_c \Delta H_f v_c + k_L G_L = k_c G_c \quad (6)$$

onde ΔH_f é o calor de fusão, k é condutividade térmica, G é o gradiente de temperatura, o subíndice c refere-se ao cristal e o L à zona fundida ou líquido [17].

Portanto, para que o crescimento de um cristal ocorra deve existir um gradiente de temperatura na interface sólido/líquido para a remoção do calor de cristalização. Esta lei prevê altas taxas de crescimento para gradientes térmicos elevados. Assim, quanto maior o gradiente de temperatura maior a velocidade de crescimento possível, o que evidencia a diferença entre a técnica LHPG ($G_{s,i} \approx 10^3 - 10^4$ °C/cm) e a técnica Czochralski ($G_{s,i} \approx 10^1 - 10^2$ °C/cm).

Através da lei de conservação de energia podemos estimar alguns parâmetros de grande interesse experimental para a obtenção de fibras de alta qualidade estrutural como, por exemplo,

- o gradiente de temperatura axial medido a partir da interface cristal-líquido dT/dz ;
- o gradiente de temperatura axial máximo permitido no cristal além do qual há o desenvolvimento de trincas nas fibras, $dT/dz|_{max}$;
- o gradiente de temperatura radial do cristal, dT/dr ;
- e a taxa de resfriamento máxima, dT/dt .

2.3. Composição de equilíbrio em reações químicas

As reações químicas que acontecem a temperatura e pressão constantes são estudadas através do cálculo do potencial de Gibbs g de cada participante i da reação, que é dado por,

$$g_i(T, p_i) = g^0(T) + RT \ln(p_i) \quad (7)$$

onde $g^0(T) \equiv g_i(T, p_0) = RT \ln(p_0)$ é chamado de potencial de Gibbs do estado padrão da componente i , e p_0 é uma pressão de referência estabelecida como 1 atm [18].

A condição de equilíbrio químico das reações químicas que envolvem mudanças de composição sem que seja requerimento ter reação completa relaciona a variação do potencial de Gibbs de estado padrão ΔG^0 com a temperatura T da seguinte maneira,

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln(K_p) = g^0(T)_{\text{produtos}} - g^0(T)_{\text{reagentes}} \quad (8)$$

onde K_p é chamada de constante de equilíbrio e está dada para uma reação do tipo $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$ da seguinte maneira,

$$K_p = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (9)$$

com ν sendo o número de moles, C e D os produtos, A e B os reagentes [18].

É importante notar que nem $\Delta G^0(T)$ e nem K_p dependem da pressão total do sistema P (reagentes + produtos) e sim, exclusivamente, da temperatura T . Porém, a composição final de produtos depende exclusivamente de P e T .

Os valores de $K_p(T)$ tem sido estabelecidos para muitos gases (ver Tabela A1, Apêndice A). Estes valores são sempre positivos, mas o que importa afinal para estudar quantidades dos produtos das reações químicas é o sinal e módulo do $\ln(K_p)$ na equação (A2). Como regra geral, se o valor de $\ln(K_p)$ é menor que -7, os componentes da reação

são tão estáveis que a reação se inicia. Por outro lado, se $\ln(K_p)$ é maior que +7, a reação acontecerá tão rapidamente que estará garantida uma reação completa. Aquelas reações para as quais $-7 < \ln(K_p) < +7$ acontecerão de maneira incompleta [18].

Este critério de equilíbrio químico prevê alguns fatos verificáveis experimentalmente. Por exemplo, o efeito da presença de um gás inerte em uma reação química que envolve gases não inertes. A reação do CO e o O_2 , à $T = 2600$ K e pressão total $P = 1$ atm, escreve-se da seguinte maneira:

onde x , y e z são quantidades dos produtos CO , CO_2 e O_2 , respectivamente. Encontra-se que, aplicando o critério de equilíbrio químico (ver Apêndice A), os valores de x , y e z transformam a equação (10) em,

Por outro lado, sob as mesmas condições de P e T , a seguinte reação que inclui um elemento inerte entre os reagentes,

pode ser considerada e o critério de equilíbrio químico (ver Apêndice A) fornece outros valores de x , y e z , isto é,

Isto demonstra que a simples presença de um gás inerte como o N_2 , para uma mesma condição de P e T , altera a quantidade dos outros produtos. O aumento da pressão P provoca efeitos adicionais. Por exemplo, o critério de equilíbrio químico para a reação (12) realizada a $T = 2600$ K e $P = 10$ atm (ver Apêndice A) resulta em,

mostrando que a pressão também modifica as quantidades finais dos produtos. Esta análise será abordada nos resultados do trabalho para outros casos específicos relacionados com os experimentos de crescimento das fibras [18].

Referências

- [1] FEIJER M.M.; BYER R.L.; FEIGELSON R.S.; KWAY W. Proc. SPIE, Advances in Infrared Fiber II 320 (1982) 50.
- [2] FEIGELSON R.S. Mater. Sci. Eng. B1 (1998) 67.
- [3] FEIGELSON R.S. Growth of fiber crystals, in “Crystal Growth of Electronic Materials”, ed. Kladis E., (1985) 127.
- [4] BURRUS C.A.; STONE J. Appl. Phys. Lett. (1975) 26.
- [5] REYES ARDILA D. Dissertação de Mestrado IFSC-USP, 1996.
- [6] ANDREETA J.P. “Cristalização – Teoria e Prática” – Livro editado pelo IFSC e aceito para ser editado pela Editora da UFSCAR em 2002 – 2ª. Edição revisada.
- [7] ANDREETA M.R.B. Dissertação de Mestrado IFSC-USP, 1996

- [8] LABELLE H.E.; MLAVSKY A.I. Mater. Res. Bull. 6 (1922) 184.
- [9] STEVENSON J.L.; DYOTT R.B. Electron. Lett. 10 (1974) 449.
- [10] WEBER H.P.; LIAO P.F.; TOFIED B.C.; BRIDENBAUGH P.M. Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 692.
- [11] FEIGELSON R.S. J. Cryst. Growth 79 (1986) 669.
- [12] FEJER M.M.; NIGHTINGALE J.L.; MAGEL G.A.; BYER R.L. Rev. Sci. Instr. 55 (1984) 1791.
- [13] YEM W.M.. Phys. Sol. Stat 5 (1999) 693.
- [14] BRÜCK E.; GELDERS H.J.; HARRISON B.J.; MEMVSKY A.A. J. Cryst. Growth 166 (1996) 394.
- [15] REYES ARDILA D. Tese de Doutorado IFSC-USP, 1999.
- [16] SUREK T. J. Appl. Phys. 47 (1976) 4384.
- [17] RUDOLPH P.; FUKUDA T. Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 3.
- [18] BLACK W.Z.; HARTLEY J.G. Thermodynamics, Second Edition, SI version, 1991 by HarperCollins Pulishers, pag.675-700.

CAPÍTULO 3

Propriedades Físico-Químicas dos Materiais de Estudo

O conhecimento das propriedades físico-químicas de um composto e de seus reagentes é fundamental para iniciar uma pesquisa que busca a otimização das condições de preparação do seu respectivo monocristal. Entre os materiais escolhidos para estudo neste trabalho, há um conhecimento amplo destas propriedades no CaMoO_4 . Para os outros materiais escolhidos há relativamente poucas informações sobre as suas propriedades físico-químicas tais como diagramas de fase dos compostos e formação e segregação de fases primárias e secundárias em processos de crescimento de cristais. Compostos como o $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, CaMoO_4 , $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, e cristais gradientes de CaMoO_4 - SrMoO_4 não haviam sido preparados antes da realização deste trabalho por técnicas do tipo zona flutuante. No caso do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ e do CaMoO_4 , já haviam sido preparados cristais destes materiais pela técnica de Czochralski mas com qualidade cristalina comprometida. Esse fato tinha levado a resultados diferentes para cada cristal quanto à caracterização estrutural e óptica, especificamente. O $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ foi estudado

apenas na forma cerâmica (policristal) e, da mesma maneira que com o $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ e o CaMoO_4 , a sua caracterização estrutural vinha sendo reportada com diferentes resultados na literatura. A solução sólida $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$ foi obtida na forma de filmes finos usando um método químico que aparentemente leva a um bom controle composicional e das suas propriedades ópticas, mas não há publicação onde tenham sido crescidas como monocristal por técnicas do tipo zona flutuante e muito menos em um único cristal na forma de um cristal gradiente.

A possibilidade de preparar os materiais de estudo escolhidos pela técnica LHPG possibilitou a realização de processos de caracterizações confiáveis que levaram a resultados definitivos sobre as propriedades estruturais e ópticas de todos eles. Sem o conhecimento de algumas das propriedades físico-químicas destes compostos, entretanto, isso não teria sido possível.

Nas próximas seções apresentaremos as propriedades físico-químicas que foram de maior utilidade para a nossa pesquisa.

3.1. Propriedades físico-químicas do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$

A propriedade chamada de magnetoresistência (MR) é manifestada em diversos metais e óxidos de metais de transição em maior ou menor grau. Esta propriedade consiste no aumento da resistência de um material (de comportamento metálico, geralmente) devido à presença de um campo magnético que altera as trajetórias dos elétrons. Em temperaturas normais a mudança na resistência provocada pela presença de um campo magnético é pequena mas em temperaturas muito baixas o aumento é considerável para a maioria destes materiais chegando a se produzir os fenômenos chamados de MR

gigante (GMR) e MR colossal (CMR). A teoria da magnetorresistência é complicada demais para ser explicada quantitativamente pelo modelo simples da condutividade elétrica nos metais, que resulta do movimento de elétrons livres. É necessário aprofundar os estudos sobre a estrutura de bandas de energia do material. A família de compostos óxidos mais estudada que manifesta MR tem a formulação química $R_{1-x}A_xMnO_3$ onde R é um íon de terra-rara com valência +3 (como La, Pr e Nd) e A é um íon de metal alcalino com valência +2 (como Ca, Sr, Ba). Devido à substituição parcial do elemento de terra-rara por um elemento alcalino, coexistem e interagem fortemente dois tipos de íons de Mn: Mn^{+3} (fração 1-x) e Mn^{+4} (fração x) [1]. Até o ano de 1998 os estudos realizados em compostos com propriedades de CMR foram em sistemas óxidos a base de manganês. As propriedades de CMR nestes compostos dependem crucialmente da quantidade e da natureza do elemento dopante [2]. Já é conhecido que estes compostos de manganitas apresentam temperatura de transição magnética (T_c) abaixo de 127 °C, o que é uma desvantagem para aplicações em dispositivos onde a temperatura de operação está na região entre -40 °C e 120 °C. Portanto, as manganitas apresentam significativo efeito de CMR somente a baixas temperaturas e o seu uso não é apropriado para aplicações à temperatura ambiente [3]. Recentemente, alguns membros da família de duplas perovskitas de composição $A_2B'B''O_6$ ($A = Ca, Sr, Ba$, $B' = Fe$ e $B'' = Mo$), que são ferromagnéticos semimetálicos, têm sido propostos como materiais alternativo as manganitas perovskitas [4]. O interesse por essa família de duplas perovskitas surgiu da alta probabilidade de encontrar óxidos semimetálicos com altas T_c [5]. O primeiro composto estudado desta família foi o Sr_2FeMoO_6 policristalino e os resultados revelaram a natureza semimetálica deste composto [5]. O Sr_2FeMoO_6 apresenta altos

valores de MR intrínseca a baixos campos magnéticos e a temperatura ambiente. A partir destes resultados iniciaram-se os estudos com outros membros desta família de compostos. Por exemplo, o $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ policristalino, que apresenta propriedades similares ao $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Nos compostos óxidos com estrutura perovskita dupla do tipo $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (sendo A um elemento alcalino terroso B' e B'' metais de transição) os cátions B' e B'' estão organizados alternadamente na estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl), devido a grande diferença nas suas cargas eletrônicas ou nos seus raios iônicos. Na rede dos compostos A_2FeMoO_6 (A = Ca, Sr, Ba), o Fe^{+3} e o Mo^{+5} estão coordenados alternadamente nos sítios B' e B'' [6, 7, 8]. No $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ a simetria é conhecida como sendo monoclinica, com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, parâmetros de cela unitária $a = 5.3875 \text{ \AA}$, $b = 5.5027 \text{ \AA}$ $c = 7.6767 \text{ \AA}$, $\beta = 90.05^\circ$ [3, 9] e arranjo regular alternado dos octaedros de FeO_6 e MoO_6 (Figura 3.1). As propriedades físicas gerais do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ cerâmico estão listadas na tabela I.

Tabela I. Principais propriedades físicas em cerâmicas do composto $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ [9]

$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	
Densidade de raios-X, d (Kgm^{-3})	4727
Temperatura de Curie, T_c (K)	345
Resistividade elétrica, ρ ($\mu\Omega\text{-m}$)	10
Magnetização espontânea, M_0 ($\mu_B \text{ fu}^{-1}$)	1,58
Saturação magnética a 290 K, M_s ($\mu_B \text{ fu}^{-1}$)	3,63
Magnetoresistência em 1 T a 77 K (pós prensados), $(\Delta R/R)\%$	3,5

Figura 3.1. Estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ [6, 7, 8].

Esta família de compostos tem atraído o interesse científico nos últimos quatro anos devido a suas potenciais aplicações em dispositivos magnetoresistivos que operariam a temperatura ambiente ($T_c = 72\text{ }^\circ\text{C}$). A maioria dos trabalhos realizadas até agora sobre este material são sobre a preparação e o estudo das suas propriedades magnéticas em policristais. A preparação de amostras cerâmicas destes materiais envolve uma demanda de tempo longo e altos custos, pois é necessário o uso de atmosfera geralmente redutora (N_2/H_2 , Ar/H_2) e, conseqüentemente, fornos apropriados ao uso desta atmosfera devem estar disponíveis.

Segundo trabalhos publicados na literatura sobre o crescimento de monocristais de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, utiliza-se um forno de zona flutuante equipado com duplos espelhos hemi-elipsoidais cobertos com ouro e duas lâmpadas halógenas como fonte de calor. Os reagentes de partida neste caso são sintetizados por reação de estado sólido à

temperatura de 1270 °C por 12 h em fluxo de H₂(7%)/Ar(93%). O pó obtido desta etapa é pulverizado e conformado em uma barra que depois é sinterizada à temperatura de 1270 °C entre 12 h e 24 h também em fluxo de H₂(7%)/Ar(93%). O crescimento do monocristal é realizado, usando esta barra sinterizada como fôrmas, no forno de zona flutuante, com atmosfera de Ar, e com rotação da semente e do nutriente em direções opostas [8, 10]. Na literatura só existem trabalhos sobre a preparação de policristais de Ca₂FeMoO₆ [9, 4, 11] e como as preparações destas amostras são idênticas as do Sr₂FeMoO₆ provavelmente o processo de crescimento de monocristais seja o mesmo.

3.2. Propriedades físico-químicas do CaMoO₄

Compostos com estrutura scheelita do tipo ABO₄ apresentam coordenação octaédrica dos cátions A e tetraédrica dos cátions B [12]. A estrutura scheelita é muito versátil e ocorre com cátions A de valências +1, +2, +3 e +4 em combinação com cátions B de valências +7, +6, +5 e +4, respectivamente. O molibdato de cálcio scheelita, CaMoO₄, cristaliza a temperatura e pressão ambiente nesta família estrutural com rede tetragonal sendo caracterizada pelo grupo espacial I4₁/a (C_{4h}⁶) com parâmetros de cela unitária $a = 5.2226 \text{ \AA}$, $c = 11.43 \text{ \AA}$, contendo o equivalente a duas fórmulas químicas ABO₄ (A = Ca e B = Mo) por cela unitária [12, 13]. Os sítios A e B possuem simetria pontual S₄ e o cristal tem um centro de inversão. Os sítios de O têm somente simetria pontual trivial e estão arranjados em coordenação tetraédrica ao redor de cada sítio B [14] (Figura 3.2). O CaMoO₄ é isoestrutural com CaWO₄, BiVO₄ e LaNbO₄, apresentando mudança no grupo espacial I4₁/a para I2/a a temperatura de 52 K que reflete suas propriedades ferro-elásticas [15].

Embora as propriedades luminescentes e laser do CaMoO_4 puro e dopado com Nd^{+3} tenham sido determinadas na década dos 1960s como entre as melhores conhecidas [16, 17], o material tem sido aparentemente esquecido desde então, provavelmente devido a várias dificuldades encontradas na preparação de monocristais de alta qualidade. Estas dificuldades estão relacionadas à contaminação do cristal com o material do cadinho [18], trincamento e deficiência de oxigênio [19].

Figura 3.2. Estrutura cristalina do CaMoO_4 [12].

Os monocristais de CaMoO_4 apresentam características laser e forte anisotropia nos espectros de luminescência [20, 21]. O índice de refração e a condutividade térmica no CaMoO_4 (2.0 e 39 mW/cm°C) são maiores do que os do já bem conhecido CaWO_4 (1.9 e 30 mW/cm°C), que são condições desejáveis para assegurar aplicação em laser com limite de absorção baixa [18]. O limite de absorção do CaMoO_4 está localizado em ~ 340 nm (3.9 eV) [22]. O CaMoO_4 é um elemento dispersivo que em laser sintonizáveis eletronicamente desempenha o papel de filtro acústico-óptico [23] e é um condutor de

elétrons e buracos com número de transporte iônico de 0.2 - 0.3 na região de pressão de oxigênio de 0.01 atm a 1 atm e na faixa de temperatura 700 - 800 °C [24]. Para estas aplicações a qualidade estrutural do cristal é fundamental. Nos monocristais de CaMoO_4 a qualidade estrutural é fortemente dependente do processamento de partida do composto.

Recentemente foi realizada a espectroscopia Raman espontânea em cristais de CaMoO_4 . Esses cristais apresentam linhas intensas no espectro de Raman, as quais correspondem às vibrações simétricas nos grupos moleculares aniônicos de $[\text{MoO}_4]^{-2}$ [25]. Tais resultados foram interpretados como excelentes, ainda que não o suficiente, para aplicações na fabricação de lasers Raman. Os monocristais de CaMoO_4 são sensíveis a variação de pressão, sofrendo uma mudança nos parâmetros de cela unitária à pressão de 5.5 GPa de 5.4% (eixo *a*) e 8.4% (eixo *c*) [12].

Os monocristais de CaMoO_4 tendem a perder oxigênio e se tornarem de cor azul quando crescidos da fase formada a partir dos reagentes comerciais usando a técnica de Czochralski [18]. Estes cristais tendem a ser transparentes usando esta técnica somente com a incorporação de 0.5 mol% de compostos da família LnNbO_4 (exceto o EuNbO_4) ou partindo de cargas de CaMoO_4 pulverizadas com alta pureza [13]. Dificuldades porém permanecem no uso da técnica Czochralski como o trincamento dos cristais puxados a partir de reagentes comerciais. A maneira de resolver este problema na década de 1960s (e talvez ainda hoje) foi o uso de CaMoO_4 precipitado partindo do molibdato de amônia purificado e solução de nitrato de cálcio [17]. O CaMoO_4 fundido, porém, é altamente agressivo mesmo com material de cadinho inerte. Nos cristais crescidos com cadinho usado mais de uma vez foi reportada a ocorrência de incrustações

de platina metálica, em sua forma características de triângulos, e na quantidade de uns poucos centésimos em porcentagem de massa [19].

3.3. Propriedades físico-químicas do sistema $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$

Cristais com mudança contínua e intrínseca no seu espaçamento de rede d_{hkl} ao longo de uma determinada direção de pelo menos 0,1%/cm são chamados cristais gradientes ou deltas e o seu desenvolvimento vem sendo pesquisado com o objetivo de sua aplicação em um novo campo em óptica de radiação eletromagnética de ondas curtas [26]. Cristais deltas com gradientes de espaçamento interplanar em duas ou três dimensões podem ser usados como lentes ópticas para construir microscópios e telescópios de raios-X e raios- γ , enquanto que os cristais deltas com gradiente de espaçamento interplanar em apenas uma dimensão podem ser usados como monocromador, amplificador e coletor de radiação de onda curta [27,28].

O controle extremo sobre a composição dos cristais gradientes em todas as dimensões é fundamental para ter um melhor desempenho em suas aplicações como espectrômetro focalizante com passa-banda de comprimento de onda larga ajustável, e como elemento difratante com comprimento de onda médio ou energia do pico difratado ajustáveis [28].

Embora existam métodos para produzir cristais gradientes com altos gradientes de espaçamento interplanar de até 0,845 %/cm principalmente em sistemas binários semicondutores, parcialmente ou totalmente miscíveis [29], não há ainda um método geral para produzi-los com qualquer composição pré-determinada, com gradiente de parâmetro de rede uniforme e para grandes miscibilidade de seus componentes.

O SrMoO_4 apresenta as mesmas características estruturais do CaMoO_4 e físico-químicas. A diferença se dá em uma pequena variação nos parâmetros de cela unitária $a = 5.2226 \text{ \AA}$, $b = 11.430 \text{ \AA}$ para o CaMoO_4 [12] e $a = 5.415 \text{ \AA}$, $c = 12.056 \text{ \AA}$ para o SrMoO_4 [30] (Figura 3.3).

Figura 3.3. Estrutura cristalina típica de um cristal de composição $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ ($0 < x < 1$), comparada a do CaMoO_4 e SrMoO_4 .

Esta semelhança na estrutura cristalina com a pouca variação nos parâmetros de cela unitária nos permitiu preparar fibras monocristalinas de $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$ em que o espaçamento entre os planos cristalinos varia com a posição no cristal pela variação da composição.

O maior problema encontrado no crescimento de cristais gradientes está em conseguir cristais com gradiente longitudinal de composição bem definido. Técnicas como a de Czochralski [31] e micro-pulling down [32], entre outras, já foram utilizadas para o crescimento de cristais gradientes mas estes cristais apresentaram problemas

como falhas, segregação, distribuição não uniforme do soluto e variação radial considerável na composição.

O método de maior sucesso na preparação de cristais gradientes volumétricos é chamado de projeção do gradiente (GPM). Trata-se de uma técnica sofisticada desenvolvida para crescer cristais com variação de composição bem definida [33]. Esta técnica se baseia na determinação do gradiente de concentração via gradiente de temperatura.

Para o controle de velocidade de crescimento ambos o aumento e o deslocamento do perfil de temperatura são usados para variar a taxa de dissolução, isto resulta em um aumento constante do gradiente de temperatura ao longo do cristal em crescimento e um aumento controlado da temperatura para a interface de dissolução.

O principal problema do método GPM é o ajuste exato do perfil de temperatura [34,29]. Portanto, a monocristalinidade e controle total de crescimento por este método permanecem questionáveis para o processamento de cristais gradientes funcionais [32].

3.4. Propriedades físico-químicas do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$

O titanato de bário e cálcio é uma solução sólida derivada do titanato de bário (BaTiO_3) onde $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ é o único composto que funde congruentemente. O $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ é ferroelétrico a temperatura ambiente com estrutura perovskita tetragonal (Figura 3.4) de parâmetros de cela unitária $a = b = 3.962 \text{ \AA}$ e $c = 3.999 \text{ \AA}$, e grupo espacial $P4mm$ [36].

Figura 3.4. Estrutura cristalina do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ [36].

O $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ vem sendo estudado nos últimos anos como material com potencialidade para substituir o BaTiO_3 devido a seus altos valores de coeficiente eletro-óptico r_{13} e r_{33} [35]. Além disso, até a temperatura de $-120\text{ }^\circ\text{C}$, o $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ oferece a vantagem de não sofrer nenhuma transição de fase estrutural ao contrário do BaTiO_3 que sofre uma transição de fase destrutiva do cristal (tetragonal para ortorrômbica) a $5\text{ }^\circ\text{C}$ e que impossibilita o seu uso em várias aplicações [36]. O BaTiO_3 é crescido pela técnica Czochralski com excesso de TiO_2 [37] para a manutenção da estequiometria do cristal. No crescimento do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ pela mesma técnica isso não se faz necessário [36]. A Tabela II apresenta as principais propriedades do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.

O titanato de bário e cálcio como os outros componentes da família dos titanatos (BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3) precisam de um longo tempo de homogeneização de sua fase fundida (de ~ 18 horas) quando crescido pela técnica Czochralski [36], e isso pode provocar a deficiência de oxigênio na rede cristalina levando à geração de defeitos e à formação de um composto não-estequiométrico. Tais defeitos podem modificar as propriedades físicas dos cristais. Algumas vezes, a formação destes defeitos pode ser atribuída às propriedades intrínsecas do material e a fatores como pureza dos reagentes

de partidas ou, ainda, da preparação destes reagentes previamente ao crescimento dos cristais [38].

Tabela II. Principais propriedades físicas do monocristal de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.

Polarização espontânea	$P_s (\text{Cm}^{-2})$	0.26 [39]
Constante dielétrica	$\epsilon (0)$	181 [39]
	$\epsilon (\pi/2)$	1120 [39]
Coeficiente eletro-óptico efetivo	$r_{22} (\text{pm V}^{-1})$	34 [39]
	$r_{33} (\text{pm V}^{-1})$	133 [39]
	$r_{42} (\text{pm V}^{-1})$	168 [39]
Índice de refração	n_e	2.399 [40]
	n_o	2.471 [40]

Monocristais volumétricos de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ têm sido crescidos em ar pela técnica de Czochralski a taxas de 0,7 mm/h a partir da fase desejada fundida e homogeneizada por 28 h [36]. Apesar destes cuidados extremos, a fase fundida de óxidos expostos ao ar por longo tempo tem a tendência a ficar deficiente de oxigênio. O uso da reação de estado sólido de reagentes pulverizados partindo da fase desejada também leva a materiais deficientes de oxigênio, que quando crescidos por técnicas de fusão, leva a um cristal ainda mais deficiente de oxigênio [41].

Referências

- [1] LÓPEZ J.; LISBOA Filho P.N.; PASSOS W.A.; ORTIZ W.A.; ARAUJO-MOREIRA F.M. Rev. Bras. Ens. Fis. 22 (2000) 378.
- [2] YE S.L.; SONG W.H.; DAI J.M.; WANG S.G.; WANG K.Y.; YUAN C.L.; SUN Y.P. J. Appl. Phys 88 (2000) 5915.

- [3] GAUDART L.P.; SURYNARAYNAN R.; RECOLEVSCHI A.; RODRIGUZ-CARVAJAL J.; GRENECHE J.M.; SMITH P.A.I.; THOMAS R.M.; BORGES R.P.; COEY J.M.D. *J. Appl. Phys* 87 (2000) 7118.
- [4] ALONSO J.A.; CASAIS M.T.; MARTÍNEZ-LOPES M.J.; MARTÍNEZ J.L.; VELASCO P.; MUÑOZ A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ M.; *Chem. Mater.* 12 (2000) 161.
- [5] KOBAYASHI K.I.; KINURA T.; SAWADA H.; TERAURA K.; TOKURA Y.; *Nature (London)* 395 (1998) 677.
- [6] PATTERSON F.K.; MOELLER C.W.; WARD R. *Inorg. Chem.* 2 (1963) 196.
- [7] GALASSO F.S.; DOUGLAS F.C.; KASPER R.J. *J. of Chem. Phys.* 44 (1966) 1672.
- [8] TOMIOKA Y.; OKUDA T.; OKIMOTO Y.; KUMAI R.; KOBAYASHI K.I.; *Phys. Rev B.* 61 (2000) 422.
- [9] RITTER C.; IBARRA M. K.; MARELLON L.; BLASCO J.; GARCIA J.; TERESA M. *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) 8295.
- [10] MORIMOTO Y.; XU S.; MACHITA A.; AKIMOTO T.; NISHIBORI E.; TAKATA M.; SAKATA M.; OHYAMA K. *J. Phys. Soc. Jap.* 69 (2000) 1723.
- [11] DAI J. M.; SONG W.H.; WANG S.G.; YA S.L.; WANG K.Y.; DU J.J.; SUN Y.P.; FANG J.; CHEN J.L.; GAO B.J. *Mater. Sci. Eng.B* 83 (2001) 217.
- [12] HAZEN R.M.; FINGER L.W.; MARIATHASAN J.W.E. *J. Phys. Chem. Sol.* 46 (1985) 253.
- [13] SIMON J.; BANY J.; HOENTSCH J.; VÖLKE G.; BÖTTCHER R.; HOFSTAETTER A.; SCHARMANN A. *J. Phys: Condens. Matter* 8 (1996)

L359.

- [14] ZHANG Y.; HOLZWARTH N.A.W.; WILLIAMS R.T. Phys. Rev. B 57
(1998) 12738.
- [15] BARBOSA L.B.; ARDILA REYES D.; CUSATIS C.; ANDREETA J.P. J.
Cryst. Growth 235 (2002) 327.
- [16] JOHNSON L.F. J. Appl. Phys. 34 (1993) 897.
- [17] BRIXNER L.H. J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 690.
- [18] FLOURNOY P.A.; BRIXNER L.H.J. J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 779.
- [19] IVLEVA L.I.; POLOZKOV N.M.; KUZ'MINOV Yu.S.; VORONOV V.V.;
IVANOVSKAYA V.M.; MYZINA V.A. Inorg. Mater. 27 (1991) 598.
- [20] BLASTANOV A.A.; GALAGAN B.I.; DENSKOR B.I.; IVLEVA L.I.; OSIKO V.
V.; POLOZKOV N.M.; SVERCHOV Yu.E. Sov. J. Quantum Electron. 19
(1989) 736.
- [21] CHADRASEKHAR B.K.; WHITE W.B. Mat. Res. Bull. 25 (1990) 1513.
- [22] GRASSER R.; PITT E.; SCHAMANN A.; ZIMMERER G. Phys. Stat. Sol. B 69
(1975) 359.
- [23] MAUR M.M.; MAKHMUDOV Kh.M.; PUSTOVOLT V.I. Sov. J. Quantum
Electron. 18 (1988) 453.
- [24] PETROV A.; KOFSTAD P. J. Solid State Chem. 30 (1979) 83.
- [25] BASIEV T.T.; SABOL A.A.; VORONKO Yu.K.; ZNOREV P.G. Opt. Mater. 15
(2000) 205.
- [26] UEBACH W.; BRADACZEK H.; HILDEBRANDT G. Acta Cryst. A 49, (1993)
392.

- [27] BRADACZEK H.; HILDEBRANDT G.; UEBACH W. *Acta Cryst. A* 49, (1993) 374.
- [28] SMITHER R.K. *Rev. Sci. Instrum.* 53, (1982) 131.
- [29] PENZEL St.; NEUMANN W. *J. Cryst. Growth* 198/199, (1999) 811.
- [30] YOSHIMURA M.; OHMURA M.; YASHIMA S.M.; KAKIHANA M. *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2464-2466 (1997).
- [31] ERKO A.; SHÖFERS F.; GUDAT W.; SAWHNEY K.J.; ABROSIMOV N.V.; ROSSOLENKO S.N.; ALEX V.; GROTH S.; SCHRÖDER S.W. *Optco for High-Brightness Synchrotron, Radiation Beamlines II*, 6/7 (1996).
- [32] KOH H.J.; SCHÄFER N.; SCHIMAMURA K.; FUKUDA. *J. Cryst. Growth* 167 (1996) 38.
- [33] GILLE P.; HOLLATZ M.; KLEESSEN H.; SCHENK M. *J. Cryst. Growth* 139 (1994) 165.
- [34] PENZEL S.; KLEESSEN H.; NEUMANN W. *Cryst. Res. Technol.* 32 (1997) 1137.
- [35] MAZUR A.; VEBER C.; SCHIRMER O.F. ; KUPER C. ; HESSE H. *Radiat. Eff. Defect. Suppl.* 150 (1999) 281.
- [36] KUPER C.; PANKRATH R.; HESSE H. *Appl. Phys. A* 65 (1997) 301.
- [37] MAZUR A.; STEVENDAAL U.V.; BUSE K.; WEBER M.; SCHIRMER O.F.; HESSE H.; KRÄTZIG E. *Appl. Phys. B* 65 (1997) 481.
- [38] ARDILA REYES D.; ANDREETA M.R.B.; CUFFINI S.L.; HERNANDES A.C.; ANDREETA J.P.; MASCARENHAS Y.P. *Mater. Res.* 1 (1998) 11.
- [39] BERNHARDT S.; DELAY Ph.; VEENHUIS H.; RYTZ D.; ROOSEN G. *Appl. Phys. B* 70 (2000) 789.

[40] NEUMANN J.; RÖWE M.; VEENHUIS H.; PANKRATH R.; KRÄTZIG E. Phys.

Stat. Sol. (b) 215 (1999) R9.

[41] ERDEI S.; AINGER F.W. J. Cryst. Growth 174 (1997) 293.

CAPÍTULO 4

Metodologia Experimental

A matéria prima utilizada para o crescimento dos cristais foi processada por métodos próprios da engenharia de cerâmicas, enquanto que os cristais crescidos foram caracterizados por técnicas térmicas que incluem análise térmica diferencial, estruturais que incluem vários métodos de radiografia de raios X, microestruturais que incluem microscopia eletrônica de varredura, de análise de composição que inclui análise por elétrons retro-espalhados, ópticas que incluem microscopia óptica e absorção óptica.

Caracterizações adicionais como análise de imagem que tratam do estudo da geometria da zona fundida e medidas de perfil de temperatura também foram realizadas durante o processo de crescimento.

4.1. Processamento da matéria prima para o crescimento de cristais

A reação de estado sólido talvez seja o método mais convencional para a síntese de compostos óxidos e é realizada através da homogeneização dos reagentes de partida por

um processo de moagem, seguido por processos de compactação do pó e seu tratamento térmico a temperatura menor que a temperatura de fusão de algum dos produtos.

Este processo favorece o crescimento de grãos no material compactado. As desvantagens da reação de estado sólido como método de síntese estão relacionadas à possível formação de outras fases e a introdução de impurezas pelo processo de moagem. Os métodos de síntese que utilizam processos químicos, por outro lado, produzem pós com alto grau de homogeneização e pureza, e geralmente requerem temperaturas menores para a formação da fase desejada facilitando distâncias de difusão menores quando comparadas com outros processos de síntese convencionais. Porém, tais métodos químicos nem sempre são aplicáveis para a formação de algumas fases.

A elaboração das pré-fôrmas foi realizada na maioria dos casos por extrusão a frio de pastas cerâmicas (Figura 4.1.a) e, poucas vezes, por sinterização convencional de pastilhas cerâmicas com corte adicional das pastilhas para obter as pré-fôrmas (Figura 4.1.b).

A extrusão a frio de pastas cerâmicas consiste na compactação e redução das dimensões geométricas de uma pasta cerâmica dos reagentes de partida pela sua passagem por uma matriz pré-definida. Para isso é necessário dar as propriedades reológicas adequadas à pasta cerâmica para que ela possa fluir para fora da matriz. Para formar essa consistência de pasta é necessário utilizar aditivos orgânicos que possam ser eliminados durante o crescimento e um lubrificante adequado na matriz para facilitar a passagem da pasta. Em nossos experimentos utilizamos o agente polimérico polivinil álcool como ligante e ácido oléico como lubrificante. A qualidade da pré-fôrma depende do formato da matriz porque muitas vezes ela determina as propriedades mecânicas do

material extrudado, da maneira de como é aplicada a pressão sobre a carga, da quantidade de ar nela aprisionada e da sua compactação prévia antes da extrusão final. A extrusão de pastas cerâmicas é um processo muito versátil e possui a vantagem de se obter nutrientes com geometria cilíndrica que é a geometria ideal nos processos de preparação de fibras monocristalinas pela técnica LHPG.

Figura 4.1. (a) A esquerda esquema com as etapas do processo de extrusão de pastas cerâmicas com detalhe, a direita, imagem do aparelho e do processo de extrusão e , (b) corpo cerâmico sinterizado e pré-fôrmas cortadas a partir dele.

A sinterização dos corpos cerâmicos se faz a partir do material de partida compactado no formato de pastilha, que é submetido a tratamento térmico a altas temperaturas (da ordem de 60 - 80% da temperatura de fusão do material) por várias

horas. O resultado deste tratamento geralmente é um corpo rígido que pode ser cortado em pedestais de seção transversal retangular ou quadrado com dimensões típicas de 1.0 mm × 1.0 mm × 30-50 mm. A vantagem de preparar pedestais por este método é que permite obtê-los com alta densidade de massa. Porém, a geometria da seção transversal destes pedestais (quadrada) é incompatível com o formato da fonte de calor usada (circular). A introdução de tensões térmicas pelo processo de sinterização e a possível contaminação com impurezas pelo processo de corte da pastilha são outras desvantagens freqüentemente observadas na aplicação de tratamento térmico a materiais de partida óxidos.

4.1.1. Método de síntese e obtenção de pré-fôrmas de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$

Na maioria dos métodos de síntese do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ publicados na literatura [1] os pós reagidos foram compactados no formato desejado e levados para a sinterização em atmosfera redutora após todo o procedimento de homogeneização e/ou evaporação de reagentes por métodos químicos. Esse procedimento é essencial, segundo a literatura, para promover a formação da fase $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ [1].

Neste trabalho de tese nos experimentos com este material não foi utilizada a reação de estado sólido referida na literatura nós partimos da simples mistura dos reagentes químicos. Como pós precursores utilizou-se CaCO_3 (Optipure, Merck), Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%), e MoO_3 (Alfa Aesar, 99.95%). O MoO_3 foi reduzido de modo a formar MoO_{3-x} ($0 < x < 1$) em fluxo gasoso de N_2/H_2 (95%/5%) por 12h à temperatura de 750°C [1]. Com este procedimento obtivemos um pó de cor azul marinho com brilho metálico. Dois grupos de materiais de partida foram assim preparados. Primeiro, a

mistura de CaCO_3 , MoO_3 , e Fe_2O_3 em proporções estequiométricas como mostra a reação química abaixo:

Segundo, a mistura de CaCO_3 , MoO_{3-x} , e Fe_2O_3 em proporções não-estequiométricas de acordo com as seguintes reações:

onde y representa a quantidade molar que indica o grau de redução do MoO_3 .

As misturas foram realizadas em um almofariz de ágata e a homogeneização foi efetuada inserindo os reagentes em recipiente plástica que foi levado a um moinho vibratório.

A preparação das pré-fôrmas foi realizada em duas etapas, envolvendo a homogeneização e plastificação dos reagentes (primeira etapa) e o processo de extrusão (segunda etapa). A plastificação foi realizada através da mistura gradual de um agente ligante (polivinil álcool, PVA) em solução aquosa (0,1 g/mol) com o material de partida na forma de pó até formar uma massa plástica conveniente ao processo de extrusão a frio descrito anteriormente. O corpo plástico formado deste modo foi compactado em um aparelho extrusor do tipo pistão em aço inox como aquele da Fig. 4.1.a (relação de redução de diâmetro de 11/1.2). Pedestais no formato cilíndrico de 1,2 mm de diâmetro e 25-100 mm de comprimento foram obtidos. Para que posteriormente fossem usados como semente e nutriente nos experimentos de crescimento cristalino foi necessário que estes pedestais se mantivessem retos depois de secos. Com esse objetivo, utilizamos uma placa de acrílico com canais usinados de 1,2 mm de diâmetro como apoio para a secagem.

4.1.2. Método de síntese e obtenção de pré-fôrmas de CaMoO_4

A reação de estado sólido foi, por muitos anos, o método de síntese mais usado para obter a fase CaMoO_4 . Na literatura encontramos que, por este método, a fase CaMoO_4 é formada antes da temperatura de decomposição do CaCO_3 (650 °C) e antes da temperatura de sublimação do MoO_3 (700 °C)[2].

Nesse trabalho, foi utilizada a reação de estado sólido para a formação da fase CaMoO_4 . Os reagentes de partida foram CaCO_3 (Optipure Merck) e MoO_3 (Alfa Aesar, 99.95%); pesados na razão molar 1:1 (de acordo com a reação química abaixo), misturados em um almofariz de ágata, homogeneizados em um moinho vibratório usando um recipiente plástico e, por último, reagidos à temperatura de 650 °C e 750 °C, por 10 h.

A formação da fase CaMoO_4 foi verificada por difração de raios-X do pó final obtido (Figura 4.2) .

A preparação das pré-fôrmas foi realizada em duas etapas envolvendo a homogeneização e plastificação dos reagentes (primeira etapa) e o processo de extrusão sucessivo (segunda etapa). Nos primeiros pedestais destes reagentes, obtidos depois de secos em ar por 12 h usando apenas uma vez o processo de extrusão, não foi conseguida a compactação adequada para seu uso nos experimentos de crescimento de fibras monocristalinas. Assim, foi necessário realizar dois processos de extrusão sucessivos para conseguir pedestais mais compactos e mecanicamente resistentes (Figura 4.3).

Figura 4.2 -Difratograma de raios-X refinado dos pós homogeneizados e reagidos dos componentes de partida $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ para a verificação da formação da fase CaMoO_4 .

Figura 4.3. Micrografias de pré-fôrmas obtidas depois de extrusão simples (figuras da parte superior) e extrusões sucessivas (figuras da parte inferior) de uma pasta de CaMoO_4 . O diâmetro das fôrmas é de $\sim 1,2$ mm.

4.1.3. Método de síntese e obtenção de pré-fôrmas de SrMoO_4 – CaMoO_4

O procedimento utilizado para preparar a fase SrMoO_4 foi o mesmo descrito para o CaMoO_4 anteriormente, mudando apenas o CaCO_3 pelo SrCO_3 de acordo com a reação química abaixo (Optipure, Merck).

$x(z)$ é a concentração de CaMoO_4 em função da posição em uma fôrma.

Como o SrMoO_4 apresentou o mesmo problema de compactação observado no CaMoO_4 foi então necessário também realizar o processo de extrusão sucessiva para uma melhor compactação e rigidez das pré-fôrmas.

Com os pós reagidos realizou-se primeiro a extrusão das pré-fôrmas de CaMoO_4 e depois do SrMoO_4 , cada um com diâmetro típico de ~ 1.2 mm e ~ 70 mm de comprimento. Estes pedestais depois de secos foram cortados no formato de cunha assimétrica com um bisturi e as superfícies recém formadas foram trabalhadas com lixa # 2000 para lhes dar acabamento adequado (Figura 4.4.a). As superfícies equivalentes de cada fôrma foram posteriormente coladas de modo a formar uma nova fôrma compósita com diâmetro e comprimento similares às das fôrmas iniciais (figura 4.4.b).

Figura 4.4. Elaboração das fôrmas de $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$. a. formato de cunha assimétrica inicial de cada fôrma, b. Montagem da pré-fôrma compósita final.

4.1.4. Método de síntese e obtenção de pré-fôrmas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BCT)

O $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ foi preparado partindo dos reagentes BaCO_3 (Optipure Merck), CaCO_3 (Optipure Merck) e TiO_2 (Merck, 99,9%) pesados de acordo com a reação química abaixo em proporção estequiométrica 0.77:0.23:1, respectivamente, e separados em dois grupos de materiais de partida.

No primeiro grupo foi realizada a mistura e moagem dos pós precursores por 100 h em um moinho de bolas para a sua homogeneização. Este pó moído foi reagido a 1100 °C por 8 h e depois compactado na forma de uma pastilha com 30 mm × 12 mm × 1.5mm, que foi sinterizada a 1300 °C por 12h. A formação da fase $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ foi verificada por difração de raios X do pó da pastilha sinterizada (Figura 4.5). No segundo

grupo os pós foram misturados em almofariz de ágata e homogeneizados em moinho vibratório.

Figura 4.5. Difratoograma de raios X refinado dos reagentes de partida $\text{CaCO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ homogeneizados e reagidos, para verificação de formação da fase de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.

Dos dois grupos de matéria prima disponível, foram preparados dois tipos de pré-fôrmas para o crescimento das fibras monocristalinas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$. Do primeiro grupo, a pré-fôrma foi obtida a partir de cerâmica sinterizada cortada por uma serra diamanta da Malvern Microslice 4 (como exemplificado da Fig. 4.1.b) em paralelepípedos de dimensões $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$. Do segundo grupo, os reagentes foram misturados com PVA para formar a pasta cerâmica utilizada no processo de extrusão. Essa pasta foi previamente compactada no aparelho extrusor e pedestais

cilíndricos com diâmetro de 1.2 mm ou 2.0 mm e comprimento de 50 mm, foram obtidos.

4.2. Adaptações da técnica de crescimento de fibras monocristalinas por LHPG

Na literatura há um número grande de exemplos de crescimento de fibras monocristalinas de novos materiais e de compostos conhecidos que usam a técnica LHPG, porém, muitos deles são crescidos em sistemas abertos e utilizam o ar como ambiente de crescimento [3].

O crescimento de fibras monocristalinas em diferentes ambientes de crescimento tais como gases inertes, oxidantes ou redutores, a pressões baixas ou médias são de particular interesse nos processos de solidificação de materiais puros ou dopados, que possuem baixa estabilidade quando preparados em ar.

O uso de pressão propicia, normalmente, uma nova condição de equilíbrio termodinâmico pela modificação dos potenciais químicos das fases constituintes do sistema e, conseqüentemente, nestas condições é possível induzir alterações na taxa de evaporação dos elementos constituintes do composto (preservando ou alterando a sua estequiometria), nos mecanismos de segregação modificando os perfis de concentração de dopantes. Também, dependendo da pressão e da natureza de gás do ambiente de crescimento, é possível introduzir alterações de natureza química adicionais, (como, por exemplo, mudanças nos estados de valência) [3].

O sistema LHPG utilizado neste trabalho (LHPG modificado) está constituído dos componentes básicos e outros componentes adaptados para processos de crescimento em atmosfera controlada (Figura 4.6). O equipamento utilizado inclui:

- uma fonte de calor de elevada potência (laser de CO₂ operando em 10,6 μ m, potência máxima de 125 W);
- um sistema óptico externo e outro interno à câmara de crescimento;
- um suporte móvel para a semente;
- um suporte móvel para a pré-fôrma;
- um sistema servo-motor de alta precisão (Reliance Co.);
- uma janela de ZnSe usada como selo e como janela de transmissão do feixe para dentro da câmara de crescimento;
- janelas de vidro comum com até 7,0 mm de espessura usadas como selos e janelas de visualização da zona fundida;
- um circuito eletrônico para retro-alimentação da potência do laser e controle do diâmetro da fibra em crescimento;
- uma câmara de crescimento rígida e apropriada para resistir às altas pressões;
- jogos de O-rings de borracha, nylon e bronze para acoplamento das janelas com a câmara de crescimento e para atuar como selos nas entradas dos suportes de nutriente e semente;
- um transdutor de pressão de alta precisão;
- linhas de cobre soldadas à câmara de crescimento para evacuação do ar e entrada da atmosfera de crescimento;
- uma bomba para vácuo primário.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.6. Sistema LHPG utilizado neste trabalho: (a) Esquema representando o caminho do feixe laser, (b) câmara de crê, (c) câmara aberta, onde podem ser visualizados o espelho plano e o reflexicon.

Uma das adaptações fundamentais para o sucesso obtido no uso deste sistema foi a introdução de uma caixa de componentes ópticos internos. Estes componentes incluem:

- um expensor mais versátil do feixe do laser (reflexicon modificado);
- um espelho plano que conduz o feixe laser expandido até o espelho parabólico;

- um espelho parabólico que concentra o feixe laser expandido na região de formação da zona fundida.

A expansão do feixe laser no formato de casca cilíndrica ocorre quando este encontra uma ponta refletora de superfície externa cônica que o desvia para um anel de superfície interna cônica. A trajetória do feixe depois de sua expansão, bem como o diâmetro da seção transversal (anel) obtido dependerá dos ângulos entre as tangentes das superfícies cônicas e da distância relativa entre elas. O componente que faz esta expansão do feixe é denominado reflexicon que, nos sistemas convencionais, pode ser externo ou interno à câmara de crescimento. O reflexicon utilizado neste trabalho (Figura 4.7) foi construído em cobre, revestido com ouro e colocado internamente à câmara de crescimento. Ele apresenta um mecanismo de aproximação e separação das superfícies cônicas tal que o anel laser expandido pode ser modificado de diâmetro com uma simples rotação de um dos sub-componentes. Este reflexicon modificado, diferentemente dos convencionais, apresenta apenas dois braços para unir a ponta cônica com o restante de uma das peças, em lugar dos quatro braços dos reflexicons típicos. Uma outra versão usada também durante a realização deste trabalho, apresenta apenas um braço que une esta ponta com o respectivo sub-componente.

Figura 4.7. Componentes do reflexicon (parte superior) utilizado neste trabalho e esquema do seu princípio de funcionamento (parte inferior).

As dificuldades encontradas ao se realizar o crescimento de fibra monocristalina em um sistema com ambiente controlado em uma câmara fechada estão, principalmente, relacionadas com fatores como atenuação da energia do feixe laser pelas janelas da câmara e pelo ambiente de crescimento, limitada visualização do processo de crescimento, controle ineficiente do diâmetro do cristal, espaço limitado da câmara e ocorrência de fugas do ambiente de crescimento.

O sistema LHPG modificado descrito foi utilizado em nossos experimentos de crescimento de fibras monocristalinas de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, CaMoO_{4-x} , cristais gradientes e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$. Nos experimentos de crescimento de fibras monocristalinas foram

utilizados nutrientes extrudados e sinterizados e vários ambientes gasosos isostáticos (ar, nitrogênio, mistura de nitrogênio e hidrogênio) com de pressão de 0,5 bar.

4.3. Métodos de caracterização

Muitas das fibras monocristalinas estudadas foram lapidadas e polidas ao longo das suas seções transversal e longitudinal (ou seja, ao longo de superfícies perpendicular e paralela ao eixo de crescimento, respectivamente) para caracterização. Para o polimento da seção transversal das fibras, estas foram embutidas com cola araldite em uma matriz de vidro para que fossem cortadas a cada ~3 mm por uma serra de disco adiamantada (Malvern Microslice 4). Depois do corte, as seqüências de lapidação e polimento seguidas foram: carborundum 800, lixa de granulação fina (#2000) e uma seqüência de último polimento com pasta de alumina de granulação 5,0 µm, 1,0 µm e 0,3 µm. A seqüência de polimento para o caso da seção longitudinal foi lixa de grão fino (# 2000) e pasta de alumina com tamanho médio de grão de 0,3 µm. As fibras foram primeiramente avaliadas por um microscópio óptico (Olympus, Japão), com aumentos de 100× e 200× para verificar a formação de fase única. Difratometria de Laue de raios-X retroespalhado foi realizada para avaliar a monocristalinidade e determinar a direção de crescimento cristalino antes de fazer outras análises.

4.3.1. Métodos térmicos

As amostras de $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (pó) e $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ (fibras monocristalinas) foram submetidas a análise térmica diferencial (DTA), para a determinação das temperaturas de transições do composto. O equipamento utilizado foi o TA Instruments DTA1600. As

medidas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂) e ar sintético para as amostras de Ca₂FeMoO₆ e ar sintético para o Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO₃.

4.3.2. Métodos estruturais

Um equipamento Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório e radiação CuK_α, foi utilizado para a obtenção de padrões de difração de raios-X de cristais pulverizados. Os difratogramas foram adquiridos usando o procedimento de “step-scan” com passo de 0.02°, na região 2θ de 10° - 65° (CaMoO₄ e Ca₂FeMoO₆), e 20° - 80 °C (Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO₃), com o tempo de contagem de cada passo de 3 s . O refinamento estrutural pelo método de Rietveld foi realizado usando o software DBWS [4]. O padrão de difração de raios-X dos cristais pulverizados de SrMoO₄-CaMoO₄ foi obtido com o mesmo equipamento nas mesmas condições descritas anteriormente.

As medidas das curvas de “rocking” de raios-X (XRC) foram realizadas em cristais de CaMoO₄ e SrMoO₄-CaMoO₄, utilizando um monocromador de 4 cristais no arranjo dispersivo (+ +) de Ge com a reflexão (1 1 1), em um difratômetro de 4 círculos, modo de varredura ω , largura instrumental incidente de 0.007° e usando radiação Cu-K_{α1} para a análise da reflexão (1 1 2) nas amostras. Medidas de topografia de raios-X (XRT) usando o modo de Laue (feixe atravessando a amostra, Figura 4.8) e modo de Bragg (feixe refletido na amostra, Figura 4.9) foram realizadas em amostras sem tratamento térmico nem polimento bem como em amostras tratadas termicamente e polidas mecanicamente (como foi descrito acima) e por procedimento químico (solução de ácido bórico, concentração 0,1 M). As medidas de XRT foram realizadas utilizando

um feixe branco, tubo de Mo, filamento 0,8×12 mm, “take-off” de 6°, voltagem de 50 KV, corrente de 35 mA, iluminando todo o comprimento e a largura do cristal (colimador de 1,20 m de comprimento e fenda de $25 \times 2 \text{ mm}^2$). No modo Laue o motor (ângulo de Bragg) ficou girando continuamente durante o tempo de exposição (7 min) e, no modo Bragg, as imagens foram obtidas com a área do detetor (CCD de alta resolução) perpendicular ao feixe.

Figura 4.8. Esquema do experimento de topografia de Lang de raios-X no modo Laue.

O feixe de raios-X passa pela fenda da esquerda do desenho.

Figura. 4.9. Esquema do experimento de topografia de Lang de raios-X no modo Bragg.

O feixe de raios-X passa pela fenda da esquerda do desenho.

4.3.3. Métodos microestruturais e de análise de composição

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por dispersão de energia de raios-X (EDX) foram usados para estudo microestrutural e composicional, respectivamente. O sistema de EDX está acoplado a um microscópio eletrônico digital de varredura DSM960 (Zeiss) e permitiu determinar concentrações das fibras cortadas e polidas longitudinalmente e transversalmente. Regiões homogêneas de não mais que 90 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ de área foram estudadas.

4.3.4. Métodos ópticos

A microscopia óptica foi utilizada como o método de inspeção inicial da qualidade cristalina (formação de trincas e fases secundárias) dos cristais crescidos. Para isto foi usado um microscópio óptico (Olympus) com ampliação de até 100 $\times$. Esta inspeção foi muito útil e necessária para determinar as condições de crescimento adequadas para os cristais crescidos em atmosfera controlada.

Absorção óptica não-polarizada no UV próximo e visível (300 nm - 900 nm), de amostras em formas de lâminas (polidas até a qualidade óptica) foi medida em um espectrofotômetro CARY 17 a temperatura ambiente.

4.3.5. Métodos de análise de imagem da zona fundida e de seu perfil de temperatura

O ângulo de molhamento da zona fundida com o cristal foi medido a partir do estudo de imagens da zona fundida que foram capturadas por uma câmara CCD (SONY) durante o processo de crescimento. As imagens foram analisadas com o software UTHSCSA

ImageTool, IT Version 2.0 que nos permitiu realizar as medidas do ângulo, do diâmetro das fibras crescidas.

A distribuição de temperatura na fibra ao longo do seu eixo axial, durante o processo de puxamento foi medido através de um pirômetro óptico (Minolta/Land model Cyctop 152A com erro do equipamento de ± 100 °C). As medidas foram realizadas deslocando manualmente o pirômetro verticalmente a cada $\frac{1}{4}$ de mm como se mostra esquematicamente na Figura 4.10. Para cada fibra as medidas foram realizadas de 5 a 6 vezes para conseguir uma boa média de pontos.

Figura 4.10 Representação esquemática da medida de temperatura ao longo da zona fundida durante o processo de crescimento das fibras monocristalinas.

Refêrencias

- [1] PERRY A.S.; MCINTYRE N.S. J. phys. Chem. 97 (1993) 11020.
- [2] IVLEVA L.I.; POLOZKOV N.M.; KUZ'NIMOV Yv.S.; VORONOV V.V.;
IVANOVSKAYA Y.M.; MYZINA Y.M. Inorg. Mater. 27 (1991) 449.
- [3] ANDREETA J.P. "Cristalização – Teoria e Prática" – Livro editado pelo IFSC e
aceito para ser editado pela Editora da UFSCAR em 2002 – 2^a. Edição revisada

[4] DBWS-9807a, un upgraded version DBWS-9411, described by YOUNG,
SAKTHIVEL, MOSS and PAIVA-SANTOS (1995).

CAPÍTULO 5

Resultados

5.1. Crescimento e caracterização dos cristais de molibdato de ferro e cálcio, $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$

Várias tentativas que incluem experimentos em ar e em atmosfera controlada foram realizadas até encontrou-se os parâmetros ótimos (ambiente gasoso, pressão, velocidades de puxamento e potência do laser) para o crescimento das fibras monocristalinas de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, usando o sistema LHPG modificado. O intervalo de pressão utilizado foi estritamente limitado pela necessidade de fornecer uma atmosfera redutora adequada.

A Tabela III. resume as condições de crescimento típicas para a obtenção dos cristais de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, bem como a composição nominal das fibras. Somente as amostras 2,3 e 4 apresentaram comportamento magnético. A Figura 5.1. mostra um cristal de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ crescido usando a rota IV de preparação das pré-fôrmas (ver Tabela III).

Tabela III. Lista das rotas de crescimento de cristais e identificação das amostras estudadas.

Amostra	Rota	Reagentes	Atmosfera de crescimento	Quocientes molares Ca:Fe:Mo	
				Regiões escuras	Regiões claras
#1	I	CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoO ₃	ar	2,00:1,83:0,17	2,00:0,08:1,92
#2	II*	CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoO _{3-x}	ar	2,00:0,82:1,18	2,00:1,14:0,88
#3	III	CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoO _{3-x}	N ₂ ultrapuro	2,00:1,00:1,00	2,00:1,00:1,00
#4	IV	CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoO ₃	N ₂ ultrapuro	2,00:1,00:1,00	2,00:1,00:1,00

* Amostra que depois de crescida foi tratada em fluxo de N₂/H₂, por 12 h a temperatura de 900 °C.

As melhores fibras monocristalinas foram crescidas utilizando como atmosfera de crescimento N₂ ultrapuro com 0.5 bar de pressão e velocidades dos pedestais e de puxamento de 1,2 mm/min e 1,0 mm/min, respectivamente. As fibras crescidas apresentaram um hábito arredondado e todas elas tinham a mesma cor preta metálica, mas comportamento magnético macroscópico diferente variando com suas condições de crescimento.

Figura 5.1. Cristal de Ca₂FeMoO₆ crescido a partir de uma pré-fôrma processada conforme a rota IV da Tabela III.

As fibras monocristalinas (aquelas que apresentaram microestrutura, composição e propriedades mais homogêneas) foram solidificadas a partir de uma zona fundida com ângulo de molhamento estimado a partir da sua imagem (Figura 5.2) da ordem de $5,56^\circ$. Em tal caso, o diâmetro médio da fibra foi de 0,744 mm.

Figura 5.2. Imagem da zona fundida típica do cristal $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ durante o crescimento.

A qualidade cristalina das amostras foi avaliada por difratometria de Laue de raios X. A Figura 5.3 mostra o padrão de difração de Laue obtido no modo retro-reflexão, com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente a uma superfície virtualmente monofásica e paralela ao eixo de crescimento de uma fibra de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ (crescida pela rota IV). A direção de crescimento do cristal determinada deste padrão de difração é $(1\ 1\ 0)$, e a imagem mostra alguns vestígios de contorno de sub-grãos de baixo ângulo e pelo menos uma fase secundária no cristal.

Figura 5.3. Difratoograma de Laue de um cristal de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ de composição homogênea.

Difratometria de raios-X pelo método de Bragg-Brentano foi realizada em pós obtidos de cristal de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ moído a fim de verificar a formação da fase cristalina primária e de outras possíveis fases nas fibras obtidas. Pelo menos três cristais de cada tipo (cada um de comprimento de ~ 25 mm e diâmetro de $\sim 0,7$ mm) foram crescidos sob as mesmas condições experimentais e, em seguida, foram moídos incluindo os primeiros e últimos milímetros de cristal crescido.

Dois experimentos foram estudados, isto é, cristais preparados separadamente pelas rotas III e IV. A análise dos difratogramas consistiu essencialmente nos refinamentos estruturais utilizando o método de Rietveld [1], através do software DBWS [2], para simular e refinar os dados experimentais utilizando referências da literatura [3, 5]. Os resultados destes refinamentos estruturais revelaram a formação da fase primária $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, em qualquer caso, mas com uma porcentagem de outra fase que mais tarde identificamos através de medidas de composição como sendo de CaMoO_4 . Através do refinamento estrutural ajustamos a porcentagem de cada fase como sendo de 80,19 %

(rota III) e 93,82 % (rota IV) em porcentagem de massa para o $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ e 19,81 % (rota III) e 6,18 % (rota IV) em porcentagem de massa para o CaMoO_4 . Também foi possível realizar o ajuste estrutural da fase primária (majoritária), $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ [4].

As Figuras. 5.4 e 5.5 mostram os difratogramas de pó experimentais e simulados em cada caso. Os parâmetros de rede ajustados à estrutura monoclinica do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ estão de acordo com os resultados publicados na literatura [3].

A Tabela IV resume os parâmetros estruturais refinados e os parâmetros de qualidade do ajuste tais como o R_{Bragg} , que foram o suficientemente bons para validar os refinamentos realizados.

Figura 5.4. Difratograma de raios-X refinado das fibras monocristalinas de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ crescidas a partir de pedestais preparados pela rota III.

Figura 5.5. Difratoograma de raios-X refinado das fibras monocristalinas de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ crescidas a partir de pedestais preparados pela rota IV.

Tabela IV. Parâmetros estruturais de cristais moídos de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ refinados pelo método de Rietveld, considerando-se simetria monoclínica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) [3].

SRD	$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ref. [3]	$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ Rota III	$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ Rota IV	CaMoO_4 ref. [5]	CaMoO_4 Rota III	CaMoO_4 Rota IV
a (Å)	5,4150	5,4182	5,4119	5,222	5,2245	5,2205
b (Å)	5,5224	5,5244	5,5243	5,222	5,2245	5,2205
c (Å)	7,7066	7,7063	7,7168	11,425	11,4315	11,4851
β (°)	89,9690	89,9285	89,8977	90	90	90
V (Å ³)	227,5819	230,673	231,0371	311,6	312,029	313,014
R_{Bragg}	NP*	5,15	5,57	NP*	7,50	7,54

NP* significa não publicados

Como o software DBWS permite realizar somente o refinamento estrutural dos compostos, não foi possível refinar os parâmetros relacionados com características magnéticas das fases determinadas. Com as informação da composição final das fases pode-se escrever a seguinte composição do volume total do cristal, $(\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6)_{0,8019}(\text{CaMoO}_4)_{0,1981}$ e $(\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6)_{0,9365}(\text{CaMoO}_4)_{0,0635}$ para as rotas III e IV, respectivamente. Esta notação de composição foi sugerida por autores que estudaram fases parecidas encontradas em material policristalino (cerâmica) [3].

A Figura 5.6 mostra os resultados de microestrutura das fibras de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, crescidas usando a rota de processamento IV, após corte e polimento. Este conjunto de medidas revela a presença de uma fase secundária presente em quantidades consideráveis na parte mais externa nos primeiros e últimos milímetros dos cristais crescidos, diminuindo nas regiões centrais. A fase secundária aparece nas fotos da figura 5.6 (lado direito) como marcas alongadas com tamanho médio de $\sim 20 \mu\text{m}$. O alinhamento das marcas alongadas com a direção de crescimento de cada cristal é aparente em alguns casos. Cuidado deve ser tomado para interpretar os dados de concentração nas regiões onde a fase secundária está presente porque, ali, a quantidade de Fe medido pode ser devida à fase principal localizada abaixo da superfície estudada, isto porque a profundidade do feixe de raios-X usado para realizar as medidas de composição é de $\sim 3 \mu\text{m}$. A formação dessa fase secundária pode ser devido a perda de massa por evaporação de compostos de Fe e Ca, que pode ocorrer no aquecimento de todos os reagentes acima da temperatura ambiente. A fase secundária mais provável é o composto CaMoO_4 na amostra #4. Esta probabilidade é mais alta no primeiros e últimos milímetro de cristal crescido, onde ocorre uma mudança abrupta nas condições de

crescimento, enquanto nas outras regiões a formação da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ pode ser consideravelmente suprimida para garantir um volume de tamanho representativo constituído da fase principal $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ [4].

Figura 5.6. Microestruturas observadas na amostra #4 de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ao longo da seção transversal (lado esquerdo) e de seu comprimento, direção de crescimento, (lado direito). Acima, primeiro milímetro de cristal crescido. Centro, perto da região na metade e no interior da amostra. Abaixo, último milímetro de cristal crescido. As flechas do lado esquerdo indicam a extensão da área atingida pela fase secundária.

A estabilidade térmica do cristal $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, fazendo medidas de DTA da amostra #4 exposta a N_2 e ar sintético em uma região de temperatura 25 °C até 1450 °C, foi investigada. As curvas de DTA (Figura 5.7) revelam uma complexa perda de massa até 900 °C que, é interrompida na atmosfera de N_2 é usada mas que continua em ar até próximo de 1390 °C. Não há picos endotérmicos ou exotérmicos antes desta última temperatura. Um pico endotérmico com algumas sub-estruturas aparece em ~ 1395 °C para ambos os casos. Esse pico encontra-se após a temperatura de fusão reportada para o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (~ 1150 °C) [6] e antes da temperatura de fusão conhecida do CaMoO_4 (~ 1480°C).

Figura 5.7. Curvas de análise térmica diferencial da amostra #4 de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ em fluxos de nitrogênio (N_2) e ar sintético.

Essas características evidenciam o que deve ser a temperatura de fusão do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ identificada como 1395 °C, e as sub-estruturas ao redor do pico endotérmico nesta temperatura podem ser associadas a reações endotérmicas secundárias, relacionadas à formação de outras fases com composições próximas do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ou ainda a formação de uma fase eutética envolvendo $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, CaMoO_4 e talvez outros compostos [4].

5.2. Crescimento e caracterização dos cristais de molibdato de cálcio, CaMoO_4

Os primeiros experimentos de crescimento de fibras monocristalinas de CaMoO_4 utilizando o ar como atmosfera de crescimento, foram realizados com pré-fôrmas extrudadas partindo dos reagentes sem tratamento térmico como descrito no capítulo 4. Com estes pedestais, os cristais crescidos apresentaram trincas e inclusões em todo o seu volume e grande evaporação de algum dos reagentes de partida durante o processo de crescimento, provavelmente o MoO_3 . Os melhores resultados obtidos no crescimento de fibras de CaMoO_4 foram possíveis partindo de pré-fôrmas extrudadas da fase sintetizada e novamente como atmosfera de crescimento o ar foi utilizado.

A Figura 5.8 mostra fibras monocristalinas de CaMoO_4 , assim como foram crescidas, observadas sob o microscópio óptico em dois diferentes aumentos. Elas são incolores, claras (transparentes) em todo o seu volume e não apresentam inclusões ou segregação de outra fase. Os anéis aparentes ao redor do eixo principal de crescimento no maior aumento (imagem ampliada no detalhe da mesma Figura 5.8) são devidos à flutuação de diâmetro no cristal.

Figura 5.8. Fibra monocristalina de CaMoO_4 sob o microscópio óptico em fundo escuro.

A Figura 5.9 mostra a distribuição de temperatura, medida durante o processo de crescimento com pirômetro óptico, onde observa-se que o gradiente na interface sólido-líquido foi entre 6389-6589 °C/cm.

O ângulo de molhamento e o diâmetro médio da fibra medido na imagem de uma zona fundida típica no crescimento do cristal (Figura 5.10) foi de 2,61° e 0,973 mm, respectivamente.

As melhores fibras monocristalinas foram crescidas utilizando velocidades dos pedestais e de puxamento de 1,2 mm/min e 1,4 mm/min, respectivamente.

Figura 5.9. Perfil de temperatura perto da interface sólido (cristal)/líquida(zona fundida) no crescimento de fibra monocristalina de CaMoO_4 pela técnica LHPG, a partir da pré-fôrma obtida com pó reagido.

Figura 5.10. Imagem da zona fundida durante o crescimento de fibra monocristalina de CaMoO_4 pela técnica LHPG.

O padrão de difração de Laue de raios-X no modo de retro-reflexão, com o eixo da fibra perpendicular ao feixe de raios-X, apresenta reflexões bem definidas características da alta qualidade cristalina (Figura 5.11).

Figura 5.11. Difratoograma de Laue de uma superfície paralela ao eixo de crescimento de uma fibra monocristalina de CaMoO_4 .

Análises de difratometria de raios-X pelo método de Bragg-Brentano do pó de CaMoO_4 , obtido da moagem de fibras monocristalinas (Figura 5.12), foram realizadas a fim de se verificar a formação da fase cristalina das fibras obtidas. Para isto utilizamos novamente o método de Rietveld [1] através do software DBWS [2]. Os resultados obtidos desta análise revelaram que a fase cristalográfica obtida pertence ao grupo espacial $I4_1a$ [7]. Os parâmetros estruturais ajustados estão resumidos na Tabela V. Os parâmetros de cela unitária foram ajustados aos de uma cela tetragonal com valores de $a = b = 5,226 \text{ \AA}$ e $c = 11,43 \text{ \AA}$ [4].

A absorção óptica de laminas de CaMoO_4 ($10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm} \times 0,7 \text{ mm}$) obtidas da lapidação e polimento de fibras monocristalinas, foi medida em um espectrofotômetro CARY 17 fazendo passar luz perpendicularmente a uma superfície paralela ao eixo da

fibra monocristalina. O espectro de absorção óptica do CaMoO_4 esta mostrado na Figura 5.13.

Figura 5.12. Difratoograma de raios-X refinado das fibras monocristalinas moídas de CaMoO_4 .

Tabela V. Parâmetros do refinamento estrutural do CaMoO_4 , obtidos pelo método de Rietveld a partir do perfil de DRX de pó obtido de moagem de fibras monocristalinas.

SRD	CaMoO_4 ref. [4]	CaMoO_4 ref. [8]	CaMoO_4
a (Å)	5,226	5,2235	5,2237
b (Å)	5,226	5,2235	5,2237
c (Å)	11,43	11,4298	11,4305
β (°)	90	90	90
V (Å ³)	312,165	311,861	311,907
R_{Bragg}	7,3	7,14	3,75

O intervalo de comprimentos de onda de baixa absorção (alta transmissão) e o limite de absorção (limite de transmissão) determinados na curva da Figura 5.3 são 338-1400 nm e ~338 nm, respectivamente, os quais estão de acordo com medidas similares realizadas por outros autores [9].

Figura 5.13. Espectro de absorção óptica de uma fibra monocristalina de CaMoO₄.

A perfeição estrutural de um cristal de CaMoO₄ foi analisada através da técnica de rocking (varredura ω com alta resolução), aplicada na região média (centro) distante 6 mm aproximadamente da primeira interface de cristalização de uma amostra sem tratamento térmico pós-crescimento. Uma das curvas de rocking obtidas está mostrada na Figura 5.14. A presença de somente um pico sem sub-estruturas nesta curva confirma a ausência de estrutura de subgrãos. O valor medido da largura a meia altura (FWHM) forneceu uma largura intrínseca de 0,018° (65 arcsec) que é um valor intermediário dos

valores típicos de FWHM encontrados na literatura para fibras monocristalinas de alta perfeição cristalina de sistemas óxidos, obtidas por diferentes técnicas de crescimento [10,11].

Figura 5.14. Curva de rocking de uma região de fibra monocristalina de CaMoO₄.

Radiografia de contraste de fase obtida de outra fibra monocristalina de CaMoO₄ permitiu constatar adicionalmente a alta perfeição cristalina na totalidade do seu volume (Figura 5.15). Nenhuma trinca longitudinal ou transversal foram evidenciadas neste caso.

A topografia cristalina de uma fibra monocristalina de CaMoO₄ foi estudada mediante topografia de raios-X. A Figura 5.16 mostra as imagens de topografia obtidas no topo (região próxima dos primeiros 2,0 mm crescidos), no meio, e no final (região próxima dos últimos 2,0 mm crescidos) de uma amostra selecionada.

Figura 5.15. Radiografia de contraste de fase de uma fibra monocristalina de CaMoO_4 .

Nenhum traço de falhas de empilhamento ou micro defeitos foi encontrado nas imagens da Figura 5.16 indicando e confirmando, mais uma vez, a alta perfeição estrutural destas fibras monocristalinas.

Figura 5.16. Imagens de topografia cristalina de monocristais de CaMoO_4 obtidas mediante a técnica de topografia de raios-X. (a) região próxima dos primeiros 2,0 mm de cristal crescido, (b) região do meio do cristal, (c) região próxima dos últimos 2,0 mm de cristal crescido.

5.3. Crescimento e Caracterização dos cristais gradientes $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$

A Figura 5.17 mostra a distribuição de temperatura medida durante o processo de crescimento de cristais gradientes de $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$. Observou-se que o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido foi entre 6415-6615 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, não muito diferente do gradiente de temperatura medido no CaMoO_4 .

Figura 5.17. Perfil de temperatura perto da interface sólido (cristal)/líquida(zona fundida) no crescimento de cristais gradientes de $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$ pela técnica LHPG.

Todos os cristais gradientes preparados foram crescidos usando os mesmos parâmetros de crescimento e velocidades do nutriente e de puxamento de 1,2 mm/min e 1,4 mm/min, respectivamente e como atmosfera de crescimento o ar. Nenhuma intervenção foi realizada para modificar consideravelmente a potência do laser durante o

crescimento a não ser que este tivesse sido interrompido. O ângulo de molhamento da zona fundida e o diâmetro médio do cristal em crescimento medidos na fusão da pré-fôrma compósita tiveram valores levemente diferentes (Figura 5.18). Na região rica em Ca estes valores foram de $2,60^\circ$ e 0,96 mm, respectivamente, na região de variação do gradiente de composição $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$ foram de $5,40^\circ$ e 1,014 mm, respectivamente, e para a região rica em Sr foram de $3,34^\circ$ e 1,0 mm, respectivamente (Figura 5.18). Essa variação dos valores do diâmetro das fibras pode ser explicado pelo fato do diâmetro do nutriente variar de 1,2 mm para as regiões de CaMoO_4 e SrMoO_4 para 1,4 - 1,45 mm nas regiões de gradiente de composição.

Figura 5.18. Imagens de zonas fundidas formadas na pré-fôrma compósita. À esquerda CaMoO_4 , ao centro $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$, à direita SrMoO_4 .

Após terminar o puxamento, o cristal gradiente assim como crescido foi levado para um forno resistivo para receber um leve tratamento térmico. A aparência cilíndrica

dos cristais gradiente de $\text{SrMoO}_4\text{-CaMoO}_4$ observada sob o microscópio óptico é mostrada na Figura 5.19.

Figura 5.19. Aspecto de um cristal gradiente de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$ sob microscópio óptico e fundo escuro.

A aparência incolor e clara (transparente) em todo o volume do cristal é típica de molibdatos alcalinos terrosos estequiométricos em oxigênio. A tendência do cristal assim que crescido é trincar alguns instantes depois de retirados da câmara de crescimento e este comportamento é eficientemente eliminado por um tratamento térmico adicional à temperatura de 1000 °C por 12 horas. Notavelmente, a aparência clara e livre de trincas dos cristais gradiente é totalmente mantida após polimento freqüente e ataque químico (erosão química), praticados para obter superfícies lisas e paralelas ao eixo de crescimento do cristal [12].

Mediante a moagem de três destes cristais gradientes com ~ 60 mm de comprimento obtêm-se material suficiente para fazer o estudo de difração de raios-X de

pó. Na Figura 5.20 encontra-se o difratograma de raios-X dos cristais gradientes de SrMoO_4 - CaMoO_4 moídos. A presença de picos satélites ao redor das principais reflexões do SrMoO_4 e CaMoO_4 é a primeira evidência da boa mistura dos componentes em todo o volume do cristal. A razão da intensidade de difração relativa entre o pico satélite e o próximo pertencente à reflexão principal do CaMoO_4 ou SrMoO_4 é proporcional à quantidade relativa de fase única e mista esperada [12].

Figura 5.20. Difratograma de raios-X de cristais gradientes de CaMoO_4 - SrMoO_4 moídos. Os índices identificam os picos associados as fases de CaMoO_4 e SrMoO_4 .

Análise detalhada da qualidade e composição dos cristais gradientes foi realizada em superfícies polidas e lisas, preparadas inicialmente com lixa de grão fino e finalizada com pasta de alumina.

Medidas de composição longitudinal e transversal (ao longo do eixo do cristal crescido e sobre a sua seção transversal) em um cristal gradiente de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$ de 20 mm de comprimento estão mostradas na Figura 5.21. Estas medidas confirmam a presença de gradientes de composição de Ca, Sr e Mo aproximadamente lineares e monotônicos.

Figura 5.21. Medidas de composição em cristais gradientes de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$. Os símbolos preenchidos representam a composição esperada. Os símbolos não preenchidos representam os dados experimentais.

Estes perfis de composição indicam a presença de gradientes de distâncias interplanares $\Delta d/d_{\text{médio}}/z$ na faixa $\sim 1,4\%/cm$ (planos a) a $\sim 2,1\%/cm$ (planos c), onde Δd , $d_{\text{médio}}$, e z são medidos entre dois pontos como a diferença entre distâncias interplanares, o valor médio destas, e a distância entre os pontos, respectivamente.

A perfeição dos cristais gradientes tratados termicamente a 150 °C por 2 h foi estudada mediante a técnica de rocking (varredura com alta resolução) aplicada em diferentes posições ao longo do cristal. As curvas de rocking obtidas da reflexão (1 1 2) de um cristal gradiente de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$ medidas em uma amostra sem polimento estão apresentadas na Figura 5.22. Elas apresentam uma mudança significativa no ângulo de Bragg e assim dão validade à correlação proposta da composição e o parâmetro de rede. Os valores máximo e mínimo da largura a meia altura (FWHM) das curvas de rocking, correspondentes a regiões de mais baixa e mais alta qualidade estrutural, respectivamente, foram de ~ 100 arcsec e ~ 46 arcsec. Estes dados mostram que a perfeição local do cristal é comprometida devido a possível tensão mecânica residual dentro do volume do cristal. Este problema certamente deve ser resolvido por um tratamento térmico adicional no cristal. Porém, estes valores são compatíveis com a faixa de valores publicados para outros cristais gradientes na literatura [13,14]. Assim, as curvas de rocking para este cristal com algumas tensões internas já mostram controle adequado sobre a qualidade e a composição do cristal.

Imagens de topografia de raios-X da família de reflexões (1 1 2), (2 2 4) e (3 3 6) para os casos Laue (transmissão) e Bragg (reflexão), usando feixe de raios-X branco (tubo de Mo, filamento $0,8 \times 12$ mm, take-off de 6° , voltagem de 50 KV, corrente de 35 mA), iluminando todo o comprimento e largura de um cristal gradiente de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$, tratado termicamente a 1000°C por 12h e polido mecanicamente e quimicamente em superfícies opostas, estão mostradas na Figura 5.23.

Figura 5.22. Curvas de rocking de um cristal gradiente de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$. O valor de z é medido partindo da região mais rica em Sr ($z=0$ significa 100% Sr). A reflexão de referência é a $(1\ 1\ 2)$.

Figura 5.23. Imagens da reflexão $(1\ 1\ 2)$ de um cristal gradiente de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$ obtidas por topografia de raios-X de uma amostra tratada termicamente, e polida mecanicamente e quimicamente.

Na Figura 5.23a (caso Laue) observa-se a reflexão (1 1 2) na formas de linhas brilhantes à direita da imagem (raias $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$), e na forma de um contínuo à esquerda da imagem (difração da radiação branca ou Brehmstrahlung), acompanhada por mais uma linha (raia K_{β}). A inclinação das linhas em relação a vertical indica uma variação de 0,215 mm em 10,0 mm do comprimento da amostra. Logo, o gradiente é de aproximadamente 1,65 %/cm. A separação nítida das raia $K_{\alpha 2}$ e $K_{\alpha 1}$ e a uniformidade da intensidade difratada ao longo de toda a amostra comprova uma ótima qualidade e perfeição cristalina. Nas Figuras. 5.23b e 5.23c (caso Bragg para as reflexões (2 2 4) e (3 3 6), respectivamente) observa-se novamente as raia $K_{\alpha 2}$ e $K_{\alpha 1}$ e K_{β} . A mosaicidade da amostra é aparentemente a mesma de um cristal não gradiente, ou seja não podia ser melhor já que se trata de um cristal mosaico. Para a realização destas medidas, principalmente do caso Laue, foi essencial fazer o polimento químico após o polimento mecânico para remover o material danificado.

5.4. Crescimento e caracterização do titanato de bário e cálcio congruente, $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$

As principais dificuldades do crescimento do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ a partir de uma zona fundida em técnicas de zona flutuante tal como LHPG são os altos pontos de fusão do material bem como a necessidade de otimizar o gradiente térmico na interface cristal-zona fundida.

Pré-fôrmas de seção transversal quadrada e comprimento de não mais que 25 mm, tratadas termicamente antes de usá-las como nutrientes e sementes, mostraram boas

propriedades mecânicas. Porém, a geometria destas pré-fôrmas mostrou-se inadequada para a formação de uma zona fundida estável. Durante o crescimento, os cantos da seção quadrada do nutriente foram fundidos depois que a região central. Esse fato provoca flutuação no tamanho da zona fundida. Além disso, o cristal final crescido apresenta cor marrom e várias trincas (Figura 5.24).

A curva de análise térmica diferencial adquirida das pré-fôrmas constituídas da mistura dos reagentes e pedestais extrudados somente, não tratados termicamente, mostra várias reações químicas que acontecem com o aumento progressivo da temperatura até 1280 °C (Figura 5.25). Quatro regiões de perdas de massa são identificadas como liberação de água (região I), decomposição do PVA (região II), decomposição do CaCO_3 (região III) e início da decomposição do BaCO_3 (região IV) que vai até 1450 °C.

Figura 5.24. Fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, preparada a partir de pré-fôrmas sinterizadas com seção transversal quadrada e com a fase desejada formada.

Figura 5.25. Curva de análise térmica diferencial medida na reação dos reagentes que formam o $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.

A grande liberação de CO_2 é esperada em tal caso devido a decomposição do PVA e carbonatos nos materiais de partida. A presença de CO_2 no meio afeta a estabilidade da zona fundida devido à formação de inclusões gasosas. Porém, cristais de boa qualidade podem ser crescidos nestas condições pelo controle do gradiente térmico e as taxas de puxamento dos cristais. Neste caso, a geometria cilíndrica das pré-fôrmas também ajudou a minimizar o desenvolvimento de inclusões devido à boa compatibilidade da pré-fôrma com a fonte de calor [15].

Um possível modelo para explicar a vantagem do uso de carbonatos como material de partida para o crescimento de cristais de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ pela técnica LHPG é o seguinte: o CO_2 liberado durante o estágio de fusão e crescimento pode ser

instantaneamente transformados em CO e O₂ de acordo com a teoria de equilíbrio para reações simultâneas [16], a medida que sai da zona fundida mantida à temperatura de fusão do Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO₃ (1593 °C). Como resultado, é provável que uma pequena quantidade, mas suficiente, de O₂ reaja com a zona fundida e o cristal em crescimento. Deste modo, cristais com pequena ou nenhuma deficiência de oxigênio podem ser crescidos. Esta observação também foi verificada no crescimento de cristais de titanato de estrôncio (SrTiO₃) por LHPG em um trabalho anterior por outros autores [17].

A Tabela VI resume os parâmetros de crescimento dos cristais de Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO₃ e as características observadas em cada caso de fibras crescidas. Quando o quociente entre as taxas de puxamento e alimentação (v_s/v_n) é menor do que 3,0, com a velocidade da semente sendo 0,15 mm/min, trincas helicoidais internas são formadas durante o crescimento do cristal [15].

Tabela VI. Parâmetros de crescimento testados no crescimento de Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO₃ pela técnica LHPG

v_s (mm/min)	v_n (mm/min)	Propriedades	
		Cor	Outras
0,65	0,65	Marrom claro	trincada
0,65	0,45	Marrom claro	trincada
0,45	0,45	Marrom claro	trincada
0,60	0,65	Marrom claro	trincada
0,35	0,20	Amarelo claro	trincada
0,35	0,15	Amarelo claro	Livre de trincas

Cristais de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ de boa qualidade óptica foram crescidos somente a partir de pré-fôrmas dos reagentes (segundo grupo) utilizando o ar como atmosfera de crescimento e com a otimização do gradiente térmico ao longo do cristal em crescimento pelo decréscimo do seu diâmetro.

A Figura 5.26 mostra a fibra de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ puxada a partir destas pré-fôrmas. O cristal tem uma coloração levemente amarela, mas é claro (transparente) e livre de inclusões e trincas. O ângulo de molhamento da zona fundida (Figura 5.27) e o diâmetro médio do cristal medidos foram de $5,98^\circ$ e 0,657 mm, respectivamente.

Figura 5.26. Fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ crescida a partir de pré-fôrmas dos seus reagentes não tratados termicamente antes do crescimento.

Figura 5.27. Imagem da zona fundida durante o crescimento de fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.

A Figura 5.28 mostra a distribuição de temperatura medida durante o crescimento do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, onde podemos observar que o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido foi de 4650-4850 °C/cm.

Figura 5.28. Perfil de temperatura perto da interface sólido (cristal)/líquida(zona fundida) no crescimento de fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ pela técnica LHPG.

O padrão de difração de raios-X usando o método de Laue no modo de retro-reflexão, com o eixo da fibra perpendicular ao feixe de raios-X apresenta reflexões bem definidas características da alta qualidade cristalina (Figura 5.29). A orientação ou direção de crescimento do cristal foi $[1\ 0\ 0]$ [15].

Figura 5.29. Padrão de difração de Laue de uma fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ crescida pela técnica LHPG, a partir de pré-ôrmas dos reagentes não-tratados termicamente antes do crescimento.

O padrão de difração de raios-X obtido de pó de cristais de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ moídos é mostrado na Figura 5.30. A verificação da formação da fase cristalina das fibras obtidas e o refinamento estrutural do material foi realizada usando o método de Rietveld para simular um difratograma de raios-X e dados da literatura [18]. Como na literatura havia somente dados do grupo espacial e dos parâmetros de cela os resultados desta análises de difração de raios-X revelaram que a fase cristalográfica obtida pertence ao grupo espacial $P4mm$ de acordo com os dados da literatura.

Figura 5.30. Difratoograma de raios-X refinado das fibras monocristalinas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, considerando-se simetria tetragonal com grupo espacial $P4mm$.

Tabela VII. Parâmetros do refinamento estrutural do $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$.

SRD	ref. [18]	Este trabalho
a (Å)	$3,962 \pm 0,002$	3,9582
b (Å)	$3,962 \pm 0,002$	3,9582
c (Å)	$3,999 \pm 0,002$	4,0040
β (°)	90	90
V (Å ³)	-----	62,735
R_{Bragg}	-----	1,27

A Tabela VII resume o ajuste dos principais parâmetros do refinamento estrutural. Os parâmetros de rede ajustados estão de acordo com os resultados

publicados recentemente para cristais de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ crescidos pelo método de Czochralski [18].

O coeficiente linear de absorção óptica da fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ (espessura 0,30 mm) foi avaliado no intervalo espectral de 350-700 nm registrando o espectro de uma absorção de uma lâmina polida deste material (Figura 5.31)

Figura 5.31. Espectro de absorção óptica de uma fibra monocristalina de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, corte longitudinal.

O índice de refração desta amostra medido a 575 nm por um método simples publicado na literatura [19] foi de $2,48 \pm 0,02$ e está de acordo com os dados da literatura para monocristais de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ [20]. A alta transparência a 400 nm sem nenhuma

estrutura de banda particular também foi observada em monocristais de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ com alta qualidade óptica crescidos pela técnica Czochralski [21,22].

Referências

- [1] RIETVELD H.M. J. Appl. Cryst. 10 (1969) 65.
- [2] DBWS-9807a, un upgraded version od DBWS-9411, described by YOUNG, SAKTHIVEL, MOSS and PAIVA-SANTOSS (1995).
- [3] RITTER C.; IBARRA M.R.; MORELLON L.; BLASCO j.; GARCÍA J.; TERESA J. M. De. J. Phys. Condens. Matter. 12 (2000) 8295.
- [4] BARBOSA L.B.; ARDILA REYES D.; ANDREETA J.P. J. Cryst. Growth 254 (2003) 378.
- [5] HAZEN R.M.; FINGER L.W.; MARIATHASAN J.W.E. J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 253.
- [6] OREWZYK J. J. Thermal Anal. 36 (1990) 2153.
- [7] BARBOSA L.B.; ARDILA REYES D.; CUSATIS C.; ANDREETA J.P. J. Cryst. Growth 235 (2002) 237.
- [8] WANDAHL G.; CHRISTENSEN N. Acta Chemica Scandinavica A 41 (1997) 358.
- [9] GRASSER R.; PITT E.; SCHAMANN A.; ZIMMERER G. Phys. Stat. sol. B69 (1975) 359.
- [10] CHANV V.I.; YOSHIKAWA A.; KEEWANOA Y.; HASEGAWA K.; FUKUDA T. J. Cryst. Growth 204 (1999)155.
- [11] IMAI K.; IMAEDA M.; UDA S.; TANIUCHI T.; FUKUDA T. J. Cryst. Growth 177 (1997) 79.

- [12]] BARBOSA L.B.; ARDILA REYES D.; KAKUNO E.M.; CAMPARIM R.H.; CUSATIS C.; ANDREETA J.P. J. Cryst. Growth 250 (2003) 67.
- [13] KOHNLE A.; SMITHER R.; GRABER T.; FERNANDEZ P.; BALLMOOS P.; Nucl. Instrum. Meth. Phys. Research A 416 (1998) 493.
- [14] PENZEL S.; NEUMANN W. J. Cryst. Growth 198/199 (1999) 811.
- [15] BARBOSA L.B.; ARDILA REYES D.; ANDREETA J.P. J. Cryst. Growth 231 (2001) 488.
- [16] BLACK W. Z.; HARTJEY J.G. Thermodynamics SI Version, 77 HaperCollins, New York, 1991, pp. 675-705,
- [17] ARDILA REYES D.; ANDREETA M.R.B.; CUFFINI S.L.; HERNANDES A.C.; ANDREETA J.P.; MASCAREÑAS Y.P.; Mater. Res. 1 (1998) 11.
- [18] KUPER C.; PANKRATH R.; HESSE H. Appl. Phys. A65 (1997) 301.
- [19] SASTRY P.U.M.; SEQUEIRA A.; RAJAGOPAL H.; DASANNACHARYA B.A.; BALAKUMARA S.; ILANGO VAN R.; RAMASAMY P. J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 2905.
- [20] SIMON M.; MERSH F.; KUPER C.; MENDRICKS S.; WEVERING S.; IMBROCK J.; KRÄTZIG E. Phys. Stat. Sol. A159 (1997) 559.
- [21] VENHUIS H.; BÖGER T.; PEITHMANN K.; FLASPÖHLER M.; BUSE K.; PANKRATH R.; HESSE H.; KRÄTZIG E. Appl. Phys. B70 (2000) 797.
- [22] MAZUR A.; STEVENDAAL Van U.; BUSE K.; WEBER M.; SCHIMER O. F.; HESSE H.; KRÄTZIG E. Appl. Phys. B65 (1997)301.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Recomendações Para Futuros Trabalhos

Conclusões

Durante a realização desta Tese de Doutorado obteve-se um conjunto de importantes resultados relacionados essencialmente com:

1. A preparação inédita de fibras monocristalinas dos compostos estudados pela técnica de tipo zona flutuante.

Fibras monocristalinas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$, CaMoO_4 , $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ foram preparadas pela primeira vez pela técnica LHPG com alta qualidade estrutural e óptica. Junto com a otimização de crescimento destes materiais, outros das mesmas respectivas famílias como o SrMoO_4 e o $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ também foram crescidos e utilizados para melhorar a preparação de todos os cristais bem como para desenvolver novos materiais que chamamos de cristais gradiente como foi o caso do cristal de $\text{CaMoO}_4\text{-SrMoO}_4$. O $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ continua sendo um material de alto interesse em aplicações relacionadas com ferroeletricidade e efeito fotorefrativo apesar da grande dificuldade

encontrada na sua preparação por técnicas tradicionais como a de Czochralski. A sua preparação por técnicas de zona flutuante, por exemplo LHPG, como demonstrado, é possível. É necessário apenas adequar as condições de preparação para se obter cristais maiores. Nos últimos anos o CaMoO_4 voltou a ser um material de alto interesse, principalmente em aplicações relacionadas com a fabricação de lasers de estado sólido, de investigações. Os cristais de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ podem ser agora crescidos com alto controle da sua composição como demonstrado e novas interpretações de suas propriedades físicas devem surgir nos próximos anos.

2. A caracterização pela primeira vez, em alguns casos, das fibras monocristalinas dos materiais crescidos pela técnica LHPG mediante técnicas estruturais e ópticas.

Junto com a otimização das condições de crescimento de todos os materiais técnicas de caracterização estrutural e óptica, foram desenvolvidas em cooperação com outros laboratórios do IFSC (Laboratório de Óptica) e de outras universidades, como a Universidade Federal do Paraná (Laboratório de óptica de raios-X e instrumentação – LORXI. Essas interações têm sido importantes porque devido a elas novos temas de pesquisa têm sido desenvolvidos e cooperações internacionais têm surgido através da divulgação destes resultados interessantes.

3. A estratégia bem sucedida da preparação dos cristais gradientes

A participação em eventos locais e internacionais para a divulgação dos resultados aqui apresentados sempre ajudou a reunir idéias que permitiram melhorar a pesquisa. A

própria idéia de desenvolver os cristais gradientes surgiu de uma destas participações, e permitiu abrir um panorama maior de pesquisas em cristais crescidos pela técnica LHPG. É importante destacar que a estratégia desenvolvida para preparar cristais gradientes por LHPG é aplicável na preparação não apenas de cristais gradientes semicondutores como vinha acontecendo na última década, mas pode ser extensível a outras famílias diversos de materiais, em particular, famílias de óxidos binários, ternários, etc., que formem uma solução sólida completa. Até a data de apresentação desta Tese, pesquisas realizadas dentro do GCCMC/IFSC verificaram esta expectativa com a preparação de cristais gradientes de tantalatos e niobatos de terras raras, que além de possíveis aplicações em óptica de raios-X podem ser utilizados para mapeamento de propriedades fortemente dependentes da estrutura. Cabe comentar também, que a nossa estratégia para desenvolver os cristais gradientes é parecida com outra estratégia desenvolvida por uma equipe de pesquisa européia (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Université Lyon 1, UMR 5620 du CNRS), com diferenças notáveis entre os objetivos de aplicação e características de composição final dos cristais. Enquanto o objetivo inicial de aplicação deste trabalho foi o uso dos cristais em óptica de raios-X, a da equipe européia é mapear propriedades ópticas das diversas composições; enquanto que nós preparamos uma solução sólida completa em um cristal gradiente, a equipe européia prepara cristais com gradiente linear de dopantes.

4. A estratégia bem sucedida de formação de fases sensíveis à atmosfera mediante a técnica LHPG modificada

Molibdato de ferro e cálcio ($\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$) mostrou-se bastante sensível à atmosfera de crescimento cristalino na aplicação da técnica LHPG para a sua

preparação. O $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ é afetado principalmente na composição dos seus cátions e evidenciou-se uma forte dependência da microestrutura e propriedades magnéticas macroscópicas com a atmosfera de crescimento utilizada. Isto explica a enorme dificuldade na preparação do mesmo composto por outras técnicas em que o produto obtido geralmente não é de boa qualidade. Os cristais de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ obtidos nesta pesquisa apresentam homogeneidade e monocristalinidade em um volume considerável de cada amostra. Com isto, disponibiliza-se monocristais de alta qualidade estrutural e homogeneidade para determinar as propriedades de magneto-transporte mais interessantes do $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$. A medição destas propriedades não foi objetivo desta Tese devido a dificuldades previstas na preparação e caracterização de amostras das dimensões das fibras monocristalinas. Determinou-se, porém, a faixa de temperatura em que o $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ pode ser considerada uma fase estável. Esta informação é importante para aplicações futuras do material.

Muitos destes resultados foram possíveis em boa parte devido a modificações realizadas no sistema LHPG construído e utilizado nas instalações do GCCMC/IFSC. Entre as modificações estiveram a construção de um reflexicon mais versátil para controlar o formato de feixe laser que permite a formação da zona fundida, e o sistema de controle de retro-alimentação do laser de CO_2 que permitiu o ajuste fino da sua potência.

Recomendações para futuros trabalhos

Pelo conjunto de resultados apresentados nesta Tese, recomendamos:

1. Dar continuidade na pesquisa de novos materiais usando como compostos básicos aqueles que contém elementos cujos estados de valência possam ser sensíveis à atmosfera de crescimento.
2. Ampliar a pesquisa dos materiais obtidos preparando-os agora dopados com elementos de transição e/ou elementos de terras raras já que eles tem saída para pesquisas relacionadas com laser de estado sólido e, ainda, a melhora de alguma das propriedades mais significativas de cada material.
3. Manter as técnicas de caracterização adaptadas para as fibras monocristalinas (estruturais, térmicas e ópticas) e procurar adequar outras técnicas de caracterização complementares (elétricas, magnéticas, etc.).
4. Insistir no uso da estratégia estabelecida para a preparação de cristais gradientes descrita nesta Tese, ou ainda melhorá-la, e procurar fazer alguma modificação adicional ao sistema LHPG para obtê-los em diâmetros maiores que é muito conveniente para sua caracterização e possíveis aplicações.

APÊNDICE A

Composição de Equilíbrio em Reações Químicas

Tabela A1. Valores de $\ln(K_p)$ [1]

Para a reação $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D$, a constante de equilíbrio K_p é definida como: $K_p \equiv \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}}$

Temp. K	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$	$\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}$	$\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}$	$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	$1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}$
298	- 164.005	- 186.975	- 367.480	- 92.208	- 106.208	- 103.762	- 35.052
500	- 92.827	- 105.630	- 213.372	- 52.691	- 60.281	- 57.616	- 20.295

1000	- 39.803	- 45.150	- 99.127	- 23.163	- 26.034	- 23.529	- 9.388
1200	- 30.874	- 35.005	- 80.011	- 18.182	- 20.283	- 17.871	- 7.569
1400	- 24.463	- 27.742	- 66.329	- 14.609	- 16.099	- 13.842	- 6.270
1600	- 19.637	- 22.285	- 56.055	- 11.921	- 13.066	- 10.830	- 5.294
1800	- 15.866	- 18.030	- 48.051	- 9.826	- 10.657	- 8.497	- 4.536
2000	- 12.840	- 14.622	- 41.645	- 8.145	- 8.728	- 6.635	- 3.931
2200	- 10.353	- 11.827	- 36.391	- 6.768	- 7.148	- 5.120	- 3.433
2400	- 8.276	- 9.497	- 32.011	- 5.619	- 5.832	- 3.860	- 3.019
2600	- 6.517	- 7.521	- 28.304	- 4.648	- 4.719	- 2.801	- 2.671
2800	- 5.002	- 5.826	- 25.117	- 3.812	- 3.763	- 1.894	- 2.372
3000	- 3.685	- 4.357	- 22.359	- 3.086	- 2.937	- 1.111	- 2.114
3200	- 2.534	- 3.072	- 19.937	- 2.451	- 2.212	- 0.429	- 1.888
3400	- 1.516	- 1.935	- 17.800	- 1.891	- 1.576	0.169	- 1.690
3600	- 0.609	- 0.926	- 15.898	- 1.392	- 1.088	0.701	- 1.513
3800	0.202	- 0.019	-14.199	- 0.945	- 0.501	1.176	- 1.356

4000	0.934	0.796	-12.660	- 0.542	- 0.044	1.599	- 1.216
4500	2.486	2.513	- 9.414	0.312	0.920	2.490	- 0.921
5000	3.725	3.895	- 6.807	0.996	1.689	3.197	- 0.686
5500	4.743	5.023	- 4. 666	1.560	2.318	3.771	- 0.497
6000	5.590	5.963	-2.865	2.032	2.843	4.245	- 0.341

Para a reação química,

estabelece-se que,

$$1 = x + y ; 2 = x + 2y + 2z \quad (\text{pelo princípio de conservação da massa})$$

e assim resulta que $y = 1 - x$, $z = x/2$. Então, a equação (A1) pode ser re-escrita como,

O número de moles total de produtos N é igual a $x + (1 - x) + x/2 = 1 + x/2$, ou seja, $N = 1 + x/2$. Portanto, conforme a lei das pressões parciais, as pressões parciais p dos produtos em termos das suas quantidades molares e da pressão total P são,

$$p_{CO} = \frac{x}{1 + (x/2)} P \quad ; \quad p_{CO_2} = \frac{(1 - x)}{1 + (x/2)} P \quad ; \quad p_{O_2} = \frac{(x/2)}{1 + (x/2)} P \quad (A3)$$

Substituindo estas pressões parciais na expressão para K_p e o valor de K_p ($T = 2600 \text{ K}$) conforme a Tabela 1, chegase ao polinômio,

$$x^3 P - 0,00369x^2 + 0,01107x - 0,0738 = 0 \quad (A4)$$

As soluções deste polinômio para os casos $P = 1 \text{ atm}$ e $P = 10 \text{ atm}$. são 0,176 e 0,086, respectivamente. Assim a equação (A2) pode ser re-escrita da seguinte maneira,

O mesmo procedimento aplicado à seguinte reação:

resulta em $y = 1 - x$, $z = x/2$, $N = x + y + z + 1 = 2 + (x/2)$. Então,

$$p_{CO} = \frac{x}{2+(x/2)}P \quad ; \quad p_{CO_2} = \frac{(1-x)}{2+(x/2)}P \quad ; \quad p_{O_2} = \frac{(x/2)}{2+(x/2)}P \quad (A9)$$

$$x^3(P-0,0037)-0,0074x^2+0,0259x-0,0148=0 \quad (A10)$$

As soluções deste polinômio, para os casos $P = 1$ atm e $P = 10$ atm são, 0,212 e 0,107, respectivamente. Assim a equação (A7) pode ser re-escrita da seguinte maneira,

A Figura A1 mostra como muda a quantidade de cada produto para a reação exemplificada pela equação (A4).

Observa-se que o quociente entre os moles de CO_2 e O_2 produzidos vai aumentando a medida que a pressão é incrementada. Este fato favorece o processo de oxidação do cristal em crescimento e explica porque muitos óxidos crescem estequiometricamente em oxigênio usando a técnica LHPG. O fato de que este quociente seja diferente para cada valor da pressão indica que esse quociente pode ser “sintonizado” para favorecer em maior ou menor grau processos de oxidação (ou redução).

Figura A1. Moles de produtos como função da pressão total dos mesmos para a eq. (A4), no caso de $T = 2600\text{ K}$.

A Figura A2 mostra como muda a quantidade de cada produto para a reação exemplificada pela equação (A8).

Figura A2. Moles de produtos como função da pressão total dos mesmos para a eq. (A8).

Observa-se que o quociente entre as moles de O_2 e CO_2 produzidos mantêm-se aproximadamente constante com uma produção sempre superior de CO_2 a medida que a pressão é incrementada. Este fato favorece o processo de redução do cristal em crescimento e explica porque em alguns óxidos é possível controlar a sua redução em oxigênio usando a técnica LHPG. O fato de que este quociente seja aproximadamente constante para cada valor da pressão indicaria que esse quociente não poderia ser “sintonizado” eficientemente para favorecer em maior ou menor grau processos de redução (ou oxidação). Porém, observa-se que a produção de CO_2 e O_2 cai muito em uma faixa pequena de pressões (0.5-1.5 atm.). Isto explicaria porque nesta faixa de pressão e não em outra foi possível influenciar eficientemente alguns materiais ($CaMoO_4$ e Ca_2FeMoO_6) neste trabalho de Tese.

Referência

- [1] BLACK W.Z.; HARTLEY J.G. Thermodynamics, Second Edition, SI version, 1991 by HarperCollins Publishers, pag.675-700.