UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE $SrMO_3$, Sr_2MO_4 (M=Ru, Ti, V) E DAS SUAS SOLUÇÕES SÓLIDAS

Diógenes Reyes Ardila

Tese apresentada à Área Interunidades do EESC, IFSC, IQSC, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

USP/IFSC/SBI

8-2-001392

São Carlos

2001

Reyes Ardila, Diógenes

Preparação e propriedades de fibras monocristalinas de $SrMO_3$, Sr_2MO_4 (M=Ru, Ti, V) e das suas soluções sólidas

136 p.

Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos, 2001.

Orientador : Prof. Dr. José Pedro Andreeta

1. Extrusão. 2. LHPG 3. Óxidos de metais de transição. I.Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil
Tel.: (0xx16) 273-9589 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DIOGENES REYES ARDILA, **APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM** 02/02/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *JOSÉ PEDRO ANDREETA* - IFSC/USP (Orientador)

Prof. Dr. *LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES* - IFSC/USP

Prof. Dr. *RUBENS CARAM JÚNIOR* - UNICAMP

Profa. Dra. *SÔNIA LÍCIA BALDOCHI* - IPEN

Prof. Dr. *JOSÉ ARANA VARELA* - UNESP/Araraquara

Aos meus sobrinhos Jonathan e Sílvia

A minha afilhada Paola Andréa

AGRADECIMENTOS

Orientação

Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Bolsa de Estudos

FAPESP

Cooperação em pesquisa

Profs. Dr.s. Yvonne. P. Mascarenhas, Silvia L. Cuffini, A. C. Hernandes, M. Siu Li, Luiz A. de O. Nunes, Heitor C. Basso.

Drs. Ronan Lebullenger, Cristina T. Monteiro Ribeiro, Silvania Lanfredi.

Mestr.s. André L. Martinez, Zélia S. Macedo, Luciara B. Barbosa, Marcelo R. B. Andreeta, Luis H. C. Andrade, Andrea S. S. de Camargo.

Convivência

William H. Lizcano Valbuena, Williams G. Mamani & Flia, César O. Avellaneda, Carlos T. Ríos, Lisa A. Prato, Srdjan Milenkovic.

Auxilio Técnico

Membros da Oficina de Mecânica do IFSC/USP.

Membros da Biblioteca do IFSC/USP e da EESC/USP.

Membros da Oficina de Óptica do IFSC/USP.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS vi

LISTA DE ABREVIATURAS viii

LISTA DE SÍMBOLOS ix

RESUMO xii

ABSTRACT xiii

Capítulo 1 1

INTRODUÇÃO 1

1.1. Crescimento cristalino de óxidos de metais de transição (OMTs) ternários 1

1.2. Objetivo desta Tese 2

Capítulo 2 5

ASPECTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DO CRESCIMENTO DE FIBRA CRISTALINA 5

2.1. O estudo e as aplicações das fibras cristalinas (FCs) 5

2.2. Fenomenologia do crescimento de FC 13

Capítulo 3 17

METODOLOGIA DA PESQUISA 17

3.1. Natureza dos reagentes químicos 17

3.2. Propriedades físicas e químicas de OMTs 17

3.3. Processamento do material de partida 27

3.4. Sistema de crescimento cristalino 32

3.5. Métodos de Caracterização de FC 36

3.6. Preparação de amostras de estudo 38

3.7. Sistema LHPG modificado para a preparação de FC em ambiente gasoso isostático, em médias e baixas pressões 39

Capítulo 4 45

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO 45

4.1. Crescimento de FMC de $SrTiO_3$ pela técnica LHPG 45

4.2. Crescimento de FMC de $SrVO_3$ no sistema LHPG modificado 54

4.3. Crescimento de FMC de Sr_2RuO_4 pela técnica LHPG 63

4.4. Crescimento de FC das soluções sólidas $SrTi_{1-x}V_xO_3$, $SrV_{1-x}Ru_xO_3$, $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$ e de Sr_2VO_4 72

Capítulo 5 85

CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA A INTERPRETAÇÃO GLOBAL DE RESULTADOS 85

5.1. Introdução 85

5.2. Análise da termoquímica do crescimento de FC óxida pela técnica LHPG : particularidades dos carbonatos 87

5.3. Efeitos da pressão externa na composição das fibras monocristalinas 95

5.4. Efeito da alteração do gradiente térmico no crescimento de FC pela técnica LHPG 105

Capítulo 6 113

CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 113

6.1. Conclusões Finais 113

6.2. Recomendações para futuros trabalhos 116

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 118

Apêndice A 128

DEFINIÇÕES E CONCEITOS DA ENGENHARIA DE CERÂMICAS

E DAS TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS 128

Apêndice B 133

PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS

INTERNACIONAIS E BRASILEIRAS 133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Quadro de publicações sobre preparação, caracterização e aplicação de FCs entre as décadas 1960-200 [11]. 6

Figura 2. A técnica de zona flutuante denominada LHPG; (a) etapas, (b) perfil térmico na região de crescimento cristalino. 12

Figura 3. Fluxograma de um método de sol-gel para preparação de $SrTiO_3$. 28

Figura 4. Procedimento de elaboração e corte de pastilhas cerâmicas em pedestais para a sua utilização como sementes e nutrientes na técnica LHPG. (a) prensagem de pós, (b) sinterização, (c) corte, (d) tratamento térmico. 30

Figura 5. Etapas de um processo de extrusão a frio de pós cerâmicos em um aparelho do tipo pistão ; (a) evacuação de ar do barril, (b) compactação da carga, (c) extrusão 31

Figura 6. Detalhes de um aparelho extrusor do tipo pistão utilizado para a preparação de pedestais cerâmicos no presente trabalho. O aparelho foi construído na oficina de mecânica do IFSC/USP. (a) aparelho montado, (b) pistão, barril e matriz extrusora (b) (de esquerda para direita, respectivamente) 32

Figura 7. Sistema LHPG convencional com a fonte de calor (laser de CO_2) na configuração vertical. 35

Figura 8. Sequência (a-d) de etapas no crescimento cristalino em ambiente controlado pela técnica LHPG 36

Figura 9. Montagem de amostra para medida elétrica. A amostra é envolvida por material isolante e fita isolante (PVC) depois de pousar os eletrodos sobre ela. 37

Figura 10. Preparação de amostras paralelepípedos laminares por lapidação e polimento de FC 39

Figura 11. Sistema LHPG modificado para crescimento FC em baixa e media pressão; (a) sistema em operação, (b) caixa de componentes ópticos da câmara de crescimento mostrando o principio de expansão do feixe laser mediante um reflaxicon 41

Figura 12. Partes constituintes desmontadas do sistema LGPH modificado. 43

Figura 13. Esquemático do processamento de reagentes destinado à obtenção de nutrientes e sementes para crescimento de FMC de $SrTiO_3$ por LHPG 48

Figura 14. FMCs de $SrTiO_3$ crescidas de pedestais dos grupos C, D, E, F 51

Figura 15. Difratograma de Laue obtido no modo de retro-reflexão de uma FMC de $SrTiO_3$ crescida de pedestais do grupo F 52

Figura 16. Resistividade elétrica em função da temperatura de FMC de $SrTiO_3$ crescida de pedestal do grupo F (curva superior) e do grupo E (curva inferior) 53

Figura 17. Fotografias de difração de raios X obtidas pelo método de Laue e miscroestruturas de FMC crescidas de pedestais do grupo 1 (a e c) e 2 (b e d) 60

Figura 18. Resistividade elétrica em função da temperatura (símbolo preenchido=aquecimento, símbolo não preenchido=resfriamento) de FMC crescida de pedestais do grupo 1 (a) e 2 (b). Ver Tabela 9. 62

Figura 19. (a) FMC de Sr_2RuO_4 crescida a partir de pedestais de $SrRuO_3$ em duas diferentes amplificações (barra de escala igual a 0,8 mm) destacando plano de clivagem, (b) esquemático construído a partir da análise composicional de nutrientes de $SrRuO_3$, zona fundida congelada e FMC de Sr_2RuO_4 67

Figura 20. Fotografia de difração de raios X obtida pelo método de Laue de FMC de Sr_2RuO_4 69

Figura 21. Resistividade elétrica em função da temperatura de FMC de Sr_2RuO_4 medida ao longo do seu eixo de crescimento 69

Figura 22. Condição de maior estabilidade da zona fundida no crescimento de FC da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$ 74

Figura 23. (a-c) Detalhes micro-estruturais de FC da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$, e (d) de fibra crescida a partir de $Sr_4V_2O_9$. 78

Figura 24. Resistividade elétrica em função da temperatura (símbolo preenchido=aquecimento, símbolo não preenchido=resfriamento) de uma FC crescida a partir de pré-formas da mistura de reagentes $SrCO_3$+0,75TiO_2+0,25VO_2 (equação 10). 79

Figura 25. Detalhes de FC crescida a partir de pré-formas constituidas da mistura de reagentes conforme a reação dada pela equação 11 (o diâmetro do nutriente é de 1,0 mm). (a) de esquerda para a direita : nutriente, FC, semente; (b) ampliação da imagem (a); (c) tentativa de clivagem; (d, e) seções transversais opostas da FC; (f) seção transversal da interface semente-FC do lado da semente 81

Figura 26. Detalhes de FC crescida a partir de pré-formas constituídas da mistura de reagentes conforme a reação dada pela equação 11 (o diâmetro do nutriente é de 1,0 mm). (a) o lado B foi puxado mais rápido (0,5 mm/min) que o lado A (0,3 mm/min) (b) planos aparentes de clivagem e camada de resíduos depositados na superfície da FC mostrada em (a); (c) FC depois de retirada a camada de resíduos; (d, e) seções transversais opostas da FC; (f) fibra cristalina em pé sobre um dos seus planos de clivagem aparente. 82

Figura 27. Calores e temperaturas de dissociação de alguns carbonatos Selecionados 88

Figura 28. Pressão de vapor de CO_2 em função da temperatura para o $SrCO_3$ 88

Figura 29. Variação da constante de equilibrio quadrática em função da fração de CO (x) produzida para dois valores de pressão externa conforme a equação 12. 90

Figura 30. Relação entre a constante de equilibrio quadrática e a temperatura de dissociação para P_e=1 bar na reação descrita pela equação 12. 90

Figura 31. Perfis espaciais esperados para a zona líquida entre dois sólidos conforme a equação 13. 97

Figura 32. Variação da pressão de vapor com o tamanho da zona líquida (uma gota esférica neste caso) segundo a equação 17. 98

Figura 33. Esquemático dos parâmetros envolvidos na equação 19. Ver texto. 101

Figura 34. (a-d) [Nd] em função da coordenada z para FMC de $Er:Ca_3V_2O_8$ crescida por LHPG em diferentes ambientes de O_2. (e) curva de k_o/k_{p2} em função de P_{O2} uma dependência linear entre estes dois parâmetros é aproximadamente k_o/k_{p2} = (1,347 ± 0,045)+(0,016 ± 0,004) (f) curva de h/k_{p2} em função de P_{O2} 102

Figura 35. Simulação de distribuições de temperatura axial normalizada para FMC em função do seus parâmetros termo-físicos (equação 27). 109

Figura 36. (a) Espelho de duplo foco projetado e construído na oficina de mecânica do IFSC/USP, (b) principio de funcionamento da dupla focalização do feixe laser. 111

Figura 37. FMC de $LiNbO_3$ crescida utilizando o espelho de duplo floco.; é a separação entre os focos do espelho; a FMC crescida com =0,7 mm/min teria rachado com focalização do anel laser em um ponto só. 112

Figura 38. Perfis de temperatura e gradientes térmicos medidos em FMC de $LiNbO_3$ crescida com o anel laser focalizado em um ponto (monofocal) e em dois pontos distanciados 1,0 mm. 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais e aplicações de diversos materiais no formato de FCs 7

Tabela 2. Propriedades físico-químicas de reagentes usados neste trabalho [T16] 18

Tabela 3. Propriedades do cristal de $SrTiO_3$ e de outras fases do sistema Sr-Ti-O 23

Tabela 4. Propriedades do cristal de $SrRuO_3$ e de outras fases do sistema Sr-Ru-O 25

Tabela 5. Propriedades do cristal de $SrVO_3$ e de outras fases do sistema Sr-V-O 26

Tabela 6. Evolução do sistema LHPG básico 34

Tabela 7. Roteiro da preparação de nutrientes e sementes para crescimento de FMC de $SrTiO_3$. Os casos A, B, e C correspondem a pedestais de seção transversal quadrada. Os casos D, E, e F correspondem a pedestais de seção transversal circular 48

Tabela 8. Características dos materiais de partida no crescimento de FMC de $SrVO_3$ 56

Tabela 9. Composição das FMCs crescidas de pedestais dos grupos 1 e 2 (ver texto) 59

Tabela 10. Refinamento dos parâmetros cristalográficos para FMC de Sr_2RuO_4 70

Tabela 11. Resumo das composições em FC da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$ 76

Tabela 12. Resumo das composições de FC da serie $SrV_{1-X}Ru_XO_3$ obtida por LHPG a partir da reação dada pela equação 11. 80

Tabela 13. Resumo das composições de FC da serie $SrTi_{1-X}Ru_XO_3$ obtida por LHPG a partir da reação (VIII) 84

Tabela 14. Resumo das condições de crescimento necessárias para a preparação de FCs de rutenatos, titanatos e vandatos de estrôncio, e das suas soluções sólidas 86

Tabela 15. Parâmetros de ajuste encontrados na aplicação da equação 19 em FMCs de Er:$Ca_3V_2O_8$ crescidas por LHPG em diferentes pressões de oxigênio 101

Tabela 16. Propriedades termo-físicas do LiNbO3 108

LISTA DE ABREVIATURAS

AIFR - Ambiente isostático fortemente redutor

AILR - Ambiente isostático levemente redutor

AII - Ambiente isostático inerte

ATM - Atmosfera ou ambiente de crescimento cristalino

EDX - Análise de dispersão de raios X

FCs - fibras cristalinas

FMCs - fibras monocristalinas

HTSCs-High temperature superconductors (supercondutores de alta temperatura)

LHPG - Laser-heated pedestal growth (fusão a laser de pedestais)

OMTs - Óxidos de metais de transição

PVA - Poly Vinil Alcool (Álcool de polivinila)

PVC - Polyvinyl chloride (cloreto de polivinilo)

RE - Rare earth (elemento de terra rara)

TMC - Tamanho médio do cristalito

TSSG - Top Seeded Solution Growth (crescimento a partir de uma solução com semente na superficie)

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Coeficiente de dilatação térmica linear

b - Módulo do vetor de Burgers

Bi - Número de Biot

c - calor específico

C_{sc} - Concentração de dopante ou impureza no cristal

C_{sn} - Concentração média de dopante ou impureza no nutriente

d_L - Densidade de massa do líquido

d_c - Densidade de massa do cristal

ε_b - Tensão interna elástica máxima permitida

ΔH_f - Calor de fusão

ΔH^o_{298} - Calor de dissociação

Δi - Diferência entre constantes condicionais

Δz - Diferência entre o número de moles de produtos e reagentes

dT/dr - Gradiente térmico radial na fibra monocristalina

dT/dz - Gradiente térmico longitudinal na fibra monocristalina

ϕ_0 - Ângulo de estabilidade da zona fundida

G_c - Gradiente de temperatura no cristal

G_L - Gradiente de temperatura no liquido

γ_T - Difusividade térmica

h - Altura da zona fundida

γ_L - Tensão superficial do liquido

k_c - Condutividade térmica do cristal

κ_c - Constante de resfriamento

K_c - Constante de capilaridade

κ_h - Coeficiente de transferência de calor

k_L - Condutividade térmica do líquido

k_0 - Coeficiente de distribuição efetivo

K_p - Constante de equilíbrio da reação

κ_P , κ_R - Constantes de absorção média de Planck e Rosseland

$k_{\rho 1}$ - Quociente entre as densidades do nutriente e do cristal

$k_{\rho 2}$ - Quociente entre os produtos r^2vd do nutriente e do cristal

λ - Comprimento de onda

λ_T - Resistividade térmica

M - Metal de transição

N - Ìndice de refração

N_d - Densidade de deslocações

P_e, p_e - Soma de pressões parciais de subprodutos de uma reação química

Pe - Número de Péclet

P_L, p_L - Pressão hidrostática

P_v, p_v - Pressão de vapor

r_1, r_2 - Raios de curvatura da superficie curva de uma zona fundida

r_A - Raio iônico do elemento alcalino A

r_B - Raio iônico do metal de transição B

r_C - Raio do cristal

r_n - Raio do nutriente

r_0 - raio iônico do oxigênio

ρ - Resistividade elétrica

σ - Desvio padrão de uma medida

σ_{SB} - Constante de Stefan-Boltzmann

$\varnothing$ - Diâmetro

T - Temperatura em °K

T_a - Temperatura do ambiente de crescimento

t - Tempo

τ - Fator de tolerância de Goldschmidt

T_m, T_L - Temperatura de fusão

v_n - Velocidade de puxamento do nutriente

v_c - Velocidade de puxamento do cristal

V_{ZF} - Volume da zona fundida

X - Quantidade molar

z - Direção de crescimento da fibra monocristalina

Z - Número atômico

z_{cr} - Distância ao longo do cristal, medida desde a interface líquido-sólido, onde as temperaturas do cristal e a do ambiente de crescimento são iguais

RESUMO

Nesta tese estudamos as condições para o crescimento estável dos compostos óxidos de metais de transição Sr_2MO4 e das soluções sólidas $SrM_{1-x}M'_xO_3$, (M,M'=Ru,Ti,V) pela técnica de fusão a laser de pedestais. Os nutrientes e sementes policristalinos utilizados para produzir fibras monocristalinas crescidas por fusão a laser não foram, em geral, nem queimados nem sinterizados antes do seu uso. Dois caminhos diferentes de processamento foram seguidos para a preparação de amostras cristalinas. A melhor condição de crescimento cristalino encontrada foi a que envolve o uso de atmosfera gasosa isostática como ambiente de crescimento cristalino. Porém, enquanto que fibras monocristalinas altamente homogêneas de $SrTiO_3$, Sr_2RuO_4 e $SrVO_3$ foram obtidas desta maneira, foi muito difícil estabelecer condições aceitáveis de crescimento cristalino para as soluções sólidas. A forte influência da natureza química do ambiente de crescimento cristalino e dos reagentes químicos de partida na qualidade da fibra monocristalina foi investigada. Explicações para as principais dificuldades encontradas no crescimento tanto das composições extremas como das suas soluções sólidas foram inferidas usando argumentos termodinâmicos e cálculos semi-empíricos dos parâmetros importantes envolvidos no processo de crescimento cristalino. A caracterização das fibras monocristalinas incluiu algumas adaptações aos métodos tradicionais de caracterização da resistividade elétrica, microestrutura e composição em cristais volumétricos.

ABSTRACT

In this thesis we have studied the conditions for the stable growth of the transition metal oxide compounds Sr_2MO_4 and solid solutions $SrM_{1-x}M'_xO_3$, (M,M'=Ru,Ti,V) by the laser-heated pedestal growth (LHPG) technique. The polycrystalline seed and feed rods used to grow single crystal fibers have, in general, not been fired or sintered prior to use. Two different processing methods were followed to prepare single crystal samples. The best crystal growth condition found was one involving the use of isostatic gaseous atmosphere as the crystal growth ambient. However, while highly homogeneous $SrTiO_3$, Sr_2RuO_4 and $SrVO_3$ single crystal fibers were obtained in this way, it was very difficult to establish acceptable crystal growth conditions for the preparation of the solid solutions. The strong influence of the chemical nature of the crystal growth ambient and starting reagents on the single crystal fiber quality was investigated. Explanations for the main difficulties found to grow both the extreme compositions and their solid solutions have been inferred using thermodynamic arguments and semi-empirical calculations of important parameters involved in the crystal growth process. Single crystal fibers characterization included some adaptations to the traditional electrical resistivity, microstructural and compositional methods practised in bulk crystals.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Crescimento cristalino de óxidos de metais de transição (OMTs) ternários

Antes de descrever os resultados obtidos neste trabalho é importante fazer um comentário sobre as propriedades físicas dos compostos escolhidos e de suas potencialidades em aplicações cientificas e tecnológicas.

Em termos gerais, o interesse pelos óxidos de metais de transição (OMTs) ternários tem crescido muito com a compreensão das relações entre as suas propriedades elétricas e magnéticas com a estrutura cristalina. Dentre as suas mais diversas estruturas cristalinas, a perovskita é a de maior interesse atualmente [1], uma vez que parece existir uma íntima relação entre esta e as suas propriedades elétricas, em particular, com a supercondutividade em altas temperaturas. A estrutura perovskita em OMTs pode ser classificada em duas categorias: a perovskita tridimensional de formulação química ABO_3, e a perovskita bidimensional ou de camadas de formulação química $AO{\bullet}(ABO_3)_n$, onde A representa um elemento alcalino, B um metal de transição e n um numero inteiro [2]. Dentre os OMT ternários com estrutura perovskita tridimensional estão os titanatos de elementos alcalinos ($BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, etc.) os quais possuem, entre outras, interessantes propriedades opto-eletrônicas [3]. A obtenção destes titanatos como monocristais de elevada pureza, perfeição estrutural e

composição estequiométrica é extremamente difícil por várias razões técnicas e pela própria natureza dos reagentes de partida.

Grande interesse tem sido mostrado nas últimas duas décadas pela transição isolante-metal em OMT conhecida como transição de Mott [4]. O estudo desta transição em vários sistemas óxidos de metais de transição (CoO, NiO, e MnO, entre os mais conhecidos) tem sido um permanente desafio para os pesquisadores em física de estado sólido e, atualmente, não há uma explicação satisfatória para a sua ocorrência. A teoria de bandas eletrônicas existente para os sólidos falha em predizer as propriedades elétricas de tais sistemas onde as bandas eletrônicas encontram-se parcialmente ocupadas e a resistividade esperada do material é a metálica sob condições normais de pressão e temperatura [5]. Um dos sistemas óxidos mais estudados que apresentam a transição ao estado isolante de Mott é o V_2O_3, a qual se manifesta de forma importante mesmo que esteja fora das condições normais de temperatura, pressão e, ainda, de impurezas incorporadas no material [6].

1.2. Objetivo desta Tese

Na década 1985-1995 foram encontradas evidências de que alguns OMT ternários com estrutura perovskita bidimensional poderiam manifestar a transição ao estado isolante de Mott [7]. Dentre eles, são potenciais candidatos os rutenatos e os vanadatos de elementos alcalinos. A obtenção destes compostos, entretanto, até 1970 [8], seja na forma de policristais (cerâmicas) ou monocristais pequenos (tipicamente de alguns mm^3 em volume), tinha sido possível apenas por procedimentos sofisticados, enquanto que na década 1985-1995, os poucos estudos reportados sobre estes materiais estão relacionados à preparação e caracterização de cerâmicas [9]. Assim, os titanatos, rutenatos e vanadatos de estrôncio com estrutura perovskita tridimensional ou bidimensional possuem, essencialmente, o mesmo problema quanto

a sua preparação no estado monocristalino, que comentaremos no desenvolvimento desde trabalho.

O permanente interesse em preparar e estudar monocristais dos OMT ternários perovskitas se tornou maior com o advento de novas técnicas de crescimento de cristais desde o começo da década de 90 [10]. Foi a partir deste cenário que desde 1994, e com maior ênfase desde 1996, o Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC/USP iniciou o estudo de crescimento de algumas soluções sólidas de OMTs pela técnica de fusão a laser de pedestais LHPG - Laser-Heated Pedestal Growth, dando origem a este trabalho de pesquisa. O objetivo desta tese é, portanto, estudar a influência da natureza dos reagentes químicos de partida, de seu processamento e da otimização das condições de crescimento cristalino (ambiente de crescimento, taxa de puxamento, etc.) na aplicação da técnica LHPG para a preparação das soluções sólidas $Sr(M,M')O_3$ e dos compostos Sr_2MO_4, onde M e M' são combinações dos elementos Ti, Ru e V. Para isso, foram necessárias profundas modificações no sistema de LHPG convencional e o desenvolvimento de alguns modelos semi-empíricos para explicar qualitativa e quantitativamente a maioria dos nossos resultados associados com a fenomenologia envolvida no processo de crescimento cristalino. Algumas técnicas de caracterização óptica e elétrica, inexistentes antes da execução deste trabalho, também tiveram que ser adaptadas para a caracterização e as medidas de propriedades físicas das amostras preparadas.

Este manuscrito está dividido em seis capítulos distribuídos da seguinte maneira:

- uma introdução geral ao tema tratado com várias definições necessárias para a compreensão do documento;

-uma breve descrição dos aspectos teóricos e experimentais relacionados ao crescimento e a caracterização de fibra monocristalina;

- uma exposição da metodologia de pesquisa;
- a descrição da preparação e caracterização dos materiais de estudo;
- uma seção de considerações gerais para a interpretação global de resultados;
- conclusões e recomendações para futuros trabalhos.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DO CRESCIMENTO DE FIBRA CRISTALINA

2.1. O estudo e as aplicações das fibras cristalinas (FCs)

Como o processo de preparação de fibras monocristalinas óxidas só foi desenvolvido recentemente, não existe ainda uma definição universalmente aceita do que seja uma fibra cristalina. Usualmente "fibra" é um composto de qualquer material cujo formato é alongado com diâmetro na região entre mícrons e milímetros (filamentos, fios, "whiskers", etc.) [11] constituído de um ou alguns grãos monocristalinos não necessariamente orientados na mesma direção. A maioria das fibras preparadas no presente trabalho tem dimensões típicas de 15 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro, e as denominamos abreviadamente de FCs. Nos casos em que há certeza de que as fibras crescidas são monocristalinas estas serão denominadas neste trabalho como FMCs.

A preparação de FMCs com estruturas de guia de onda é de interesse científico e tecnológico. Esse aspecto tecnológico tem recebido muita mais atenção devido ao rápido desenvolvimento das fibras ópticas nos sistemas de telecomunicações onde dispositivos compatíveis com geometria de fibra são possíveis de serem desenvolvidos a partir de FMCs. A geometria das fibras é ainda conveniente para aplicações em

sensores especiais onde cristais de tamanho desnecessariamente grande e de alto custo são atualmente usados.

A importância das pesquisas sobre FMCs para o desenvolvimento de novos materiais visando possíveis aplicações em diversas tecnologias se reflete no quadro da Figura 1, enquanto que a Tabela 1 resume uma lista de materiais preparados no formato de FC por diversas técnicas.

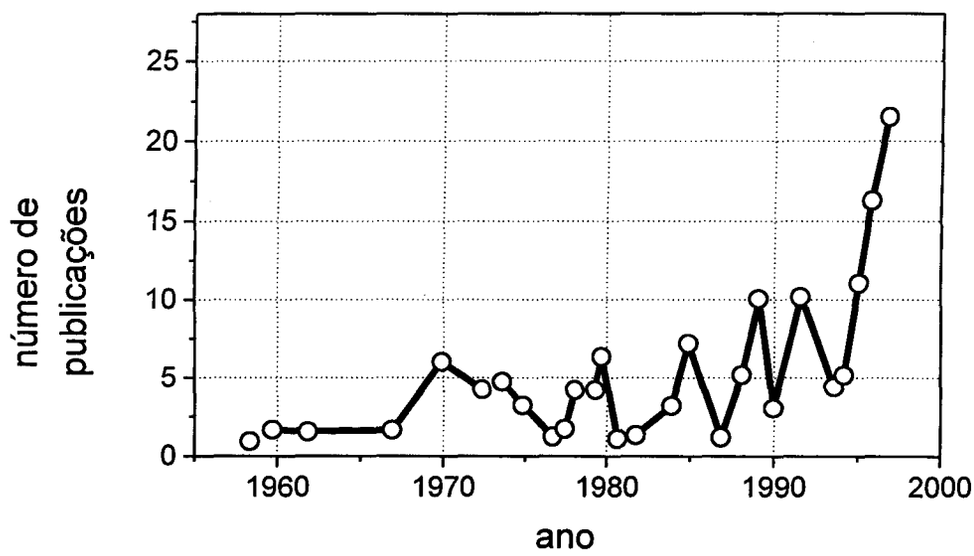


Figura 1. Quadro de publicações sobre preparação, caracterização e aplicação de FCs entre as décadas 1960-200 [11].

Tabela 1. Materiais e aplicações de diversos materiais no formato de FCs

Material	Aplicação	Ref.
Nd:YAG	Sensor óptico de elevada temperatura	[T1]
$RELu_4Al_2O_3$, $RELaAlO_3$	Cintilhador	[T2]
$BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	Micro-ondas	[T3]
$Tm^{3+}:YVO_4$, Y_2O_3	Emissão laser em 1,5 µm	[T4]
$Eu^{2+}:Dy^{3+}:SrAl_2O_4$	Fosforescência	[T5]
$BaTiO_3$	Mini-laser	[T6]
Al_2O_3	Reforço para compósitos em elevadas temperaturas	[T7]
$ZrO-Y_2O_3$	Reforço para compósitos em elevadas temperaturas	[T8]

(continua)

(continuação da **Tabela 1**)

Material	Aplicação	Ref.
$K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$	Dispositivos opto-eletronicos	[T9]
$MgAl_2O_4$	Reforço em compósitos Intermetálicos	[T10]
$A_2Ti_2O_7$ (A=La, Nd)	Ferroelétricos	[T11]
$LiNbO_3$	Polarizador	[T12]
Sistema Sr-Ca-Bi-Cu-O	Fios supercondutores	[T13]
Sistemas orgânicos	Dispositivos ópticos não lineares	[T14]
Varios sistemas ferroelétricos	Micro-ondas	[T15]
$(Sr,Ba)Nb_2O_6$	Armazenagem óptica (fotorefrativos)	[T16]

As FMCs são, em geral, crescidas através de algum processo de solidificação controlado de uma pequena zona fundida e em altas taxas de crescimento (próprias das técnicas adaptadas) que produzem uma distribuição de componentes bastante homogênea a partir da terceira ou quarta zona solidificada, tipicamente. Uma das principais vantagens das técnicas de preparação de FC é o seu baixo custo operacional que faz com que elas, atualmente, estejam sendo muito utilizadas na avaliação de preparação dos materiais tradicionais sob novas condições e de otimização dos parâmetros de crescimento de novos compostos antes de tentar produzi-los através de técnicas de crescimento já bem estabelecidas.

Existem atualmente duas técnicas principais desenvolvidas para a preparação de fibras monocristalinas: a técnica de micro-puxamento para abaixo ou μ-PD (μ-Pulling Down), que utiliza um cadinho especial para suportar o composto fundido, e a técnica de fusão a laser de pedestais LHPG - Laser Heated Pedestal Growth, que faz parte dos chamados métodos de zona flutuante caracterizados por não necessitarem de cadinhos. Essa última técnica, que será descrita em detalhes nos próximos itens, foi utilizada em nossos experimentos de crescimento de cristais para o desenvolvimento deste trabalho.

Na grande maioria dos experimentos de preparação de FC oxida, por quaisquer umas das técnicas referidas, é comum utilizar o ar, sem nenhum controle, como o ambiente de crescimento. Esse procedimento é devido a que o crescimento de cristais em ambiente controlado na faixa de temperatura 1500-3000 °C (temperaturas de fusão de muitos materiais óxidos), seja pelos métodos de zona flutuante ou de solidificação progressiva de uma fase fundida, apresenta dificuldades especiais [12]. Os nossos resultados sobre o efeito do ambiente de crescimento em FMCs, entretanto, têm mostrado que este controle pode ser de grande importância para a preparação de

alguns compostos óxidos, tanto no que se refere a sua qualidade estrutural quanto a preservação de sua homogeneidade composicional.

O controle do ambiente de crescimento tem-se mostrado conveniente para manter a estequiometria de alguns monocristais de óxidos binários (como, por exemplo, na preparação de TiO_2) e para o controle de estados de valência de alguns elementos químicos sensíveis à natureza do ambiente de crescimento (o Fe^{+3} em Fe_2O_3, por exemplo). Para casos como este último, um ambiente de crescimento na forma de pressão isostática de até 10 bar de gás oxidante é necessário [13].

A técnica de zona flutuante com ambiente controlado desenvolvida pioneiramente em nossos laboratórios e que denominaremos "técnica LHPG modificada", apresenta entre as suas características principais o fornecimento de calor mediante um feixe laser de CO_2 (λ=10,6 μm) de elevada potência focalizado sobre uma pré-forma do material de partida que permite um processo eficiente de crescimento cujas vantagens principais são:

- O sistemas de aquecimento é limpo, evitando as contaminações associadas ao uso de cadinho nos métodos convencionais;

- O sistema é fechado, permitindo a utilização de diversos ambientes gasosos isostáticos de crescimento em uma faixa grande de pressão (baixa e média);

- As influências de campos magnéticos e/ou elétricos externos indesejáveis em alguns casos são eliminadas pela câmara de crescimento cristalino, que é metálica;

- A mesma configuração experimental pode ser utilizada para outros experimentos em alta temperatura em pesquisas específicas como a formação de ligas, processamento de superfícies, etc.

Nos primeiros sistemas baseados no método de zona flutuante com aquecimento a laser, dois ou mais feixes de laser eram focalizados por um número similar de

espelhos e eles provocavam um aquecimento não uniforme do material de partida.

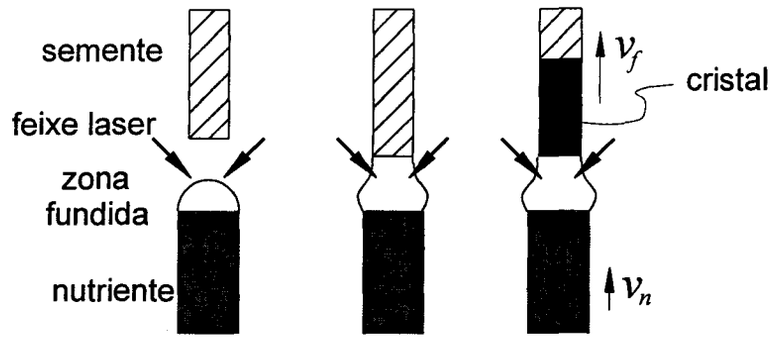
Como sabemos atualmente, essa configuração só é adequada em técnicas onde os eixos ópticos dos espelhos coincidem com a direção de crescimento cristalino.

Esse tipo de focalização tem sido utilizada com sucesso na aplicação dos métodos tradicionais de crescimento cristalino a partir de um fundido (Czochralski e Verneuil, particularmente), pois com esta configuração é possível fundir até a parte central de uma carga dentro de um cadinho de temperatura de fusão mais baixa. Um exemplo disto é a preparação de zircônia estabilizada em cadinho de alumina [14].

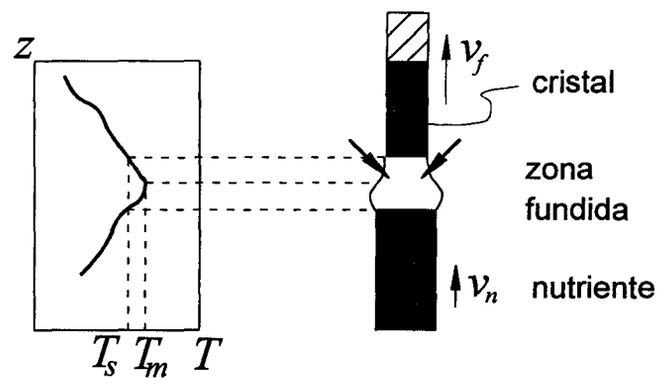
No crescimento de monocristais de alta qualidade por técnicas de zona flutuante, no entanto, é fundamental aquecer pelo menos dois lados opostos da carga ou pré-forma para minimizar os gradientes térmicos radiais. É importante, ainda, que a óptica de focalização permita concentrar a energia do feixe em regiões de dimensões inferiores ao diâmetro da pré-forma para evitar o aumento excessivo da zona fundida e manter, assim, a sua estabilidade.

O procedimento de crescimento cristalino por técnicas de zona flutuante usualmente acontece em três etapas, conforme é mostrado na Figura 2. Na primeira destas etapas, duas pré-formas atuam como semente e o nutriente, previamente alinhados. Elas são aproximadas entre si e uma zona fundida, geralmente simétrica com relação ao eixo de alinhamento, deve ser formada entre elas pela focalização da radiação em suas extremidades mais próximas. Na segunda etapa, com a primeira zona fundida formada, a potência da radiação é fixada até a formação de uma zona fundida estável. O processo pode ser complementado com rotação em sentidos opostos das pré-formas para otimizar gradiente de temperatura e homogeneização da zona fundida. Na terceira etapa, o processo de crescimento cristalino é usualmente efetuado deslocando-se as pré-formas na vertical simultaneamente [15].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO



(a)



(b)

Figura 2. A técnica de zona flutuante denominada LHPG; (a) etapas, (b) perfil térmico na região de crescimento cristalino.

Como é conhecido da teoria de crescimento de cristais, para a obtenção de monocristais de elevada qualidade deve ser dada especial atenção à forma geométrica das interfaces sólido-liquido. As interfaces côncavas (com relação ao líquido) favorecem a formação de indesejáveis deslocações enquanto que com as convexas (com relação ao líquido) ou as planas esse problema é minimizado [16]. 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 da rede cristalina dos materiais crescidos.

Os processos de zona flutuante têm sido utilizados, ainda, para a densificação e purificação de materiais sem perdas consideráveis de material ou dopantes por evaporação [17].

Recentemente grande atenção vem sendo dada à simulação por métodos computacionais dos processos de crescimento de FCs. Em termos gerais, cada caso tratado pode ser descrito convenientemente através da termodinâmica, de princípios de conservação de massa e energia, e da hidrodinâmica. Alguns destes aspectos serão tratados nos próximos itens.

2.2. Fenomenologia do crescimento de FC

Existem várias equações fundamentadas em modelos puramente teóricos e outras completamente empíricas para descrever os processos de crescimento de FC por métodos de solidificação controlada. Essas equações podem ser resumidas nas seguintes leis de conservação:

- Lei de conservação de massa;

Assume que as perdas por evaporação do material fundido são desprezíveis e que a massa do nutriente se conserva em sua transição líquido-sólido. Se as velocidades de deslocamento do nutriente e do cristal e os seus respectivos raios são designados como v_n, v_c, r_n e r_c, esta lei é descrita [18] pela seguinte relação,

$$r_c = r_n \, (k_{\rho l} v_n / v_c)^{1/2} \tag{1}$$

onde $k_{\rho l}$ é o quociente entre as densidades do nutriente e do cristal, ou seja,

$$k_{\rho l} = d_n / d_c \tag{2}$$

- Lei de conservação da energia;

Na frente de cristalização a equação de balanço de calor [19] é dada por:

$$d_c \Delta H_f \, v_c + k_L \, G_L = k_c G_c \tag{3}$$

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

Esta lei prevê altas taxas de crescimento para gradientes térmicos elevados, como é o caso na técnica LHPG. Alguns parâmetros de grande interesse experimental para a obtenção de fibras de alta qualidade estrutural, tais como o comprimento característico de uma fibra z_{cr} onde a sua temperatura se torna igual à temperatura do ambiente de crescimento. o gradiente de temperatura axial medido desde a interface cristal-liquido, dT/dz, o gradiente de temperatura axial máximo permitido no cristal antes da ocorrência de sua rachadura, $dT/dz|_{max}$, o gradiente de temperatura radial do cristal dT/dr, e a taxa de resfriamento máxima de dT/dt, entre outros, podem ser estimados através da lei de conservação da energia. Alguns destes parâmetros serão discutidos em detalhes nos últimos capítulos deste trabalho.

- Lei de estabilidade capilar da zona fundida;

A manutenção de uma forma geométrica estável da zona fundida é extremamente importante durante o processo de crescimento, principalmente quando se deseja manter o diâmetro das fibras constante. Durante o processo de crescimento de FC por uma técnica como LHPG existe um ângulo de estabilidade ϕ_0 [20] formado na interface sólido-líquido entre a tangente do perfil da zona fundida e o eixo de crescimento que deve ser mantido constante. Qualquer desvio deste ângulo, $\phi - \phi_0$, produz instabilidade no diâmetro do cristal que, por sua vez, pode provocar inomogeneidade composicional. A flutuação temporal do raio da FC é descrita pela relação [21]:

$$dr_c / dt = v_c \tan(\phi - \phi_0) \quad (4)$$

O problema da estabilidade da zona fundida em um processo de crescimento cristalino por zona flutuante tem sido bastante estudado de maneira teórico-experimental. A influência desse fator na preparação de FCs óxidas será discutida nos últimos capítulos deste trabalho.

- Lei de distribuição de impurezas;

As possíveis impurezas ou dopantes (adicionadas propositadamente no material de partida) que são incorporadas no cristal (C_s) em técnicas de crescimento por zona flutuante criam um perfil de concentração ao longo da direção de crescimento (direção z) que, para uma passagem só da zona fundida [22], é dada pela equação,

$$C_s(z) = C_{s0}\,[1-(1-k_0)\exp(-k_0 z / \Delta L)] \quad (5)$$

onde C_{s0} é a concentração media de impureza ou dopante no nutriente, ΔL é o tamanho da zona fundida (altura) e k_0 é o coeficiente de distribuição efetivo. Esta lei é satisfatoriamente utilizada para determinar os perfis de concentração das FCs sob determinadas condições de pressão e temperatura. Como discutiremos ainda neste

trabalho, modificações das pressões no ambiente de crescimento podem alterar significativamente os perfis determinados por essa lei de distribuição.

Capítulo 3

METODOLOGIA DA PESQUISA

3.1. Natureza dos reagentes químicos

Os monocristais óxidos de elevada pureza, crescidos pelo método de fusão ou através de precipitação de soluções pelo método de fluxo, onde a sua alta perfeição estrutural é preservada, são geralmente obtidos a partir da solidificação de fases cujas composições são próximas às do cristal esperado. Muitas vezes os carbonatos de alta pureza são utilizados como materiais de partida [23]. Para o desenvolvimento da presente pesquisa foram utilizados os reagentes químicos cujas características se encontram resumidas na Tabela 2 e que incluem o carbonato de estrôncio como o reagente comum para todos os casos.

3.2. Propriedades físicas e químicas de OMTs

Muitos OMTs no estado policristalino (cerâmico) são hoje parte importante da tecnologia eletrônica devido a sua ampla gama de propriedades físicas que incluem as dielétricas, as de transparência óptica, e as de resistividade elétrica. Essas suas importantes propriedades estão relacionadas com as diferenças químicas fundamentais entre os elementos metálicos e o oxigênio. Tais diferenças criam estados de energia eletrônica específicos que definem, em particular, as propriedades elétricas de cada material. **Tabela 2**. Propriedades físico-químicas de reagentes usados neste trabalho [T16]

Tabela 2. Propriedades físico-químicas de reagentes usados neste trabalho.

Fórmula química	Nome	Peso Fórmula	Tm (°C)	Forma	Uso	outros
$SrCO_3$	Carbonato de estrôncio	147,62	1100	Microcristais alongados ou granulares brancos	Pirotécnicos Eletro-cerâmicos	Decompõe em ~1340 °C, Dureza Mohs de 3,5
TiO_2	Dióxido de titânio	79,86	>1800	Microcristais brancos de TMC de 0,3 µm	Pigmentos Eletro-cerâmicas e vidros	Dureza Mohs entre 6-6,5
RuO_2	Dióxido de rutênio	133,06	1200 (subl.)	Microcristais Pretos	Eletrodo	-
VO_2	Dióxido de vanâdio	82,94	1967	Microcristais Pretos de TMC de 0,2 mm	Eletrodo	TMC ~ 0-0,2 mm
V_2O_5	Pentôxido de vanádio	181,88	690	Microcristais romboêdricos amarelos-vermelhos	-	Ligeiramente soluvel em H_2O

Recentemente, muitos óxidos ternários de estrutura perovskita ABO_3 têm sido sintetizados e um dos critérios mais freqüentemente utilizados para prever as possíveis propriedades de cada material obtido, bem como para correlacionar estrutura cristalina com composição, é o denominado fator de tolerância de Goldschmidt τ, definido como:

$$\tau = 0{,}707\ (r_A + r_O)\ /\ (r_B + r_O) \qquad (6)$$

onde r_A, r_O e r_B refere-se aos raios iónicos teóricos dos componentes A, B e O. Os valores deste parâmetro variam entre 0,78 e 1,06 sendo que valores próximos do limite superior estão geralmente associados com composições ferroelétricas [24]. Entretanto, a utilização desse parâmetro como guia para o desenvolvimento de novas composições não é suficiente pelo fato de que há detalhes estruturais mais sutis que podem definir as propriedades do material. Fundamentalmente, esses detalhes estão relacionados com inclinação dos octaedros BO_6 e com os pequenos deslocamentos dos cations dentro da estrutura cristalina.

Em termos gerais, os OMTs podem formar, entre outros, defeitos relacionados à ausência de oxigênio em suas redes cristalinas que podem modificar as suas propriedades físicas. A formação desses defeitos pode ser facilitada quando o(s) elemento(s) de transição participante(s) não possui(m) um estado de valência estável (Nb, Ta, Ru, V, entre outros). Nesses casos, o composto geralmente funde congruentemente em ar ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $Sr(Ba,Nb)O_3$ e YVO_4) [25], mas, invariavelmente, o cristal formado apresenta alterações na sua estequiometria. Algumas vezes, a formação de tais defeitos pode ser atribuída às propriedades intrínsecas do material e a fatores como a pureza dos reagentes e o método de preparação de cristal utilizado. O excesso de vacâncias de oxigênio pode ser eliminado por tratamentos térmicos do cristal, pós-crescimento, em ambiente de oxigênio. Esse procedimento, entretanto, também pode gerar indesejáveis regiões

de deformação no cristal devido ao aumento do tamanho da rede na incorporação do oxigênio [26].

As propriedades de transporte dos OMTs dependem principalmente de dois fatores: (a) o grau da interação do orbital eletrônico d do elemento de transição e do orbital s/p do oxigênio, (b) a dimensionalidade da estrutura cristalina [27]. O composto $SrVO_3$, de estrutura cúbica tridimensional perovskita, por exemplo, possui um comportamento metálico enquanto que o Sr_2VO_4, de estrutura ortorrômbica bidimensional (K_2NiF_4), é semicondutor em uma direção cristalina e metal em outra. Este comportamento tem sido explicado em termos de fortes repulsões elétricas de Coulomb e interações elétrons-fonons. No caso do rutenato de estrôncio supercondutor (Sr_2RuO_4), que possui a mesma estrutura cristalina, grau de correlação coulombica e anisotropia dos supercondutores de altas temperaturas criticas (HTSCs) a base de cobre, as origens das suas propriedades têm sido atribuídas à configuração eletrônica $4d^4$ do rutênio com estado de autogiro eletrônico S=1. Nos HTSCs, no entanto, a superconductividade é atribuída a uma mistura de estados eletrônicos d^1-d^0 do cobre com estado de autogiro eletrônico S=+1/2. Devido à possibilidade de ocorrência de superconductividade em materiais de estrutura ortorrômbica perovskita K_2NiF_4 (a estrutura de muitos HTSCs) sem a presença do cobre, como é o caso do Sr_2RuO_4, novos materiais com esta estrutura cristalina vem sendo pesquisados como os do tipo tri-camada perovskita (titanatos de cálcio e sódio reduzido, titanatos de lantânio e sódio reduzido, etc.).

A maioria destes materiais, no entanto, tem sido crescidos como cristais de formato laminar e com tamanhos submilimétricos por procedimentos de resfriamento lento controlado de soluções em altas temperaturas. Esses cristais laminares usualmente têm que ser removidos mecanicamente de agregados policristalinos onde outras fases podem estar presentes [28]. Essas limitações experimentais têm levado à maioria de pesquisadores de HTSCs a estudar

cerâmicas dos materiais mais promissores enquanto são aperfeiçoadas as técnicas de crescimento que permitiriam obtê-los em tamanhos maiores para uma eficiente caracterização. Outros pesquisadores, no entanto, têm se dedicado a estudar filmes finos destes compostos para os quais já existem técnicas de preparação desenvolvidas [29].

Particularmente, as pesquisas de preparação e estudo das propriedades físicas de vanadatos e rutenatos de estrôncio, materiais de interesse desse trabalho, foram retomadas no final da década 1980-1990, e ainda não são satisfatoriamente conclusivas. É conveniente, portanto, reunir resumidamente as informações que têm sido reportadas sobre eles até a o inicio do desenvolvimento deste trabalho para um perfeito entendimento da metodologia de pesquisa proposta.

3.2.1. Os titanatos de estrôncio

O mais conhecido dos titanatos de estrôncio é o $SrTiO_3$. A maior parte do cristal de $SrTiO_3$ que é utilizado hoje como substrato para HTSCs é normalmente preparado pela técnica de fusão a chama e possui, antes da sua otimização, densidade de deslocações da ordem de 10^6 /cm^2, considerada alta e indesejável [30]. Os melhores cristais de $SrTiO_3$, com densidade de deslocações da ordem de 10^3 /cm^2, são crescidos pela técnica de TSSG - Top Seeded Solution Growth. Esses cristais, no entanto, apresentam problemas de estequiometria (maior conteúdo de Ti ou menor conteúdo de oxigênio) que devem ser corrigidas por tratamentos térmicos [31]. Algumas revisões sobre as propriedades, aplicações e métodos de preparação do cristal de $SrTiO_3$ estão resumidas na Tabela 3. Informações sobre outros titanatos também podem ser encontradas na mesma Tabela.

3.2.2. Os rutenatos de estrôncio

A preparação de cristais de rutenatos de estrôncio por métodos de crescimento tradicionais foi desenvolvida muito recentemente enquanto que as suas propriedades físicas ainda estão sendo estudadas. Algumas das dificuldades relacionadas com a preparação das fases perovskitas desta família de materiais estão relatadas no capítulo 4. A Tabela 4 resume algumas informações sobre vários rutenatos de estrôncio, em particular do Sr_2RuO_4 e do $SrRuO_3$.

3.2.3. Os vanadatos de estrôncio

Informações sobre a obtenção de cristais de vanadatos de estrôncio são difíceis de encontrar, entretanto, há uma boa quantidade de literatura sobre o estado vítreo de muitas de suas fases que geralmente apresentam propriedades semicondutoras. A Tabela 5 resume algumas informações sobre os vanadatos de estrôncio de maior interesse neste trabalho, isto é, $SrVO_3$ e Sr_2VO_4.

Tabela 3. Propriedades do cristal de $SrTiO_3$ e de outras fases do sistema Sr-Ti-O

	Ref.
(a) Propriedades estruturais, térmicas e mecânicas	
Estrutura cristalina cúbica perovskita,	
Grupo espacial Pm3m, a = 3,90(5) Å	[T17]
Densidade = 5,12 g/cm^3	[T18]
Ferroelétrico (T<110 K) com estrutura de domínios e c/a=1,00056	
Paraelétrico quântico (T<4K)	[T19]
Expansão térmica = 9,4-10,4 x 10^{-6} /K	[T20]
Calor específico ~ 10 J / s / K / m	[T21]
Resistividade térmica ~ 52 mW / cm / K	[T22]
Módulo de Young = 2,65 x 10^{12} din./cm^2	[T23]
Dureza Mohs: 5 ½	[T24]
Clivagem imperfeita (1 0 0)	[T25]
Outras	[T26]
	[T27]
(b) Propriedades elétricas e magnéticas	
Constante dielétrica (T=300 K) ~ 310	[T28]
Resistividade elétrica (T=300 K) > 10^7 ohm-m	[T29]
Supercondutividade em 0,1 – 0,3 K	[T30]
Suscetibilidade magnética ~ 10^{-7} /cm/g	[T31]
Outras	[T32]

(continua)

(continuação da **Tabela 3**)

(c) Propriedades ópticas	
Índice refrativo = 2,409	[T33]
Transmissão entre 0,385-6 μm	[T34]
Outras	[T35]
(d) Formação e sistemas mistos	
Diagrama de fases $SrO-TiO_2$ (prevê a fusão congruente de $SrTiO_3$ em T=1920 °C, bem como a fusão incongruente de Sr_2TiO_4 e $Sr_3Ti_2O_7$)	[T36]
Dentre os sistemas mistos estão :	
$SrTiO_3$: $ATiO_3$ (A=Ba,Ca)	[T37]
$SrTiO_3$: $SrBO_3$ (B=Fe+Ta, Zr, Ru, V)	[T38]
Outros	[T39]
(e) Métodos de crescimento cristalino	
Verneuil	[T40]
Czochralski	[T41]
Zona flutuante	[T42]
Hidrotérmico	[T43]
Fluxo	[T44]
(f) Aplicações	[T45]

Tabela 4. Propriedades do cristal de $SrRuO_3$ e de outras fases do sistema Sr-Ru-O

	Ref.
(a) Propriedades estruturais, térmicas e mecânicas	
Estrutura cristalina perovskita ortorrômbica (300 K),	
Grupo espacial Pnma, a = 5,53(7) Å , b=7,85(2) Å, c=5,57(3)	[T46]
Densidade = 6,484 g/cm^3	[T47]
Outras	[T48]
(b) Propriedades elétricas e magnéticas	
Resistividade elétrica (T=300 K) ~ 3,4x10^{-4} ohm-m	[T49]
(d) Formação e sistemas mistos	
Diagrama de fases não disponivel	
Dentre os sistemas mistos estão :	
$SrRuO_3$: $ATiO_3$ (A=Ba,Ca)	[T50]
$SrRuO_3$: $SrBO_3$ (B=Ti, Ru)	[T51]
Outros	[T52]
(e) Métodos de crescimento cristalino	
Zona flutuante	[T53]
(f) Aplicações	[T54]

Tabela 5. Propriedades do cristal de $SrVO_3$ e de outras fases do sistema Sr-V-O

	Ref.
(a) Propriedades estruturais, térmicas e mecânicas	
Estrutura cristalina perovskita cúbica (300 K),	
Grupo espacial Pbnm, a = 3,84(2) Å	[T55]
Densidade = 5,48 g/cm^3	[T56]
Outras	[T57]
(b) Propriedades elétricas e magnéticas	
Resistividade elétrica (T=300 K) ~ 10^{-5} ohm-m	[T58]
(d) Formação de sistemas mistos	
Diagrama de fases não disponivel	
Dentre os sistemas mistos estão:	
$SrVO_3$: $ATiO_3$ (A=Ba,Ca)	[T59]
$SrVO_3$: $SrBO_3$ (B=Ti, Ru)	[T60]
Outros	[T61]
(e) Métodos de crescimento cristalino	
Czochralski	[T62]
Zona flutuante	[T63]
(f) Aplicações	[T64]

3.3. Processamento do material de partida

As rotas químicas de preparação de pós óxidos seja em escala industrial ou em laboratórios de pesquisa começaram a ser atraentes desde inícios da década de 90 [32]. Por isso, a aplicação da química à síntese de pós óxidos como prática da ciência dos materiais é muito recente. A síntese convencional de pós cerâmicos multicomponentes é feita através da reação de estado sólido entre precursores óxidos e/ou carbonatos onde geralmente são necessárias várias etapas de moagem e calcinação dos reagentes a elevadas temperaturas. As desvantagens deste último método estão relacionadas com a possível formação de outras fases e de grãos grandes devida à pobre homogeneização dos precursores especialmente quando se introduzem dopantes. Para pós não óxidos, a síntese convencional inclui a reação direta do material com um gás (por exemplo, na preparação do In) ou processos de reação carbo-térmica (por exemplo, na preparação de TiB_2, com a redução do TiO_2 pelo B_2C_3) onde as temperaturas de reação geralmente estão acima dos 1500 °C. Estas rotas de preparação possuem também a desvantagem de necessitar de vários ciclos de moagem para a diminuição do tamanho de partícula dos reagentes e que, invariavelmente, provocam a introdução de impurezas.

Nas suas principais aplicações os materiais cerâmicos avançados são, invariavelmente, utilizados na forma de pós, revestimentos, fibras e monólitos. A síntese convencional de estado sólido, portanto, produz pós que geralmente não são adequados para essas aplicações. As rotas químicas, no entanto, produzem pós que são muito adequados para este fim devido ao seu alto grau de homogeneização molecular, aspecto esse que é muito importante no processamento de materiais eletro-cerâmicos, por exemplo, onde as suas propriedades freqüentemente são determinadas por pequenas quantidades de impurezas, ou no processamento de materiais estruturais onde as suas

propriedades mecânicas são possíveis de serem melhoradas pela remoção de agregados. Outra vantagem dessa rota é que a temperatura necessária para a formação das fases cristalinas desejadas à medida que os componentes são misturados na escala coloidal ou molecular é usualmente baixa e as distâncias de difusão são menores comparadas com as das preparações convencionais. Dentre as rotas de preparação química está o processamento sol-gel. Nela é utilizado um procedimento estritamente químico de formação de uma fase desejada a partir de um gel de óxidos coloidais ou dispersões óxidas hidratadas, ou ainda através de reações de hidrólise de compostos metais-orgânicos tais como soluções alcóxido-alcoolicas [33]. Um diagrama da preparação de $SrTiO_3$ por uma modificação do método sol-gel é mostrado na Figura 3. Este processo nos permitiu preparar pós de $SrTiO_3$ altamente homogêneos que, apesar dessa condição físico-quimica desejável, apresentaram propriedades reológicas e plásticas inadequadas para moldar como pré-forma pelo método de processamento adotado para este fim e que está descrito no próximo item. Por isso, esta rota de processamento do material de partida foi abandonada e substituída por outra mais eficiente e simplificada que a própria síntese de estado sólido convencional já descrita.

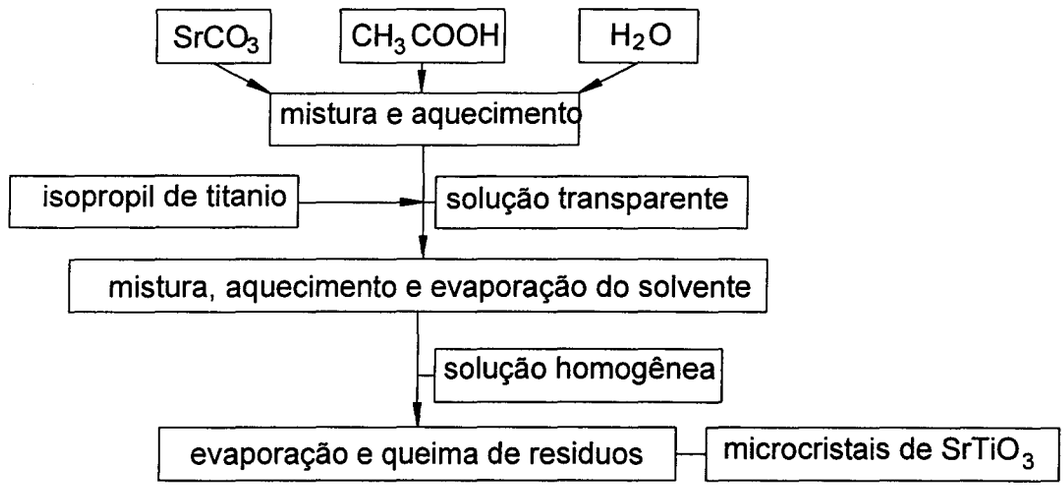


Figura 3. Fluxograma de um método de sol-gel para preparação de $SrTiO_3$

3.3.1. Estequiometria e mistura de reagentes químicos

O primeiro passo do processamento de material de partida neste trabalho envolve misturas estequiométricas de reagentes que sempre foram efetuadas em ar de acordo com as equações (7) e (8), isto é,

$$ACO_3 + (1\text{-}X)\, MO_2 + XM'O_2 \rightarrow AM_{1\text{-}X}M'_XO_3 + X\, CO_2 \qquad (7)$$

$$ACO_3 + (1\text{-}X)\, MO_2 + XM'_2O_5 \rightarrow AM_{1\text{-}X}M'_XO_{5\text{-}3X/2} + X\, CO_2 \qquad (8)$$

onde A é o elemento alcalino (Sr, em todos os casos), M e M' são metais de transição (Ru,Ti,V), e X a quantidade molar substituída.

3.3.2. Processamento de pré-formado dos materiais de partida

Devido à necessidade de dar formato rígido de pedestal (corpo alongado de sécão transversal retangular ou circular) ao material de partida, alguma técnica de processamento de pré-formado é sempre necessária.

Dentre elas a mais adotada pela grande maioria de laboratórios de pesquisa é a seguinte seqüência de processos:

- formação de uma pastilha a partir da prensagem do material de partida pulverizado,
- sinterização do material prensado,
- corte das pastilhas até a obtenção de pedestais de seção transversal quadrada (1 mm x 1 mm, tipicamente) e alguns mm de comprimento (20-40 mm, tipicamente).

Este procedimento, mostrado resumidamente na Figura 4, tem como vantagem principal à obtenção de pedestais com alta densidade de massa e como desvantagens à geometria da sua seção transversal (quadrada ou retangular) que é incompatível com a geometria da fonte de calor focalizada (circular), a introdução de tensões térmicas e de contaminações com impurezas indesejáveis. Como etapa adicional deste processamento recomenda-se limpar os pedestais e fazer tratamento térmico neles para aliviar as possíveis tensões internas introduzidas no processo de sinterização e corte da pastilha.

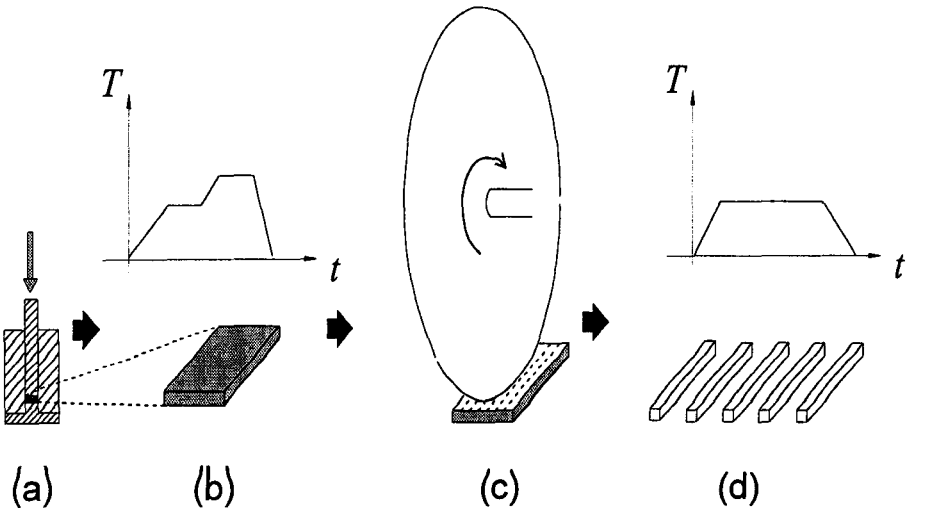


Figura 4. Procedimento de elaboração e corte de pastilhas cerâmicas em pedestais para a sua utilização como sementes e nutrientes na técnica LHPG. (a) prensagem de pós, (b) sinterização, (c) corte, (d) tratamento térmico.

Um procedimento alternativo de processamento de pré-formado, denominado extrusão a frio [34], é mostrado na Figura 5. Ele é um dos métodos mais utilizados de processamento mecânico do material de partida na tecnologia metalúrgica e, recentemente, vem sendo adaptado na tecnologia cerâmica e de alimentos. A extrusão a frio de uma mistura de componentes geralmente pulverizados, que chamaremos de carga, consiste na sua compactação e redução de dimensões geométricas pela sua passagem por uma matriz. Para isso, é necessário dar à carga as propriedades reológicas e plásticas adequadas de tal maneira que ela possa fluir para fora da matriz.

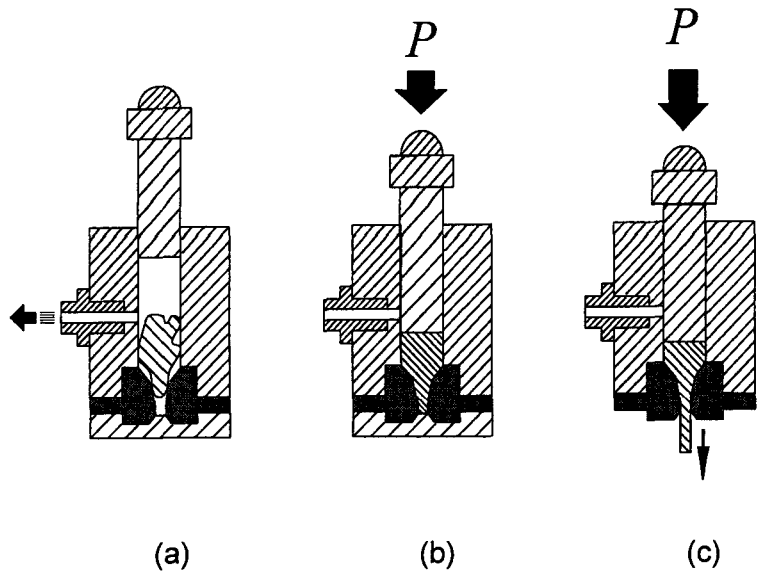


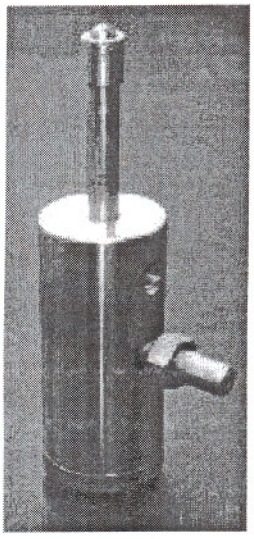
Figura 5. Etapas de um processo de extrusão a frio de pós cerâmicos em um aparelho do tipo pistão ; (a) evacuação de ar do barril, (b) compactação da carga, (c) extrusão

Com esse propósito, no caso de cargas cerâmicas, utilizam-se aditivos orgânicos que possam ser eliminados posteriormente pelo seu aquecimento a temperaturas entre 300 e 600 °C. Um desses aditivos que sempre foi usado na preparação de pastas cerâmicas neste trabalho é o Poly vynil Alcohol, muito utilizado na industria cerâmica e de papel como cola, que decompõe completamente ao redor dos 500 °C. Além dos aditivos orgânicos adicionados à carga, o processo de extrusão demanda o uso de lubrificantes adequados (não contaminantes) na matriz, que facilitam a passagem da carga.

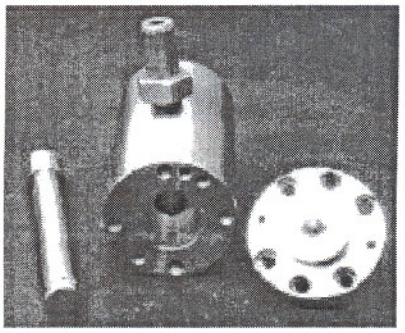
O formato da matriz geralmente define as propriedades mecânicas do material extrudado e, por isso, na sua elaboração deve ser dada uma atenção especial a alguns detalhes de sua geometria. A qualidade do produto extrudado depende ainda da maneira como é aplicada a pressão sobre a carga, da quantidade de ar nela aprisionado e da sua compactação prévia antes da extrusão propriamente dita. Desse modo, a extrusão de pós cerâmicos sempre deveria vir acompanhada de

etapas de evacuação do ar e de uma pre-compactação da carga, antes da sua passagem pela matriz mediante aplicação de pressão mecânica controlada.

Para se alcançar essas condições, no desenvolvimento do presente trabalho, foi projetado e construído o aparelho extrusor especial mostrado em detalhes na Figura 6, que nos permitiu a preparação das pré-formas de diversos compostos óxidos que foram, posteriormente, utilizados no crescimento das FCs como nutrientes e sementes.



(a)



(b)

Figura 6. Detalhes de um aparelho extrusor do tipo pistão utilizado para a preparação de pedestais cerâmicos no presente trabalho. O aparelho foi construído na oficina de mecânica do IFSC/USP. (a) aparelho montado, (b) pistão, barril e matriz extrusora (de esquerda para direita, respectivamente)

3.4. Sistema de crescimento cristalino

A evolução da técnica LHPG convencional, desde a sua criação para a preparação da primeira fibra óptica monocristalina, vem se acentuando com o

desenvolvimento de novas tecnologias em instrumentação óptica, componentes mecânicos e sofisticação de sistemas de vácuo. A evolução desta importante técnica para as mais diversas aplicações está mostrada resumidamente na Tabela 6 onde podemos notar que todas as adaptações e aprimoramentos anteriores ao ano 1999 mantiveram uma característica comum: os processos de crescimento são efetuados em sistemas abertos ou a pressões ambientes. Uma variante interessante da aplicação desta técnica é a sua utilização para o crescimento de FC em direção oposta à ação da gravidade [35]. Esta configuração, que é denominada de "LHPG invertido", é uma alternativa eficiente para a minimização de alguns problemas do crescimento de materiais por métodos de zona flutuante tais como o aprisionamento de bolhas de gás e a baixa tensão superficial da fase líquida. Até 1999, portanto, não tinha sido proposto um sistema LHPG que reunisse a flexibilidade e a possibilidade de efetuar experimentos onde o ambiente de crescimento cristalino fosse gasoso, isostático e controlado a pressão baixa (mbar) ou média (até 100 bar). Um sistema LHPG com essas características foi desenvolvido, pioneiramente, no presente trabalho e permite a possibilidade de efetuar experimentos na configuração normal ou invertida e que será descrito posteriormente. A Figura 7 mostra a configuração inicialmente utilizada para crescimento de FC em ar com um sistema LHPG típico onde um laser de CO_2 cirúrgico da Synrad (potência máxima nominal de 50 Watts) no modo de operação vertical foi utilizado como a fonte de calor. Esta configuração foi mudada posteriormente para uma em que o laser cirúrgico foi substituído por outro de características de operação superiores que podem ser resumidas em uma potência máxima de trabalho maior (125 Watts), eletrônica de retro-alimentação de potência superior, circuito de refrigeração fechado, e modo de operação horizontal.

Tabela 6. Evolução do sistema LHPG básico

Adaptação / ref.	Objetivo
Sistema opto-eletrônico de retro-alimentação do láser [T65]	Controle de diâmetro da fibra
Sistema invertido [T66]	Melhorar condições de crescimento
Substituição do reflaxicon por refletor gaussiano [T67]	Modificação do gradiente térmico
Uso de fluxo gasoso durante o crescimento [T68]	Modificação do gradiente térmico
Sistema fechado para crescimento em vácuo [T69]	Criar condições de crescimento
Uso de elementos guias [T70]	Flexibilizar o manuseio de nutrientes e sementes
Sistema video-digital de retro-alimentação do láser [T71]	Controle de diâmetro da fibra
Uso de elementos pós-aquecedores [T72]	Modificação do gradiente térmico
Sistema fechado para crescimento em pressão baixa e média [T73]	Estudo de mudanças no processo de crescimento cristalino e dos efeitos da pressão nas propriedades dos produtos
Sistema de dupla-focalização do anel laser expandido [T74]	Modificação do gradiente térmico

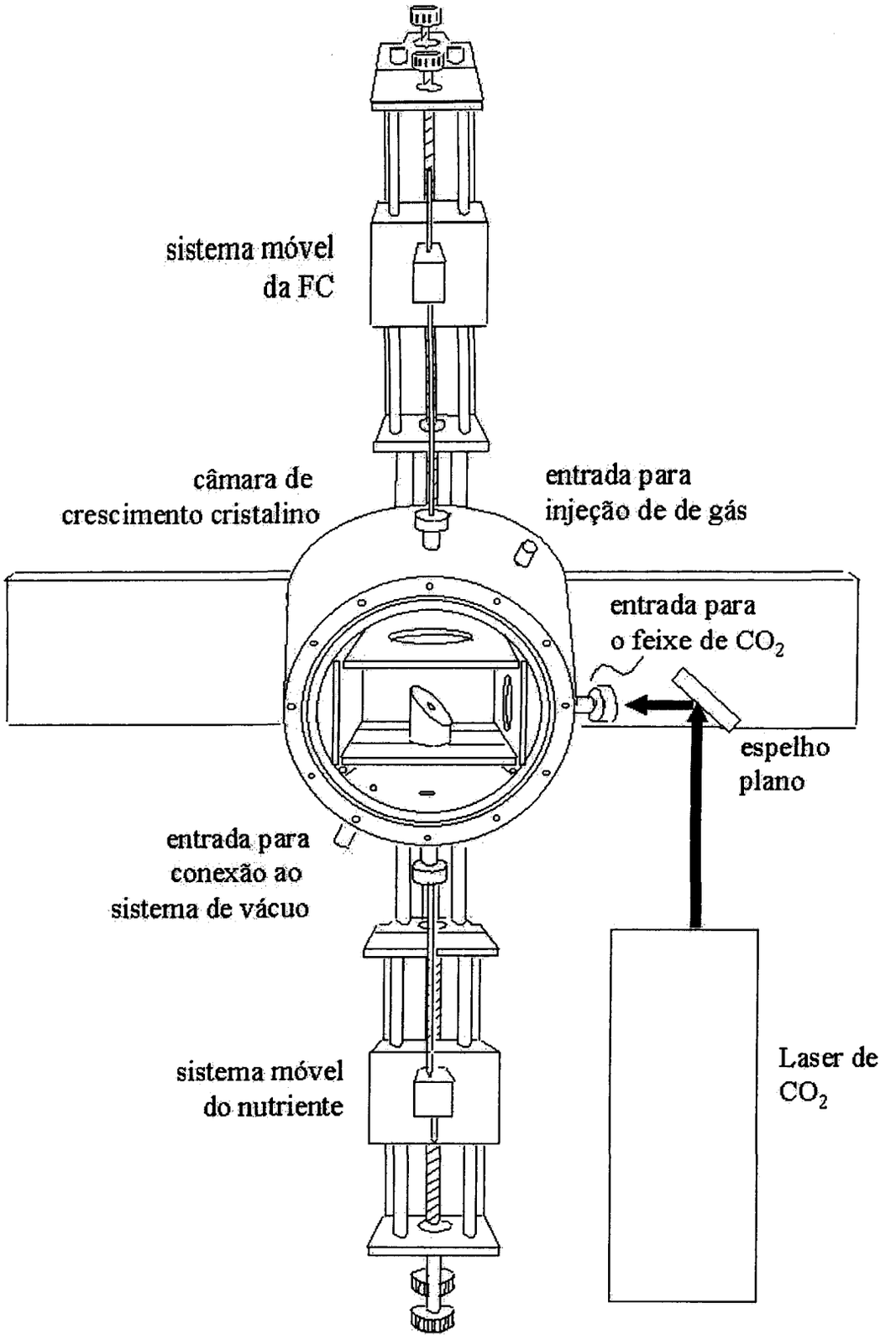


Figura 7. Sistema LHPG convencional com a fonte de calor (laser de CO_2) na configuração vertical.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3.4.1. Procedimentos no crescimento de FC pela técnica LHPG

Nos experimentos de crescimento de FCs utilizaram-se pré-formas extrudadas e diversos ambientes gasosos isostáticos (ar, oxigênio, argônio, mistura de nitrogênio e hidrogênio) na faixa de pressão 0,1-1,0 bar. Um diagrama esquemático das etapas de execução de experimentos nestas condições é mostrado na Figura 8.

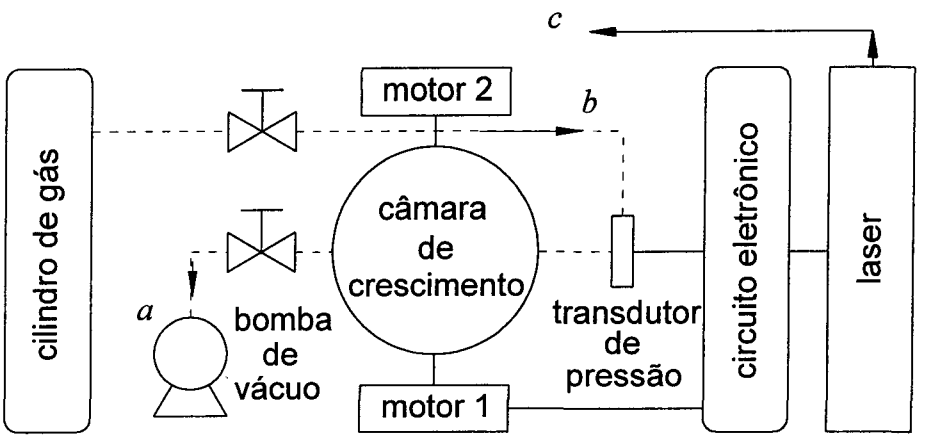


Figura 8. Sequência (a-d) de etapas no crescimento cristalino em ambiente controlado pela técnica LHPG

3.5. Métodos de Caracterização de FC

O formato quase-unidimensional das FCs, a sua fragilidade mecânica (em alguns casos) e a sua elevada reatividade química com outros materiais, fizeram com que a sua caracterização física e química fosse muito difícil pelos métodos tradicionais, normalmente utilizados para compostos com outras geometrias (pastilhas, filmes ou pós). A quantidade de material extremamente pequena que constitui uma FC de dimensões típicas (isto é, ~8-10 mm^3 de volume) também dificulta o uso de técnicas que demandam uma quantidade relativamente grande de material ou área superficial principalmente quando as condições de crescimento cristalino são de difícil reprodutibilidade. Por isso, a caracterização de FC, até o começo da década de 90, resumia-se à inspeção macroscópica da sua qualidade cristalina, micro-estrutura qualitativa por difratometria de Laue, análise de composição e formação

de outras fases por análise de dispersão de raios X (EDX) com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura e técnicas de difração de raios X de pó ou monocristal, respectivamente. Algumas iniciativas para a determinação de propriedades elétricas em materiais óxidos adaptando novas técnicas para FC foram reportadas na década 1990-2000, essencialmente para materiais supercondutores de alta temperatura e ferroelétricos [36]. A partir de 1998, no entanto, houve grandes avanços nos processos de caracterização das FCs mediante a utilização de métodos espectroscópicos (fotoluminescência e espectroscopia Raman) com micro-ponta. No presente trabalho tomamos o cuidado de preservar a maior quantidade possível de material mediante preparação semi-destrutiva ou não destrutiva de amostras para a sua caracterização óptica e elétrica além das micro-estruturais e composicionais tradicionais mencionadas anteriormente. A Figura 9 descreve o procedimento de manuseio de amostra e porta-amostra para a caracterização elétrica, como um exemplo das adaptações desenvolvidas para este fim.

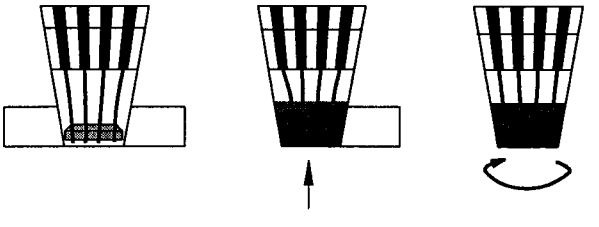


Figura 9. Montagem de amostra para medida elétrica. A amostra é envolvida por material isolante e fita isolante (PVC) depois de pousar os eletrodos sobre ela.

3.6. Preparação de amostras de estudo

O procedimento de preparação de amostras para caracterização óptica, elétrica, micro-estrutural e composicional, pode ser resumido em três etapas conforme é mostrado na Figura 10:

- Lapidação;
- Polimento;
- Limpeza e/ou tratamento térmico;

A lapidação foi feita com lixa #1200 utilizando etileno-glicol como lubrificante. Para a obtenção de superfícies com qualidade óptica realizou-se polimento das superfícies lapidadas com pasta de alumina de granulação homogênea de 3 μm sobre pano (STRUERS OP-NOP). Acetona foi usada para a limpeza das superfícies polidas. Depois desse procedimento, a maioria das amostras passaram a possuir um formato de paralelepípedo.

Invariavelmente, duas superfícies opostas e paralelas ao eixo de crescimento foram polidas. Quando necessário, cada amostra foi colada sobre suportes isolantes (chapa de vidro, baquelita, etc) com cera de carnaúba e/ou tinta prata. Um tratamento térmico (100 °C, 10 min.) do conjunto amostra e porta-amostra tornou-se necessário para uma melhor fixação da primeira na segunda.

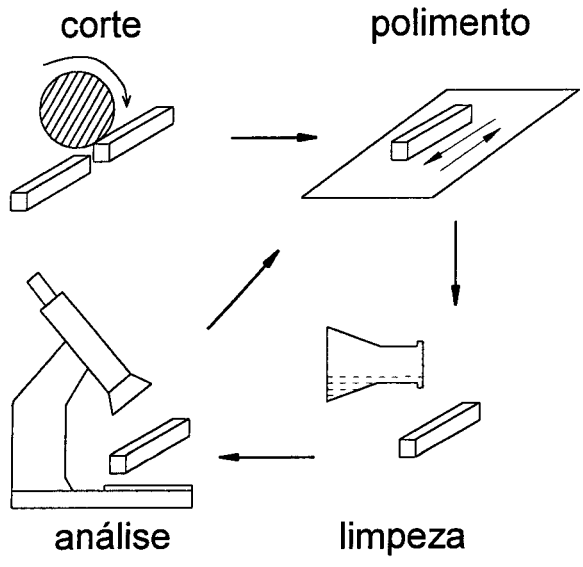


Figura 10. Preparação de amostras paralelepípedos laminares por lapidação e polimento de FC

3.7. Sistema LHPG modificado para a preparação de FC em ambiente gasoso isostático, em médias e baixas pressões

3.7.1. Introdução

Há um número grande de exemplos de crescimento de FC 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. Como vimos, muito pouco tem sido pesquisado sobre crescimento de FC em diferentes ambientes de crescimento tais como gases isostáticos inertes, oxidantes ou redutores, a pressões baixas ou médias. Estas últimas condições 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 isostática gasosa propicia, normalmente, uma nova condição de equilíbrio termodinâmico pela modificação dos potenciais químicos das fases constituintes do sistema e, conseqüentemente, é possível induzir alterações na taxa de evaporação dos elementos constituintes do composto (preservando ou alterando a sua

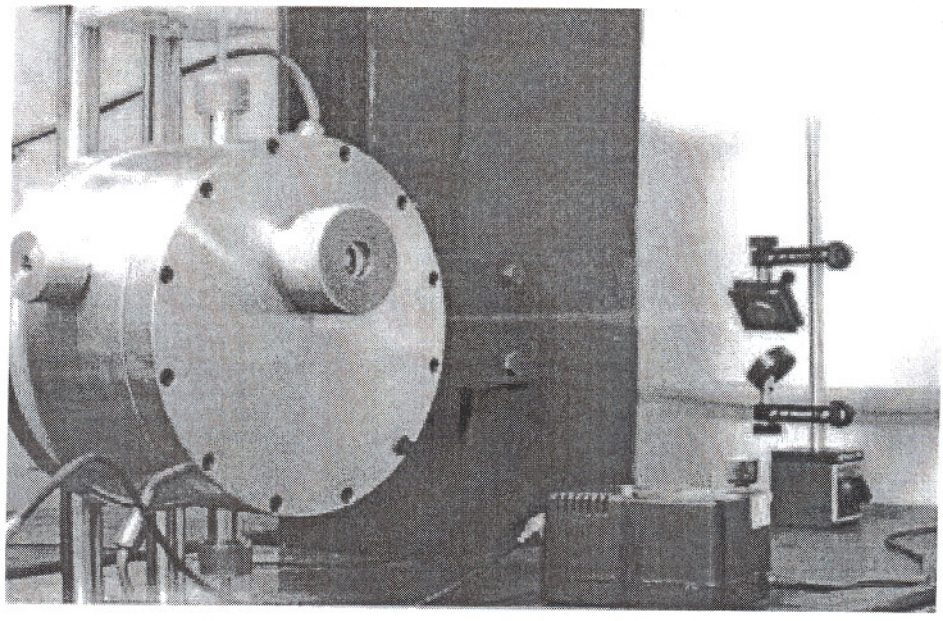
estequiometria), nos mecanismos de segregação modificando os perfis de concentração de dopantes e, dependendo da pressão e da natureza de gás do ambiente de crescimento, introduzir alterações de natureza química adicionais, (como, por exemplo, mudanças nos estados de valência).

3.7.2. Configuração de componentes no sistema LHPG modificado

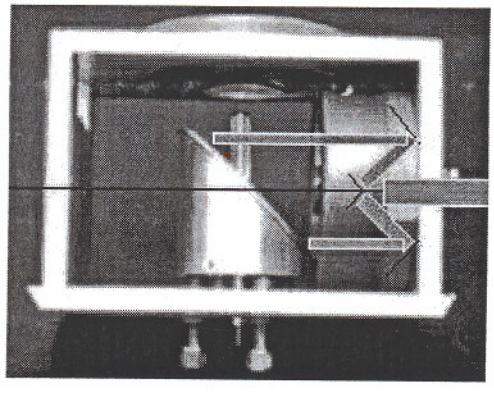
Uma unidade de LHPG típica para crescimento de óxidos precisa dos seguintes componentes :

- uma fonte de calor de elevada potência (usualmente um laser de CO_2 operando em 10,6 μm ou um laser de Nd:YAG operando em 1,06 μm);
- um sistema óptico externo e outro interno à câmara de crescimento;
- um suporte móvel para a semente;
- um suporte móvel para a pré-forma;
- um sistema servo-motor de alta precisão;

Estes componentes são dispostos no sistema mostrado nas Figuras 7 ou 11. A concentração do feixe laser em uma região até 200 vezes menor ($\phi \sim$ 50 μm) do que a sua seção transversal original ($\phi \sim$ 10 mm) permite a fusão dos materiais óxidos na geometria cilíndrica com diâmetro de até 1,0 mm, com temperaturas de fusão da ordem de 2000 °C com um laser de CO_2 de 50 W de potência máxima.



(a)



(b)

Figura 11. Sistema LHPG modificado para crescimento FC em baixa e media pressão; (a) sistema em operação, (b) caixa de componentes ópticos da câmara de crescimento mostrando o principio de expansão do feixe laser mediante um reflaxicon.

Num sistema LHPG convencional, nenhuma câmara de crescimento é necessária, em princípio, pois os processos de crescimento são efetuados no ar. Dificuldades adicionais são inevitáveis quando se deseja realizar crescimento de FC por esta técnica com ambiente controlado em uma câmara fechada. Elas estão, principalmente, relacionadas com fatores como:

- atenuação da energia do feixe laser, pelas janelas da câmara e pelo ambiente de crescimento;
- visualização do processo de crescimento;
- controle de diâmetro do cristal;
- tamanho e geometria da câmara;
- controle de fugas do ambiente de crescimento;
- instrumento de controle da pressão do ambiente de crescimento.

A adequação de um sistema LHPG convencional para crescimento cristalino em ambiente controlado, demanda alguns componentes especiais como:

- janelas de ZnSe, transparentes ao feixe laser;
- janelas de vidro comum, com até 7 mm de espessura;
- um circuito eletrônico para retro-alimentação da potência do laser, para controle do diâmetro das fibras em crescimento;
- uma câmara de crescimento rígida e apropriada para resistir às altas pressões;
- jogos de O-rings especiais de borracha, de nylon e de latão;
- um transdutor de pressão de alta precisão;

A montagem de nossa câmara de crescimento foi iniciada a partir da solda de um disco de aço inox em um dos extremos de um tubo do mesmo material. O extremo oposto deste tubo foi usinado para receber um O-ring e um outro disco que fecha hermeticamente a câmara mediante a fixação de pelo menos 12 parafusos dispostos regularmente em volta da borda. Uma janela para visualização foi construída nesse disco na mesma altura do ponto de focalização do feixe laser para

permitir o acompanhamento visual dos processos de crescimento. A Figura 12 mostra parte dos elementos constituintes do sistema modificado.

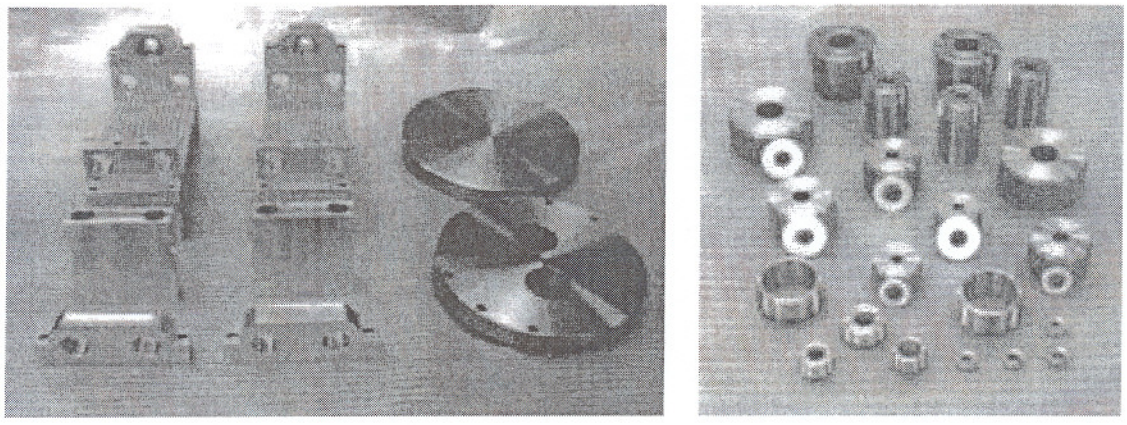


Figura 12. Partes constituintes desmontadas do sistema LGPH modificado.

A parede do tubo deve ser perfurada simetricamente para prover entradas e saídas para a injeção e extração do meio isostático ou ambiente de crescimento.

Duas perfurações adicionais permitem a visualização auxiliar do crescimento cristalino e a entrada do feixe laser. Os suportes móveis para a semente e o nutriente foram construídos de barras de aço ferramenta para garantir sua rigidez. O-rings de nylon e metal foram dispostos alternadamente para isolar o ambiente externo do ambiente de crescimento nas entradas e nas saídas dos suportes móveis da semente e da pré-forma. Um fotodiodo sensível à variação da luminosidade da zona fundida foi usado como componente ativo de um circuito retro-alimentador da potência do laser.

Os componentes ópticos internos à câmara de crescimento são:

- um expansor do feixe do laser - reflaxicon;
- 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 anel 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 do anel obtido dependerá dos ângulos entre as tangentes das superfícies cônicas, bem como da distância relativa entre estas. O componente que faz esta expansão do feixe é denominado reflaxicon que, nos sistemas convencionais, pode ser externo ou interno à câmara de crescimento. O reflaxicon utilizado nesta pesquisa foi construído em cobre, revestido com ouro e colocado internamente à câmara de crescimento.

Os componentes internos da câmara de crescimento foram fixados a um suporte de alumínio removível, conforme é mostrado na Figura 11b. Nesta configuração, os graus de liberdade para a orientação do espelho plano facilitam a focalização do anel laser na região desejada. A combinação deste mecanismo e o espelho parabólico ou esférico movível permite igualmente o estabelecimento de diferentes gradientes térmicos na zona fundida.

O sistema por nós desenvolvido possui a versatilidade de permitir que o suporte de alumínio e os seus componentes possam ser dispostos dentro da câmara de crescimento de tal maneira que uma configuração LHPG invertida do sistema seja possível. Tal configuração pode ser útil na preparação de materiais que formam zona fundida instável ou com baixa tensão superficial.

Capítulo 4

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO

4.1. Crescimento de FMC de $SrTiO_3$ pela técnica LHPG

4.1.1. Introdução

O titanato de estrôncio puro ($SrTiO_3$) possui estrutura cúbica perovskita, é isotrópico, incolor, transparente na região visível do espectro eletromagnético, e isolante elétrico (tamanho da banda energética proibida igual a 3,2 eV) quando contém quantias estequiométricas de oxigênio. Ele apresenta alguns comportamentos interessantes que podem ser ativados termicamente e que dependem consideravelmente da temperatura de tratamento térmico do cristal [37,38]. A presença de vacâncias de oxigênio no volume do cristal produz nele uma faixa larga de cores que varia desde amarelo ou marrom claro até azul ou negro [39-42]. Este efeito é denominado termocromismo e pode ser completamente revertido re-aquecendo-se o material em um ambiente de oxigênio e esfriando-o lentamente desde qualquer temperatura superior a 850 °C. Mesmo quantidades muito pequenas de vacâncias de oxigênio no cristal podem produzir estas mudanças significativas de cores. Em amostras de cor amarela ou marrom clara, por exemplo, é muito difícil detectar variações das quantidades de vacâncias de oxigênio através de análise termogravimétrica habitual porque a perda ou ganho de peso do material na forma de deficiência de oxigênio é muito pequena. É importante notar que o efeito de vacâncias de oxigênio não é desprezível, uma vez que

eles causam modificações relevantes nas propriedades da amostra, principalmente quanto ao seu transporte eletrônico e absorção óptica [43,44]. Os cristais de composição $SrTiO_{2,98}$ ou $SrTiO_{3-X}$ com X = 0,28, 0,17 e 0,08, por exemplo, apresentam cor azul escura e resistividade de semicondutor tipo n [41,42]. Vários estudos demonstraram que esta resistividade e a absorção óptica estão relacionadas. De um ponto de vista geral, as amostras de cor azul indicam resistividade semicondutor-metálica e alta absorção óptica no infravermelho, enquanto que material ligeiramente reduzido em oxigênio absorve no visível e apresenta mais baixos valores de resistividade elétrica. Uma grande variedade de técnicas de crescimento de cristais tem sido utilizada para a preparação de $SrTiO_3$ e uma revisão importante dessas técnicas foi reportada em 1994 [45]. O crescimento do cristal de $SrTiO_3$ a partir de soluções permite produzir cristais de uma melhor perfeição estrutural quando comparados com os que são preparados por métodos tradicionais como o método de Verneuil. Nenhum desses métodos, porém, permite, numa só etapa, a obtenção de cristais de $SrTiO_3$ com quantias estequiométricas de oxigênio sob condições razoavelmente controladas [46]. Atualmente apenas a produção de cristais crescidos pelo método de Verneuil é comercialmente viável e esses cristais demandam tratamento térmico especial antes da suas aplicações em dispositivos tecnológicos.

4.1.2. Experimental

Várias amostras cerâmicas foram preparadas sob condições diferentes e utilizando diversas rotas de preparação, com o objetivo de comparar e otimizar o seu desempenho como nutrientes e como sementes para crescimento cristalino no formato de FMC. Os roteiros de processamento de reagentes estão resumidos na Tabela 7.

Um diagrama esquemático representando as diferentes etapas envolvidas nestes roteiros e a sua duração, é mostrado na Figura 13.

Inicialmente, um primeiro grupo de pedestais foi preparado utilizando-se pó de $SrTiO_3$ que foi sintetizado por reação de estado sólido a partir de uma relação molar apropriada de $SrCO_3$ (99,999%, Merck) e TiO_2 (99,999%, Merck). Os reagentes foram misturados, moídos em almofariz de ágata e calcinados várias vezes a 1000 °C durante 12 h em forno resistivo. A taxa de resfriamento do forno, nesse caso, não foi controlada. O produto de reação do estado sólido foi analisado depois de cada etapa de calcinação usando difração de raios X dos pós. Este processo foi repetido até a obtenção de uma fase pura de $SrTiO_3$. O pó, então, cujo tamanho de partícula médio era de ~0,30 μm, foi uniaxialmente prensado (1,5 bar) como pastilhas cilíndricas e adicionalmente compactado mediante prensagem isostática (1 Mbar) num meio liquido. Em alguns casos, um agente polimérico ligante (PVA - Álcool de polivinila) foi adicionado ao pó, para melhorar o procedimento de compactação. As pastilhas prensadas foram sinterizadas em temperaturas diferentes e as suas densidades finais foram determinadas pelo método de Arquimedes. Cada pastilha cerâmica foi, então, polida e cortada em pedestais de seção quadrada (700-800 μm de lado) de até 30 mm de cumprimento usando uma serra de disco adiamantado da Malvern (Microslice 4). No último passo de preparação dos pedestais, estes foram tratados térmicamente em ambiente de oxigênio a 1000 °C para aliviar as suas tensões internas criadas pelos procedimentos de corte, e para minimizar o número de vacâncias de oxigênio geradas nos tratamentos térmicos. Após esse tratamento, os pedestais foram usados como nutrientes e sementes no processo de crescimento cristalino.

Tabela 7. Roteiro da preparação de nutrientes e sementes para crescimento de FMC de $SrTiO_3$. Os casos A, B, e C correspondem a pedestais de seção transversal quadrada. Os casos D, E, e F correspondem a pedestais de seção transversal circular.

Identif.	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Constituintes	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrCO_3$+TiO_2
Processam. da Pré-forma	Prens. Uniax.	Prens. Uniax.	Prens. Uniax.	Extrus. a frio	Extrus. a frío	Extrus. a frío
Sinterização / Tempo	1200 °C 24 h	1600 °C 5h	1400 °C 6h	1400 °C 6h	-	-
100 x $d_{exp}/d_{teór.}$	62	82	94	94	41	<65

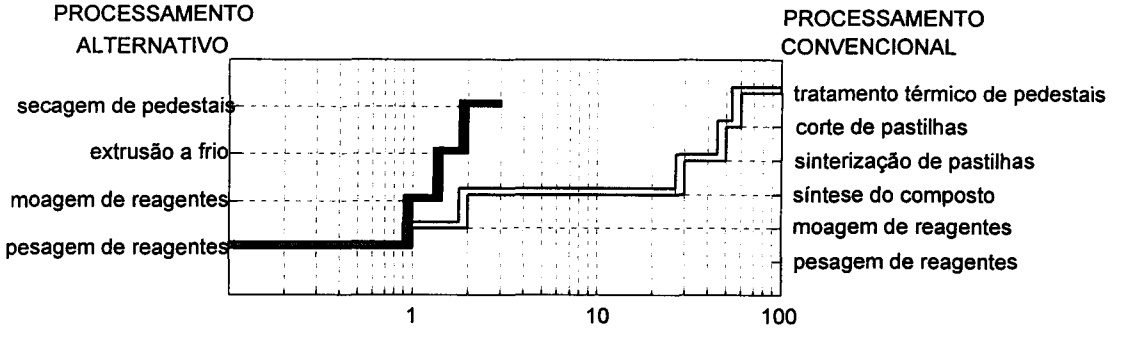


Figura 13. Esquemático do processamento de reagentes destinado à obtenção de nutrientes e sementes para crescimento de FMC de $SrTiO_3$ por LHPG.

Um segundo grupo de pedestais foi preparado mediante um processo de extrusão a frio como está descrito no item 3.3..2. Estes pedestais possuem seção transversal circular e foram separados em vários grupos para ser tratados termicamente conforme

está especificado na Tabela 7. Materiais extrudados com as mesmas características foram usados como nutrientes e sementes no crescimento de FMC.

A técnica LHPG, como está descrita no item 3.4., foi usada para o crescimento da FMC em ar e a formação da fase desejada foi verificada pela análise da difração de raios X de FMC moída, utilizando-se um difratômetro da Rigaku-Denki de fonte de ânodo giratória e radiação $K\alpha$ do cobre. Difratometria de Laue no modo de retro-reflexão foi usada para analisar a qualidade e a orientação da FMC. Os parâmetros cristalográficos foram determinados com um difratómetro CAD-4 da Enraf Nonius. A micro-estrutura foi analisada com um microscópio eletrônico digital de varredura da Zeiss (Modelo 960). O método convencional de duas pontas foi usado para medir a resistividade elétrica das amostras.

4.1.3. Resultados e Discussão

O crescimento de FMC de $SrTiO_3$ a partir de pedestais de seção transversal quadrada apresentou baixa estabilidade do formato de zona fundida, principalmente com as amostras cerâmicas da mais baixa densidade de massa. A densificação das amostras usadas como pedestais melhorou com temperaturas de sinterização mais altas (grupos B e C na Tabela 7). FMC com diâmetro regular foi obtida destes pedestais. Porém, elas apresentaram inclusões e trincas macroscópicas. Tipicamente, as FMCs crescidas do grupo A apresentaram cor amarela, enquanto que as crescidas dos grupos B e C apresentaram cores preta ou azul escuras. A coloração das fibras está, portanto, diretamente relacionada com os diferentes tratamentos térmicos dos pedestais. Como o $SrTiO_3$ estequiométrico é incolor e os nutrientes sinterizados a temperaturas mais altas levaram à obtenção de fibras mais escuras, podemos concluir que essas diferentes colorações são devidas às deficiências de oxigênio. Os melhores resultados usando pedestais de seção transversal quadrada foram obtidos em uma só

etapa, minimizando assim as perdas de oxigênio. Embora o produto final é monocristalino com diâmetro regular, ele também apresenta uma cor amarela.

Como prevíamos, o uso de pedestais de seção transversal quadrada apresentou algumas desvantagens, principalmente devidas à incompatibilidade geométrica entre a seção transversal do nutriente (quadrado) e a geometria de focalização do feixe laser de CO_2 (simetria circular com relação ao eixo do nutriente). Esta incompatibilidade de geometria introduz ainda instabilidade na zona fundida, causada pela fusão periódica das bordas da pré-forma.

Os pedestais de seção transversal circular preparados pelo processo de extrusão apresentaram uma melhor compatibilidade com a geometria de focalização do feixe laser de CO_2 nos processos de crescimento. No processo de sinterização destes pedestais cilindricos, o pedestal do grupo D apresentou a melhor compactação com densidade de massa próxima das obtidas para pastilhas cerâmicas prensadas isostáticamente (grupo C). A queima do agente ligante polimérico não parece afetar desfavoravelmente o processo de crescimento cristalino quando nutrientes cilíndricos não sinterizados (grupos E e F) são utilizados. Tipicamente, neste caso e durante o crescimento, uma faixa escura aparece imediatamente abaixo da zona fundida, no nutriente, como conseqüência da combustão do carbono residual do agente ligante polimerico utilizado na extrusão. A Figura 14 mostra FMCs puxadas diretamente (em uma só etapa) de pedestais dos grupos C, D, E e F.

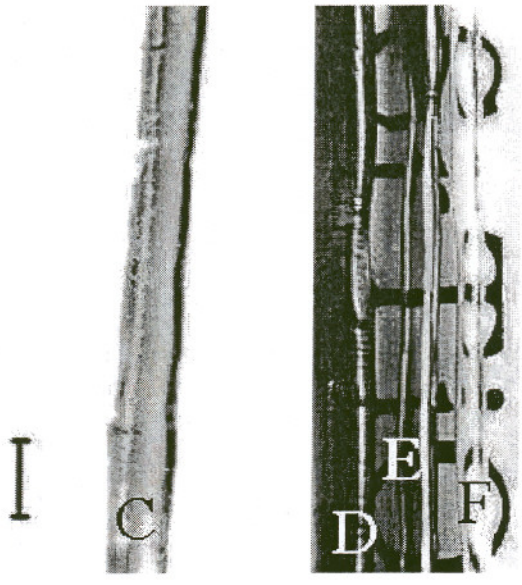


Figura 14. FMCs de $SrTiO_3$ crescidas de pedestais dos grupos C, D, E, F.

Embora todas as fibras crescidas em condições altamente estáveis exibiram um diâmetro regular, as crescidas do grupo C apresentaram bolhas de ar aprisionado no seu volume [47] enquanto que as crescidas do grupo D apresentam inclusões e trincas que afetam a sua qualidade cristalina. As fibras dos grupos E e F, por outro lado, mostraram-se livres deste tipo de defeitos e o resultado mais surpreendente foi obtido usando pedestais do grupo F. Neste caso, FMC livre de trincas, transparente e incolor foi produzida no puxamento de FMC em uma só etapa. A dissociação térmica de CO_2 a temperaturas próximas do ponto de fusão do $SrTiO_3$ (1980 °C) pode ter produzido um ambiente de oxidação local com alta reatividade [48], preservando a estequiometria do oxigênio do composto. A partir desses resultados acreditamos que, para preparar fibras de alta qualidade estrutural e sem deficiência de oxigênio, não é recomendável realizar os processos de sinterização dos nutrientes já que isto não melhora as condições de crescimento nem a qualidade da FMC crescida que, pelo contrário, é altamente prejudicada.

Fibras do grupo F foram moídas e analisadas através de difração de raios X do pó. O padrão de difração obtido não revelou a presença de qualquer outra fase segregada. A partir destas informações pode ser concluído que o uso de uma mistura de $SrCO_3$ e TiO_2 não reagida como material de partida para crescimento de FMC de $SrTiO_3$ por LHPG garante a obtenção desta fase $SrTiO_3$ sem deficiência de oxigênio. A Figura 15 mostra uma fotografia de difração de raios X pelo método de Laue de FMC do grupo F, obtida com o feixe de raios X incidindo na fibra perpendicularmente ao seu eixo de crescimento e no modo de retro-reflexão. Esse resultado mostra que a orientação de crescimento preferencial é [110] de uma rede cristalina cúbica, cujo parâmetro de rede reportado é a = 3.905(1) Å.

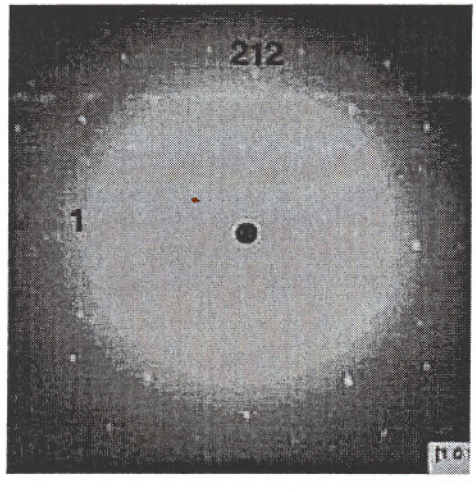


Figura 15. Difratograma de Laue obtido no modo de retro-reflexão de uma FMC de $SrTiO_3$ crescida de pedestais do grupo F

Como mencionamos anteriormente, as FMCs crescidas de pedestais do grupo F se mostraram transparentes e incolores, de forma tal que elas parecem conter quantias estequiométricas de oxigênio, enquanto que as fibras do grupo E mostraram-se

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

também livre de trincas, mas elas apresentam cor amarela que indica a presença de vacâncias de oxigênio. Estas últimas observações foram confirmadas através de medidas de resistividade elétrica das FMCs, como mostrado na Figura 16. A fibra transparente e incolor apresentou a resistividade elétrica mais alta na faixa inteira de temperatura adotada com energia de ativação de 3,2 eV calculada pela lei de Arrhenius, e coincidente com o valor da largura da banda proibida do $SrTiO_3$ sem deficiência de oxigênio [49, 50].

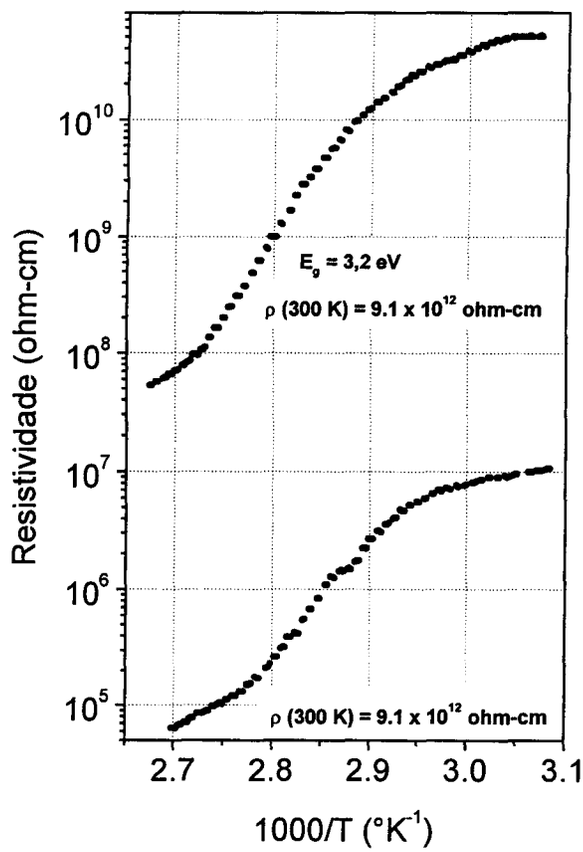


Figura 16. Resistividade elétrica em função da temperatura de FMC de $SrTiO_3$ crescida de pedestal do grupo F (curva superior) e do grupo E (curva inferior)

Uma diminuição da resistividade elétrica foi encontrada nas FMCs de $SrTiO_3$ coloridas, característica essa bem conhecida de muitos óxidos não estequiométricos com relação ao oxigênio. Vários autores informaram resistividades elétricas para o $SrTiO_3$ na faixa 10^{-1} -10^{-3} ohm-cm a temperatura ambiente em amostras levemente reduzidas em oxigênio, e valores de ao redor 1-20 ohm-cm para amostras ainda menos reduzidas [41,42,51-53]. Em todo caso, depois de tratamento térmico no ambiente de oxigênio, a maioria das amostras ficaram incolores e as suas resistividades elétricas foram da ordem de 10^9 ohm-cm. Tais amostras mostraram comportamento que varia de semicondutor para isolante dependendo dos níveis de redução de oxigênio. As vantagens do procedimento de crescimento de FMC de $SrTiO_3$ a partir de pedestais do grupo F devem ser enfatizadas uma vez que o processo de preparação foi grandemente simplificado. Neste caso, quando o pedestal foi aproximado à zona fundida, a queima do agente polimérico ligante, a decomposição do $SrCO_3$, a sua reação com o TiO_2, a sinterização do $SrTiO_3$ formado, a sua fusão e a sua solidificação, todas elas acontecendo praticamente de maneira simultânea, levou à obtenção de FMC estável de $SrTiO_3$ em uma única etapa, assim reduzindo o tempo e o seu custo da sua preparação.

4.2. Crescimento de FMC de $SrVO_3$ no sistema LHPG modificado

4.2.1. Introdução

O vanadato de estrôncio ($SrVO_3$) é membro de uma família de óxidos metálicos com estrutura perovskita, configuração eletrônica d^1, e resistividade elétrica anômala [54-56]. Por causa destas características e outras relacionadas a supercondutores quaternários óxidos de alta temperatura crítica T_C, esse composto tem sido muito estudado principalmente no estado policristalino [57,58]. Existem, entretanto, algumas dificuldades inerentes na preparação de metavanadatos de estrôncio homogêneos

(MVO_3, M sendo um elemento alcalino) onde a valência do vanádio deve ser +4 (coordenação quatro) ainda que a sua valência mais estável seja +5 (coordenação oito e nove) [59]. A manutenção dessa menor valência exige que a sua preparação seja efetuada em um ambiente inerte ou redutor e, mesmo assim, as dimensões dos monocristais obtidos são, freqüentemente, da ordem de frações de milímetros. Neste sentido, se torna importante o desenvolvimento de uma nova técnica de crescimento que possibilite obter monocristais maiores e homogêneos de $SrVO_3$, como, por exemplo, a técnica (LHPG) que tem demonstrado a sua grande versatilidade, possibilitando a preparação de monocristais dos mais diversos materiais em tamanhos adequados para a sua caracterização [60]. Neste capítulo, portanto, dois procedimentos para o crescimento de FMC de $SrVO_3$ pelo método de LHPG são descritos e analisados. Os resultados das análises dos cristais por SEM/EPMA, difração de raios X pelo método de Laue e medidas de resistividade elétrica são apresentados.

4.2.2. Experimental

O sistema LHPG modificado para crescimento de fibras monocristalinas em baixas e médias pressões, como descrito no capítulo 7, foi usado para a preparação de FMCs de $SrVO_3$. Quantidades estequiométricas de pós de $SrCO_3$ (Merck, 99,9% puro) e VO_2 (Alfa, 99,9% puro) no primeiro caso (grupo 1), $SrCO_3$ (Merck, 99,9% puro) e V_2O_5 (Reagen, 99,9% puro) no segundo caso (grupo 2), foram, respectivamente, usados como materiais de partida (Tabela 8). Esses reagentes foram moídos durante 30 min antes de serem misturados com um agente ligante polimérico em solução aquosa (Álcool de polivinila, 3% em peso) para formar uma pasta conveniente ao processo de extrusão a frio. O corpo plástico formado deste modo foi compactado em um aparelho extrusor de tipo pistão de aço inox (relação de redução de diâmetro de 10/1) e

pedestais cilíndricos com 1,0 mm de diâmetro e com vários mm de comprimento, foram obtidos.

Tabela 8. Características dos materiais de partida no crescimento de FMC de $SrVO_3$

Identif.	Processamento / tempo	Constituintes
Grupo 1	Moagem, mistura e extrusão a frio / 0.5 h	$SrCO_3 + VO_2$
Grupo 2	Moagem, mistura e extrusão a frio / 0.5 h	$2SrCO_3 + V_2O_5$

Para que se mantivessem retos os pedestais nutriente e semente, que seriam posteriormente usados nas experiências de crescimento de FMCs, foram secos em ar apoiados sobre canais elaborados em uma peça de acrílico. Os processos de crescimento foram então efetuados em um ambiente constituído por uma mistura gasosa isostática de N_2/H_2 (95/5 vol./vol.) a 0,5 atm. As etapas do crescimento foram efetuadas conforme foi descrito no item 5.2. Uma zona fundida hemisférica completa muitas vezes necessária para começar o crescimento cristalino só foi obtida após cerca de cinco minutos de focalização permanente do anel de laser sobre o topo do pedestal nutriente. Depois de mergulhar a semente na fase fundida, os pedestais semente e nutriente foram simultaneamente movimentados para acima, sem rotação, com a mesma velocidade de 0,5 mm/min. Durante o crescimento da FMC o tamanho da zona fundida flutuou periodicamente, encolhendo-se e expandindo-se, mas o diâmetro do cristal permaneceu constante. O brilho da zona fundida e a potência do laser serviram de indicação da alta temperatura de fusão desse composto (temperatura

aparente da ordem de 2000 °C). Esse efeito pode ser, provavelmente, atribuído à pobre absorção de radiação do material devido a sua natureza metálica. Das fibras crescidas, amostras de formato paralelepípedo (0,4 mmx0,6 mmx5,0-10,0 mm) foram obtidas depois de lapidação e polimento com lixa de grão fino (#1200) e pasta de alumina (tamanho médio de partícula 0,3 μm). Essas amostras foram utilizadas para estudos dos defeitos micro-estruturais e composicionais, bem como de suas propriedades elétricas. Os estudos micro-estruturais e composicionais foram efetuados em um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss (modelo 960). As resistividades elétricas das amostras foram medidas por uma técnica padrão a.c de quatro pontas que usa um sensor de vidro de carbono calibrado RTD, da LakeShore, para determinar a temperatura. Todas as medidas de voltagem, na passagem de uma corrente de 1,0 mA, foram registradas em um Amplificador SR530 conectado a um microcomputador. Os ciclos de aquecimento e resfriamento foram entre 10 K e 270 K com dados adquiridos a intervalos de 1,0 K.

4.2.3. Resultados e Discussão

A Figura 17a mostra a fotografia de Laue de difração de raios X registrada no modo de retro-reflexão com o eixo do feixe de raios X normal ao eixo de uma FMC crescida de pedestais do grupo 1. Reflexões bem definidas e uma simetria cúbica no padrão de difração podem ser observadas. Elas indicam a natureza monocristalina da fibra e a direção [1 0 0] como o eixo de orientação de FMC ou direção de crescimento do cristal.

Detalhes micro-estruturais para cada caso são apresentados nas Figuras 17c e 17d. Pode ser observada a existência de uma micro-estrutura de camadas nos dois casos, onde o eixo normal às camadas forma um ângulo de aproximadamente 90° com o eixo da fibra crescida dos pedestais do grupo 1, e um ângulo de aproximadamente 60° com o eixo da fibra crescida de pedestais do grupo 2. A diferença na orientação dessas

camadas pode ser atribuída às diferentes orientações das interfaces sólido-liquido, isto é, interfaces nutriente-zona fundida horizontal e ligeiramente inclinada, para os casos 1 e 2, respectivamente. A orientação de cada interface sólido-liquido foi praticamente coincidente com as linhas que separam as camadas nas Figuras 17c e 17d, sob aquecimento aparentemente homogêneo durante a formação da zona fundida. Esse comportamento de fusão e solidificação parece muito com a tendência de alguns cristais de HTSCs perovskitas de orientar as suas camadas em função da taxa de crescimento e/ou presença de outras fases diferentes da majoritária na zona fundida quando são utilizadas técnicas de zona flutuante. A análise composicional das FMCs está resumida na Tabela 9, onde o quociente molar Sr/V médio é calculado a partir de diversas medidas efetuadas em cada cristal (entre seis e nove regiões de 18 μm x 18 μm), através da técnica EDX com o auxílio de um microscópio eletrónico de varredura da Zeiss (modelo 960) previamente calibrado com um padrão de Co e onde o composto SrF_2 e o V metálico foram usados como referências. Os valores encontrados mostram que o quociente molar Sr/V ao longo da FMC crescida de pedestais do grupo 1 é próximo da unidade, ou seja, o valor esperado.

Nas FMC crescidas de pedestais do grupo 2, os valores de Sr/V se distanciam do esperado ficando mais próximos de valores entre 1,2 e 1,3. Provavelmente essas variações da composição original, podem ter sido provocadas pela tendência natural desse composto de formar a composição $Sr_6V_5O_{16}$, ou ainda uma mistura dos compostos $SrVO_3$, $Sr_3V_2O_7$ e $Sr_4V_3O_{10}$ [61, 62]. Uma grande dispersão nas medidas de composição foi ainda encontrada ao longo do diâmetro das fibras. Essas inomogeneidades podem ter sido provocada pelos mecanismos de segregação na interface sólido-liquido.

Tabela 9. Composição das FMCs crescidas de pedestais dos grupos 1 e 2 (ver texto)

Constituintes	Região estudada	Quociente molar [Sr/V]
$SrCO_3+VO_2$	Ao longo do eixo da fibra	1,08±0,04
	Na seção transversal da fibra	1,35±0,04
$SrCO_3+0,5\ V_2O_5$	Ao longo do eixo da fibra	1,20±0,01
	Na seção transversal da fibra	1,23±0,03

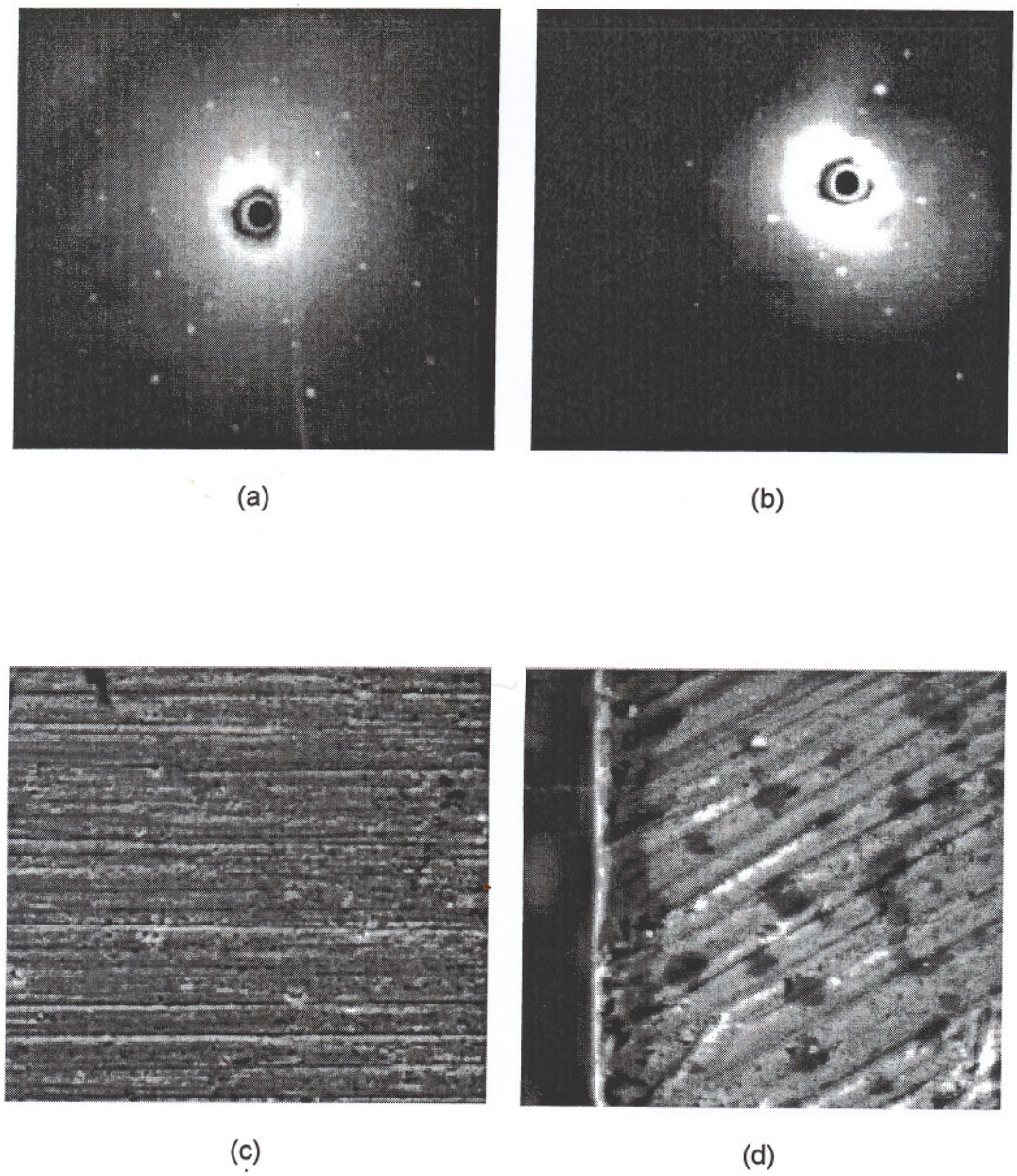
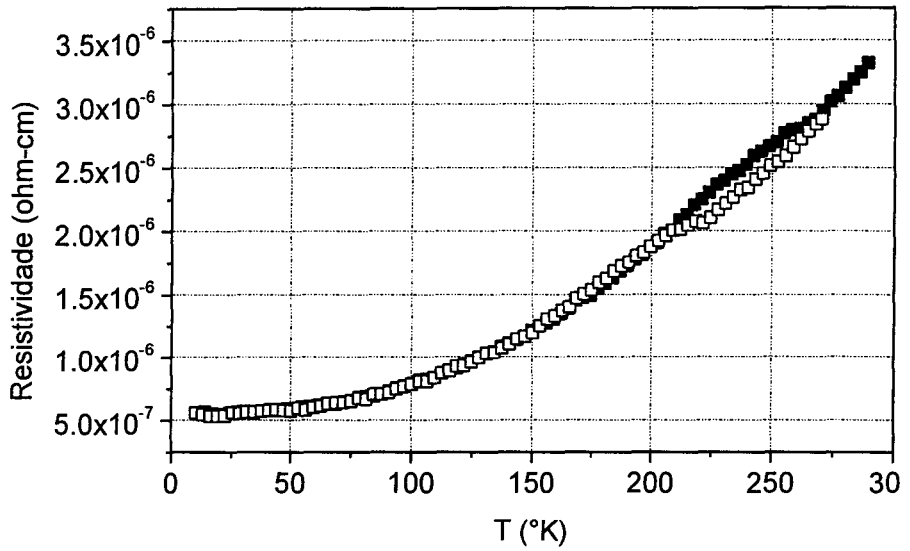


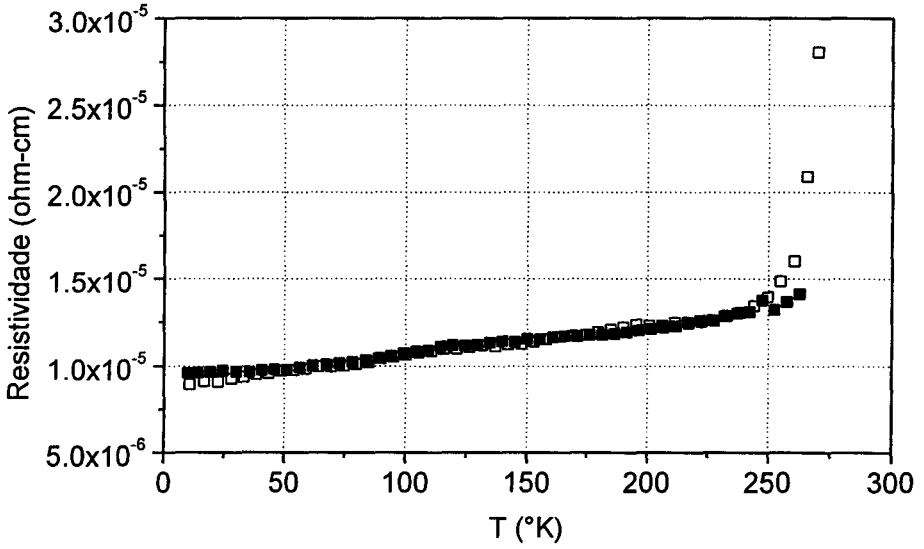
Figura 17. Fotografias de difração de raios X obtidas pelo método de Laue e miscroestruturas de FMC crescidas de pedestais do grupo 1 (a e c) e 2 (b e d)

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura encontrada em uma FMC crescida de pedestais do grupo 1 é mostrada na Figura 18a. Uma ordem de magnitude similar e comportamento igualmente metálico em função da temperatura foram encontrados nas medidas de resistividade elétrica em FMC crescida de pedestais do grupo 2 (Figura 18b). Pudemos notar que o quociente de resistividade elétrica $\rho_{(300K)}/\rho_{(10K)}$ para a FMC crescida do grupo 1 é aproximadamente de 4 a 6 vezes maiores que o reportado para policristais do mesmo material onde o contorno de grãos parecem ter uma grande influência em suas propriedades elétricas. Para todo o intervalo de temperatura onde a resistividade elétrica das FMCs foi medida, a resistividade parece se ajustar a uma lei quadrática da forma $\rho = \rho_0 + A_0 T^2$, onde $\rho_0 = 11.5 \times 10^{-6}$ ohm-cm e $A_0 = 8.30 \times 10^{-10}$ ohm-cm/K^2. Os dois parâmetros de ajuste são próximos dos reportados para os pequenos cristais crescidos por outros métodos [57] e para pastilhas cerâmicas homogêneas do mesmo material [62].

A caracterização elétrica das FMCs do grupo 2 foi dificultada por uma maior tendência destas a quebrar durante a sua montagem e/ou medida em baixas temperaturas. A menor queda da resistividade elétrica neste caso, com relação a FMCs do grupo 1, pode ser atribuida à presença de outras fases como sugerem as medidas de composição. Tratamentos térmicos adicionais em atmosfera redutora poderiam aproximar as propriedades elétricas destas FMCs às da fase $SrVO_3$, como se tem verificado em amostras cerâmicas.



(a)



(b)

Figura 18. Resistividade elétrica em função da temperatura (símbolo preenchido=aquecimento, símbolo não preenchido=resfriamento) de FMC crescida de pedestais do grupo 1 (a) e 2 (b). Ver Tabela 9.

4.3. Crescimento de FMC de Sr_2RuO_4 pela técnica LHPG

4.3.1. Introdução

O Sr_2RuO_4 é um dos dois compostos perovskitas com estrutura em camadas do sistema Sr-Ru-O [63] que tem atraído a atenção de diversos pesquisadores desde 1994 devido à descoberta do seu comportamento supercondutor em temperaturas próximas a 1 K [64]. Esse composto demonstra que a presença do cobre não é uma condição prévia para a existência de superconductividade em óxidos de estrutura perovskita em camadas. O Sr_2RuO_4 cristaliza na estrutura K_2NiF_4, isto é, ele é isso-estrutural com o supercondutor de elevada temperatura $La_{2-X}Sr_XCuO_4$. Na temperatura ambiente a sua resistividade é metálica alta no plano b (da ordem de 10^{-4} ohm-cm) e possui uma resistividade ligeiramente menor ao longo do eixo c. Estes resultados indicam que a sua estrutura eletrônica tem uma anisotropia comparável à dos cupratos supercondutores [65].

Até recentemente, o método convencional para crescer monocristais de Sr_2RuO_4 era o método de zona flutuante convencional com aquecimento de lâmpada halógena dentro de uma cavidade elíptica. Como na fase fundida este material evapora de forma incongruente perdendo, preferencialmente, o rutênio na forma de RuO_2, a aplicação do método de zona flutuante convencional para o seu crescimento se torna difícil devido aos fortes desvios de sua estequiometria original e aos vapores gerados nesse processo que bloqueiam a radiação infravermelha da fonte de calor, embora seja adicionado RuO_2 em excesso no material de partida (Sr_2RuO_4 policristalino). Como conseqüência, as superfícies dos cristais cilíndricos crescidos por este método sempre são policristalinos contendo o SrO como uma fase segregada [66].

A técnica LHPG tem mostrado muita versatilidade nos processos de crescimento de compostos com baixos e altos pontos de fusão e, em alguns casos, de compostos que

possuem fusões incongruentes, desde que o desvio da congruência não seja muito elevado. Quando, no entanto, a fase fundida evapora incongruentemente, os cristais se tornam extremamente difíceis de crescer devido a variação da composição da fase liquida e da sua conseqüente modificação da temperatura de fusão que, invariavelmente, provoca uma modificação do volume da zona fundida. Devido a essas dificuldades existem na literatura poucas publicações que abordem esta particularidade.

A preparação de um composto como o Sr_2RuO_4, portanto, não possui somente importância devido as suas propriedades, mas também do ponto de vista do estudo do controle da sua volatilização incongruente durante o processo de crescimento pela técnica de LHPG.

4.3.2. Experimental

Pedestais policristalinos de $SrRuO_3$ foram preparados a partir de pós de $SrCO_3$ e RuO_2 na composição molar estequiométrica, através de reação do estado sólido convencional, com várias etapas de calcinação em um cadinho de platina a temperaturas de 1200 °C por 12 h, com moagens intermediárias. Depois da adição de um solvente orgânico (Álcool de polivinila, 3% wt) no pó de $SrRuO_3$ processado, obteve-se um corpo plástico que foi extrudado em barras cilíndricas, com dimensões típicas de ao redor 1,0 mm em diâmetro e 5-100 mm em comprimento.

Eles ficaram disponíveis para os experimentos de crescimento cristalino depois de secar a temperatura ambiente por 2h. Os mesmos materiais policristalinos foram usados como pedestais nutriente e semente. As taxas de puxamento de FMC usadas estiveram na faixa 0,3-1,0 mm/min enquanto que a taxa de alimentação da zona fundida foi de 1,0 mm/min. A relação de diminuição de raios da FMC e do nutriente,

r_c/r_n, foi de 0,8 para o qual foi controlada a potência do laser conforme as equações de conservação de massa (equação 1) e de gradientes térmicos (equação 2).

FMCs foram crescidas sem rotação dos pedestais semente e nutriente.

A análise de composição de pedestais nutrientes, FMCs e material evaporado foram efetuadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e micro-análise com ponta eletrônica (EPMA) usando um microscópio eletrônico digital da Zeiss (modelo 960). A simetria e os parâmetros cristalográficos das FMCs foram determinados usando o método de Laue e um difratómetro para monocristal da Enraf-Nonius, CAD-4.

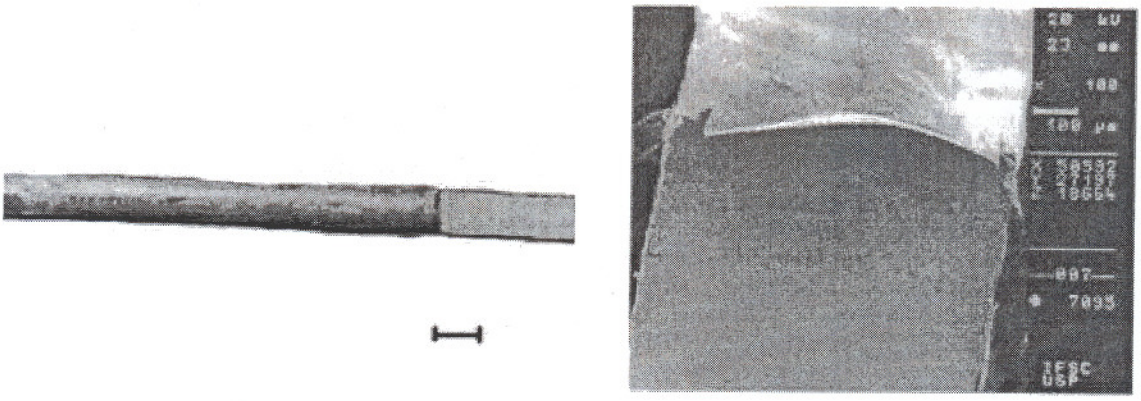
4.3.3. Resultados e Discussão

As FMCs de Sr_2RuO_4 de até 30 mm de comprimento e 0,8 mm em diâmetro foram obtidas diretamente de pedestais policristalinos de $SrRuO_3$ pela técnica LHPG. Todas as FMCs crescidas possuiam a coloração preta com lustre metálico. Elas puderam ser facilmente clivadas ao longo da direção de crescimento ou paralelamente aos planos (0 0 1) como se mostra na Figura 19a. Os estudos composicionais por EPMA dos elementos Sr e Ru mostram que a relação Sr/Ru nas FMCs é 2/1 para a maioria dos casos, enquanto que a fase fundida, quando solidificada, apresentou menos Ru provavelmente devido às perdas preferenciais por evaporação do RuO_2, como foi confirmado, posteriormente, na análise dos resíduos produzidos durante a evaporação. É conhecido que quando a taxa de evaporação é moderada, nos processos de crescimentos pela técnica de zona flutuante, um excesso do componente volátil deve ser adicionado no material de partida para que o processo de crescimento cristalino produza resultados satisfatórios. Nessas condições, a composição da fase fundida pode ser mantida constante se a taxa de evaporação dos componentes voláteis for compatível com a composição do composto desejado. Por essa razão, no desenvolvimento desse trabalho, várias composições e condições de crescimento

foram testadas e a relação molar Sr/V mais conveniente foi a que se aproximou da razão 2/1 usando taxas de puxamento da fibra monocristalina de 1,0 mm/min. Apesar de que algumas FMCs, crescidas com essa taxa de puxamento, apresentaram algumas trincas e aparência policristalina, as superfícies dos seus grãos apresentaram um alto grau de orientação paralela ao eixo de crescimento. Análises micrográficas de elétrons retro-espalhados, mostraram ainda que essas fibras apresentavam duas fases segregadas, sendo uma delas, a mais brilhante, rica em RuO. Em outros grãos do mesmo cristal a estequiometria encontrada de Sr/Ru era igual a 2/1.

Os melhores resultados quanto à qualidade cristalina e composição foram encontrados usando taxas de puxamento de 0,3 mm/min. Neste caso, a análise do pedestal nutriente, da zona fundida congelada e do cristal obtido, revelou a variação composicional resumida esquematicamente na Figura 19b.

O pedestal nutriente apresentou um excesso de Ru cuja composição pode ser representada como $Sr_{X-2}RuO_X$, X = 3, ou $SrRuO_3$. A região imediatamente anterior à zona solidificada que antecede a zona fundida, onde se presume que os processos de sinterização e de evaporação acontecem, possuíam uma composição intermediária de, aproximadamente, $Sr_{X-2}RuO_x$, $3<X<4$. Na fase cristalina, entretanto, a composição permaneceu constante em todo o seu volume e pode ser determinada como $Sr_{X-2}RuO_x$, X = 4, isto é, Sr_2RuO_4. Nessas últimas condições, usando taxas de puxamento mais lentas, o processo de crescimento cristalino se mostrou perfeitamente estável, com o volume da fase fundida constante, mostrando que obtivemos as condições otimizadas na preparação desse composto.



(a)

(b)

Figura 19. (a) FMC de Sr_2RuO_4 crescida a partir de pedestais de $SrRuO_3$ em duas diferentes amplificações (barra de escala igual a 0.8 mm) destacando plano de clivagem, (b) esquemático construído a partir da análise composicional de nutrientes de $SrRuO_3$, zona fundida congelada e FMC de Sr_2RuO_4

A Figura 19a mostra um grande e perfeito plano de clivagem que é paralelo ao eixo de crescimento de uma FMC de Sr_2RuO_4. Este plano foi perpendicularmente exposto a um feixe policromático de raios X na configuração do método de Laue por retro-reflexão, e uma fotografia das reflexões produzidas pelo cristal é mostrada na Figura 20. Este padrão de Laue nos dá preciosas informações sobre uma simetria ortogonal da fibra em relação o eixo c da cela unitária tetragonal do tipo K_2NiF_4 do Sr_2RuO_4 que é perpendicular a sua direção de crescimento. O plano de clivagem mostrado corresponde à direção (0 0 1), denominado plano a-b (ou de rutênio e oxigênio). Como a maior resistividade elétrica, segundo a literatura, no cristal de Sr_2RuO_4 é na direção dos planos a-b [67], essa última observação permite afirmar que a maior resistividade elétrica da fibra crescida deverá ser ao longo do seu comprimento. Medidas elétricas efetuadas ao longo do comprimento da FMC de Sr_2RuO_4 crescida nesse trabalho são mostrados na Figura 21, onde a ordem de magnitude da resistividade elétrica e o comportamento metálico previsto são observados. O refinamento da estrutura da fase cristalina, que foi determinada de um grão de FMC com dimensões de 0,3 x 0,2 x 0,3 mm^3, utilizando o programa SHELXL93 (Tabela 10) confirmou os parâmetros cristalográficos da literatura [68]. A coleta de dados foi efetuada usando Mo Kα (λ = 0.71073 Å), θ_{max}=50° (h=0-8, k=0-8, l=-27-27).

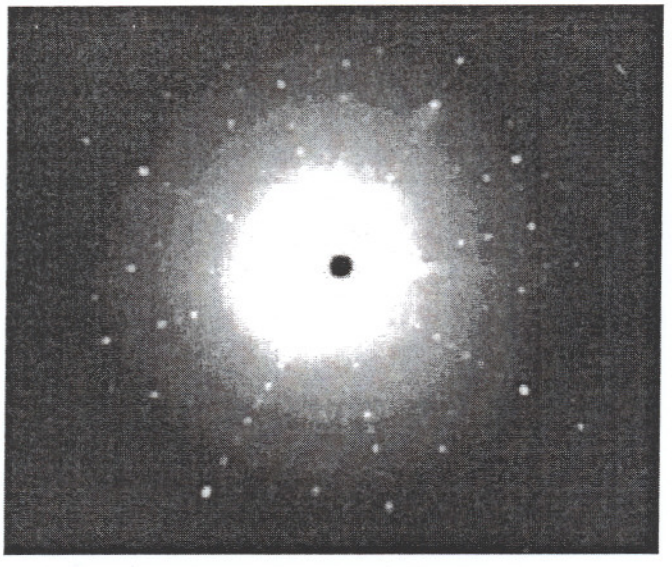


Figura 20. Fotografia de difração de raios X obtida pelo método de Laue de FMC de Sr_2RuO_4

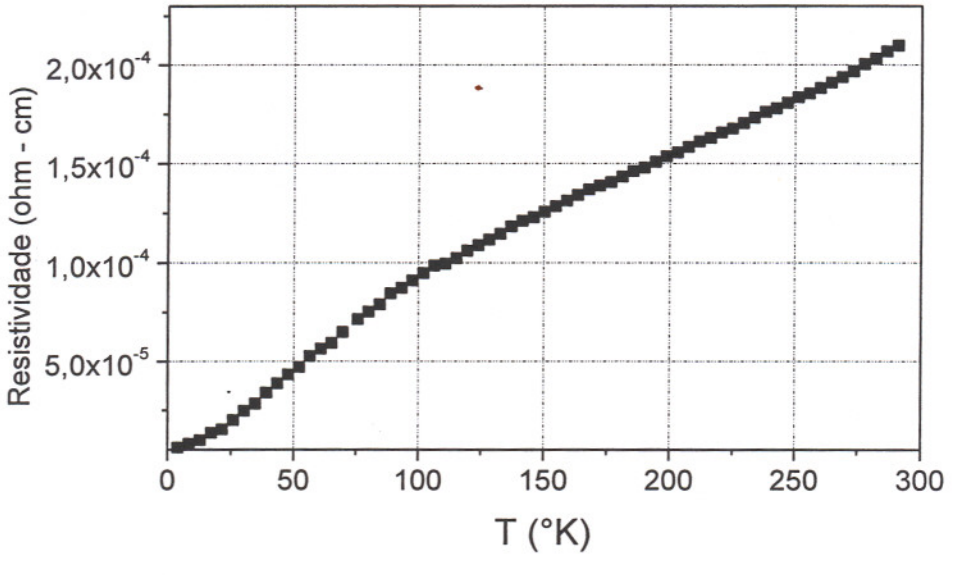


Figura 21. Resistividade elétrica em função da temperatura de FMC de Sr_2RuO_4 medida ao longo do seu eixo de crescimento

Tabela 10. Refinamento dos parâmetros cristalográficos para FMC de Sr_2RuO_4

Tabela 10. Refinamento dos parâmetros cristalográficos para FMC de Sr_2RuO_4

Grupo espacial		I4/mmm	I4/mmm
Parâmetros de rede			
	a	3.869(1) Å	3.869(4) Å
	c	12.745(5) Å	12.746(2) Å
Z		2	2
Dx		5.925 g/cm^3	5.922 g/cm^3
Sr			
	x	0	
	y	0	
	z	0.1468(7)	
	U_{11}	0.0074(3)	
	U_{22}	U_{11}	
	U_{33}	0.0077(4)	
Ru			
	x	0	
	y	0	
	z	½	
	U_{11}	0.0029(3)	
	U_{22}	U_{11}	
	U_{33}	0.066(5)	
O1			

(continua)

(continuação da **Tabela 10**)

	x	0	
	y	½	
	z	0	
	U_{11}	0.004(2)	
	U_{22}	0.013(3)	
	U_{33}	0.011(3)	
O2			
	x	0	
	y	0	
	z	0.3389(5)	
	U_{11}	0.011(2)	
	U_{22}	U_{11}	
	U_{33}	0.077(3)	
Sr-O1		2.690(1)	2.691(1)
Sr-O2		2.45(1)	2.449(6)
Sr-O2		2.742(1)	2.742(5)
Ru-O1		1.934(5)	1.935(1)
Ru-O2		2.05(1)	2.053(6)

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

4.4. Crescimento de FC das soluções sólidas $SrTi_{1-X}V_XO_3$, $SrV_{1-X}Ru_XO_3$, $SrTi_{1-X}Ru_XO_3$ e de Sr_2VO_4

4.4.1. Introdução

As rotas de preparação dos compostos Sr_2MO_4 e das soluções sólidas $SrM_{1-X}M'_XO_3$, com M e M' sendo combinações dos elementos Ti, Ru e V, crescidas a partir de pedestais cerâmicos obtidos da extrusão a frio dos reagentes estão resumidas nas reações químicas descritas pelas equações 9, 10 e 11, isto é,

$$Sr_4M_2O_9 + ATM \rightarrow 2\,Sr_2MO_4 + 1/2\,O_2\uparrow + ATM \qquad (9)$$

$$SrCO_3 + (1\text{-}X)\,MO_2 + X\,M'O_2 + ATM \rightarrow SrM_{1-X}M'_XO_3 + CO_2\uparrow + ATM \qquad (10)$$

$$SrCO_3 + (1\text{-}X)\,MO_2 + X/2\,M'_2O_5 + ATM \rightarrow SrM_{1-X}M'_XO_3 + CO_2\uparrow + ATM + RES \qquad (11)$$

onde *ATM* se refere ao ambiente de crescimento utilizado e *RES* se refere a resíduos. A preparação dos materiais extremos $SrTiO_3$ e $SrVO_3$, não será comentada aqui, pois já foi descrita nos capítulos anteriores. A preparação do material extremo $SrRuO_3$ foi inviável pelas razões apresentadas no último item.

4.4.2. Experimental

4.4.2.1. Crescimento e caracterização da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$

Nos experimentos de crescimento cristalino desta solução sólida insistiu-se no uso da mistura gasosa N_2/H_2 (95/5 vol./vol.) como o ambiente isostático fortemente redutor (AIFR=ATM) de crescimento e foram usados quocientes entre taxas de puxamento e alimentação de 1,0-1,25. Ambiente isostático de N_2 ultrapuro ou vácuo, isto é, ambiente isostático levemente redutor (AILR=ATM), e ambiente isostático inerte de argônio (AII=ATM) também foram separadamente testadas. A pressão de AIFR que permitiu a

obtenção de FCs nas melhores condições experimentais é 0,5 bar, conforme a equação 10. Foi observado que o uso de pressão de AIFR maior que 0,5 bar atenua a potência do anel laser que é formado dentro da câmara de crescimento e focalizado na região de crescimento cristalino. Algumas dificuldades adicionais encontradas na preparação desta solução sólida e que devem ser mencionadas aqui são as seguintes:

- O alinhamento dos pedestais nutriente e semente com os eixos dos suportes móveis teve que ser modificado com relação ao procedimento habitual onde o topo do pedestal nutriente é fundido ou levemente queimado para verificar a posição do ponto focal do espelho parabólico dentro do eixo de alinhamento. A modificação foi necessária porque, ao ser efetuado em ar, o procedimento habitual de alinhamento modifica facilmente a valência do vanádio de +4 para +5. Isto complica muito o inicio e a continuação do crescimento cristalino destes materiais em AIFR e câmara de crescimento fechada. Para superar este problema, usou-se um pequeno nutriente (de 5 mm de altura, tipicamente) pousado sobre o pedestal nutriente que é consumido durante o experimento. Depois de fazer a verificação do posicionamento do ponto focal do espelho parabólico com a futura direção de crescimento da FC desta maneira e retirar o pequeno nutriente auxiliar, a câmara de crescimento é fechada, para dar continuidade ao experimento.

- A formação de uma zona fundida desejável atípica teve que ser encontrada para possibilitar a fusão do material e a sua posterior solidificação. Na maioria dos materiais que são preparados pela técnica LHPG uma zona fundida desejável tem um formato bastante simétrico com relação ao eixo de crescimento da FC quando é usado nutriente no formato de pedestal cilíndrico. Porém, o melhor formato de zona fundida encontrado para o crescimento destas soluções sólidas foi similar ao ilustrado na Figura 22.

- O inicio do crescimento cristalino só foi possível até 10 minutos depois de um período de estabilização da zona fundida em uma mesma condição de velocidade de puxamento, velocidade do nutriente e potência do laser. Antes de ocorrer esta estabilização observaram-se períodos de engrossamento e encolhimento da zona fundida, depois do qual há uma tendência de redução do diâmetro da FC chegando-se à inevitável separação desta do nutriente. Este comportamento é bastante diferente de muitos outros óxidos preparados pela técnica LHPG onde a estabilização da zona fundida inicia-se bem mais rapidamente. Estudos composicionais foram efetuados em planos paralelos e transversais ao eixo de crescimento das diversas FCs crescidas mediante a técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) usando o microscópio eletrónico digital da Zeiss, Modelo 960.

-

Figura 22. Condição de maior estabilidade da zona fundida no crescimento de FC da solução sólida $SrTi_{1-x}V_xO_3$

As análises das amostras estudadas estão resumidas na Tabela 11 onde 12 casos rotulados com as letras A até L são apresentados com as relações molares nominais (subíndice n) e experimentais (subíndice e) de maior interesse junto com os desvios padrão σ de cada medida. O oxigênio (Z=16) não foi considerado porque o sistema de medida para EDX utilizado é limitado para a detecção de elementos com pesos atômicos inferiores ao do magnésio (Z=12). Da Tabela 11 se observa que:

- o vanádio só entra eficientemente na solução sólida quando substitui o titânio em mais que 50%. Abaixo disso, a incorporação do vanádio é muito pobre chegando a ser 40% menos do esperado exceto para o caso A, que é o caso da dopagem de $SrTiO_3$ com vanádio;
- para todos os casos estudados a proporção entre o elemento alcalino e os óxidos de metais de transição é superior em até 30% do esperado para os casos onde a proporção deveria ser 1/1, e superior em até 25% do esperado nos casos em que a proporção deveria ser 2/1;
- para a maioria dos casos, as proporções calculadas são mais próximas das esperadas em superfícies externas (SE) do que em superfícies polidas (SP)

Assim, encontram-se deficiências consideráveis na substituição de Ti e V nas tentativas de preparação da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$, X=0,25, 0,50 e 0,75, usando a reação química representada pela equação 10. Encontra-se, porém, que a proporção molar Ti/V mantém-se dentro do valor esperado para X=0.75, piorando para os casos X=0,50 e X=0,25.

Tabela 11. Resumo das composições em FC da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$

Caso	$[V]/[Ti+V]_e$	$\sigma_{V,EMT}$	$[Sr]/[Ti+V]_e$	$\sigma_{Sr,EMT}$	$[V]/[Ti+V]_n$	$[Sr]/[Ti+V]_n$
A	0,008	0,0004	1,204	0,002	0,010	1,000
B	0,812	0,044	1,261	0,025	0,750	1,000
C	0,740	0,026	1,227	0,100	0,750	1,000
D	0,308	0,004	1,209	0,006	0,500	1,000
E	0,158	0,006	1,237	0,004	0,250	1,000
F	1,000	--	1,211	0,032	1,000	1,000
G	1,000	--	1,329	0,080	1,000	1,000
H	1,000	--	1,283	0,106	1,000	1,000
I	1,000	--	1,079	0,041	1,000	1,000
J	1,000	--	1,343	0,059	1,000	1,000
K	0,932	0,026	1,343	0,189	1,000	1,000
L	1,000		2,516	0,041	1,000	2,000

Na tentativa de preparação da fase Sr_2VO_4 pela reação química representada pela equação 9, encontra-se resultados análogos, isto é, a formação de fases diferentes da esperada, mas composicionalmente próximas além de uma textura em camadas do material obtido. O conjunto destas observações mostra que existe um compromisso muito marcado entre o ambiente de preparação, a composição dos pedestais e as velocidades de crescimento e alimentação da zona fundida, na preparação da solução sólida $SrTi_{1-X}V_xO_3$ no estado monocristalino pela técnica LHPG. Dado que a preparação dos materiais extremos desta solução sólida ($SrTiO_3$ e $SrVO_3$) com alta perfeição cristalina ocorre em ambientes de preparação opostos (oxidante para $SrTiO_3$

e redutor para $SrVO_3$), estas dificuldades na preparação são esperadas e o grau dessa dificuldade é claro nestes resultados. As micro-estruturas típicas de FCs desta solução sólida são apresentadas nas Figuras 23 (a-c), onde é possível ver a formação de veios e plaquetas na sua superfície externa, bem como grandes regiões de aparência homogênea. Uma imagem captada pelo microscópio óptico de uma das fibras crescidas a partir de $Sr_4V_2O_9$ é apresentada na Figura 23d, onde se pode apreciar a textura frágil do material com planos de clivagem aparentes.

Tentativas de medida de resistividade elétrica em função da temperatura pelo método das quatro pontas ou contatos, usando diversos porta-amostras sugeridos na literatura não foram bem sucedidas, mas observou-se em todas as amostras uma considerável flutuação na leitura da resistência elétrica para uma corrente fixa. Os melhores resultados destas medidas foram obtidos com o porta-amostras esquematizado na Figura 10. Uma curva que confronta a tensão elétrica com a temperatura para uma corrente fixa de 1,0 mA para a amostra preparada de nutrientes misturados segundo a equação 10 com X=0,75 é mostrada na Figura 24. A ordem de grandeza da resistividade em tal caso é ainda baixa e apenas uma ordem de grandeza maior que a registrada para a melhor FMC de $SrVO_3$. Ela insinua uma queda ainda maior da resistividade em temperaturas inferiores à do nitrogênio que não foi possível medir neste caso.

As fotografias das micro-estruturas das composições estudadas exibem as dificuldades existentes na estabilização das fases desejadas e suas causas, como a formação de veios que são ricos em Sr e de plaquetas com quociente molar Sr/V próxima do valor encontrado no volume da FC.

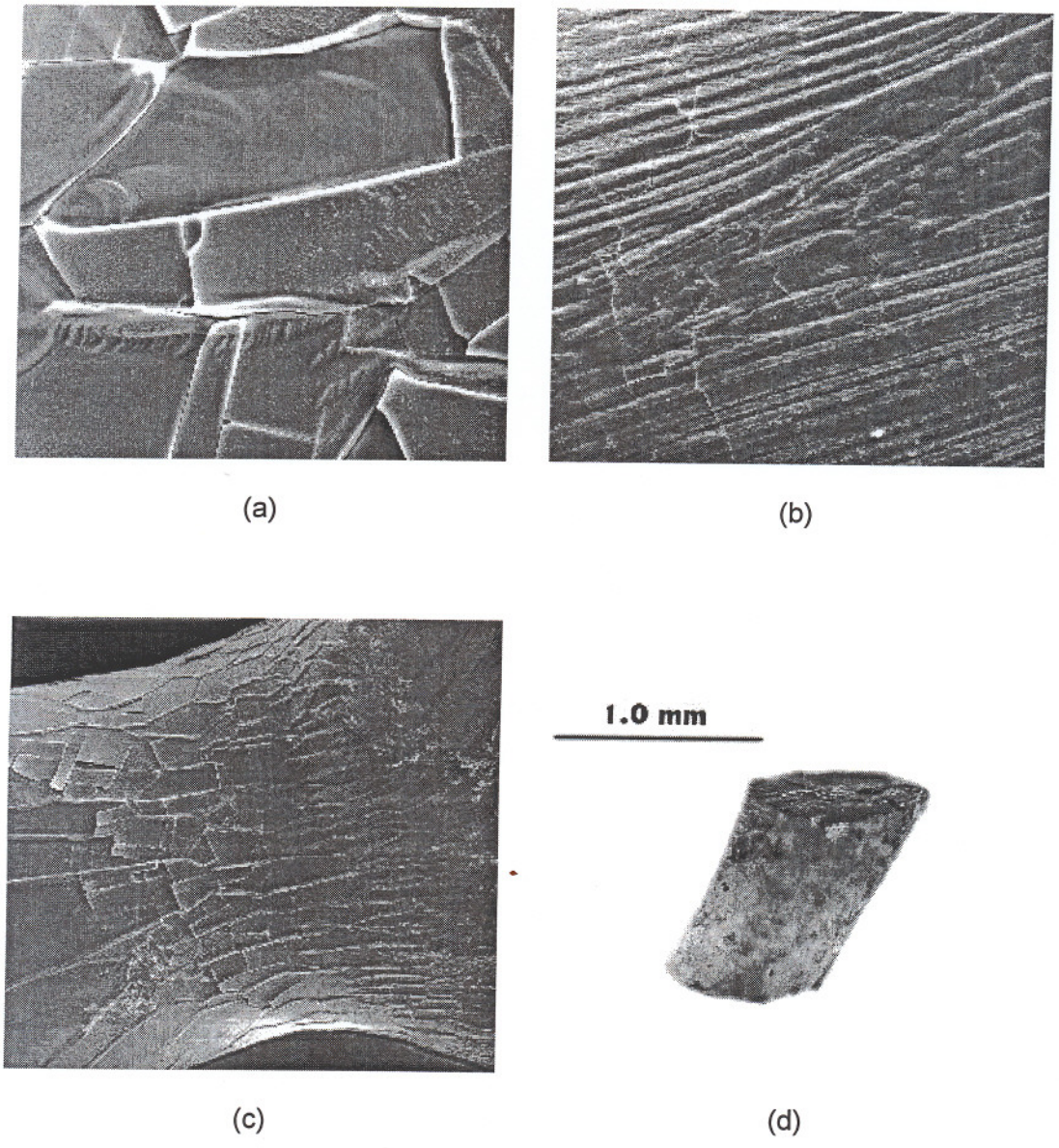


Figura 23. (a-c) Detalhes micro-estruturais de FC da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$, e (d) de fibra crescida a partir de $Sr_4V_2O_9$.

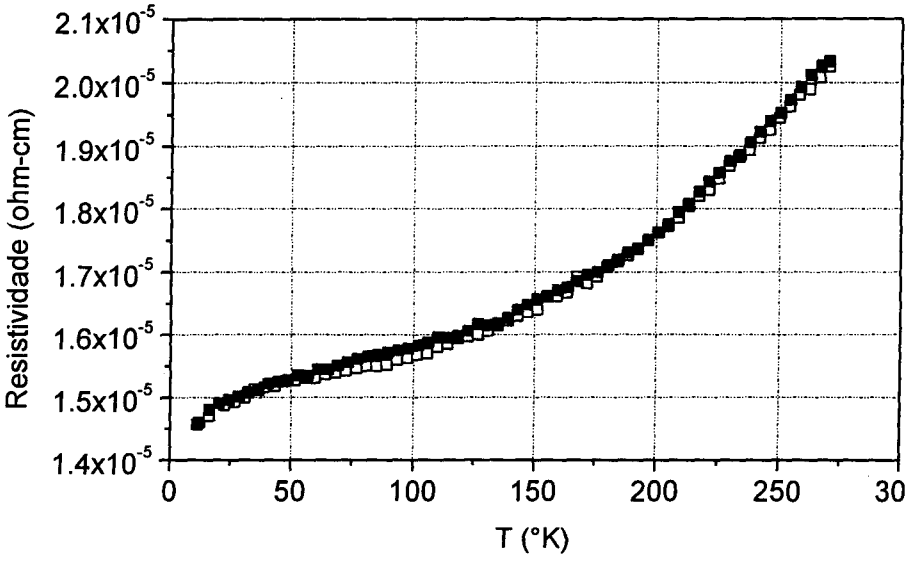


Figura 24. Resistividade elétrica em função da temperatura (símbolo preenchido=aquecimento, símbolo não preenchido=resfriamento) de uma FC crescida a partir de pré-formas da mistura de reagentes $SrCO_3$+0,75TiO_2+0,25VO_2 (equação 10).

4.4.2.2. Crescimento e caracterização da solução sólida $SrV_{1-x}Ru_xO_3$

Condições desfavoráveis foram encontradas na execução da reação dada pela equação 10 para a formação da solução sólida $SrV_{1-x}Ru_xO_3$. Ponto de fusão aparente elevado e evaporação considerável de subprodutos da reação foram observados. Quanto mais alta foi a potência do feixe laser de CO_2 piores foram as condições de crescimento. Seguindo este caminho não foi possível fundir eficientemente as pré-formas extrudadas e a operação de puxamento normal das FC foi extremamente dificultada.

Na execução da reação dada pela equação 11, foram encontradas condições relativamente adequadas para crescer FCs desta solução sólida a pesar da constante evaporação de alguns subprodutos da reação. As condições para a obtenção de uma

zona fundida estável a partir da qual foi possível puxar FC desta solução sólida pelo método LHPG são apresentadas na Tabela 12. Imagens obtidas através de um microscópio óptico dos resultados dos processos são mostradas nas Figuras 25 e 26.

Tabela 12. Resumo das composições de FC da serie $SrV_{1-X}Ru_XO_3$ obtida por LHPG a partir da reação dada pela equação 11.

	Mistura de reagentes	
	$SrCO_3$+0,5RuO_2+0,25V_2O_5	$SrCO_3$+0,25RuO_2+0,375V_2O_5
v_r/v_c (mm/min) *	0,3/0,3 ; 0,5/0,5	0,3/0,4
Ambiente de crescim.	N_2/H_2 ; 0,5 bar	N_2/H_2 ; 0,5 bar
Tamanho da zona	0,5x1,5 mm^2 (estreita)	0,7x1,0 mm^2 (padrão)

* como observada frontalmente por fora da câmera de crescimento

Através destas fotografias verifica-se que a qualidade cristalina das FCs encontra-se comprometida devido à fusão e solidificação incompleta do material de partida. A causa disto é a fraca capacidade do feixe laser para chegar no interior das pré-formas e que só permite a formação de uma camada externa de cristais onde reação de componentes ocorre parcialmente conforme o esperado.

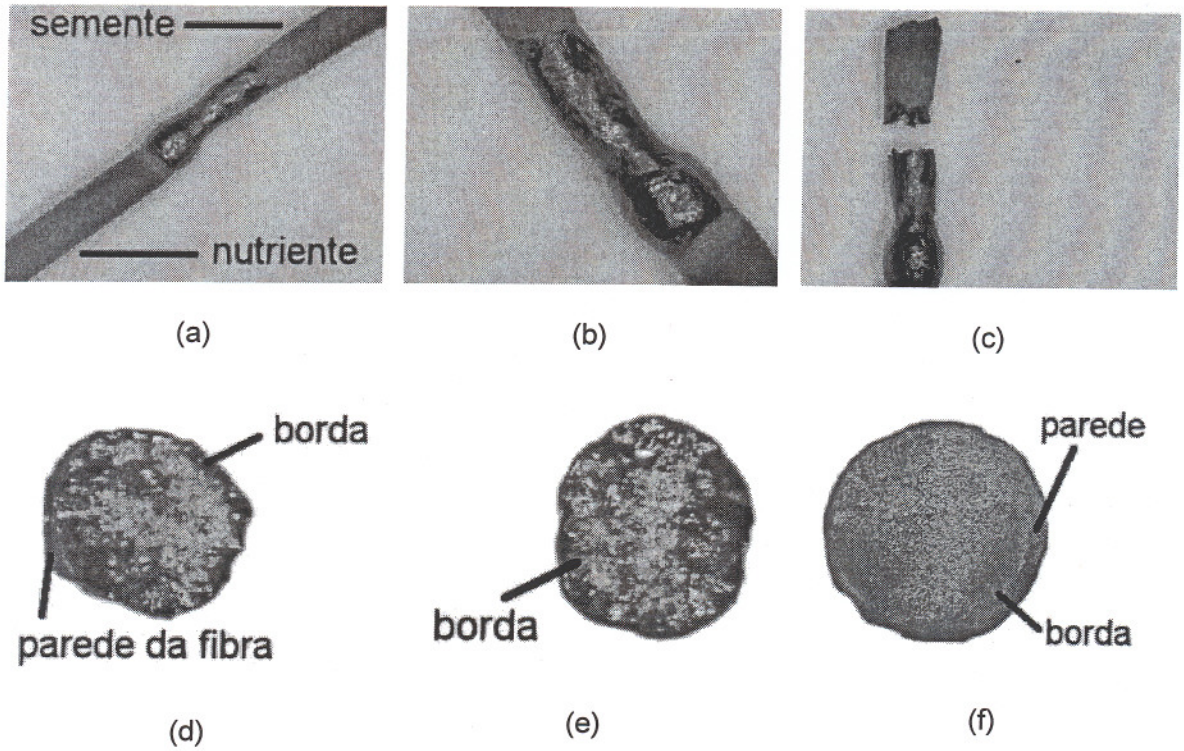


Figura 25. Detalhes de FC crescida a partir de pré-formas constituidas da mistura de reagentes $SrCO_3$+0,25RuO_2+0,375V_2O_5 conforme a reação dada pela equação 11 (o diâmetro do nutriente é de 1,0 mm). (a) de esquerda para a direita : nutriente, FC, semente; (b) ampliação da imagem (a); (c) tentativa de clivagem; (d, e) seções transversais opostas da FC; (f) seção transversal da interface semente-FC do lado da semente

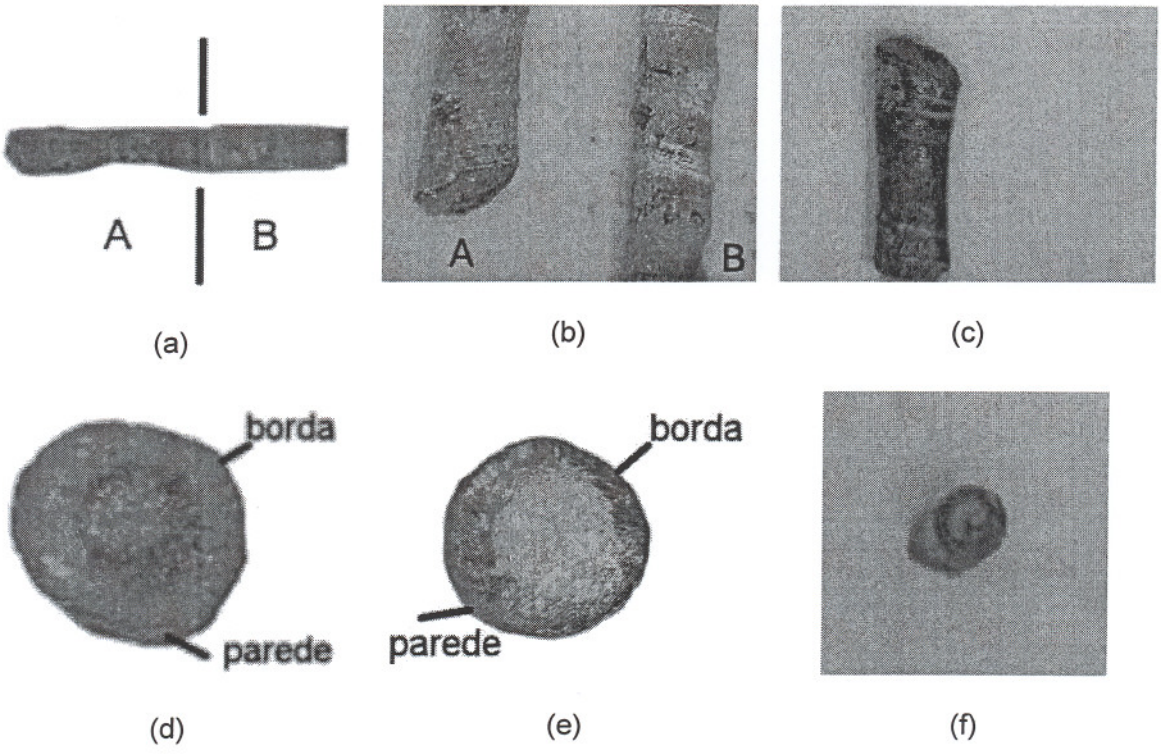


Figura 26. Detalhes de FC crescida a partir de pré-formas constituídas da mistura de reagentes $SrCO_3$+0,50RuO_2+0,25V_2O_5 conforme a reação dada pela equação 11 (o diâmetro do nutriente é de 1,0 mm). (a) o lado B foi puxado mais rápido (0,5 mm/min) que o lado A (0,3 mm/min) (b) planos aparentes de clivagem e camada de resíduos depositados na superfície da FC mostrada em (a); (c) FC depois de retirada a camada de resíduos; (d, e) seções transversais opostas da FC; (f) fibra cristalina em pé sobre um dos seus planos de clivagem aparente.

4.4.2.3. Crescimento e caracterização da solução sólida $SrTi_{1-X}Ru_XO_3$

FC da solução sólida $SrTi_{1-X}Ru_XO_3$ para X<0,5 e conforme a reação dada pela equação 10 foi possivel usando o ar como ambiente de crescimento. Para X≥0,5, o ambiente isostático de N_2 ultrapuro foi mais adequado como o meio de crescimento cristalino. As taxas de puxamento de cristal típicas foram entre 3,0 e 5,0 mm/min.

A análise por EDX da composição das FCs estudadas em diferentes regiões encontra-se resumida na Tabela 13. Os dados desta Tabela mostram que:

- em todos os casos ocorre um enriquecimento exagerado da relação molar $[Sr]/[Ti+Ru]_e$, onde o subíndice e refere-se ao valor experimental, cujo valor oscila ao redor de 2 indicando, portanto, uma certa tendência à formação do composto Sr_2TiO_4 ; isto pode ser conseqüência de uma alta taxa de evaporação de RuO_2 que arrasta parte do TiO_2 e que como resultado deixa um cristal bastante inomogêneo em todo o seu volume;

- à medida que aumenta relação molar $[Ru]/[Ti+Ru]_n$, onde o subíndice n refere-se ao valor nominal, a incorporação do Ru no cristal melhora apesar do excesso de Sr; de qualquer maneira, o material obtido também é bastante inomogêneo.

Assim, apesar de se ter conseguido determinar condições boas para o crescimento de FC desta série, encontraram-se problemas sérios na composição dos cristais que mostram que os mecanismos de mistura de componentes são mais complexos que os esperados e observados em outras combinações de materiais. A tendência de formação da fase Sr_2TiO_4, neste caso é algo surpreendente porque a partir de composições diferentes da estequiométrica de reagentes ($SrCO_3$ e TiO_2), ou ainda da estequiométrica, que levariam à formação desta, foi inviável a sua obtenção sob diversas condições de ambiente de crescimento e taxas de puxamento de cristal. A dificuldade de preparação da fase Sr_2TiO_4 por técnicas de zona flutuante é bem

conhecida, devido a que ela forma apenas a partir de composições não estequiométricas [69].

Tabela 13. Resumo das composições de FC da serie $SrTi_{1-X}Ru_XO_3$ obtida por LHPG a partir da reação (VIII)

Caso	$[Ru]/[Ti+Ru]_{exp}$	$[Sr]/[Ti+Ru]_{exp}$	$[Ru]/[Ti+Ru]_{nom}$	$[Sr]/[Ti+Ru]_{nom}$
A	0,714	1,857	0,500	1,000
B	0,809	0,587	0,500	1,000
C	0,084	2,390	0,500	1,000
D	0,015	2,030	0,100	1,000
E	0,087	2,509	0,100	1,000
F	0,175	1,703	0,200	1,000
G	0,083	2,333	0,200	1,000

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA A INTERPRETAÇÃO GLOBAL DE RESULTADOS

5.1. Introdução

As condições de crescimento cristalino utilizadas para a obtenção das diversas FCs de rutenatos, titanatos e vanadatos de estrôncio, e de suas soluções sólidas, estão resumidas na Tabela 14. Essas condições encontradas sugerem uma influência grande da atmosfera de crescimento e da natureza dos reagentes químicos na qualidade dos cristais. Neste capítulo serão analisadas as relações entre as condições de crescimento cristalino e os resultados obtidos para cada caso estudado no desenvolvimento desta Tese sob a teoría da termodinâmica de fusão e solidificação. Dentre os temas a tratar estão:

- a termoquímica das diversas reações que devem ocorrer a partir dos reagentes utilizados,
- o efeito da pressão gasosa isostática como ambiente de crescimento cristalino na pressão de vapor da zona fundida, na distribuição dos componentes ao longo da FC, e nas características estruturais do cristal,
- o efeito da mudança do gradiente térmico de fusão e solidificação de duas maneiras: usando pressão isostática como ambiente de crescimento e usando um novo componente óptico que distribui o calor diferentemente de como acontece convencionalmente.

Tabela 14. Resumo das condições de crescimento necessárias para a preparação de FCs de rutenatos, titanatos e vanadatos de estrôncio, e das suas soluções sólidas

Composto	Material de partida	Ambiente de crescimento cristalino / pressão isostática	$v_f : v_n$ (mm/min : mm/min)
$SrTiO_3$	$SrCO_3+TiO_2$	ar / 1,0 bar	0,5-0,7 : 0,3
$SrVO_3$	$SrCO_3+VO_2$	N_2/H_2 (95/5 vol/vol) / 0,5 bar	0,5 : 0,5
$SrRuO_3$	-	-	-
Sr_2TiO_4	$SrCO_3+(1-X)RuO_2+XTiO_2$ X=0,5	N_2 ultrapuro / 1,0 bar	0,5 : 0,5
Sr_2VO4	$4SrCO_3+V_2O_5$	N_2/H_2 (95/5 vol/vol) / 0,5 bar	0,5 : 0,5
Sr_2RuO4	$SrRuO_3$	ar / 1,0 bar	1,0 : 1,0
$SrTi_{1-X}V_XO_3$	$SrCO_3+(1-X)TiO_2+XVO_2$ 0<X<0,25 , 0,75<X<1.00	-	0,4--0,5 : 0,4
$SrV_{1-X}Ru_XO_3$	$SrCO_3+(1-X)RuO_2+ {}^{X}/_{2}\, V_2O_5$	-	0,5 : 0,5
$SrTi_{1-X}Ru_XO_3$	$SrCO_3+(1-X)RuO_2+XTiO_2$ 0<X<0,5	ar / 1,0 bar	0,5 : 0,5

5.2. Análise da termoquímica do crescimento de FC óxida pela técnica LHPG : particularidades dos carbonatos

As equações de estudo das reações químicas utilizam, entre outros, o calor da reação (entalpia) e a temperatura como parâmetros que deveriam prever as condições necessárias para a sua ocorrência. Assim, por exemplo, os calores de dissociação ΔH^o_{298} em função da temperatura, em ar, e pressão igual a 1,0 bar podem ser confrontados mediante uma relação como a seguinte [70],

$$\Delta H^o_{298} / T = 4{,}576\ (1{,}75\ \Delta Z \log (T) + \Delta i) \qquad (12)$$

onde ΔZ é a diferença entre o número de moles de produtos e número de moles de reagentes e Δi é a denominada diferença entre as constantes químicas condicionais das espécies gasosas do produto e dos reagentes. A Figura 27 reproduz a equação 12 para vários carbonatos.

Por outro lado, a pressão de vapor de produtos gasosos, P_v, confrontada com a temperatura segue aproximadamente a seguinte relação [71]:

$$\log (P_v) = - \Delta H^o_{298} / (4{,}576\ T) + 1{,}75 \log (T) + i \qquad (13)$$

Devido a que em muitos dos compostos estudados durante a realização deste trabalho foram utilizados carbonatos como um dos reagentes, vale a pena estudar as conseqüências (vantagens e desvantagens) de fazer isto. O $SrCO_3$ foi o reagente comum para a preparação da maior parte dos materiais apresentados nesta tese. Outros carbonatos ($Y_2(CO_3)_3$, $CaCO_3$, etc.) serão destacados no final deste item.

A pressão de vapor de CO_2 entre 800 e 2000 K na decomposição do $SrCO_3$ varia segundo a Figura 28. Tal evaporação pode ser evitada ou diminuindo a temperatura ou mantendo-a ao mesmo tempo em que a pressão de CO_2 em volta do carbonato é aumentada.

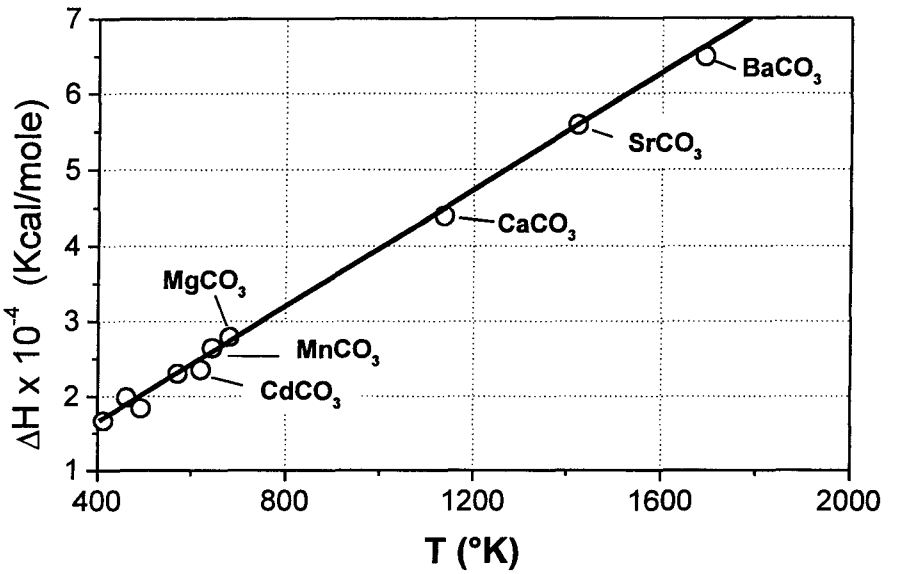


Figura 27. Calores e temperaturas de dissociação de alguns carbonatos selecionados.

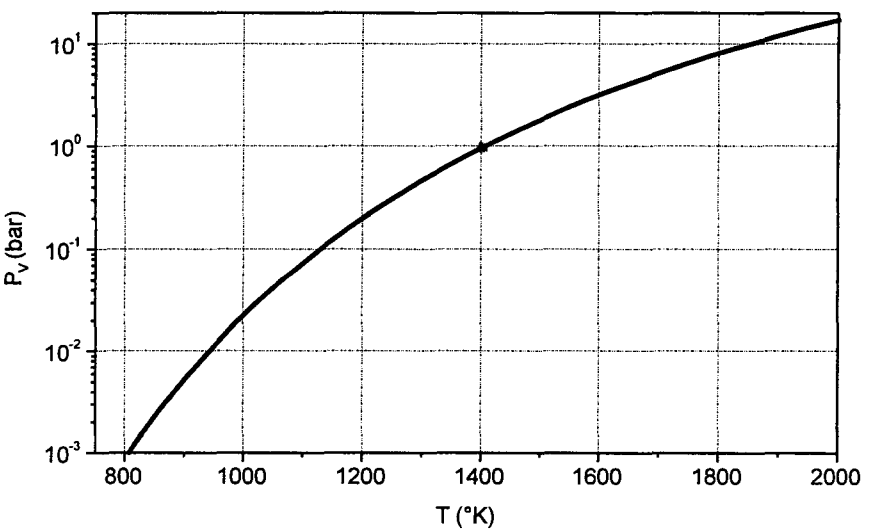


Figura 28. Pressão de vapor de CO_2 em função da temperatura para o $SrCO_3$

No estudo da reação de dissociação de um volume de CO_2 em CO, CO_2 e O_2 (ΔH^o_{298}= 67636 cal/mol) é possível prever a temperatura a partir da qual a formação de produtos é eficiente. A composição em equilíbrio da mistura $xCO + yCO_2 + zO_2$ em função da pressão externa P_e (a soma das pressões parciais dos produtos) pode ser estimada a partir do uso da constante de equilibrio da reação K_p, da seguinte maneira [73]:

$$CO_2 + 1/2\, O_2 \rightarrow xCO + yCO_2 + zO_2 \qquad (14a)$$

$$x+y=1\,,\ x+2y+2z=2 \qquad (14b)$$

$$K_p^2\,(1-x)^2\,(2+x) = P_e\,x^3 \qquad (14c)$$

A Figura 29 descreve a variação de K_p^2 em função da quantidade de CO produzido (x) para dois valores de pressão externa P_e conforme a equação 14c. A Figura 30 mostra a variação do K_p^2 com a temperatura T de reação, construída de dados experimentais existentes para a reação que está sendo estudada [74]. Observa-se que para a pressão externa de 1 bar, o valor de K_p^2 para a qual a formação de produtos (equação 14a) começa a ser eficiente é de ~ 10^{-5}. Para este valor de K_p^2 a temperatura de dissociação completa correspondente é de ~1810 °C ou ~2080 K (Figura 31). Portanto, em temperaturas desta ordem deve ser esperada uma considerável formação de CO e O_2 a partir de um determinado volume de CO_2. Outras reações semelhantes às descritas pelas equações 12-14 podem ser analisadas para estudar o efeito da pressão total na composição de uma determinada mistura de gases.

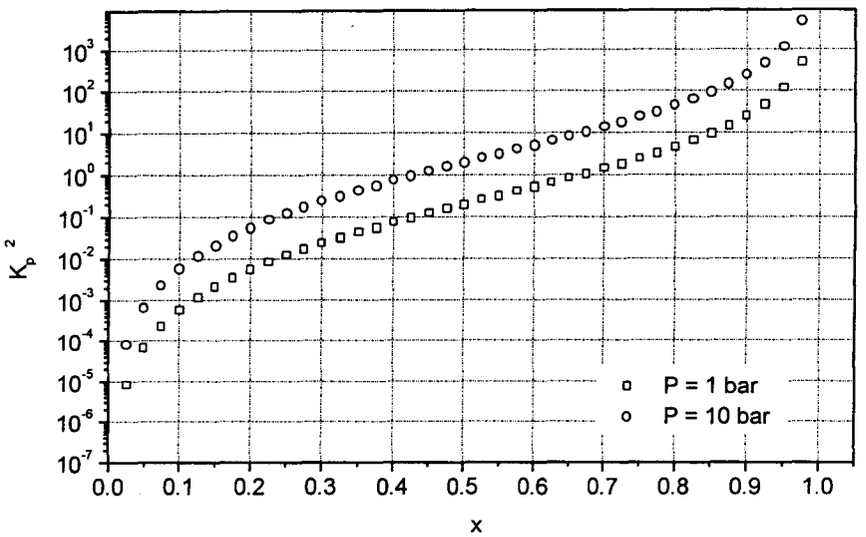


Figura 29. Variação da constante de equilíbrio quadrática em função da fração de CO (x) produzida para dois valores de pressão externa P_e conforme a equação 12.

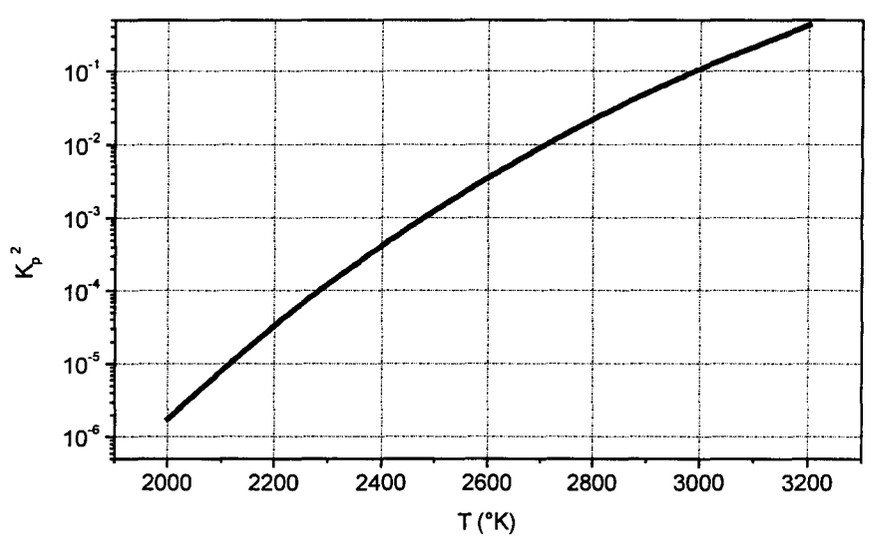


Figura 30. Relação entre a constante de equilíbrio quadrática e a temperatura de dissociação para P_e =1 bar na reação descrita pela equação 12.

Um caso de particular interesse é estudar quanto a presença de um gás inerte dentro de uma determinada faixa de temperatura afeta a produção de cada componente numa mistura gasosa. Por exemplo, pode-se prever que os produtos da reação entre CO_2, O_2 e N_2 em altas temperaturas é a mistura $xCO+yCO_2+zO_2+N_2$, e que a quantidade de CO produzida neste caso diminui, comparada com o caso anterior. Isto significa que o efeito da presença do gás inerte nesta mistura é manter a produção de O_2, ainda que em níveis mais baixos que quando o gás inerte não está presente, impedindo a formação de CO_2 ao mesmo tempo em que mantém a produção de CO.

O estudo destes efeitos em misturas gasosas tem sido retomado muito recentemente para entender processos de degradação em superfícies de filmes e cristais óxidos submetidos a tratamentos térmicos durante ou depois da sua preparação. Por exemplo, num estudo da natureza da camada formada em superfícies de cristais óxidos perovskitas de formulação química ABO_3 [74] foi encontrado que a estrutura desta é o resultado do transporte intenso do óxido AO desde o interior do cristal para a sua superfcie, acompanhada de sucessivas reações de estado sólido em altas temperaturas entre eles, que levam à formação de complexos $AO\bullet(ABO_3)_n$, n=1..10. Num outro estudo sobre preparação de filmes finos de óxidos perovskitas de formulação química ABO_3 [75] está reportado que o uso de oxigênio atómico afeta algumas de suas propriedades físicas, mas não as aproxima eficientemente às propriedades do material estequiométrico, como efetivamente acontece utilizando o oxigênio molecular. A partir destas informações e das equações termo-químicas 12-14 discutidas anteriormente, pode ser previsto para cristais de óxidos perovskitas ABO_3 em temperaturas entre 1800 °C e ~2500 °C (temperatura de dissociação do oxigênio molecular em oxigênio atómico) que :

1- o seu processamento em uma pressão parcial de oxigênio ou alguma pressão de vapor de AO deve inibir a formação da camada superficial indesejável rica em complexos $AO\bullet(ABO_3)_n$, n=1..10 levando à produção de cristal estequiométrico em todo o seu volume e superfície quando a valência do elemento químico B e estável;

2- o seu processamento em uma pressão parcial de gás redutor deve inibir a formação da camada superficial indesejável rica em complexos $AO\bullet(ABO_3)_n$, n=1..10 levando à produção de cristal estequiométrico em todo o seu volume e superfície quando a valência do elemento químico B não é estável;

Estas duas previsões explicam satisfatóriamente vários resultados encontrados na preparação dos materiais extremos de estrutura perovskita ABO_3 das soluções sólidas aqui estudadas. Em particular, elas explicam a boa qualidade cristalina encontrada nas FMCs de $SrTiO_3$ e do $SrVO_3$ em ar e em ambiente isostático fortemente redutor, respectivamente, a partir das misturas do $SrCO_3$ com os respectivos óxidos binários dos metais de transição envolvidos (TiO_2 e VO_2).

Argumentos similares podem ser utilizados para explicar o crescimento de FMC do Sr_2RuO_4 e das soluções sólidas aqui estudadas sob as condições experimentais utilizadas. Por exemplo, para temperaturas entre 1800 e 2500 °C, utilizando ambiente fortemente redutor (N_2/H_2, P = 0,5 bar) e $SrCO_3$, VO_2 e/ou TiO_2 como reagentes de partida, deve ser esperado que:

3- a capacidade redutora do H_2 seja equilibrada pela presença do N_2 que, como fui comentado anteriormente, mantém a produção de O_2. Ou seja, os efeitos de redução e oxidação são compensados e a valência do V permanece inalterável levando à obtenção de cristal praticamente estequiométrico;

4- se, por outro lado, fosse utilizado ambiente completamente inerte em lugar de levemente redutor, a quantidade de oxigênio no cristal deve diminuir, ou seja, a composição do cristal será não estequiométrica

Para o caso em que um dos reagentes diferente do carbonato pode evaporar em temperaturas inferiores a ~1800 °C (temperatura de dissociação efetiva do CO_2 em CO e O_2) devem ser esperados outros comportamentos.

Por exemplo, utilizando $SrCO_3$, RuO_2 e/ou TiO_2 como reagentes, e o ar como ambiente de crescimento, está prevista a evaporação do RuO_2 a partir de 945 °C [76] que cria condições desfavoráveis para a obtenção da fase desejada ($SrRuO_3$). Isto, porém, não significa necessariamente que qualquer fase de rutenato ou rutenato-titanato de estrôncio que possa ser crescida nessas condições seja necessariamente não estequiométrica, mas que, muito provavelmente, as relações molares entre o íon alcalino e os metais de transição serão as principais afetadas. O efeito de um ambiente inerte ou levemente redutor como ambiente de crescimento para a preparação de qualquer fase rutenato-titanato, deveria ser perceptível quando a relação molar Ti/Ru é maior que 1. Em tal caso, devido a que a temperatura requerida para fundir o material se aproxima da temperatura de dissociação do CO_2, podem ser esperados efeito similares aos relatados como previsões 3 e 4. Isto, de fato, é o que foi observado.

Comportamentos similares a este último deveriam ser esperados na preparação de qualquer fase de vanadato ou vanadato-titanato de estrôncio a partir do $SrCO_3$ TiO_2 e/ou VO_2 ou V_2O_5. Enquanto que o V_2O_5 oferece a possibilidade de abaixar a temperatura de formação de qualquer fase de vanadato-titanato seja em ar ou, menos notoriamente, em ambiente redutor, a redução de V^{+5} para V^{+4} não chega a ser tão eficiente quanto desejado e, portanto, a qualidade da FMC crescida fica comprometida. Já usando o VO_2 no lugar do V_2O_5 e ambiente redutor, a temperatura de formação das

fases desejadas é muito maior comparando com o caso anterior mas a redução do vanádio parece ser mais eficiente. No caso da preparação de qualquer fase de vanadato ou vanadato-rutenato de estrôncio a partir do $SrCO_3$, RuO_2 e/ou VO_2 ou V_2O_5 o fator determinante é a natureza metálica dos óxidos binários dos elementos de transição que provocam o aumento da temperatura de fusão da fase fundida além das altas taxas de evaporação de sub-produtos. Alguns outros óxidos que foram crescidos como FMCs para estudar e entender melhor os efeitos termo-químicos amplamente discutidos atrás incluiram os compostos puros e dopados com íons metálicos (Cr^{+3}/Cr^{+4})ou de terras raras (Er^{3+}, Nd^{3+}) de $A_3V_2O_8$ (A = Ba, Ca), $LiNbO_3$, $Bi_{12}TiO_{20}$, $CaMoO_{4-X}$ ($0 \leq x \leq 1$), $Gd_2(MoO_4)_3$, Ca_2FeMoO_6 e YVO_4.

A preparação bem sucedida destes materiais como FMC, a maioria obtida pela primeira vez neste formato, foi feita seguindo o processamento de materiais de partida aqui descrito e levando-se em conta as observações feitas nos óxidos perovskitas que foram os materiais de estudo inicialmente propostos no desenvolvimento deste trabalho. A escolha destes outros materiais foi feita de acordo com a semelhança química em muitos aspectos que eles têm com os materiais aquí propostos, isto é, incluindo pelo menos um dos elementos metálicos de transição (V ou Ti) e sensibilidade do composto à natureza do ambiente de crescimento (como aqueles que contem Fe^{+2}/Fe^{+3} e Mo^{+4}/Mo^{+6}), visando apreender mais sobre o efeito do ambiente de crescimento nas relações molares entre cations, nas possíveis mudanças de estados de valência através da redução do material, na distribuição de dopantes no volume da FMC, na possível amorfização da estrutura cristalina e no gradiente térmico tanto na zona fundida como no cristal.

Dentre os resultados mais relevantes encontrados destas pesquisas estão :

- a determinação de condições de crescimento cristalino (ambiente, taxa de puxamento de cristal, processamento do material de partida) adequadas para a preparação dos materiais,
- a sintonização de propriedades ópticas e estruturais como função da pressão isostática de crescimento cristalino,

Dentre eles, estudaremos no próximo item como pode ser modificada a maneira como são distribuídos os elementos químicos componentes e dopantes de um cristal como efeito da pressão isostática de crescimento cristalino pois este aspecto poderia ser fundamental para entender processos de síntese e crescimento cristalino de algumas fases óxidas complexas como as perovskitas ABO_3 e as suas soluções sólidas aqui propostas.

5.3. Efeitos da pressão externa na composição das fibras monocristalinas

Os efeitos da pressão externa no equilíbrio das fases líquida e sólida durante um processo de fusão e solidificação de um composto foram estudados teoricamente nos primeiros anos da década de 30 [77]. Na época, como os resultados eram difíceis de serem comprovados experimentalmente esses estudos foram praticamente abandonados. Esse tema, no entanto, foi retomado recentemente no estudo de substâncias poliméricas cujos resultados experimentais puderam confirmar parcialmente aquela teoria desenvolvida, ainda que não se tenha um entendimento completo dessa influência [78].

As modificações por nós efetuadas no sistema LHPG convencional utilizado no presente trabalho, descritas no item 3.7, têm proporcionado as condições técnicas para poder fazer este tipo de estudo. Os nossos resultados dos experimentos de crescimento de varias FMCs oxidas evidenciam a influência da pressão externa na composição e na qualidade do cristal crescido. Neste tópico examinaremos,

principalmente, o efeito da pressão isostática de crescimento cristalino na composição das fibras. Os efeitos da pressão externa na fase líquida que devem ser levados em consideração para a análise de alguns dos nossos resultados são:

- O aumento da pressão externa provoca o aumento da temperatura de fusão da substância até determinada pressão a partir da qual esta tendência se reverte;
- O aumento da pressão, em pressões moderadas, provoca o aumento da pressão de vapor;

A pressão de vapor do líquido em função da pressão externa apresenta uma dependência importante do raio de curvatura da sua superfície [79].

No caso da zona fundida formada entre o nutriente e a semente na técnica LHPG, este último aspecto possui grande importância, pois é conhecido que o seu perfil espacial, $x(y)$ pode apresentar raios de curvatura de sinal oposto. Uma equação diferencial, a partir da qual, esse perfil pode ser calculado é [80]

$$dx/dy = \pm (ay^2/2 + by + c)/[1-(ay^2/2 + by + c)^2]^{0,5} \qquad (15)$$

onde a, b e c são parâmetros relacionados à tensão superficial do liquido, γ_L, em termos da denominada constante de capilaridade K_c definida da seguinte maneira:

$$K_c \equiv 2\,\gamma_L / (d_L\, g) \qquad (16)$$

A análise desta equação indica que os ângulos formados entre as interfaces sólido-liquido não são necessariamente iguais à zero, como tem sido equivocadamente reportado em vários trabalhos sobre crescimento cristalino por métodos de zona flutuante. Isto deve ser destacado porque a determinação de tais ângulos ajuda a entender o comportamento da fase fundida de um composto e, com isso, a reprodutibilidade das características do cristal preparado estaria mais garantida. Para fins de comercialização de cristais isto é extremamente importante. Estudos visando a

determinação de tais ângulos na preparação de FMC de $LiNbO_3$ crescida pela técnica LHPG têm sido reportados recentemente [80]. O perfil espacial $x(y)$ de uma fase fundida entre dois sólidos geralmente apresenta uma região de raio de curvatura positivo perto do nutriente e uma outra região de raio de curvatura negativo perto da FMC na aplicação da técnica LHPG com puxamento do cristal na vertical (para acima) com velocidade constante. Para uma mesma pressão externa, o módulo do raio de curvatura poderá ser maior ou menor, dependendo essencialmente da altura da zona líquida h. A Figura 31 mostra alguns perfis espaciais possíveis de acordo com os valores de h.

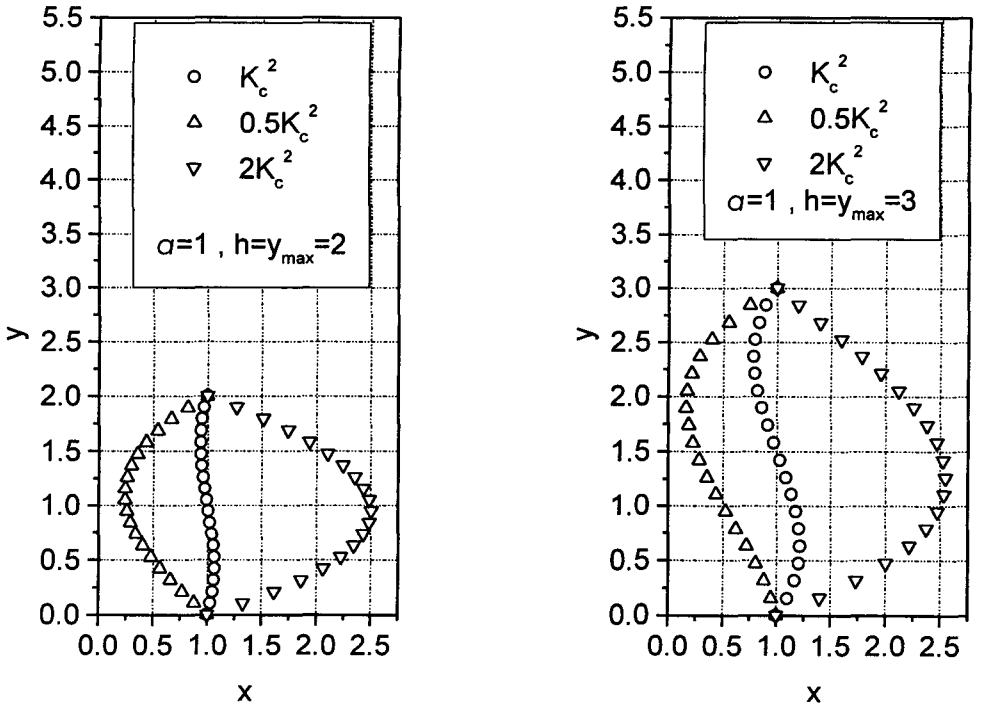


Figura 31. Perfis espaciais $x(y)$ esperados para a zona líquida entre dois sólidos conforme a equação 13.

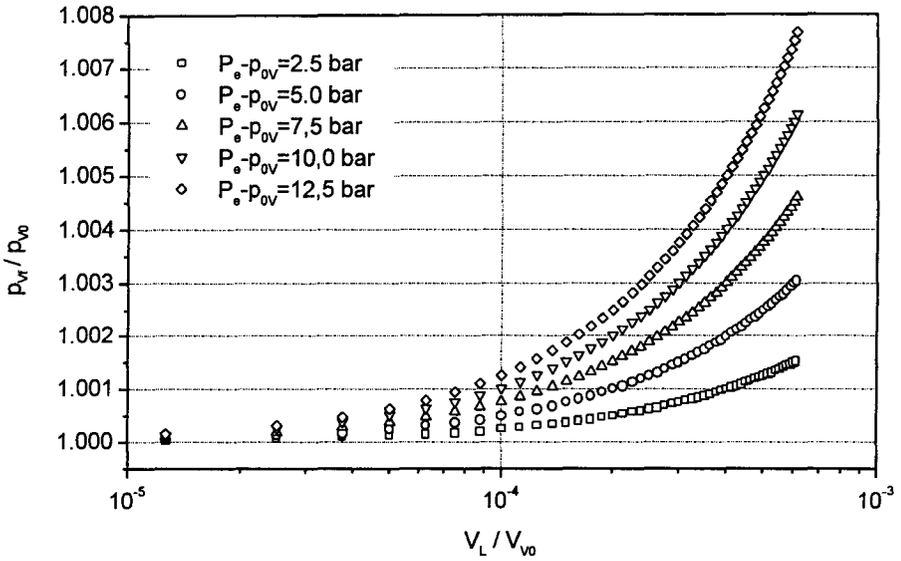


Figura 32. Variação da pressão de vapor com o tamanho da zona líquida (uma gota esférica neste caso) segundo a equação 17.

Por outro lado, a equação que descreve de maneira aproximada o efeito da pressão externa em uma superfície líquida em função dos seus raios de curvatura r_1 e r_2, da temperatura T da fase de vapor, da pressão de vapor final e inicial do líquido p_{vf} e p_{v0}, e da tensão superficial do líquido γ_L é dada por [81]:

$$RT \ln (p_{vf} / p_{v0}) = 2V_L \gamma_L (1/r_1 + 1/r_2) \quad (17)$$

Esta última equação pode ser interpretada da seguinte maneira. Se a pressão de vapor final aumenta, então a superfície do líquido deve apresentar raio de curvatura positivo predominante e vice-versa (Figura 32). Isto também pode ser concluído pela equação que relaciona a pressão interna da superfície líquida p_L com a pressão de vapor p_v, e os raios de curvatura r_1 e r_2, e γ_L [82]

$$p_L = p_v + 2 \gamma_L (1/r_1 + 1/r_2) \quad (18)$$

onde $p_L \approx p_e$, com p_e sendo a pressão externa aplicada. Ainda que a tensão superficial seja constante, o que é verdadeiro apenas para um líquido altamente homogêneo, as equações anteriores demonstram a possibilidade da mudança do perfil espacial $x(y)$ com a pressão externa p_e de tal maneira que para $p_{vf} < p_{v0}$ o raio de curvatura negativo da superfície líquida (região próxima do cristal) é numericamente maior que o raio de curvatura positivo da mesma superfície e vice-versa. Portanto, como a pressão externa define o perfil da zona fundida, também define a maneira como o vapor se distribui sobre sua superfície e isto pode ser favorável ou desfavorável para o processo de crescimento dependendo das modificações provocadas na interface e, conseqüentemente, na distribuição de componentes na fase cristalina. A mudança do perfil da zona fundida $x(y)$ também pode implicar a alteração do seu tamanho, ou seja, a altura da zona fundida e/ou seu volume. A não uniformidade da zona fundida pode alterar a distribuição de componentes no cristal medida pelo denominado coeficiente de distribuição efetivo k_0 que é definido como o quociente entre a composição do cristal e a composição média da zona fundida [84]. Por isso, é importante analisar a possível relação existente entre este coeficiente e a pressão isostática aplicada durante o crescimento. A relação que descreve a distribuição de componentes na direção de crescimento cristalino em métodos de zona flutuante de só uma passagem da zona fundida é conhecida como equação de Pfann (equação 5), a qual para o caso de LHPG escreve-se, como função do tempo da seguinte maneira modificada [85]:

$$C_{sf}(t) / C_{sn} = k_{\rho 2} - (k_{\rho 2} - k_0)\, exp(-\pi r_f^2 v_f k_0 t / V_{ZF}) \qquad (19a)$$

onde,

$$k_{\rho 2} \equiv r_n^2 v_n d_n / (r_f^2 v_f d_f) \qquad (19b)$$

$$V_{ZF} \approx \pi r_f^2 h \qquad (19c)$$

$$z = v_f t \tag{19d}$$

e C_{sf}, C_{sn}, h e t são, respectivamente, a concentração do componente na fibra, a concentração do componente no nutriente, a altura da zona fundida e o tempo. Os diversos parâmetros geométricos envolvidos nesta última equação estão mostrados na Figura 33. Esta equação pode ser re-escrita da seguinte maneira usando as definições dadas pelas equações 19b-19d:

$$C_s(z) = C_{sn}\, k_{\rho 2}\, [1-(1-\frac{k_0}{k_\rho})exp(-zk_0/h)] \tag{20}$$

o parâmetro adimensional $k_{\rho 2}$ envolve a geometria, a densidade e as taxas de deslocamento do nutriente e da semente. Pode-se ver que quando as densidades, geometrias e velocidades das pré-formas são as mesmas, o valor deste parâmetro é 1, e a equação 20 torna-se equivalente à equação 5 que descreve o processo conhecido como fusão zonal . O valor de h dependerá essencialmente do volume da zona fundida (equação 19c) e a sua modificação deverá influenciar a equação 20. Para duas situações em que os parâmetros geométricos das pré-formas, as suas velocidades e as suas respectivas densidades sejam as mesmas, a alteração do perfil de concentração descrito pela equação 20 só é possivel modificando o tamanho da zona fundida. Como a pressão externa pode alterar a altura da zona fundida, conforme foi discutido neste mesmo item, é importante fazer um estudo experimental dos efeitos da pressão externa no valor de k_0 e h. Para fazer isto se utilizou o sistema LHPG modificado descrito no capitulo 7, o composto $Ca_3V_2O_8$ como a matriz cristalina, o elemento Er como o dopante da matriz e o oxigênio como o ambiente isostático de crescimento cristalino. A escolha da matriz óxida e do dopante foi feita sob o critério de máxima facilidade de preparação e de incorporação, respectivamente, além da sensibilidade da matriz à pressão isostática de oxigênio. Os perfis de concentração de

Er nas FMC de $Ca_3V_2O_8$ foram construídos a partir das medidas de composição pela técnica EDX em função da posição ao longo do comprimento de cada FMC. As curvas de composição-posição obtidas de cada amostra estão mostradas na Figura 34, enquanto que os parâmetros de ajuste encontrados utilizando a equação 20 estão listados na Tabela 15. Uma curva de $k_0/k_{\rho 2}$ como função da pressão externa, e outra de k_0/h mostram as tendências previstas discutidas anteriormente.

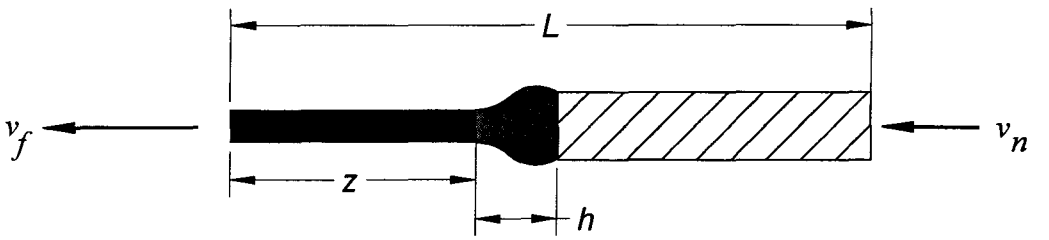


Figura 33. Esquemático dos parâmetros envolvidos na equação 19. Ver texto.

Tabela 15. Parâmetros de ajuste encontrados na aplicação da equação 19 em FMCs de Er:$Ca_3V_2O_8$ crescidas por LHPG em diferentes pressões de oxigênio

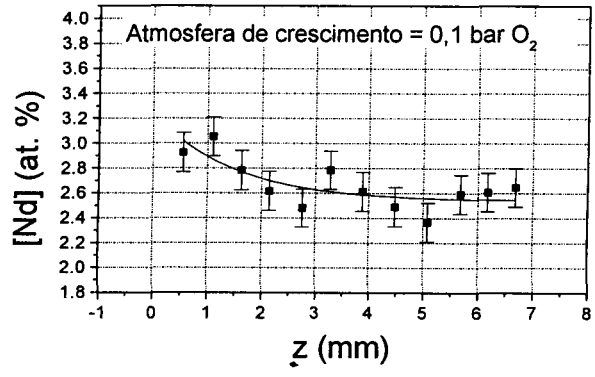
P_{O2} (bar)	$C_{sn}/k_{\rho 2}$	$k_0/k_{\rho 2}$	k_0/h	$h/k_{\rho 2}$
0,10	2,54 ± 0,08	1,28 ± 0,10	0,68 ± 0,47	1,88 ± 0,37
1,00	2,43 ± 0,05	1,39 ± 0,05	1,36 ± 0,37	1,02 ± 0,32
10,0	2,33 ± 0,07	1,43 ± 0,08	0,86 ± 0,33	1,66 ± 0,25
15,0	2,44 ± 0,05	1,61 ± 0,04	0,68 ± 0,09	2,37 ± 0,05

As curvas das Figuras 34a-34f refletem tendências opostas que podem ser resumidas da seguinte maneira para a faixa de valores de pressão externa utilizada:

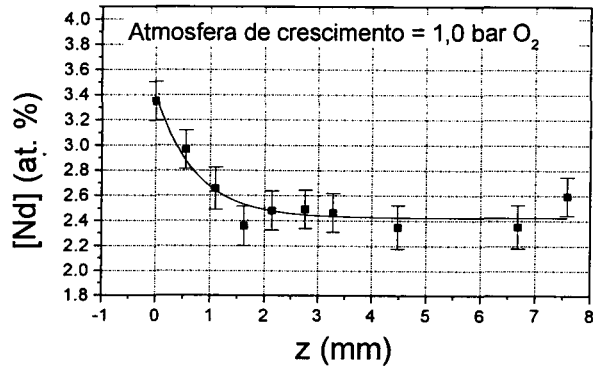
- A altura da zona fundida é sensivel à pressão externa e parece apresentar um valor mínimo a pressões próximas da ambiente (ou seja, 1 bar);

- O coeficiente de distribuição efetivo k_0 apresenta uma dependência aproximadamente linear e crescente com o aumento da pressão externa

Estes dois efeitos são evidenciados durante o experimento e na qualidade óptica das fibras, confirmando que o modelo discutido é suficientemente bom para explicar estes resultados.

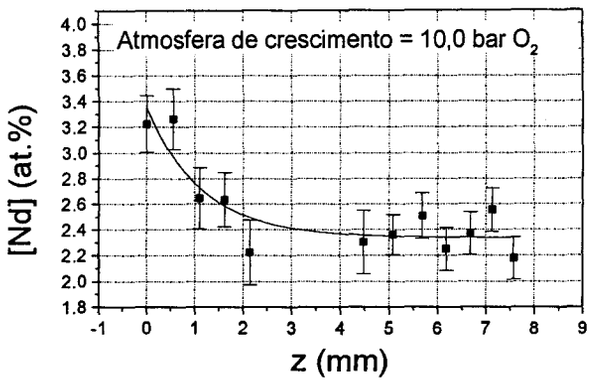


(a)

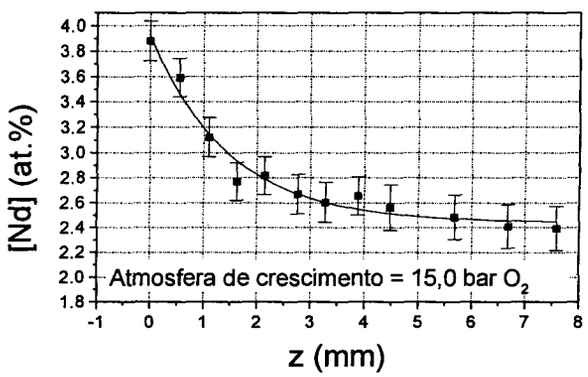


(b)

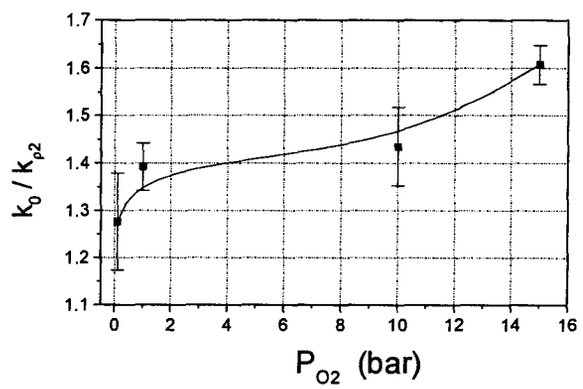
Figura 34 (continua)



(c)

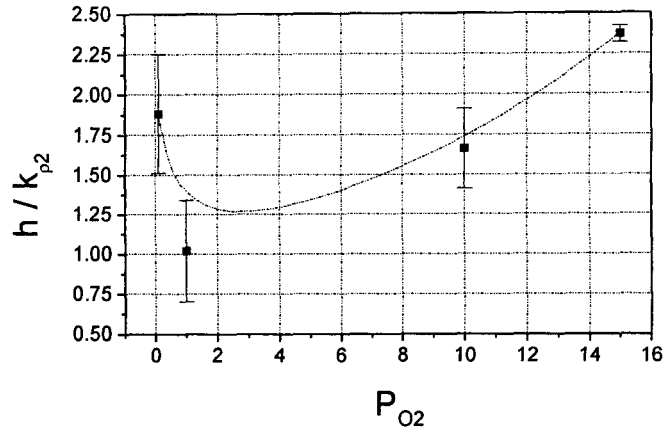


(d)



(e)

Figura 34 (continua)



(f)

Figura 34. (a-d) [Nd] em função da coordenada z para FMC de Er:$Ca_3V_2O_8$ crescida por LHPG em diferentes ambientes de O_2. (e) curva de $k_0/k_{\rho 2}$ em função de P_{O2} ; uma dependência linear entre estes dois parâmetros é aproximadamente $k_0/k_{\rho 2}$ = (1,347±0,045)+(0,016±0,004) P_{O2}. (f) curva de $h/k_{\rho 2}$ em função de P_{O2}.

É importante mencionar um outro efeito que foi observado na aplicação de pressão gasosa e isostática como ambiente de crescimento cristalino. Este efeito consiste na mudança das propriedades estruturais ou de rede cristalina na FMC. Em um estudo pioneiro e sistemático das propriedades ópticas e estruturais de FMC do composto $Ca_3V_2O_8$ não dopado e dopado com Er [86], evidenciamos mudanças estruturais como função da pressão isostática de oxigênio utilizada como ambiente de crescimento cristalino, que puderam ser explicadas em termos da estrutura cristalina e modelos de estruturas de defeitos (vacâncias de oxigênio). Mudanças similares às encontradas neste estudo (denominadas amorfização) apenas tinham sido observadas para o mesmo material sob condições de pressão mecânica de duas a três ordens de

grandeza maior, em aparelhos muito sofisticados e durante o tempo de aplicação da pressão [87].

No próximo item será estudado o efeito da mudança do gradiente térmico nas fases líquidas e sólidas para modificar o tamanho da zona fundida em técnicas de zona flutuante que, como foi mostrado neste item, pode ter uma influência grande na distribuição de dopantes e componentes ao longo da FMC.

5.4. Efeito da alteração do gradiente térmico no crescimento de FC pela técnica LHPG

Na aplicação da técnica LHPG convencional a focalização do laser pode ser realizada apenas em uma região de diâmetro aproximado entre 10-50 μm. Esta limitação traz duas conseqüências imediatas. Primeiro, uma grande dificuldade para crescer FC com diâmetros com dimensões do foco ou inferiores. Segundo, o gradiente de temperatura gerado na fase fundida apresentará valores bem definidos e previsíveis para materiais com propriedade termo-físicas similares, onde regiões internas da fase fundida podem apresentar temperaturas muito superiores à temperatura de fusão.

Os poucos estudos de simulação computacional sobre os perfis de temperatura que são gerados tanto na FC como na zona fundida baseiam-se em cálculos semi-empíricos [88]. A quantidade de parâmetros termo-físicos necessários para fazer estes cálculos dificulta a aplicação dos modelos existentes a muitos materiais, como aqueles de natureza metálica, semicondutora, supercondutora, ou ainda vários materiais óxidos conhecidos. Atraves de muitos parâmetros termo-físicos do cristal é possivel fazer uma estimativa de alguns parâmetros de interesse para a otimização do processo de crescimento cristalino. Dentre os parâmetros de interesse estão [89] :

- distância ao longo do cristal, medida desde a interface líquido-sólido, z_{cr}, onde a temperatura deste e a do ambiente, T_a, são iguais,

$$z_{cr} = r_f [-Pe / 2 + (Pe^2/4 + 2\,Bi + 16\,\sigma_{SB}\, n^2\, T_a^3\, \kappa_p\, r_f^2 / \kappa_R)^{0,5}]^{-1} \qquad (21)$$

onde Pe e Bi são os denominados número de Péclet e número de Biot, respectivamente, definidos como

$$Pe = 0,5\, v_f\, r_f / \gamma_T \qquad (22a)$$

$$Bi = \kappa_h\, r_f / \lambda_T \qquad (22b)$$

Com γ_T, κ_h e λ_T sendo, respectivamente, a difusividade térmica, o coeficiente de transferência de calor, e a resistividade térmica.

- O gradiente de temperatura axial dT / dz da fibra perto da interface fibra-zona fundida,

$$dT / dz = -[(Pe^2 + 8\,Bi)^{0,5} - Pe]\,[T_L - T_a] / (2r_f) \qquad (23)$$

onde T_L é a temperatura da zona fundida (ou ponto de fusão), e T_a é a temperatura do ambiente ou meio de crescimento cristalino;

- O gradiente térmico radial dT / dr,

$$dT/dr|_{r \leq rf} = (\kappa_c\, r / 2)^{0,5}\, (1 - \kappa_c\, r_f / 2)^{-1}\, (dT/dz) \qquad (24)$$

onde κ_c é a constante de resfriamento;

- O gradiente axial máximo permitido $dT/dz|_{max}$ antes que as tensões internas de origem térmica provoquem trincas macroscópicas no cristal,

$$dT/dz|_{max} = 2\varepsilon_b\, (2/\kappa_c)^{0,5} / (\alpha\, r_f^{1,5}) \qquad (25)$$

onde α é o coeficiente de dilatação térmica linear;

- A taxa máxima de resfriamento $dT/dt|_{max}$ que o cristal pode suportar antes que as tensões internas de origem térmica provoquem trincas macroscópicas no cristal,

$$dT/dt|_{max} = 8^{0,5}\ \lambda_T\ \varepsilon_b\ /\ (\alpha\ c\ r_f^2) \tag{26}$$

- A densidade de deslocações N_d,

$$N_d = \alpha\ (dT/dz)\ /\ b - \varepsilon_b\ /\ (br_f) \tag{27}$$

onde b é o vetor de Burger e ε_b é a tensão interna elástica máxima permitida.

Alguns valores numéricos de parâmetros termo-físicos do $LiNbO_3$ estão listados na Tabela 16. Dentre todos eles o de maior dificuldade de se determinar é o z_d, mas pode ser previsto através de Pe e Bi que são proporcionais ao raio da fibra. Um pequeno decréscimo nesses números deve aumentar consideravelmente o valor de z_d quando a resistividade térmica do material é baixa (como é o caso de muitos óxidos), enquanto que quando a resistividade térmica do material é alta (como, por exemplo, nos metais) esse efeito é muito menor. Assim, um parâmetro termo-físico como a resistividade térmica associada a um parâmetro geométrico, como o raio da fibra, impõe de maneira bem definida como deverá ser o gradiente de temperatura na fibra e na zona fundida. A Figura 35 mostra algumas curvas simuladas em computador da equação 20.

A relação entre o raio da fibra e a sua densidade de deslocações é dada pela equação 26. Igualando as equações 23 e 24 é possível calcular um raio critico para a fibra que, a partir do qual as tensões internas de origem térmica podem provocar o aparecimento de trincas macroscópicas no cristal. Para a obtenção de fibras cujos raios são maiores que o raio crítico é necessário modificar os gradientes térmicos tanto na zona fundida como no cristal.

As mudanças dos perfis térmicos podem ser efetuadas utilizando-se diversas técnicas, desde o uso de um fluxo gasoso nas vizinhanças da zona fundida que, invariavelmente, aumenta o tamanho da zona fundida, até o uso de um sistema adicional de aquecimento ou pós-aquecimento (elemento resistivo). Em todas essas

técnicas, no entanto, são necessárias as utilizações de elementos estranhos ao sistema que, quase sempre, podem introduzir impurezas indesejáveis contaminando a câmara de crescimento.

Tabela 16. Propriedades termo-físicas do $LiNbO_3$

Propriedade	Símbolo	Valor numérico
Densidade de massa	d	4,6437 g/cm^3
Coeficiente de dilatação térmica linear	α	2 ...16 x 10^{-6} /°C
Temperatura de fusão	T_m ou T_L	1253 °C
Tensão interna elástica máxima permitida	ε_b	2 x 10^{-4}
Constante de resfriamento	κ_c	0,5 /cm
Resistividade térmica	λ_T	8,32 x 10^{-3} J/cm/s/°C
Coeficiente de transferência de calor	κ_h	4,16 x 10^{-3} J/cm^2/s/°C
Difusividade térmica	γ_T	2,49 x 10^{-3} cm^2/s

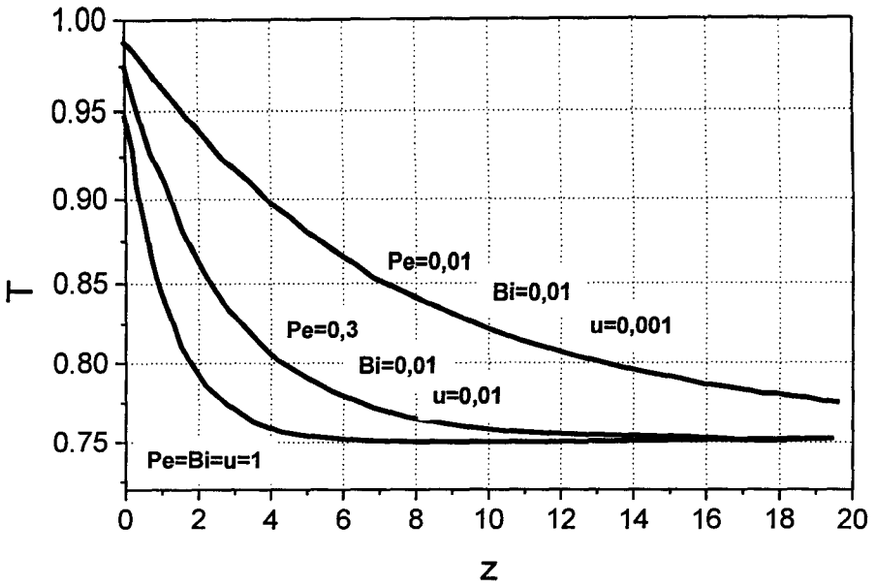
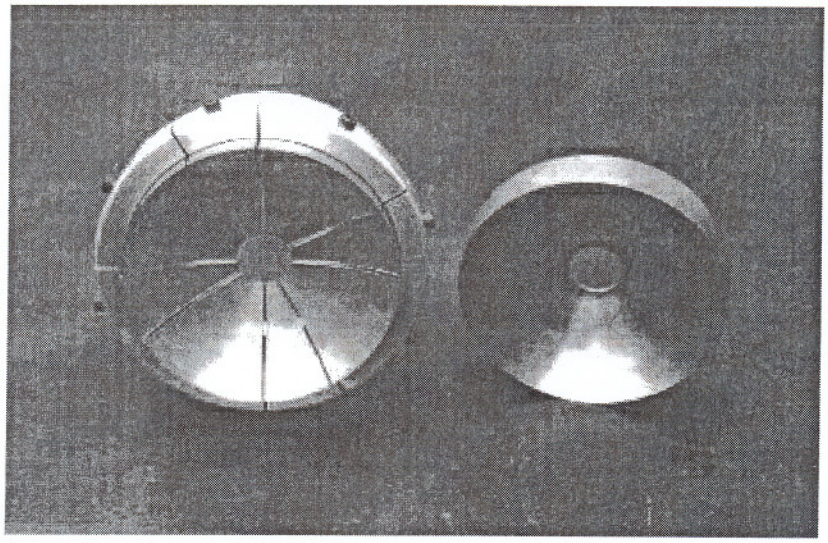


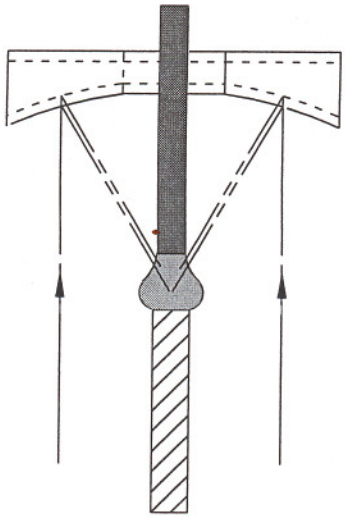
Figura 35. Simulação de distribuições de temperatura axial normalizada para FMC em função do seus parâmetros termo-físicos (equação 27).

Para a preparação de fibras monocristalinas com um raio maior que o raio crítico é, portanto, necessário modificar o gradiente térmico no sistema LHPG construído para operar em baixas e médias pressões isostáticas. Essa modificação do perfil térmico do sistema foi obtida através da divisão do feixe do laser por um espelho esférico de duplo foco, desenvolvido em nossos laboratórios, conforme é mostrado na Figura 36a. Esse espelho permite, como é mostrado na Figura 36b, focalizar porções do feixe do laser (66,6 % para a fusão e 33,3% para o pós-aquecimento) em dois pontos diferentes sobre o eixo de alinhamento fibra-zona fundida. Dentre as vantagens que este novo componente oferece a principal está relacionada com o controle manual das posições e da separação entre os focos através de deslocamentos micrométricos dos seus subcomponentes na direção de alinhamento fibra-zona fundida.

Esse sistema modificado nos permitiu crescer FMC de $LiNbO_3$ com raio superior ao seu raio crítico (0,79 mm) calculado através dos dados da Tabela 16, para v_f=0,7 mm/min. As Figuras 37 e 38 mostram a FMC de $LiNbO_3$ crescida e o perfil de temperatura medido com um termopar tipo S. Estes nossos resultados demonstram que esse novo componente provocou uma modificação conveniente no perfil térmico do sistema para que fosse possivel obter fibras com diâmetros maiores que o raio crítico sem que houvesse o desenvolvimento de trincas macroscópicas pós-crescimento. Os nossos resultados informam ainda que somente uma modificação do gradiente térmico na interface de crescimento é necessária para se obter cristais livres de trincas macroscópicas, pois fora dessa região os perfis térmicos são semelhantes. A modificação do gradiente térmico na interface FMC - zona fundida foi eficientemente realizada pelo segundo foco que focaliza 33,3 % da potência de laser naquela região. O efeito desse pós-aquecimento deve ser uma distribuição melhor da temperatura no volume do material tanto longitudinal como radialmente, como acostuma ser observado no uso de elementos de pos-aquecimento, que garante uma interface cristal - zona fundida adequada (provavelmente mais plana) a partir da qual a FMC pode crescer sem trincar.



(a)



(b)

Figura 36. (a) Espelho de duplo foco projetado e construído na oficina de mecânica do IFSC/USP, (b) principio de funcionamento da dupla focalização do feixe laser.

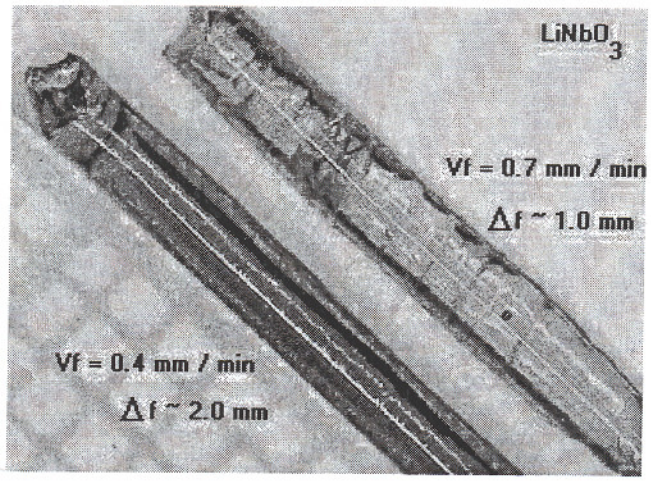


Figura 37. FMC de $LiNbO_3$ crescida utilizando o espelho de duplo floco.; Δf é a separação entre os focos do espelho; a FMC crescida com v_f =0,7 mm/min teria rachado com focalização do anel laser em um ponto só.

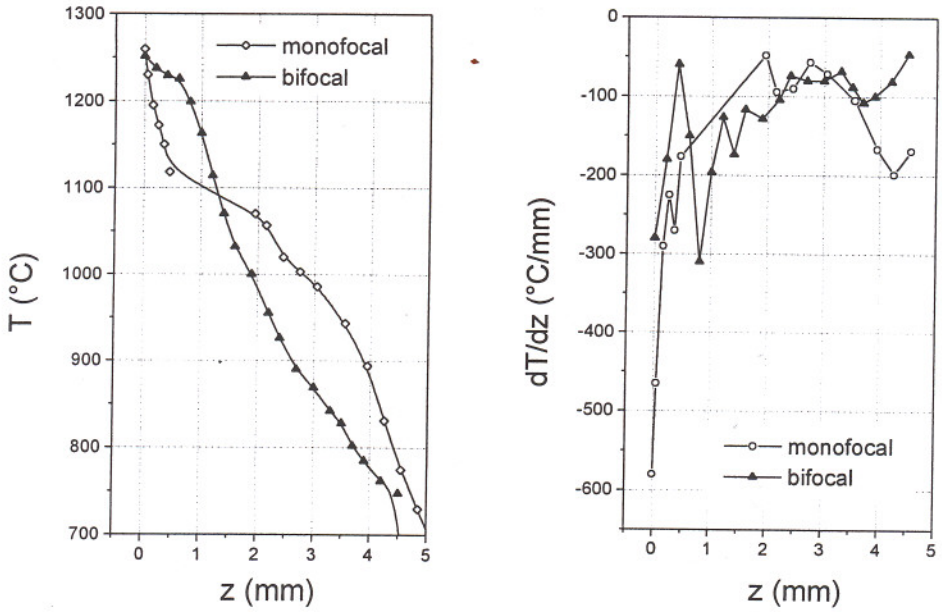


Figura 38. Perfis de temperatura e gradientes térmicos medidos em FMC de $LiNbO_3$ crescida com o anel laser focalizado em um ponto (monofocal) e em dois pontos distanciados 1,0 mm.

Capítulo 6

CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

6.1. Conclusões Finais

As principais conclusões desta Tese podem ser sintetizadas como:

- A preparação de fibras monocristalinas de óxidos especiais em ambiente isostático gasoso pela técnica LHPG é possível mediante a modificação de um sistema convencional aberto. As modificações necessárias estão, principalmente, relacionadas a otimizações no sistema de visualização dos processos, no controle da pressão e da temperatura dentro da câmara de crescimento e nas velocidades de puxamento das fibras e dos nutrientes. As atmosferas do ambiente de crescimento, em termos da sua natureza e do nível de pressão utilizada, provocam sensíveis alterações dos perfis de composição das fibras crescidas, das valências dos seus constituintes e, em muitos casos, uma melhor qualidade estrutural;

- De acordo com a teoria, existe um diâmetro crítico máximo para cada composto óxido que está relacionado com suas propriedades intrínsecas e com o gradiente térmico axial em que a fibra é crescida. Para diâmetros superiores ao diâmetro crítico as teorias prevêem o desenvolvimento de trincas macroscópicas pós-crescimento. Neste trabalho, os nossos resultados experimentais mostraram que com um controle efetivo do gradiente térmico na interface de crescimento (através de um espelho

parabólico de duplo foco) é possível crescer fibras com diâmetros maiores que o crítico sem provocar o aparecimento desses defeitos;

- A qualidade de FMC de $SrTiO_3$ é fortemente influenciada pelo processamento do material de partida. Usando a técnica LHPG e uma rota de processamento simples, FMC de $SrTiO_3$, incolor, livre de trincas e transparente (0,50 mm em diâmetro e 30-40 mm em comprimento) pode ser diretamente crescida na atmosfera ambiente (ar), em uma única etapa, a partir de pedestais não calcinados (e não sinterizados);

- Duas rotas para crescimento de FMC de $SrVO_3$ usando a técnica LHPG foram utilizadas. Numa delas as FMCs de $SrVO_3$ foram crescidas utilizando nutrientes e sementes de $SrCO_3$ e VO_2 em composição molar estequiométrica sem prévio tratamento térmico, em atmosfera isostática de N_2/H_2 (95/5 vol./vol., 0.5 bar) como o ambiente de crescimento. Nesses procedimentos obtivemos FMC de $SrVO_3$ de alta qualidade. Na outra rota, o uso de nutrientes e sementes de $SrCO_3$ e V_2O_5 em relação molar estequiométrica sem prévio tratamento térmico, e atmosfera isostática de N_2/H_2 (95/5 vol./vol., 0.5 bar) como o ambiente de crescimento, levaram à obtenção de FC de qualidade muito pobre com diversas fases de vanadatos de estrôncio coexistentes, e com um desvio da relação molar Sr/V de até 30%;

- O fator determinante para obtenção de FMC de Sr_2RuO_4 pela técnica LHPG a partir de pedestais de $SrRuO_3$ é encontrar uma taxa de puxamento para a qual a perda de um dos seus constituintes por evaporação durante o processo de crescimento seja compensada pelo mecanismo de segregação, produzindo assim uma zona fundida estável e composicionalmente homogênea. Quando esta condição é obtida, a formação de grãos policristalinos e segregação de outras fases são evitadas ao mesmo tempo em que FMC homogêneas e com alta qualidade cristalina são obtidas;

- FC da solução sólida $SrTi_{1-X}V_XO_3$ pode ser obtida pela técnica LHPG utilizando como materiais de partida o $SrCO_3$, o TiO_2 e o VO_2, em proporções molares estequiométricas, desde que o ambiente de crescimento cristalino seja de natureza fortemente redutor. A substituição efetiva do vanádio pelo titânio apenas é observada quando o primeiro se torna o elemento de transição majoritário na solução sólida. Antes disso, e mesmo com concentrações muito baixas do vanádio, evidenciam-se dificuldades no $SrTiO_3$ para absorver o vanádio no seu estado de valência +4. A preparação de FCs da solução sólida $SrV_{1-X}Ru_XO_3$ pela técnica LHPG utilizando como materiais de partida o $SrCO_3$, o RuO_2 e o VO_2 ou o V_2O_5, em relações molares estequiométricas, e em diversos ambientes de crescimento foi parcialmente conseguida. Os principais problemas para a obtenção das FCs estão relacionados à natureza predominante metálica dos compostos estudados que não é a mais compatível com a fonte de calor utilizada (laser de CO_2 de alta potência, λ=10,6 μm). Alta refletância da radiação focalizada no nutriente e elevada tensão superficial da zona parcialmente fundida permitiram apenas fusão e solidificação parcial de nutrientes. Condições para o crescimento FCs da solução sólida $SrTi_{1-X}Ru_XO_3$ foram encontradas, mas a qualidade dos cristais obtidos fica altamente comprometida indicando que o mecanismo de reação entre os componentes participantes é mais complexo que o esperado;

- Uma interpretação global dos resultados obtidos neste trabalho foi feita mediante a análise termo-química e termo-física dos processos e materiais envolvidos. As previsões resultantes desta análise foram confirmadas satisfatoriamente pelas nossas observações e nossos resultados tanto nos processos de crescimento como na caracterização dos materiais de estudo e de outros cujos resultados estão descritos em nossas publicações no período de desenvolvimento desta pesquisa. A adoção de

procedimentos não convencionais de processamento de reagentes e de crescimento das fibras demonstrou a possibilidade de obter, em alguns casos, cristais óxidos estequiométricos, livres de deficiências de oxigênio, com estados de valência estáveis dos elementos de transição participantes e em tamanhos adequados para as suas caracterizações e medidas de suas propriedades físicas.

6.2. Recomendações para futuros trabalhos

Devido à importância dos monocristais óxidos, os estudos de processos mais simples e mais baratos de sínteses e de crescimentos vem se acentuado na última década. Constantemente, novas rotas de síntese de óxidos costumam aparecer na literatura recente. Muitos dos materiais óxidos com grandes potenciais em aplicações tecnológicas, no entanto, têm mostrado sérios problemas relacionados com a sua preparação exigindo, muitos deles, processos sofisticados que são impraticáveis, inclusive, em muitos laboratórios de pesquisa.

Acreditamos que neste trabalho pudemos contribuir para o desenvolvimento dessas pesquisas como pode ser avaliado pelo número de nossas publicações em revistas internacionais arbitradas. Temos consciência, no entanto, que existe um enorme campo de pesquisa nessa área de estudo, cujo o primeiro passo foi dado neste trabalho. Com a experiência obtida durante esses anos, acreditamos que podemos recomendar, a quem se dispor a dar continuidade a esse trabalho, o desenvolvimento de um estudo mais profundo nos seguintes aspectos:

- otimizar, a partir dos nossos resultados, o processamento dos reagentes químicos dos nutrientes estudando reagentes de diversas naturezas físico-químicas e outros aditivos orgânicos;

- otimizar o sistema de observação dos processos de crescimento pela técnica LHPG (modificada) em ambiente isostático gasoso mediante o uso de um sistema de aquisição de imagem ou visualização in-situ do formato da zona fundida;

- otimizar o sistema de medida de gradientes térmicos nas fases líquidas e sólidas no crescimento de FC pela técnica LHPG mediante o uso de instrumentos que possam construir imagens térmicas de cada fase;

- verificar em outros materiais potencialmente sensíveis tanto à natureza do gás como à pressão por ele exercida no crescimento cristalino os efeitos previstos para o uso de um ambiente de crescimento isostático gasoso na técnica LHPG;

- ampliar os procedimentos de caracterização para FCs mediante a aplicação de métodos de análise espectroscópica e micro-estrutural que demandem pouca quantidade de amostra ou métodos que sejam adaptáveis a esta limitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, J. L. Garrett, M. Lee, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 978

[2] M. Takemoto, T. Miyajima, K. Takayanagi, T. Ogawa, H. Ikawa, T. Omata, Solid State Ion. 108 (1998) 255

[3] R. C. Bucanan, Ed., Ceramic Materials for Electronics - Processing, properties and applications (Marcell Dekker, New York, 1986)

[4] N. F. Mott, Metal-Insulator Transition, Taylor and Francis, London, U. K., 1990

[5] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70 (1998) 1039

[6] J. Fernleib, W. Paul, Phys. Rev. 155 (1967) 841

[7] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London 62 (1949) 416

[8] P. Dougier, J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 14 (1975) 247

[9] W. S. Lee, T. Isobe, M. Senna, Solid state Ion. 123 (1999) 293

[10] J. S. Sangheri, I. D. Aggarwal, Ed., Infrared fiber optics (CRC Press, New York, 1998)

[11] P. Rudolph, T. Fukuda, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 3

[12] J. K. R. Weber, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34 (1997) 847

[13] T. C. Gibb, A. J. Herod, D. C. Munro, N. H. Peng, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1909

[14] H. M. O'Bryan, Jr., P. B. O'connor, Am. Ceram. Soc. Bull. 45 (1966) 578

[15] R. S. Feigelson, J Crystal Growth 79 (1986) 669

[16] C. Kooy, J. M. Couwenberg, Philips Tech. Rev. 23 (1961/1962) 161

[17] S. Takaki, Y. Ashino, Y. Morimoto, M. Tanino, K. Abiko, J. Phys. IV 5 (1995) 159

[18] R. S. Feigelson, J. Crystal Growth 79 (1986) 669

[19] S. Uda, W. A. Tiller, J. Crystal Growth 121 (1992) 93

[20] A. B. Dreeben, K. M. Kim, A. Schujko, J. Crystal Growth 50 (1980) 126

[21] K. Shimamura, S. Uda, T. Yamada, S. Sakaguchi, T. Fukuda, Jpn J. Appl. Phys. 35 (1996) L793

[22] S. Erdei, L. Galambos, I. Tanaka, L. Hesselink, L. E. Cross, R. S. Feigelson, F. W. Ainger, H. Kojima, J. crystal Growth 167 (1996) 670

[23] J. C. Bailar, H. C. Eméleus, R. Nyholm, Ed. Comprehensive Inorganic Chemistry V. 1 (Pergamon, New York, 1975), p. 1235

[24] N. W. Thomas, Brit. Ceram. Trans. 96 (1997) 7

[25] S. Erdei, F. W. Ainger, J. Crystal Growth 174 (1997) 293

[26] S. erdei, F. W. Ainger, Mater. Res. Symp. Proc. 329 (1994) 245

[27] R. J. Cava, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 5

[28] P. N. Peszkin, R. G. Raymakers, R. S. Feigelson, L. V. Moulton, Z. Lu, J. Mater. Res. 6 (1991) 2280

[29] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. Vandover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Science 258 (1992) 1766

[30] H. J. Scheel, J. Crystal Growth 211 (2000) 1

[31] P. Droste, J. Mater. Sci. 10 (1999) 563

[32] D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials (Cambridge University Press, Cambridge, 1985)

[33] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel science (Academic Press, New York, 1990)

[34] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to ceramics (John Wiley & Sons, New York, 1976), p. 10.

[35] S. Erdei, G. G. Johnson , F. W. Ainger, Cryst. Res. Technol.. 29 (1994) 815

[36] R. S. Feigelson, D. Gazit, D. K. Fork, T. H. Geballe, Science 240 (1988) 1642

[37] C. Lee, J. Yahia, J. L. Brebner, Phys. Rev. B. 3 (1971) 2525

[38] H. Yamada, G. R. Miller, J. Solid State Chem. 6 (1973) 169

[39] R. L. Wild, E. M. Rockar, J. C. Smith, Phys. Rev. B 8 (1973) 3828

[40] H. W. Gandy, Phys. Rev. 113 (1959) 795

[41] S. A. Howard, J. K. Yau, H. U. Anderson, J. Appl. Aphys. 65 (1989) 1492

[42] A. E. Paladino, L. G. Rubin, J. S. Waugh, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 391

[43] M. Higuchi, K. Aizawa, N. Yamaya, K. Kodaira, J. Solid State Chem. 92 (1991) 573

[44] W. Gong, H. Yun, Y. B. Ning, J. E. Greedan, W. R. Datars, C. V. Stager, J. Solid State Chem. 90 (1991) 320

[45] K. Nassau, A. E. Miller, J. Crystal Growth 91 (1988) 373

[46] H. J. Scheel, J. G. Bednorz, P. Dill, Ferroelectrics 13 (1976) 507

[47] D. Reyes Ardila, M. R. B. Andreeta, S. L. Cuffini, A. C. Hernandes, J. P. Andreeta, Y. P. Mascarenhas, Ferroelectrics 186 (1996) 141

[48] N. Fuji, S. Sagawai, T. Sato, Y. Nosaka, H. Miyama, J. Phys. chem. 93 (1989) 5474

[49] C. Z. Li, W. P. Zhang, Y. C. Chang, S. Q. Liu, Ferroelectrics 101 (1990) 203

[50] R. Meyer, K. Szot, R. Waser, Ferroelectrics 224 (1999) 751

[51] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimara, Jap. J. Appl. Phys. part 2 34 (1995) L1291

[52] P. Pasierb, S. Komorniki, M. Rekas, J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 1835

[53] G. Blasse, G. J. Dirsken, J. Solid State Chem. 37 (1981) 390

[54] P. B. Allen, Comments. Cond. Matt. Phys. 15 (1996) 327

[55] V. Giannakopoulou, P. Odier, J. M. Bassta, J. P. Loup, Solid State Commun. 93 (1995) 579

[56] H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey, M. Ishikawa, Phys. Rev. B 58 (1998) 4372

[57] J. García-Jaca, J. L. Mesa, M. Insausti, J. I. R. Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 289

[58] M. Onoda, H. Ohta, H. Nagasawa, Solid State Commun. 79 (1991) 281

[59] K. Othmer (Ed.), Encyclopedia of Chemical Tchnology, v. 26, 1983, p. 688-703

[60] P. Rudolph, T. Fukuda, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 3

[61] A. Nozaki, H. Yoshikawa, T. Wada, H. Yamauchi, S. Tanaka, Phys. Rev. B 43 (1991) 181

[62] W. Gong, J. S. Xue, J. E. Greedan, J. Solid state Chem. 91 (1991)180

[63] T. Williams, F. Lichtenberg, A. Reller, G. Bednorz, Mater. Res. Bull. 26 (1991) 763

[64] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, Nature 372 (1994) 532.

[65] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, D. G. Schlom, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1138

[66] N. Shirakawa, K. Murata, Y. Nishihara, Y, Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, N. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn 64 (1995) 1072

[67] K. Yoshida, Y. Maeno, S. Nishizaki, T. Fujita, Phys. C 263 (1996) 519

[68] L. Walz, F. Lichtenberg, Acta Cryst. C49 (1993) 1268

[69] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, D. G. Schlom, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1138

[70] M. Kh. Karapetyants, Chemical themodynamics (MIR, Moscow, 1978) p. 429-450

[71] M. Kh. Karapetyants, Chemical themodynamics (MIR, Moscow, 1978) p. 450-480

[72] W. Z. Black, J. G. Hartley, Thermodynamics (Harper Collins, New York, 1991) p. 692-750

[73] G. J. Wylen, R. E. Sorintag, Fundamentals of classic thermodynamics (John Wiley & Sons, New York, 1976) p. 697

[74] K. Szot, M. Pawelczyk, J. Herion, C. Freiburg, J. Albers, R. Waser, J. Hulliger, J. Kwapulinski, J. Dec, Appl. Phys. A 62 (1996) 335

[75] A. Gupta, B. W. Hussey, T. M. Shaw, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 1463

[76] J. C. Bailar, H. C. Eméleus, R. Nyholm, Ed. Comprehensive Inorganic Chemistry V. 3 (Pergamon, New York, 1975), p. 1194

[77] A. L. Greer, Nature 404 (2000) 134

[78] S. Rastogi, G. W. H. Höhne, A. Keller, Macromolecules 32 (1999) 8897

[79] M. Saitou, J. Appl. Phys. 82 (1997) 6343

[80] C. Hu, J. -C. Chen, Int. J. Heat Mass Transfer 39 (1996) 3347

[81] G. N. Hatsopoulous, J. H. Keenan, Principles of general thermodynamics (J. Wiley & Sons, New York, 1965), p. 305

[82] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to ceramics (J. Wiley & Sons, New York, 1976) p. 177

[83] B. R. Pamplin, Ed., Crystal growth V. 16 (Pergamon, New York, 1980), p. 306

[84] R. A. Laudise, The growth of single crystals (Prentice-Hall, London, 1970) p. 57

[85] W. G. Pfann, Zone melting (J. Wiley & Sons, New York, 1958)

[86] C. T. M. Ribeiro, D. R. Ardila, J. P. Andreeta, M. Siu Li, Adv. Mater. Opt. Electr. 10 (2000) 9

[87] A. Grzechnik, J. Solid State Chem 139 (1998) 161

[88] T. Shonai, M. Higuchi, K. Kodaira, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 225

[89] Y. Sugiyama, I. Hatakeyama, I. Yokohama, J. Crystal Growth 134 (1993) 255

[T1] Z. Zhang, J. H. Herringer, N. Dju, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 2068

[T2] L. Zhang, C. Madej, C. Pédrini, B. Moine, C. Dujardin, A. Petrosyan, A. N. Belsky, Chem. Phys. Lett. 268 (1997) 408

[T3] A. S. Bhalla, R. Guo, I. G. Siny, R. Tab, R. S. Katiyar, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 181

[T4] F. S. Ermemneux, C. Goutadier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. cavalli, Opt. Mater. 8 (1997) 83

[T5] W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu, W. M. Yen, J. Luminesc. 76/77 (1998) 424

[T6] E. Nippolainen, E. Raita, V. V. Prokofiev, A. A. Kamshilin, T. Jaaskelainen, Opt. Mater. 14 (2000) 1

[T7] A. Sayir, Ceram. Trans. 2 (1993) 691

[T8] K. J. McClellan, H. Sayir, H. A. Hener, Ceram. Eng. Sci. Proc. 14 (1993) 651

[T9] T. Fukuda, K. Shimamura, V. V. Kochunkhin, V. I. Chani, B. M. Epelbaum, S. L. Baldochi, H. Takeda, A. Yoshikawa, J. Mater. Sci.- Electron. 10 (1999) 571

[T10] J. Sigalovsky, K. C. Wills, J. S. Haggerty, J. E. Sheehan, J. Crystal Growth 134 (1993) 313

[T11] J. K. Yamamoto, A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. 70 (1991) 4469

[T12] J. J. Carey , E. K. Renwick, I. S. Ruddock, Electron. Lett. 35 (1999) 1486

[T13] J. Z. Sun, R. S. Feigelson, D. Gazit, D. Fork, T. H. Geballe, A. Kapitulnik, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 2014

[T14] A. Yokoo, S. Tomaru, I. Yokohama, H. Itoh, T. A. Kaino, J. Crystal Growth 156 (1995) 279

[T15] J. K. Yamamoto, C. A. Randall, S. A. Markgraff, A. S. Bhalla, M. A. Saifi, Ferroelectrics 107 (1990) 191

[T16] L. Hesselink, Int. J. Optoelectron. 5 (1990) 103

[T17] T. Mitsui, Ed., Ferro- and antiferroelectric substances, group III, vol. 3 (Springer, Berlin, 1969)

[T18] T. Mitsui, S. Nomura, Eds., Ferroelectrics and related substances, Oxides, vol. 3 (Springer, Berlin, 1981)

[T19] T. Riste, E. J. Samuelsen, K. Otnes, J. Feder, Solid State Commun. 9 (1971) 1455

[T20] K. A. Mueller, H. Burkard, Phys. Rev. B 19 (1979) 3593

[T21] B. Alefeld, Z. Phys. 222 (1969) 155

[T22] E. Hagenbartl, Phys. Stat. Sol. 2 (1962) 1544

[T23] M. B. Salamon, P. R. Garnier, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 851

[T24] Anon., Physical properties of strontium titanate (Natural Lead Co., USA, 1964)

[T25] A. A. Giardini, M. A. Conrad, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 165

[T26] K. Nassau, Gem mades by man (Gemological Inst. Am., CA-USA, 1987), p. 214

[T27] K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacona, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 983

[T28] H. B. Lal, Indian J. Pure Appl. Phys. 8 (1970) 81

[T29] G. Perluzzo, A. Destry, Can. J. Phys. 56 (1978) 453

[T30] O. N. Tufte, E. L. Stelzer, Phys. Rev. 141 (1966) 675

[T31] H. P. R. Frederikse, G. A. Candela, Phys. Ver. 147 (1966) 583

[T32] D. Rytz, B. A. Wechsler, C. C. Nelson, K. W. Kirby, J. Crystal Growth 99 (1990) 864

[T33] M. Cardona, Phys. Rev. 140 (1965) A651

[T34] N. A. Kulagin, S. V. Landes, L. A. Litrinov, I. V. Tolok, Opt. Spectrosc. 50 (1981) 487

[T35] J. G. Bednorz, K. A. Müller, H. Arend, H. Gränicher, Mater. Res. Bull. 18 (1983) 181

[T36] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Eds., Phase diagrams for ceramists (Am. Ceram. Soc., OH-USA, 1964) p. 119

[T37] J. W. Henney, J. W. S. Jones, Trans. Brit. Ceram. Soc. 68 (1969) 214

[T38] B. di Benedetto, J. C. Cronan, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 364

[T39] J. C. Jiang, W. Tian, X. Pan, Q. Gan, C. B. Eom, Mater. Sci. Eng. B 56 (1998) 152

[T40] H. J. Scheel, Z. Krist. 143 (1976) 417

[T41] V .I. Aleksandrov, M. A. Vishnyakova, Y. K. Varon'ko, V. F. Kalabukhova, E. E. Lomonova, V. A. Myzine, V. V. Osiko, Inorg. Mater. 19 (1983) 88

[T42] A. M. Balbashov, S. K. Egorov, J. Crystal Growth 52 (1981) 498

[T43] M. L. Barsakova, V. A. Kuznetsov, E. K. Malinorshaya, Sov. Phys. - Cryst. 17 (1973) 1113

[T44] C. R. Robbins, J. Crystal Growth 2 (1968) 402

[T45] C. Z. Li, W. P. Zhang, Y. C. Chang, S. Q. Liu, Ferroelectrics 101 (1990) 203

[T46] P. A. Joy, S. K. Date, P. S. Anil-Kumar, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6536

[T47] JCPDS-ICDD, ficha 43-472 (1994)

[T48] R. A. Rao, Q. Gan, C. B. Eom, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1171

[T49] L. Miéville, T. H. Geballe, L. Antonagazza, K. Char, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 126

[T50] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. Vandover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Science 258 (1992) 1766

[T51] Q. Gan, K. Wasa, C. B. Eom, Mater. Sci. Eng. 56 (1998) 204

[T52] C. Mallika, O. M. Sreedharan, J. All. Comp. 191 (1993) 219

[T53] M. Itoh, M. Shikano, T. Shimura, Phys. Rev. B 51 (1995) 16432

[T54] A. J. Hartmann, M. Meilson, R. N. Lamb, K. Watanabe, J. F. Scott, appl. Phys. A 70 (2000) 239

[T55] W. S. Lee, T. Isobe, M. Senna, Solid State Ion. 123 (1999) 293

[T56] JCPDS-ICDD, fichas 42-39, 32-1267 (1994)

[T57] I. H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey, M. Ishikawa, Phys. Rev. B 58 (1998) 4372

[T58] B. K. Moon, H. Ishiwara, J. Crystal Growth 162 (1996) 154

[T59] J. Garcia-Jaca, J. L. Mesa, M. Insausti, J. I. R. Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 289

[T60] K. Sakai, S. Migita, K. Yamada, T. Shindo, H. Fujii, H. Murakami, Phys. C 318 (1999) 464

[T61] S. Sem, A. Ghosh, J. Phys. 11 (1999) 1529

[T62] P. Dougier, J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 14 (1975) 247

[T63] M. Onoda, H. ohta, H. Nagasawa, Solid State Commun. 79 (1991) 281

[T64] M. Onoda, H. Nagasawa, Solid State Commun. 99 (1996) 48

[T65] M. M. Fejer, G. A. Magel, R. L. Byer, Appl. Opt. 24 (1985) 2362

[T66] S. Erdei, G. G. Johnson Jr., F. W. Ainger, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 815

[T67] V. Phomsaka, R. S. F. chang, N. Djeu, Ver. Sci. Instrum. 65 (1994) 3860

[T68] T. Imai, S. Yagi, Y. Sugiyama, J. Hatakeyama, J. Crystal Growth 147 (1995) 350

[T69] E. Brück, H. J. Gelders, B. J. Harrison, A. A. Menovsky, J. Crystal Growth 166 (1996) 394

[T70] R. K. Nubling, J. A. Harrington, Appl. Opt. 36 (1997) 5934

[T71] R. K. Nubling, J. A. Harrington, Appl. Opt. 37 (1998) 4777

[T72] M. Matsukara, T. Karaki, T. Takeyama, T. Fujii, M. Adachi, Jap. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5638

[T73] D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, C. T. M. Ribeiro, and M. Siu Li, Rev. Sci. Instrum. 70 (1999) 4606.

[T74] D. Reyes Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreeta (submetido).

Apêndice A

DEFINIÇÕES E CONCEITOS DA ENGENHARIA DE CERÂMICAS E DAS TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO EFETIVO. Quociente k_0 entre a concentração de impureza (ou dopante) C_s num sólido que é formado em algum instante pela solidificação de um líquido de concentração média C_0.

COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR. Parâmetros determináveis experimentalmente cujos valores dependem de muitas variáveis tais como a geometria de superfície, as propriedades físico-químicas, natureza do movimento e velocidade do fluido que envolve a superfície. O coeficiente de transferência de calor por convecção não depende da temperatura do entorno enquanto que o coeficiente de transferência de calor por radiação depende fortemente da temperatura. O coeficiente de transferência de calor total é uma constante de proporcionalidade que informa sobre quanto calor é transferido por área unitária e diferencia de temperatura entre um fluido e uma superfície [W/(m^2 °C)].

CONDUTIVIDADE TÉRMICA. Medida k_c da capacidade de um material de conduzir calor em função da temperatura do entorno [W/(m °C)].

CONSTANTE DE EQUILIBRIO. Medida K_p que descreve a relação entre concentrações de reagentes e produtos em equilíbrio químico.

CONSTANTE DE RESFRIAMIENTO. Quociente κ_c entre a taxa de perda de calor de um material e a diferencia de temperatura entre o material e o entorno.

DIFUSIVIDADE TÉRMICA. Quociente entre o calor conduzido e o calor armazenado por unidade de volume [m^2/s].

ESTRUTURAS PEROVSKITA. Estruturas cristalinas caracterizadas poliedros de coordenação AX_{12} e por unidades de formulação química ABX_3 , onde A e B são

cations enquanto que X é um anion, que podem estar ligadas entre si (estruturas tridimensionais) ou por algum outro íon (estruturas bidimensionais ou em camadas).

EXTRUSÃO. Procedimento de formado de cerâmicas e/ou metais no qual o material no estado plástico é forçado a atravessar o orifício de uma matriz rígida.

FATOR DE TOLERÂNCIA DE GOLDSCHMIDT. Número τ que mede a tendência de uma coleção de átomos a formar estruturas perovskitas ideais.

FIBRA. Qualquer material de formato alongado e diâmetro entre 10^{-6} e 10^{-3} m.

FIBRA MONOCRISTALINA. Fibra constituída de um só grão cristalino.

FIBRA CRISTALINA (multi-grãos). Fibra constituída de dois ou mais grãos cristalinos orientados não necessariamente na mesma direção.

LHPG (FUSÃO A LASER DE PEDESTAIS). Técnica de crescimento por zona flutuante para a fabricação de fibra monocristalina que utiliza um laser de alta potência com cumprimento de onda no infravermelho (CO_2, λ=10,6 μm, ou Nd:YAG λ=1,06 μm) como a fonte de calor.

μ-PULLING DOWN. Técnica de crescimento na qual um fundido atravessa um micro-orifício, que faz parte da base de um cadinho (Pt/Rh) que o contem, e depois solidifica para formar uma fibra monocristalina.

MÉTODOS DE ZONA FLUTUANTE. Métodos que não usam cadinho e que utilizam pré-formas (nutriente e semente) na disposição vertical com uma zona flutuante de material fundido percorrendo o nutriente.

MÉTODO DE CZOCHRALSKI. Técnica de crescimento a partir de um fundido isolado do ambiente externo contido em um cadinho. O cristal é crescido a partir da aproximação, contato com o fundido e puxamento longe do fundido de uma semente cristalina.

MÉTODO DE VERNEUIL (FUSÃO A CHAMA). Técnica de crescimento na qual um fundido é formado sobre uma semente pela exposição de uma carga de material finamente pulverizado a uma chama de oxigênio/hidrogênio.

MÉTODO DE FLUXO. Técnica de crescimento a partir de um fundido que atua como soluto em uma solução onde soluto e solvente não reagem. O cristal (fundido solidificado) é obtido vertendo a solução rapidamente sobre uma superfície e separando o solvente do cristal.

MÉTODO HIDROTÉRMICO. Técnica que copia a natureza no processo de formação de cristais combinando baixas temperaturas com alta solvência de solutos para o crescimento de materiais refratários (p. ex. quartzo).

MÉTODO SOL-GEL. Método utilizado para produzir e consolidar pós cerâmicos extremamente finos a partir de uma solução coloidal com íons metálicos dissolvidos que mediante reações de hidrólise se transforma em uma solução organometálica ou sol onde partículas sólidas amorfas são formadas progressivamente até produzir um sol rígido. O tratamento térmico desse gel rígido leva à obtenção do pó cerâmico fino.

NÚMERO DE BIOT. Quociente Bi entre a resistência oferecida por um corpo à condução de calor dentro deste e a resistência oferecida por este à convecção de calor.

NÚMERO DE PECLET. Quociente Pe entre as taxas de transporte de fluido por ação da temperatura (difusão) e transporte de fluido por ação do ar (advecção) nas proximidades de uma superfície.

PRESSÃO ISOSTÁTICA. Pressão aplicada em todas as direções utilizando um fluido liquido ou gasoso como meio de transmissão da pressão.

QUEIMA (FIRING). Densificação de um material cerâmico com distribuição de tamanho de partícula caracterizado por uma quantidade alta de partículas grandes e pequenas. A densificação se induz mediante aquecimento do material a altas

temperaturas onde as partículas pequenas atuam como um fluxo vítreo que cria ligações entre as partículas grandes.

REFLAXICON. Dispositivo óptico constituído de dois componentes com um eixo comum e superfícies cônicas opostas (externa e interna) que é utilizado para expandir um feixe laser em um anel.

RESISTIVIDADE ELÉTRICA. Resistência oferecida ao fluxo de corrente elétrica por um material de cumprimento e seção transversal unitários [ohm m].

RESISTIVIDADE TÉRMICA. Resistência oferecida por um material ao fluxo de calor a traves de uma área de seção transversal unitária [mK/W].

SINTERIZAÇÃO (SINTERING). Consolidação de um pó cerâmico mediante o uso prolongado de temperaturas menores que ponto de fusão de qualquer fase prevista. A consolidação do pó ocorre pela migração (difusão) de material desde cada cristalito do pó para os seus vizinhos próximos.

TENSÃO SUPERFICIAL. 1. Propriedade do liquido que provoca ao mesmo tempo a minimização da sua área superficial e a maximização do seu volume. A sua origem é devida a forças intermoleculares do líquido e da superfície com a qual ele se encontra em contato. 2. Quantidade de trabalho (ou energia) necessária para formar uma área superficial unitária.

TRANSMISSOR DE PRESSÃO. Dispositivo que envia dados de medidas de pressão como sinais de corrente ou tensão elétrica para um controlador, registrador ou qualquer outro indicador (um multímetro, freqüentemente).

TRANSFERÊNCIA DE CALOR. Transporte de energia devido à diferença de temperatura entre dois pontos. Existem três mecanismos independentes para realizar a transferência de calor:

- Condução ou difusão: incentivada por vibrações atômicas (ou moleculares) ou eletrônicas;
- Convecção: por deslocamento de grandes quantidades de matéria;

- Radiação térmica: por ondas eletromagnéticas sem a presença de um meio transportador destas.

TRATAMENTO TÉRMICO. Procedimento de aplicação de altas temperaturas para ativar processos de sinterização, difusão, alivio de tensões internas, etc., em materiais cerâmicos ou metálicos.

TSSG (CRESCIMENTO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO COM SEMENTE EXTERNA). Adaptação do método de Czochralski na qual uma semente adequadamente orientada está inicialmente em contato com a superfície de uma solução que contém o fundido atuando como soluto. Mediante o controle do gradiente térmico na solução, um cristal é crescido transportando o soluto até a semente que, simultaneamente, vai sendo retirada da superfície da solução.

Apêndice B

PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS E BRASILEIRAS

D. Reyes Ardila, Luis H. C. Andrade, Luciara B. Barbosa, J. P. Andreeta, and M. Siu Li, Growth of alkaline orthovanadates and molybdates single crystal fibers for optoelectronics applications, Frontier-Science Research Conference – Science and Technology of Optical Fibers, may 28-30, 2001, La Jolla, California.

L. B. Barbosa, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, The single crystal fiber growth of congruent barium calcium titanate by LHPG, Fev. 2001 (em preparação).

L. B. Barbosa, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Growth and characterization of $Gd_2(MoO_4)_3$ single crystal fibers and rods, Fev. 2001 (em preparação).

L. B. Barbosa, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Growth and pectroscopic studies of calcium molybdates single crystal fibers grown by LHPG, Fev. 2001 (em preparação).

L. B. Barbosa, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Growth and characterization of half-metallic double perovskite $AFeMoO_6$ (A=Sr,Ba) single crystal fibers, Fev. 2001 (em preparação).

D. Reyes Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreeta, An optical element for after-heating in floating zone methods , Fev. 2001 (em preparação).

D. Reyes Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreeta, Study of the crystal growth atmosphere and isostatic pressure on the dopant distribution in floating zone methods, Fev. 2001 (em preparação).

Luis H. C. Andrade, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, M. Siu Li, Crystal growth and spectroscopic study of a polymer-like inorganic crystal, VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, March 4-9, 2001, Recife, Brazil.

C. T. M. Ribeiro, D. Reyes Ardila, J. P Andreeta and M. Siu Li, Effects of isostatic oxygen pressure on the crystal growth and optical properties of undoped and Er^{3+}-doped $Ca_3(VO_4)_2$ single-crystal Fibres, Adv. Mater. Opt . Electron. 10 (2000) 9.

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta and H. C. Basso, Preparation, microstructural and electrical characterization of $SrVO_3$ single crystal fiber, J. Crystal Growth 211 (2000) 313.

C. T. M. Ribeiro, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, and M. Siu Li, Optical and structural properties of Er and Er/Ga-doped bismuth titanate fibers (submetido ao Solid State Commun. em 12/2000).

D. Reyes Ardila, A. S. S. de Camargo, J. P. Andreeta, L. A. O. Nunes, Study of undoped and Nd^{3+}-doped YVO_4 single crystal fibers grown by LHPG under isostatic oxygen atmosphere (submetido ao J. Crystal Growth em 12/2000).

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, C. T. M. Ribeiro, and M. Siu Li, Improved laser-heated pedestal growth system for crystal growth in medium and high isostatic pressure environment, Rev. Sci. Instrum. 70 (1999) 4606.

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Effects of high isostatic pressure on the growth of single crystal fiber by LHPG, International School on Crystal Growth and Advanced Materials in Brazil, Campinas, SP - Brazil, July 18- 23, 1999, Brazil.

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, H. C. Basso, Preparation, microstructural and electrical characterization of $SrVO_3$ single crystal fiber, XI American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 1-6, 1999, Loews Canyon Resort, Tucson, Arizona, USA .

D. Reyes Ardila, M. R. B. Andreeta, S. L. Cuffini, A. C. Hernandes, J. P . Andreeta and Y.P. Mascarenhas, Single-crystal $SrTiO_3$ fiber grown by laser heated pedestal growth method: influence of ceramic feed rod preparation in fiber quality, Mat. Res. 1 (1998) 11. (ISSN 1516-1439)

D. Reyes Ardila, M. R. B. Andreeta, S. L. Cuffini, A. C. Hernandes, J. P . Andreeta and Y.P. Mascarenhas, Laser heated pedestal growth of Sr_2RuO_4 single-crystal fibers from $SrRuO_3$, J. Crystal Growth 177 (1997) 52.

D. Reyes Ardila , M. R. B. Andreeta, S. L. Cuffini, A. C. Hernandes, J. P . Andreeta and Y.P. Mascarenhas, The single crystal growth of Sr_2RuO_4 by laser-heated pedestal growth (LHPG) XVII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, August 8-17, 1996, Washington State Trade and Convention Center Seattle Washington, USA .

D. Reyes Ardila, M. R. B. Andreeta, S. L. Cuffini, A. C. Hernandes, J. P. Andreeta, Y.P. Mascarenhas, $SrTiO_3$ single crystal fibers grown by laser- heated pedestal growth (LHPG), Ferroelectrics 186 (1996) 141 .

C. T. M. Ribeiro, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, M. Siu-Li, Propriedades estruturais de fibras cristalinas de $Ca_3(VO_4)_2$ crescidas a diferentes pressões de O_2, XXII ENFMC, 9-13 maio, 2000, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil .

C. T. M. Ribeiro, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, M. Siu-Li, Propriedades ópticas do cristal BTO/BTGO dopados com Er^{3+}, XXII ENFMC, 11-15 maio, 1999, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil .

C. T. M. Ribeiro, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, M. Siu-Li, Optical properties of Er^{3+}-doped $Ca_3(VO_4)_2$ single crystal fibers, XXII ENFMC, 11- 15 maio, 1999, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil .

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, H. C. Basso, Preparation and characterization of $SrVO_3$ single crystal obtained through two precursors processing routes, XXII ENFMC, 11-15 maio, 1999, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil .

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Absorption spectra measurements in vanadium-doped $SrTiO_3$ single crystal fibers, III Encontro da Sociedade Brasileira de crescimento de cristais, 1-3 Abril 1998, São Carlos, São Paulo, Brazil .

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Y. P. Mascarenhas, D. V. Spinola, D. Garcia, J. A. Eiras, SBN and PBN single crystal fiber growth experiments by LHPG, III Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 1-3 Abril 1998, São Carlos, São Paulo, Brazil .

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, $SrVO_3$ and Sr_2VO_4 single crystal fiber growth experiments using the LHPG method, XX ENFMC, 10-14 junho, 1997, Caxambu, Minas Gerais, Brazil .

D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, Single crystal fiber growth of $SrTiO_3$:V using the laser-heated pedestal growth method, XX ENFMC, 10-14 junho, 1997, Caxambu, Minas Gerais, Brazil .