



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

SÍNTESE E CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE BaLiF_3 PUROS E DOPADOS COM Pb

SONIA LICIA BALDOCHI

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Doutor em Ciências" - Área de
Concentração em Tecnologia Nuclear.

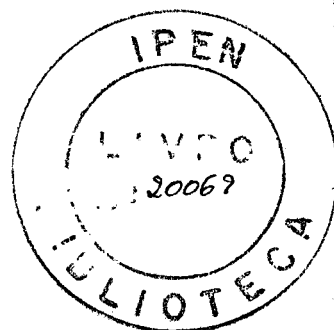
Orientador:
Dr. Spero Penha Morato

São Paulo
1993

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE $BaLiF_3$
PUROS E DOPADOS COM Pb

Sonia Licia Baldochi



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Doutor em Ciências" - Área de Concentração em Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

São Paulo

1993

A meus pais

e

a Jean-Pierre e Claudine

Agradeço

Ao *Dr. Spero Penha Morato* pela orientação e constante dedicação e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Jean-Yves Gesland por ter possibilitado meu estágio em seu laboratório na Université du Maine pelo período de 16 meses.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante o estágio no exterior.

Ao Dr. Carlos Benedito Ramos Parente e a Dra Vera Lucia Mazzocchi pela realização das medidas de difração de nêutrons e valiosas sugestões no decorrer deste trabalho.

Ao Dr. Laércio Gomes pela utilização de seu laboratório para medidas de luminescência e sugestões durante a realização destas experiências.

A Lucia Prado pela constante amizade e pelo auxílio indispensável na realização das medidas de luminescência bem como discussões para interpretação dos resultados.

A Izilda Marcia Ranieri pela amizade e colaboração no laboratório de crescimento de cristais do IPEN durante minha "ausência" para redação deste trabalho.

A Ana Maria do Espírito Santo pelo auxílio técnico nas experiências de síntese e refino por zona.

Ao Eng. Gessé E. C. Nogueira pelo desenvolvimento e constante manutenção de diversos equipamentos do laboratório de crescimento de cristais.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Junior pela colaboração e incentivo e a todos os amigos e colegas da Divisão de Ótica que direta ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho.

Aos amigos Jean-Pierre, Claudine e Patrick que com sua simpatia e carinho, tornaram meu período de estudo na França um tempo a ser lembrado com saudades.

A meus pais, minha irmã Silvia e minha amiga Vera pelo apoio, carinho e incentivo, bem como pela infinita paciência durante todas as crises destes últimos anos.

Sonia Licia

ÍNDICE

CAPÍTULO I

Introdução.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO II

Síntese e Purificação de Fluoretos para Crescimento de Cristais.....	5
II.1 Métodos de preparação de fluoretos à pressão atmosférica.....	6
II.1.1 Reações em solução de ácido hidrofluorídrico.....	6
II.1.2 Reações gás-sólido.....	6
II.1.3 Outros métodos de preparação.....	8
II.2 Processamento em atmosfera reativa.....	9
II.3 Purificação a partir de técnicas de crescimento.....	12
II.3.1 Coeficiente de segregação de impurezas.....	12
II.3.2 Distribuição de impurezas em processos de cristalização normal.....	16
II.3.3 Distribuição de impurezas em processos de refino por zona...	20
II.3.4 Diagramas de fase e refino por zona.....	25

CAPÍTULO III

Crescimento de Cristais pelo Método Czochralski.....	30
III.1 Técnica de puxamento Czochralski.....	31
III.2 Convecção no líquido em fusão.....	34
III.3 Simulação Numérica.....	35
III.4 Programa de temperatura.....	43
III.5 Crescimento do BaLiF ₃	47

CAPÍTULO IV

Desenvolvimento Experimental.....	50
IV.1 Descrição do Equipamento.....	50
IV.1.1 Sistema de síntese e crescimento de cristais.....	50
IV.1.2 Sistema para reciclagem do produto utilizado no puxa- mento Czochralski.....	52
IV.1.3 Sistema de tratamento térmico.....	54
IV.1.4 Orientação e corte dos cristais.....	55
IV.1.5 Espectroscopia.....	55
IV.1.6 Interferometria.....	57
IV.1.7 Difração de nêutrons.....	58
IV.2 Procedimento Experimental para Síntese do BaLiF ₃	59
IV.2.1 Processamento por fusão em atmosfera reativa de CF ₄ e NH ₄ HF ₂	60
IV.2.2 Reprocessamento por fusão em atmosfera reativa de HF.....	64
IV.3 Crescimento de monocristais de BaLiF ₃	68
IV.3.1 Programa de decréscimo de temperatura.....	68
IV.3.2 Optimização do processo de crescimento.....	75
IV.3.2.1 Interferometria dos cristais de BaLiF ₃	75
IV.3.2.2 Distribuição de temperatura na fase líquida no crescimento Czochralski do BaLiF ₃	79
IV.3.2.3 Mosaicidade dos cristais de BaLiF ₃	92
IV.4 Crescimento de monocristais BaLiF ₃ :Pb.....	114
IV.4.1 Determinação do coeficiente de segregação.....	115
IV.4.2 Propriedades ópticas do BaLiF ₃ :Pb	117
IV.4.2.1 Espectro de Absorção.....	117
IV.4.2.2 Luminescência.....	122

CAPÍTULO V

Conclusões.....127

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....131

SYNTHESIS AND GROWTH OF PURE AND LEAD DOPED BaLiF₃ CRYSTALS

Sonia Licia Baldochi

ABSTRACT

In this work we determined the conditions of preparation and growth of pure and Lead doped BaLiF₃ crystals. Systematic experiments for preparation of BaLiF₃ compound with LiF and BaF₂ as starting materials were performed under different reactive atmospheres. We analyzed purity grade and stoichiometry of the compound by atomic emission spectrography and X-ray diffraction. The prepared material was utilized to grow BaLiF₃ crystals in a Czochralski pulling system without automatic diameter control.

The interface shape was experimentally determined for different growth conditions during the solidification process. The influence of the solid-liquid interface and crystallographic orientation on the crystal quality was studied by interferometry and neutron diffraction (mosaic structure).

BaLiF₃:Pb crystals were grown with different doping concentrations. These crystals were examined for the introduction of the ions into the lattice by X-ray fluorescence and atomic emission spectrography analyses. The segregation coefficient of Pb²⁺ was estimated by determination of the doping concentration in the grown crystals. Valence and site occupation of Pb²⁺ were discussed by luminescence and absorption experiments.

Capítulo I

Introdução

Na década de 70, os lasers de estado sólido representaram um salto tecnológico importante devido à possibilidade de produção de altas densidades de energia. Pesquisas nesta área avançaram rapidamente face ao grande interesse em estudos sobre fusão nuclear e separação isotópica de urânio. A capacidade única do laser em produzir uma densidade de energia instantânea muito alta em uma área muito pequena gerou a possibilidade de elevar um combustível termonuclear a temperaturas e densidades extremamente altas, criando-se condições necessárias ao processo de fusão nuclear.

Além do emprego em energia nuclear, os lasers de estado sólido foram também utilizados em inúmeras aplicações na medicina e na indústria. A ação térmica é o principal efeito da radiação laser utilizada nestas aplicações. Em medicina, o efeito térmico resulta da absorção pelos tecidos da energia transportada pelo feixe laser e sua transformação local em calor. Lasers de Nd:YAG são largamente utilizados, por exemplo, em endoscopia para coagulação e vaporização de células. Na indústria, dependendo da duração do pulso e da interação da radiação eletromagnética com a matéria, pode-se provocar transformações termomecânicas, em um curto período de tempo, em zonas extremamente

SINTESE E CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE BaLiF₃
PUROS E DOPADOS COM Pb

Sonia Licia Baldochi

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida a síntese e o crescimento de monocristais de BaLiF₃ pelo método de puxamento Czochralski. Experiências sistemáticas para preparação do composto a partir de LiF e BaF₂ foram realizadas sob diferentes atmosferas reativas. O grau de pureza e a estequiometria foram analisados por espectrografia de emissão atômica e difração de raios-X. A partir do material sintetizado foram crescidos cristais de BaLiF₃, puros e dopados com chumbo, em um forno Czochralski sem controle automático de diâmetro.

A forma da interface sólido-líquido ao longo do processo de solidificação foi determinada experimentalmente para diferentes condições de crescimento. A influência da forma da interface sólido-líquido e da orientação cristalográfica na qualidade dos cristais crescidos foi estudada através da caracterização das amostras por interferometria e difração de nêutrons (mosaicidade dos cristais).

Cristais de BaLiF₃:Pb foram crescidos com diferentes concentrações do dopante. Estes cristais foram examinados quanto a introdução de íons Pb²⁺ na rede por análises de fluorescência de raios-X e espectrografia de emissão atômica. O coeficiente de segregação desta impureza foi estimado a partir da determinação dos perfis de concentrações do dopante nos cristais crescidos. Considerações sobre a valência e o sítio ocupado pelo Pb²⁺ foram obtidas com base nas medidas de luminescência e absorção.

localizadas. Deste efeito decorrem a maior parte de aplicações em tratamento de superfícies, solda e usinagem.

Os primeiros lasers de estado sólido foram obtidos a partir de monocristais óxidos ($\text{AlO}_3:\text{Cr}$ - rubi -, $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$). Posteriormente, como resultado dos constantes esforços para identificação de novos materiais, potencialmente úteis para este tipo de aplicação, os fluoretos passaram também a ser utilizados como cristais laser ativos ($\text{YLiF}_4:\text{Nd}$, $\text{MgF}_2:\text{Ni}$). Estes materiais apresentam duas características interessantes para uma matriz laser: larga faixa de transparência ótica (grande "gap" de energia) e alta estabilidade química. Além disto, os fluoretos têm pontos de fusão menores, quando comparados aos óxidos, o que facilita o crescimento a partir da fusão e, em geral, podem ser crescidos com qualidade ótica superior a maioria dos cristais óxidos.

Um cristal laser ativo (óxido ou fluoreto) necessita fundamentalmente de uma alta qualidade ótica. A preparação de cristais com esta característica é dependente de vários fatores diretamente relacionados ao processo de crescimento. Defeitos causados por sítios de espalhamento, tensões, deformações e variações do índice de refração são responsáveis pela degeneração da qualidade ótica de um cristal. Sítios de espalhamento (ou centros difusores) são resultantes da ocorrência de inclusões, bolhas e/ou vazios na rede cristalina durante o processo de cristalização. Tensões e deformações podem ocorrer devido à incorporação de uma alta concentração de dopantes, gradientes térmicos presentes durante o crescimento ou, ainda, devido a características cristalográficas. Finalmente, distorções da frente de onda e divergência do feixe podem ser causados por não homogeneidade do índice de refração. Fatores que dão origem a estas variações são pequenas desorientações cristalográficas, distribuição não uniforme de impurezas e deformações induzidas pelo crescimento.

No caso particular de fluoretos, o crescimento de cristais com qualidade ótica adequada é, também, dependente da utilização de reagentes de alta pureza e livres de oxigênio. Uma característica muito

comum do flúor na química do estado sólido é que o mesmo substitui facilmente grande quantidade de oxigênio em óxidos devido à similaridade dos raios iônicos do O^{2-} e F^- . Esta substituição pode ocorrer nas mais diferentes estruturas, tais como perovskitas, fluoritas e granadas. Inversamente, o oxigênio pode substituir somente quantidades muito pequenas de flúor em fluoretos. Esta substituição, entretanto, pode representar uma perigosa contaminação na manipulação destes materiais quando traços de vapor d'água estiverem presentes, pois mesmo em baixas concentrações sua presença influencia fortemente certas propriedades físicas como, por exemplo, a transparência óptica. Esta sensibilidade dos fluoretos à umidade requer um rígido controle da atmosfera de tratamento e/ou crescimento.

A tecnologia de lasers de estado sólido está, portanto, fortemente relacionada à tecnologia de crescimento de cristais. As crescentes aplicações de diferentes monocristais nestes dispositivos opto-eletrônicos têm incentivado o desenvolvimento paralelo da pesquisa de novos materiais, bem como o aperfeiçoamento de materiais já explorados. Investigações recentes^(1,2,3) mostraram que fluoroperovskitas são matrizes interessantes para lasers de estado sólido, por exemplo, $KZnF_3$ dopado com cromo resulta em um laser vibrônico, sintonizável à temperatura ambiente; $KMgF_3$ dopado com níquel mostra ação laser em $1.591\mu m$ à 77K; e centros $Pb^+(1)$ no $KMgF_3$ dão origem, também, a um laser sintonizável operacional à 77 K.

Neste trabalho estudamos os processos de preparação e crescimento do cristal $BaLiF_3$ para aplicações ópticas e, em particular, como laser vibrônico. O $BaLiF_3$ é uma matriz pertencente à família das perovskitas muito pouco estudada do ponto de vista de crescimento e aplicações ópticas e apresenta, ainda, a particular propriedade de ser uma perovskita invertida⁽⁴⁾. Esta propriedade torna este cristal original do ponto de vista de luminescência de íons como Pb^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} devido a possibilidades de diferentes interações impureza-matriz resultantes do sítio ocupado pelo íon de impureza na rede cristalina.

Apresentamos, inicialmente, os resultados experimentais da síntese e purificação dos fluoretos base - LiF e BaF₂ - e do composto final BaLiF₃. O estudo do processo de preparação é importante não apenas para controle da pureza dos fluoretos, mas também para correta determinação da composição inicial do produto utilizado no crescimento desta matriz. O BaLiF₃ apresenta fusão incongruente, sendo necessário um excesso de um dos componentes para cristalização da fase estequiométrica. Esta característica foi particularmente estudada nas experiências de refino por zona utilizada para purificação do composto.

Na seqüência, apresentamos os resultados obtidos no crescimento de cristais de BaLiF₃ através do método de puxamento Czochralski. As experiências foram realizadas em um equipamento sem dispositivo de controle de diâmetro. Um simples programa de temperatura baseado nas condições térmicas do sistema e propriedades do composto em estudo permitiu o controle de todo o processo de crescimento. Através de várias técnicas de caracterização, procuramos estudar as amostras obtidas buscando informações que permitissem estabelecer relações de causa-e-efeito entre os parâmetros de crescimento utilizados e as características dos cristais. Este procedimento permitiu correlacionar a qualidade óptica e cristalina das amostras com a forma e orientação da interface sólido-líquido e parâmetros de crescimento a ela relacionados (velocidade de rotação e distribuição de temperatura presente no líquido em fusão). Foram crescidos, também, cristais de BaLiF₃ dopados com Pb²⁺, sendo apresentadas, além das características do crescimento, as alterações observadas nas propriedades ópticas decorrentes da dopagem dos cristais.

Apresentaremos, assim, no decorrer deste trabalho, os resultados experimentais e interpretações que nos permitiram obter de forma sistemática monocristais de BaLiF₃ livres de defeitos, inclusões ou outros centros de espalhamento, ou seja, otimizados para aplicações ópticas.

Capítulo II

Síntese e purificação de fluoretos para crescimento de cristais

Fluoretos comerciais, devido a sua alta susceptibilidade à hidrólise, apresentam normalmente impurezas associadas à água. A presença destas impurezas, mesmo em baixas concentrações, pode levar a uma degradação das propriedades ópticas e mecânicas dos cristais, bem como alterar seu comportamento na fusão (congruente e não congruente)⁽⁵⁾. A fim de minimizar este tipo de contaminação, é aconselhável proceder à síntese controlada e, se necessário, à purificação dos compostos obtidos antes do processo de crescimento.

A preparação de fluoretos em geral envolve um vasto campo de procedimentos. Contudo, a maioria dos processos apresenta em comum o fato de requerer atenção especial quanto as condições de segurança para operação com o flúor ou outros agentes fluorinantes. Devido ao seu forte poder de oxidação, o flúor e alguns de seus derivados reagem espontaneamente com muitos compostos, resultando em reações fortemente exotérmicas. Além disso, estes materiais são geralmente tóxicos e corrosivos na presença de vapor d'água, implicando em uma manipulação que exige rígidas normas de segurança e equipamentos apropriados.

A seleção de um processo de síntese particular decorre, nestas condições, não apenas das propriedades físicas e químicas do composto a

ser sintetizado, mas também, em termos práticos, da disponibilidade de equipamentos e condições de trabalho adequadas. Tendo em vista as considerações acima, utilizamos neste estudo, para síntese de fluoretos, apenas métodos de fluorinação à pressão atmosférica (ou em baixas pressões), os quais são discutidos a seguir.

II.1 Métodos de preparação de fluoretos à pressão atmosférica

II.1.1 Reações em solução de ácido hidrofluorídrico

O método mais simples para síntese de fluoretos é o das reações à pressão atmosférica em soluções de ácido hidrofluorídrico, pois o mesmo não requer equipamentos sofisticados⁽⁶⁾. Fluoretos ternários e binários podem ser preparados em cadinhos de platina ou teflon pela reação de sólidos ou líquidos com uma solução aquosa de HF. É possível obter-se, por este método, fluoretos anidros ou hidratados, oxifluoretos e hidroxifluoretos. Isso, na verdade, constitui uma limitação do método quando aplicado na preparação de compostos bem definidos. Fluoretos isolados nestas condições apresentam normalmente pequenas concentrações de oxigênio e hidrogênio. Devido ao fato dos íons F^- , OH^- e O^{2-} terem raios iônicos similares, os mesmos são facilmente substituíveis em uma rede cristalina. Este problema é em geral minimizado através da secagem dos produtos da reação sob fluxo de ácido fluorídrico gasoso. Evitando-se a ocorrência de hidrólise durante o processo de desidratação, reduz-se a presença de oxigênio e de grupos hidroxila.

II.1.2 Reações gás-sólido

No caso de fluoretos higroscópicos e que apresentam forte tendência à formação de hidratos e hidroxifluoretos, são mais indicados

métodos de síntese a partir de reações gás-sólido, nos quais se opera em condições estritamente anidras. A técnica mais comum consiste na utilização de um fluxo de ácido fluorídrico gasoso em metais, haletos ou óxidos aquecidos a altas temperaturas. Este tipo de reação requer uma unidade de fluorinação relativamente simples⁽⁷⁾. A amostra é colocada em cadinhos (ou navículas) de platina ou ouro e introduzida em reatores de inconel, níquel ou platina sob fluxo de gás inerte. A fluorinação controlada é obtida diretamente pela utilização de uma mistura de HF anidro gasoso e gás inerte previamente desidratado e livre de oxigênio.

Além do ácido fluorídrico gasoso, o flúor (F_2) é também um gás muito utilizado para reações de síntese do tipo gás-sólido. Contudo, o manuseio deste material envolve maiores riscos, principalmente no que se refere ao seu armazenamento. O aparato de fluorinação, neste caso, depende da pressão de trabalho. Para operação a pressões inferiores a 2 bars, o sistema utilizado é semelhante ao empregado em fluorinações com HF^(6,8). As amostras são colocadas em cadinhos de níquel e introduzidas em reatores de monel ou níquel. Em um reservatório mantido à pressão de 2 a 3 bars, o flúor é diluído em nitrogênio e, posteriormente, introduzido no reator. A pressão durante a reação é monitorada por um manômetro acoplado ao reator.

Embora o flúor reaja com a maior parte dos metais, utilizam-se, preferencialmente, óxidos, haletos ou fluoretos de menor valência como materiais de partida. Na prática, a obtenção de reações de fluorinação homogêneas a partir de metais requer um controle rigoroso da reação, dificultando a execução do processo.

Utilizam-se, também, como gases fluorinantes, o Trifluoreto de Cloro (ClF_3) e Tetrafluoreto de Enxofre (SF_4). O ClF_3 é um agente fluorinador mais forte que o próprio flúor sendo utilizado em reações a partir de metais e haletos metálicos. Seu forte poder de oxidação permite, freqüentemente, o processamento dos materiais a temperaturas menores que as utilizadas nas reações com F_2 . Contudo, apresenta a

desvantagem de, em reações a partir de óxidos, resultar em oxifluoretos e oxicloreto.

O Tetrafluoreto de Enxofre é um agente fluorinador mais moderado que o ClF_3 , sendo utilizado tanto para fluorinação de compostos orgânicos quanto inorgânicos. Os compostos inorgânicos são geralmente preparados a partir de óxidos ou sulfetos.

Em adição ao ClF_3 e ao SF_4 , podemos citar ainda como agentes fluorinadores outros gases que apresentam potenciais de fluorinação intermediários, como por exemplo: o BrF_3 , BrF_5 , ClF_5 e XeF_4 ⁽⁶⁾.

II.1.3. Outros métodos de preparação

Outros reagentes como o difluoreto de amônia ou de potássio podem também ser utilizados para síntese de fluoretos binários ou ternários a partir de óxidos, haletos e carbonatos^(4,6). As reações se processam simplesmente pelo aquecimento conjunto do bifluoreto e do sal apropriado.

O difluoreto de amônia, por exemplo, funde-se a 125°C . A partir desta temperatura, o NH_4HF_2 começa a sublimar, dissociando-se em NH_4F e HF . Em temperaturas crescentes ($\cong 550^\circ\text{C}$), ocorre a dissociação do fluoreto de amônia em NH_3 e HF . A liberação, em temperaturas elevadas, de ácido fluorídrico faz do NH_4HF_2 , à primeira vista, um agente fluorinador mais interessante que o HF anidro gasoso, cuja manipulação normalmente envolve riscos elevados. Contudo, estas reações devem ser rigorosamente monitoradas por métodos gravimétricos para assegurar-se da obtenção do produto requerido. Um tratamento posterior em fluxo de HF é também indicado para eliminação de traços de oxigênio.

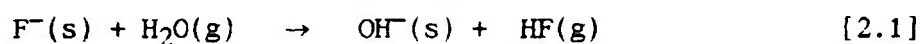
Finalmente, deve-se considerar nos métodos preparativos os processos de síntese a partir de dois ou mais fluoretos. Na maior parte dos casos, as misturas devem ser mantidas em um volume fechado devido a sua higroscopicidade. A mistura de reação é aquecida à temperatura

necessária em cadinhos ou em tubos de platina ou ouro selados em atmosfera de argônio. Esta técnica é mais segura quanto à prevenção de hidrólise dos produtos. Quando a mesma não puder ser utilizada, pode-se empregar cadinhos abertos, mas a câmara de reação deve ser previamente tratada a vácuo para desgaseificação do sistema.

II.2. Processamento em atmosfera reativa

A contaminação de fluoretos por hidrólise pode ocorrer, também, durante o processamento do material para o crescimento de cristais. Isso se deve à alta reatividade dos fluoretos e às temperaturas elevadas utilizadas em processos de crescimento. Mesmo baixas concentrações de umidade, como a resultante da desgaseificação do forno, podem levar à incorporação de íons OH^- em sítios da rede normalmente ocupados por íons F^- .

A contaminação pela hidrólise no crescimento de cristais pode ser descrita pela equação:



Na presença de água em fase gasosa(g), o íon F^- na fase condensada(s) é substituído pelo íon OH^- com a produção do fluoreto de hidrogênio gasoso. Se a expressão [2.1] for reescrita, para descrever a razão de concentração (C) do íon OH^- em relação ao íon F^- , tem-se:

$$C = (\text{OH}^-)/(\text{F}^-) = K \cdot P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{HF}) \quad [2.2]$$

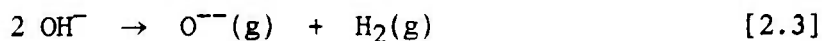
onde P representa, respectivamente, as pressões parciais de H_2O e HF , e K representa a constante de equilíbrio da reação.

A razão OH^-/F^- pode ser minimizada através da técnica originalmente denominada por Pastor et al^(9,10,11) de RAP (reactive

atmosphere processing), que consiste no tratamento do material em presença de um agente fluorinante. O princípio deste procedimento pode ser explicado a partir das equações [2.1] e [2.2].

Examinando-se a equação [2.2], observa-se que a razão OH^-/F^- pode ser minimizada através da eliminação da água do sistema. O uso de vácuo ou fluxo de gás inerte não é completamente efetivo para este processo, uma vez que a $P(\text{H}_2\text{O})$, nestas condições, nunca será zero, enquanto a $P(\text{HF})$, nas mesmas condições, será efetivamente nula. Considerando-se, portanto, que a completa eliminação da água do sistema é experimentalmente inviável, para assegurar um baixo valor de C na expressão [2.2] pode-se, como segunda opção, fornecer uma sobrepressão de HF durante as fases de processamento do material. Este procedimento acarreta o deslocamento da reação, descrita pela equação [2.1], para a esquerda, diminuindo a probabilidade de hidrólise do material. Experimentalmente, isso pode ser obtido pela utilização direta de ácido fluorídrico gasoso ou pela utilização de um agente fluorinador como, por exemplo, o difluoreto de amônia (NH_4HF_2).

No crescimento de fluoretos alcalinos terrosos, Pastor e Arita⁽¹⁰⁾ demonstraram que o processamento sob atmosfera reativa reduz consideravelmente o processo de hidrólise e a presença de impurezas derivadas da água. Para a rede fluorita, por exemplo, observa-se que o íon de impureza de oxigênio (O^{2-}) não é introduzido diretamente por oxidação, mas pode resultar indiretamente da presença de íons OH^- ,

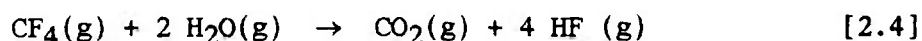


dependendo, portanto, do progresso da equação [2.1].

Como consequência direta do baixo índice de hidrolização, tem-se uma maior transparência óptica na região do IV e o aumento da integridade estrutural (resistência mecânica) dos cristais.

Examinando-se novamente a equação [2.2], observa-se também que, mesmo em presença de uma sobrepressão de HF, o valor da razão C será

ainda eventualmente limitado pela presença de H₂O no sistema. Entretanto, este limite poderá ser evitado se uma reação rápida, em fase gasosa, converter H₂O em HF. Esta reação pode ser induzida pela utilização de um segundo agente fluorinador como o CF₄ capaz de reagir com ambos, H₂O e OH⁻:



Pastor e Arita⁽¹¹⁾ estudaram a eficiência do processo descrito pela equação [2.4] no crescimento de fluoretos alcalinos terrosos e concluíram que: a) o avanço da reação [2.4] para a direita é favorecido termodinamicamente e a conversão de H₂O em HF aumenta com a temperatura; b) o uso de uma atmosfera mista de HF e CF₄ no crescimento de cristais de CaF₂ e BaF₂ resulta em cristais com transparência óptica superior aos cristais crescidos apenas em presença de HF.

A 900°C, um valor de [H₂O]:[CF₄] = 1:10³ assegura 100% de conversão de H₂O em HF; a 1300°C, espera-se 100% de conversão de H₂O em HF com uma razão [H₂O]:[CF₄] = 1:10. Considerando-se a temperatura de fusão de fluoretos alcalinos terrosos (1300 a 1500°C), a quantidade de CF₄ necessária para reação com a H₂O de desgaseificação do sistema é extremamente baixa à temperatura de crescimento, favorecendo a eficiência da conversão. A eliminação da água no sistema reduz, ainda mais, a probabilidade de hidrólise acarretando baixas concentrações de íons OH⁻, oxifluoretos e associações destes íons com outras impurezas presentes.

Os estudos descritos acima podem ser utilizados para o crescimento de fluoretos em geral, pois as reações envolvidas consideram apenas os íons F⁻ das redes cristalinas estudadas. Para o crescimento do BaLiF₃, adotamos o processamento em atmosfera reativa utilizando uma mistura de CF₄ e Ar. Os resultados obtidos são descritos no capítulo IV.

II.3 Purificação a partir de técnicas de crescimento.

A incorporação (e/ou rejeição) de impurezas durante um processo de solidificação está baseada no fenômeno de segregação, o qual consiste na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para outra (líquida ou sólida) devido à diferença na solubilidade da impureza nas duas fases. A segregação realizada de uma forma controlada pode ser utilizada vantajosamente para purificação de materiais e para redistribuição de dopantes ou componentes.

A técnica de fusão por zona, amplamente conhecida pelo seu potencial para purificação de materiais, baseia-se no fenômeno da segregação. Ela consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura, correspondente ao ponto de fusão do composto, ao longo do comprimento de uma carga sólida. A zona fundida pode ser passada repetidamente pelo material, ocorrendo rejeição (ou incorporação) da impureza ou componente a cada passagem.

Um processo de solidificação normal pode também resultar numa distribuição de impurezas ao longo do material cristalizado, devido à ocorrência de segregação na interface sólido-líquido. Entende-se por cristalização normal o processo no qual um material é de início completamente fundido e a seguir progressivamente solidificado.

A fim de descrever quantitativamente a segregação, são definidos os chamados coeficientes de segregação. Estes parâmetros permitem a aplicação de um tratamento matemático ao mecanismo responsável pela redistribuição de impurezas em processos como os acima citados, utilizados para purificação e crescimento de cristais.

II.3.1 Coefficiente de segregação de impurezas

Partindo do caso geral de segregação de um componente, Rosenberger⁽¹²⁾ apresenta três diferentes definições para coeficiente de

segregação de impurezas. Se não existe equilíbrio local entre o sólido e o fluido na interface, a transferência interfacial de um componente pode ser descrita por um *coeficiente de segregação interfacial*, K_0 , dado por:

$$K_0 = \frac{X_0^s}{X_0^f} = \frac{C_0^s}{C_0^f} \cdot \frac{C_0^f + [\text{concentração da matriz no fluido}]}{C_0^s + [\text{concentração da matriz no sólido}]} \quad [2.5]$$

onde as concentrações molares nas fases sólida e fluida (X_0 com índices s e f respectivamente) são tomadas diretamente na interface.

Quando as densidades do sólido e do fluido têm valores próximos e a concentração de soluto é baixa (isto é, $C_0 \ll [\text{concentração da matriz}]$), a equação [2.5] pode ser aproximada por:

$$K_0 \cong \frac{C_0^s}{C_0^f} \quad [2.6]$$

A maior parte dos estudos sobre segregação está relacionada a impurezas em processos de crescimento a partir da fusão, sendo muito comum o uso da equação [2.6] como definição de K_0 chamado simplesmente de coeficiente de distribuição de impurezas.

Se o sólido e o fluido estão em equilíbrio em relação à transferência de massa na interface, então K_0 torna-se igual ao *coeficiente de segregação no equilíbrio*, K^* , que depende somente das propriedades termodinâmicas do sistema, não sendo influenciado pela cinética de transferência de massa na interface.

Para concentrações acima de 1%, pode-se obter o valor de K^* a partir do diagrama de fase do sistema. A figura 2.1a mostra, através de um esquema de diagrama de fase, que o coeficiente de segregação no equilíbrio de componentes que diminuem a temperatura de solidificação de

um sistema será menor que a unidade. Em sistemas, onde ocorre o processo inverso (figura 2.1b), o coeficiente de segregação no equilíbrio será maior que a unidade.

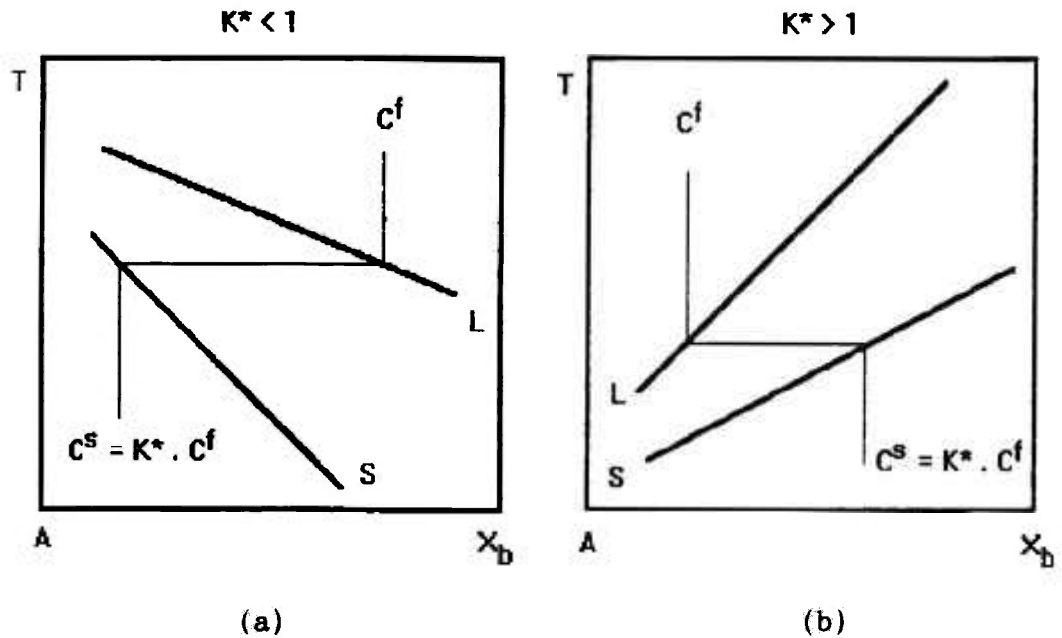


FIGURA 2.1 Esquema de uma diagrama de fase no qual a temperatura de solidificação é: (a) reduzida, (b) aumentada pelo soluto, com os correspondentes coeficientes de segregação no equilíbrio.

A terceira definição de coeficiente de segregação, decorre do fato de que na prática, quando se estuda a segregação entre fases, considera-se normalmente a concentração de soluto (ou impureza) no volume total do fluido e não a concentração interfacial. Um processo de cristalização real raramente é conduzido a taxas suficientemente lentas que permitam ao sistema reajustar sua composição homoganeamente no volume total de suas fases. Conforme indicado na figura 2.2, a limitada

taxa de transferência de massa através do volume total da fase resulta tipicamente em gradientes de concentrações. Define-se, portanto, o *coeficiente de segregação efetivo*, K , para o caso de impurezas em fluidos em fusão, por:

$$K = \frac{C_o^s}{C_o^f} \quad [2.7]$$

onde o subscrito ∞ significa longe da interface.

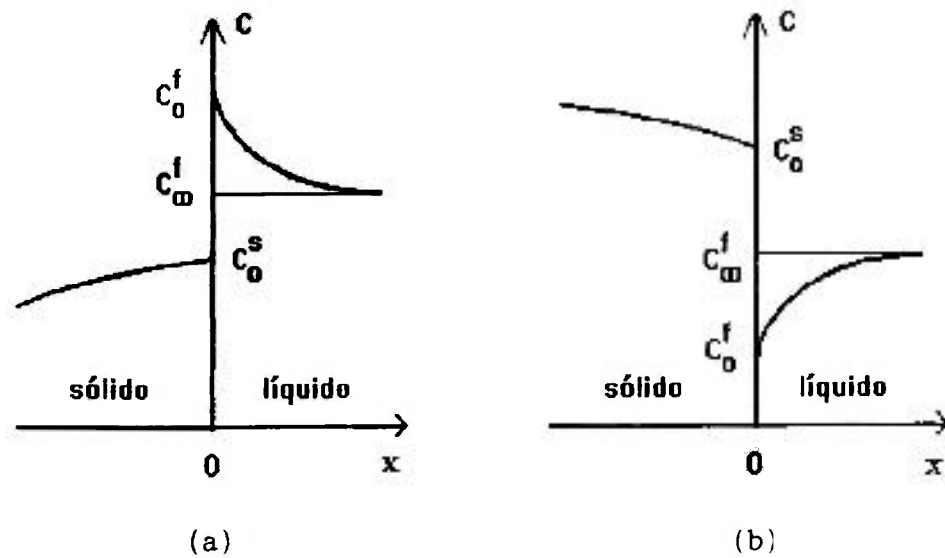


FIGURA 2.2 Perfis de concentração típicos próximos à interface sólido-líquido para taxas de crescimento finitas. A componente considerada é (a) parcialmente rejeitada ($K < 1$), (b) preferencialmente incorporada no sólido ($K > 1$).

II.3.2 Distribuição de impurezas em processos de cristalização normal

Conforme já mencionado, o processo no qual um material é de início completamente fundido e a seguir progressivamente solidificado é chamado cristalização normal. A solidificação é, normalmente, descrita em termos de uma coordenada g , que representa a fração solidificada do material inicialmente fundido (figura 2.3).

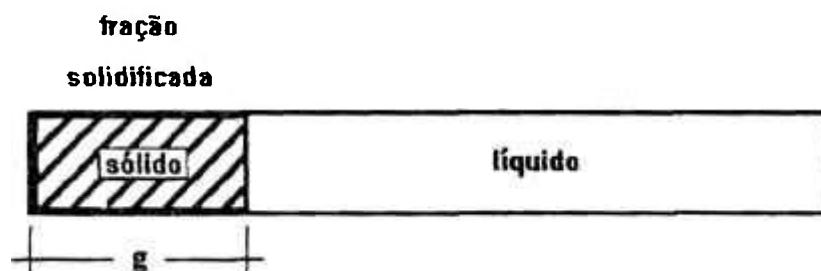


FIGURA 2.3 Solidificação por cristalização normal

A distribuição de soluto (ou impureza) durante o processo de cristalização depende não apenas do coeficiente de segregação, mas também das condições de cristalização. A condição mais importante é a velocidade de avanço da interface sólido-líquido seguida do grau de agitação ou miscigenação do líquido.

Assumindo-se que a concentração de impurezas inicial C_0 é uniforme (taxas de cristalização extremamente lentas) e que a difusão no estado sólido pode ser desprezada, ocorrendo transporte da componente considerada somente no líquido, pode-se expressar a segregação causada pela cristalização normal pela chamada relação de Pfann, dada pela equação⁽¹³⁾:

$$C_s = K \cdot C_0 \cdot (1-g)^{K-1} \quad [2.8]$$

onde C_s é a concentração no sólido no ponto onde uma fração g do material inicial foi cristalizada. Considerando-se que a concentração no líquido é uniforme e não ocorre difusão no sólido, o valor de K aplicado na equação [2.8] é assumido como constante e igual ao coeficiente de distribuição no equilíbrio. Curvas de concentração da impureza em função da fração solidificada para diferentes valores de K são mostradas na figura 2.4.

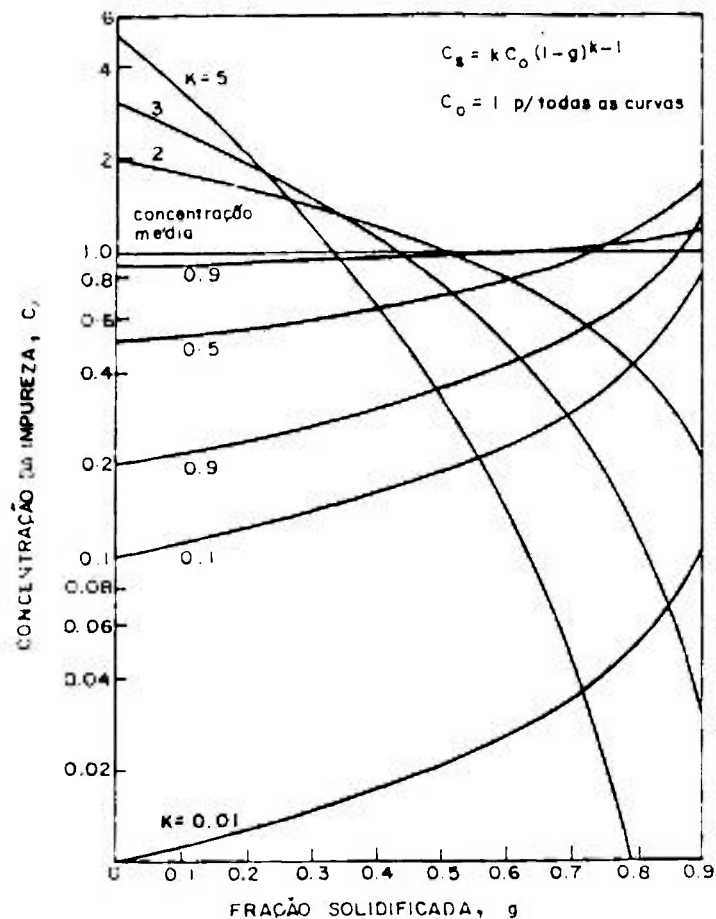


FIGURA 2.4 Perfis de concentração no sólido após processo de cristalização normal para diferentes valores de K , calculados a partir da equação [2.8]⁽¹³⁾.

Se o processo de cristalização não ocorrer com taxas suficientemente lentas, então o sólido que avança rejeita (ou incorpora) soluto mais rapidamente que a capacidade de difusão no volume total do líquido, dando origem a uma camada adjacente à interface com elevada (ou reduzida) concentração de soluto (figura 2.2). Nestas condições, a distribuição de soluto no sólido em cristalização passa a ser determinada pelo produto $K.C^f_{\infty}$, onde o coeficiente de segregação efetivo é influenciado pela cinética interfacial.

Assumindo-se que a difusão no sólido é desprezível, o processo de rejeição (ou incorporação) de soluto dependerá das condições de difusão e convecção do líquido. Para qualquer tipo de escoamento existente no líquido em fusão, a velocidade de escoamento na interface tenderá a zero, exceto para o escoamento normal à interface responsável pela cristalização do sólido. Próxima à interface, existirá uma região onde o escoamento é laminar e a velocidade de escoamento é tão pequena que o processo de transporte pode ser considerado como puramente difusivo. Além desta região denominada camada de difusão, o transporte é dominado pelo movimento do líquido e a concentração do soluto se aproxima da concentração do volume total da fase líquida. A largura da camada de difusão (δ) depende da difusividade do soluto, da viscosidade e do grau de agitação do líquido.

Burton, Prim e Slichter⁽¹⁴⁾ obtiveram uma solução particular para este problema considerando o crescimento a partir da fusão na configuração Czochralski, onde a principal componente de convecção é originária da rotação do cristal. De acordo com a teoria BPS, o coeficiente de segregação efetivo é dado por:

$$K = \frac{K^*}{K^* + (1 - K^*)e^{-f \cdot \delta / D}} \quad [2.9]$$

onde f é a velocidade de avanço da interface, δ a camada de difusão (que neste caso depende da velocidade angular de rotação w , além de outras propriedades do líquido em fusão) e D é a difusividade do soluto no líquido. O termo exponencial da equação [2.9] é chamado de velocidade de crescimento normalizada. A dependência de K com esta variável é mostrada na figura 2.5. Observa-se que, tanto para $K > 1$ quanto para $K < 1$, com o aumento da taxa de crescimento o coeficiente de segregação efetivo aproxima-se da unidade mais rápida ou lentamente dependendo de δ e D . Quanto menor a camada de difusão mais efetiva será a segregação e $K \rightarrow K^*$.

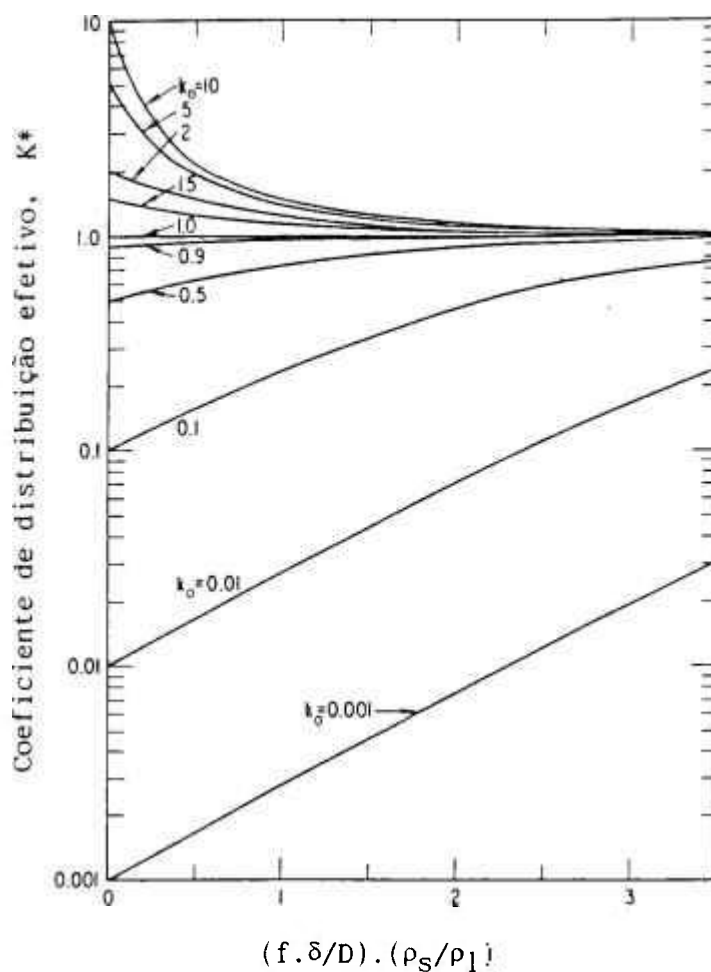


FIGURA 2.5 Efeito da velocidade de crescimento normalizada no coeficiente de segregação efetivo $K^{(13)}$.

A cristalização normal é um método poderoso de purificação se K desvia suficientemente da unidade e se existem altos níveis de impureza no material utilizado. Em princípio, utilizando-se frações cada vez menores do material inicial (seleção de partes mais puras), cada processo de solidificação resulta em materiais cada vez mais puros. Na prática, contudo, o resultado desta cadeia de processos é limitado pela necessidade de manuseio do material a cada experiência, a qual pode eventualmente introduzir tantas impurezas quanto as que foram retiradas.

II.3.3 Distribuição de impureza em processos de refino por zona

A potencialidade do processo de refino por zona para purificação de materiais foi evidenciado por Pfann⁽¹³⁾ em 1952, tendo sido muito utilizada nos anos seguintes para purificação de semicondutores. Nesta técnica, somente parte do material é fundido na forma de uma zona estreita que é passada ao longo do comprimento da carga sólida (figura 2.6).

Assumindo-se que a largura da zona (l) é constante, que a transferência de material ocorre somente no líquido e que o K é independente da coordenada x , o perfil de concentração após uma passagem

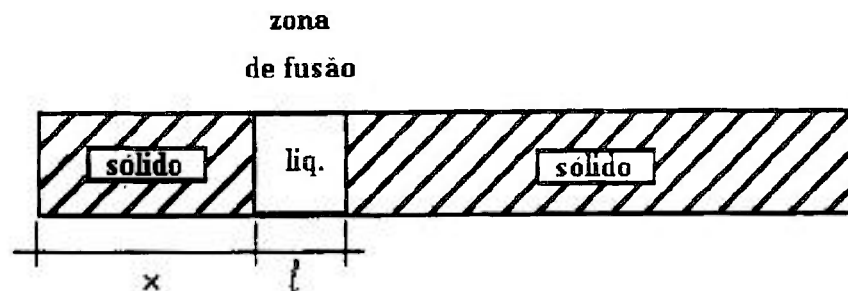


Figura 2.6 Solidificação pelo processo de refino por zona

da zona pode ser expresso da seguinte forma:

$$C_s = C_o \cdot [1 - (1 - K) - \exp(-Kx/\ell)] \quad [2.10]$$

Curvas calculadas a partir da expressão acima para vários valores de K são mostradas na figura 2.7. Comparando-se estas curvas com as curvas de cristalização normal, observa-se que o efeito de purificação após uma única passagem é inferior ao processo de cristalização normal (indicado por uma linha pontilhada). O potencial real de purificação do refino por zona torna-se evidente quando são realizadas múltiplas passagens.

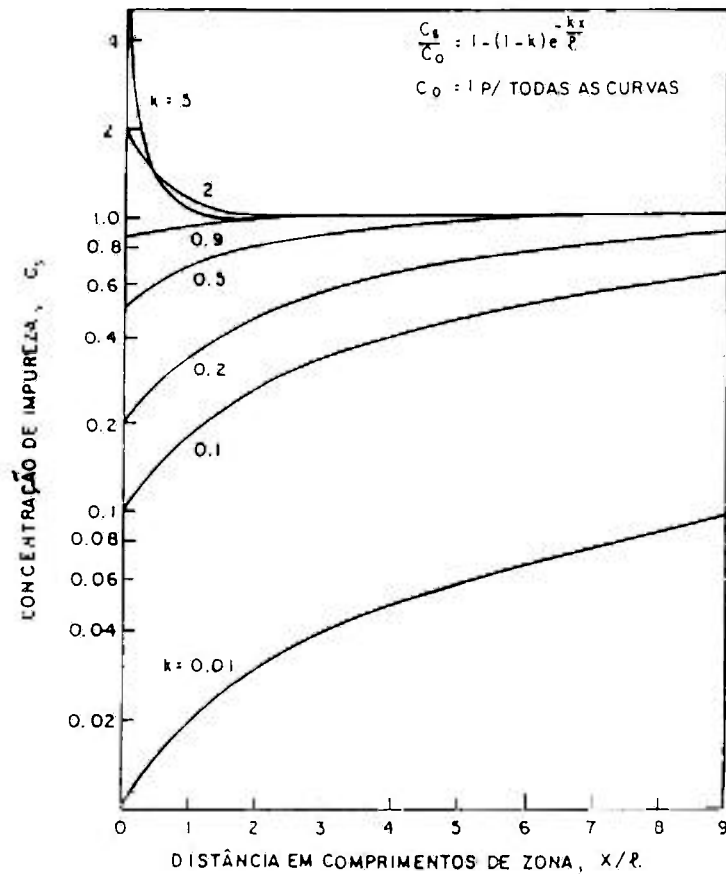


Figura 2.7 Curvas de distribuição de concentração no sólido após uma passagem da zona de fusão para diferentes coeficientes de segregação⁽¹³⁾.

Qualitativamente, a habilidade de purificação por múltiplas passagens pode ser demonstrada através da figura 2.8. Para o caso onde $K < 1$, a primeira região do lingote a solidificar-se na primeira passagem da zona contém uma concentração igual a $K \cdot C_0$ e na segunda passagem da zona contém uma concentração levemente superior a $K^2 \cdot C_0$ (isto decorre da média proporcional de concentração na refusão devido ao perfil resultante da primeira passagem da zona). Em sucessivas passagens, a concentração de impurezas no início do lingote decrescerá continuamente com o acúmulo de impurezas na região final do mesmo.

Observa-se, também da figura 2.8, que a purificação aumenta com o decréscimo da largura da zona. Quanto mais larga a zona de fusão, maior a perda no gradiente inicial devido à formação de uma concentração média do perfil de impurezas na fusão de uma zona consecutiva.

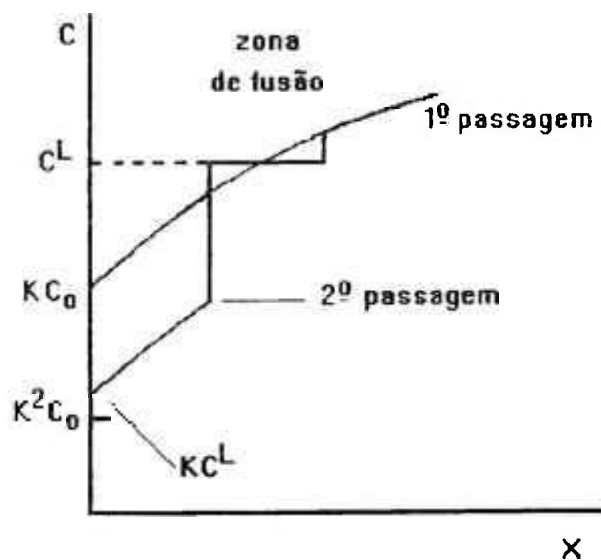


Figura 2.8 Perfil de concentração no início do lingote, antes e após a segunda passagem da zona de fusão⁽¹²⁾.

Os métodos relatados na literatura para a descrição analítica do processo após passagens múltiplas da zona de fusão envolvem basicamente a resolução de uma equação diferencial, na qual é considerado o princípio de conservação da massa, isto é, relaciona-se a variação na concentração de soluto na zona em movimento com os fluxos de soluto para o interior e exterior da zona de fusão. Assumindo como válidas as mesmas condições utilizadas para o cálculo da equação [2.10], Lord⁽¹⁵⁾ e Reiss⁽¹⁶⁾ derivaram a equação abaixo:

$$\frac{1}{K} dC_n(x) = [C_{(n-1)}(x+1) - C_n(x)] dx \quad [2.11]$$

onde $C_n(x)$ é a concentração da impureza no sólido recristalizado a uma distância x , após n passagens da zona. A figura 2.9 mostra curvas teóricas de distribuição de soluto para múltiplas passagens considerando soluções particulares da equação acima.

O processo de purificação por refino por zona ocorre devido ao não-equilíbrio entre as concentrações da impureza no sólido e no líquido. Portanto, a purificação máxima ou distribuição final indicada na figura 2.9 será obtida quando a distribuição de impurezas atingir um estado estacionário. Isto ocorrerá quando o fluxo de impurezas para a zona fundida se igualar ao fluxo de impurezas para o sólido.

Observando-se as curvas das figuras 2.7 e 2.9, pode-se ainda concluir que a fusão por zona para $n = 1$ é um bom método para obtenção de cristais dopados, quando se deseja uma distribuição homogênea do dopante numa região apreciável do cristal.

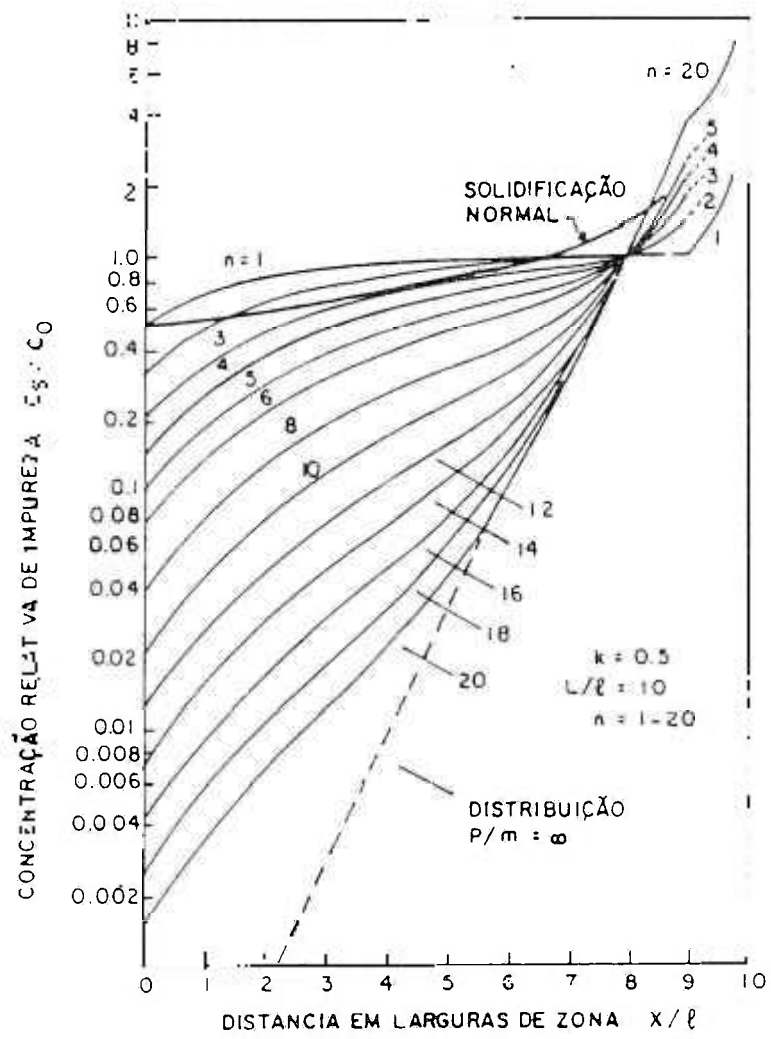


Figura 2.9 Curvas de distribuição após passagens múltiplas da zona de fusão.

II.3.4 Diagramas de fase e refino por zona

O coeficiente de segregação K foi considerado constante em vários dos processos acima descritos. Na prática K poderá ser considerado constante apenas no caso de soluções muito diluídas. Para grandes concentrações, o coeficiente de segregação varia com a concentração, o que pode ser facilmente observado a partir dos diagramas de fase. No diagrama mostrado na figura 2.10 de um sistema de dois componentes A_xB_{x-1} , onde x e $1-x$ (frações molares dos componentes A e B) têm mesma ordem de grandeza, as variações de K com a composição (ou concentração) de um componente em relação ao outro são qualitativamente aparentes.

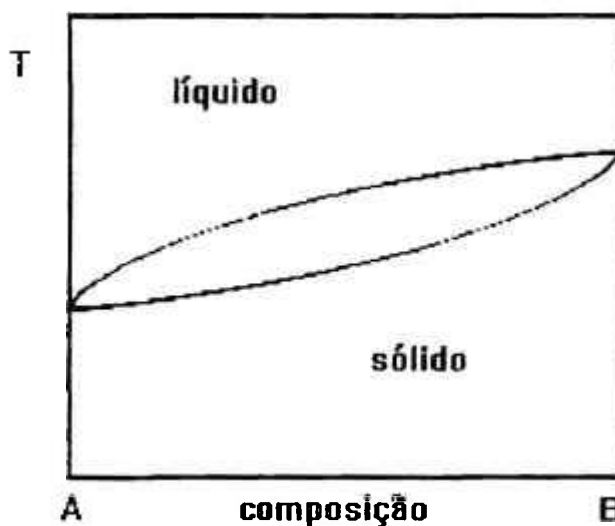


Figura 2.10 Diagrama de fase de um sistema binário onde os dois componentes são miscíveis no estado sólido.

O estudo de sistemas como o acima citado demonstra que o refino por zona pode ser utilizado para separação de componentes de uma solução. No caso do sistema binário AB da figura 2.10, onde a região de formação da solução sólida se estende do puro A até o puro B, o refino por zona pode resultar na formação de uma fase sólida aproximadamente

pura A (componente de menor ponto de fusão) no fim do lingote e uma fase sólida aproximadamente pura B no início do lingote.

Para um sistema eutético simples com solubilidade limitada na fase sólida (figura 2.11), o processo de refino por zona pode resultar na formação de três regiões distintas. Após uma primeira passagem da zona de fusão em uma carga de concentração média uniforme X , ocorrerá inicialmente a formação da fase α com composição igual a d . Com a sequência do processo, a composição de α atinge o ponto a de acordo com a curva solidus, enquanto a composição da zona líquida atinge o ponto b , a composição eutética. Nesta região intermediária, o sólido cristalizado terá a composição média c (uma mistura da fase α e do eutético). No restante da carga, a partir deste ponto, ocorrerá a formação de um sólido com a composição eutética. Passagens múltiplas em um sistema deste tipo tende a deslocar a composição eutética para a região final.

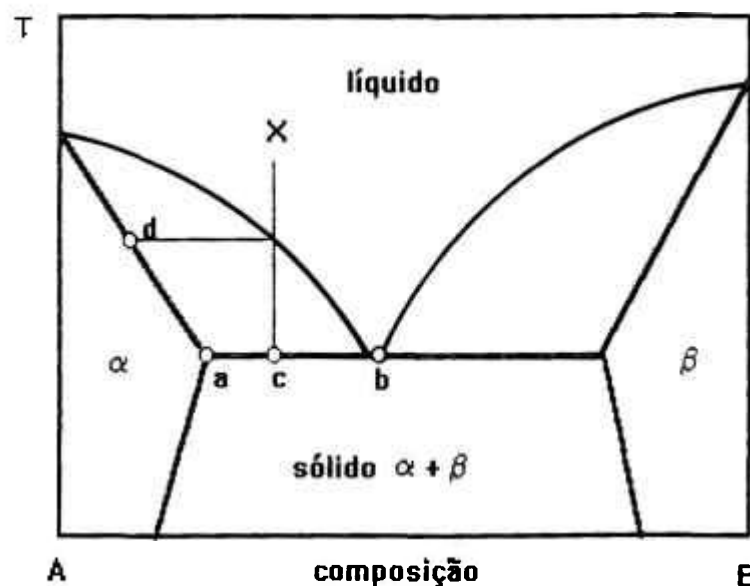
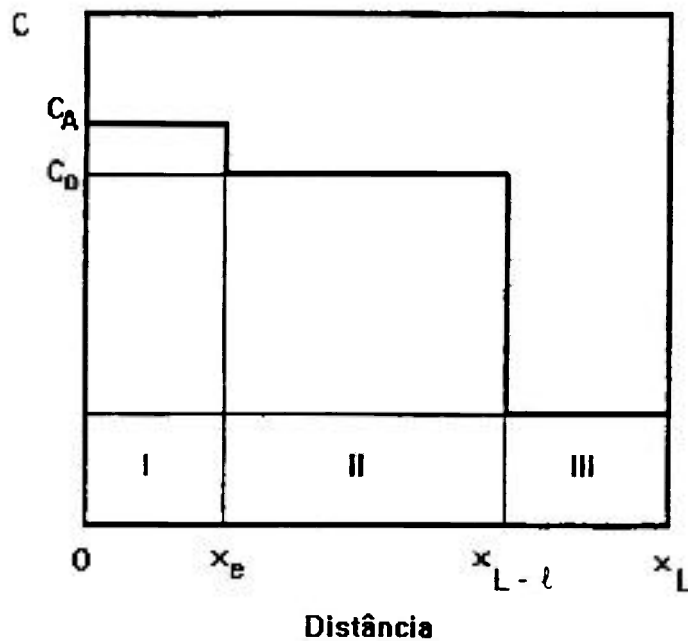


Figura 2.11 Diagrama de fase para um sistema eutético simples com dois componentes parcialmente miscíveis no estado sólido.

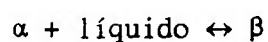
De uma forma esquemática, a distribuição após uma primeira passagem da zona em um sistema eutético pode ser descrita pelo diagrama da figura 2.12. Após n passagens, x_e iguala-se a $x_L - l$ resultando apenas duas regiões.



- | | | | |
|-------|---------------|-----------------|--------------------------|
| (I) | $x = 0$ | a $x = x_e$ | fase α |
| (II) | $x = x_e$ | a $x = x_L - l$ | fase $\alpha +$ eutético |
| (III) | $x = x_L - l$ | a $x = x_L$ | eutético |

Figura 2.12 Distribuição após uma única passagem para um sistema eutético.

A fusão por zona em um sistema peritético foi inicialmente descrita por Goodman⁽¹⁷⁾. De acordo com o diagrama de fase esquematizado na figura 2.13, observa-se que a formação da fase sólida β só é possível devido à seguinte reação entre as fases:



Esta reação peritética é normalmente lenta pois depende primariamente das taxas de difusão de átomos A da fase α para fase β e de átomos B da fase líquida para a fase β . A fusão por zona de um lingote de composição uniforme resultará inicialmente na solidificação da fase α de acordo com a curva solidus ab descrita no diagrama de fase. Conforme a concentração na zona atinge o ponto c , a reação peritética tem início e, devido à presença de uma forte queda da temperatura na interface zona líquida/sólido, é formada uma fina camada dentro da qual a reação peritética é confinada. Após a formação desta camada de reação, tem início a cristalização da fase β segundo a curva solidus ce .

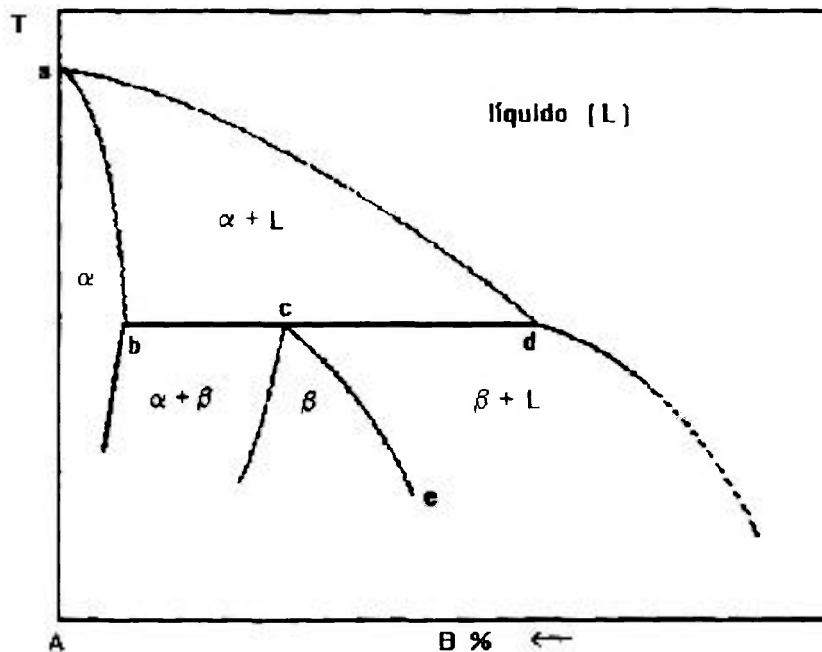


Figura 2.13 Diagrama de fase binário de um sistema peritético nas vizinhanças do ponto peritético.

A distribuição típica de uma única passagem neste sistema é esquematicamente mostrada na figura 2.14. O perfil de concentração exibe uma forte descontinuidade em concentração a uma certa distância x do início do lingote, onde a concentração salta do ponto b para o ponto c .

Este salto peritético ocorre precisamente na região onde é formada a camada de reação. Após o salto, a concentração varia de acordo com a curva solidus da fase β . O efeito de passagens adicionais será o desvio do salto peritético na direção do fim da barra.

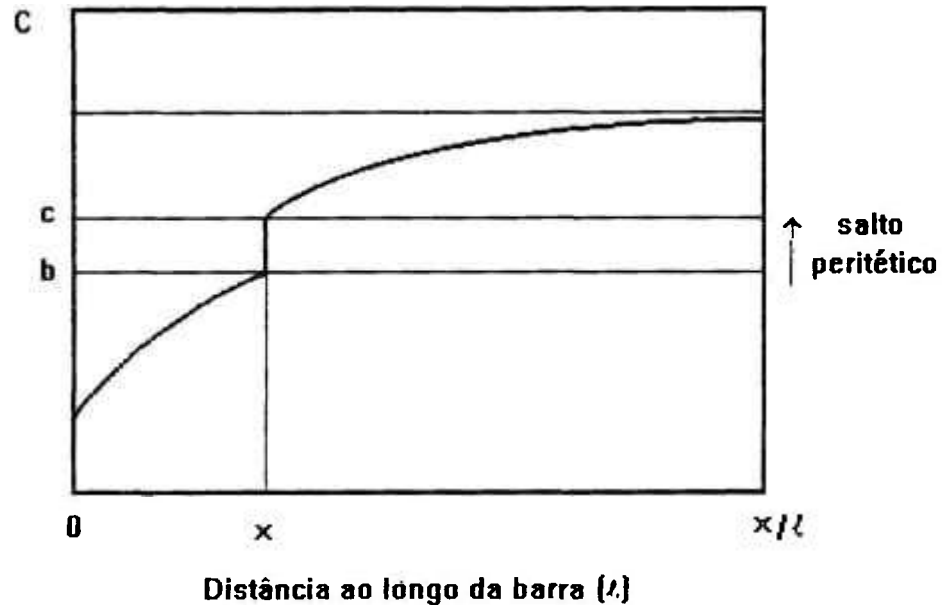


Figura 2.14 Distribuição após uma única passagem para um sistema peritético.

O BaLiF_3 apresenta fusão incongruente, sendo observado em seu diagrama de fase um ponto peritético e um eutético. O processo de refino por zona deste sistema caracteriza-se pela separação da carga inicial em três regiões distintas, permitindo a separação da fase estequiométrica BaLiF_3 .

Capítulo III

Crescimento de cristais pelo método Czochralski

Os processos de crescimento de cristais podem ser classificados, em geral, em três categorias⁽¹⁸⁾:

1. técnicas de crescimento a partir da fusão
2. técnicas de crescimento a partir de soluções
3. técnicas de crescimento a partir da fase de vapor

A seleção de um determinado processo está relacionada às propriedades físicas e químicas do material a ser crescido e às características desejadas para os monocristais em estudo que envolvem basicamente as necessidades relativas a pureza, perfeição estrutural, forma e tamanho.

Para o crescimento de monocristais de BaLiF_3 , apesar do mesmo apresentar fusão incongruente, optou-se pelo método de puxamento Czochralski que se caracteriza como um processo de crescimento a partir da fusão. Este método foi escolhido tendo em vista a possibilidade de controle da atmosfera de crescimento, da orientação cristalográfica e da homogeneidade das amostras.

A principal característica a ser preservada em cristais para aplicações ópticas é a sua pureza. A possibilidade de controle da atmosfera durante o crescimento Czochralski permite minimizar a ocorrência de hidrólise. No caso particular de matrizes laser, a escolha da orientação cristalográfica é igualmente importante não apenas porque a perfeição estrutural pode variar com a orientação cristalográfica da amostra, mas também devido à anisotropia de certas propriedades ópticas observadas nestas matrizes. A homogeneização do composto e a difusão de impurezas são particularmente favorecidas pela rotação do cristal normalmente utilizada neste método. A agitação do líquido em fusão, em particular ao nível da interface de cristalização, influencia a distribuição de impurezas no cristal.

O crescimento a partir da fusão apresenta, ainda, a vantagem de ser o mais rápido dos métodos de crescimento de cristais. A velocidade de crescimento relativamente rápida no puxamento Czochralski de cristais de BaLiF_3 permite a obtenção de monocristais de grandes dimensões (40 x 150 mm), de boa qualidade óptica, no período médio de duas semanas.

A seguir, discutiremos brevemente a técnica de crescimento Czochralski e conceitos de crescimento de cristais a ela relacionados importantes para a apresentação dos resultados experimentais deste trabalho.

III.1 Técnica de puxamento Czochralski⁽¹⁹⁾

Conforme mencionado, o método de crescimento Czochralski caracteriza-se como um processo de crescimento a partir da fusão. No crescimento pelo método de fusão, a interface sólido-líquido avança devido à presença de um gradiente de temperatura que dissipa o calor latente de fusão gerado no processo de solidificação. O controle do

crescimento é realizado pelo controle do fluxo de calor que deve ocorrer somente na direção líquido \rightarrow sólido.

A figura 3.1 mostra o esquema de um sistema de crescimento Czochralski. O material a ser crescido é totalmente fundido e, em sua superfície, é colocada uma semente para servir de ponto de nucleação e dar orientação ao cristal. Forma-se, por tensão superficial, uma pequena coluna sobre a interface líquida, estabelecendo-se um equilíbrio dinâmico entre as fases sólida (semente) e líquida (material em fusão). O gradiente de temperatura a que é submetida a semente monocristalina faz com que o calor liberado na interface seja dissipado para fora do sistema através da haste de puxamento (ou dedo-frio). Quando tem início o puxamento da semente, o equilíbrio dinâmico entre as duas fases é substituído por uma situação de "quase-equilíbrio dinâmico", ocorrendo um fluxo preferencial de elementos da fase líquida para a fase sólida devido à redução do potencial químico da fase sólida decorrente

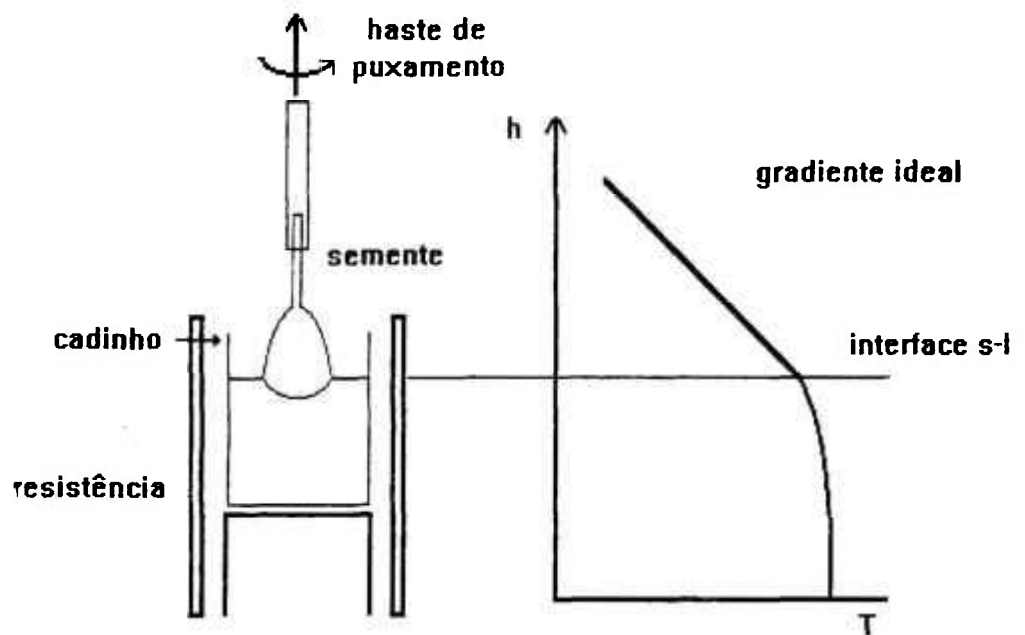


Figura 3.1 Representação esquemática de um sistema de crescimento Czochralski.

do decréscimo de temperatura. O balanço do fluxo de calor local na interface pode ser descrito por:

$$f\rho_s L = K_s G_s - K_l G_l \quad [3.1]$$

onde f é a velocidade de crescimento, ρ_s é a densidade, L é o calor latente de fusão, G é o gradiente de temperatura e K a condutividade térmica (os subscritos s e l representam as fases sólida e líquida respectivamente). Esta relação demonstra analiticamente que a velocidade de solidificação é governada diretamente pela taxa de dissipação do calor latente de fusão. Isso significa que o meio térmico "visto" pelo cristal é extremamente importante, pois o controle do crescimento está diretamente relacionado aos gradientes térmicos presentes no sólido e no líquido em fusão.

Teoricamente, um crescimento estável seria obtido para $G_l = 0$, sendo atingida a velocidade máxima de crescimento em:

$$f_{\max} = \frac{K_s G_s}{\rho_s L} \quad [3.2]$$

Na prática, entretanto, os gradientes de temperatura no líquido apresentam mesma ordem de grandeza (corrigidos pelas respectivas diferenças na condutividade) que os gradientes de temperatura presentes no sólido, sendo utilizadas velocidades de crescimento menores que a descrita por [3.2].

Os gradientes de temperatura presentes no líquido geram naturalmente correntes de convecção. Estes fluxos alteram o transporte de calor e nutrientes e sua interação com a convecção forçada, induzida pela rotação do cristal (e/ou do cadinho), influencia a distribuição de temperatura e incorporação de impurezas no cristal em crescimento. Esta influência ocorre em maior ou menor grau conforme as propriedades do líquido em fusão.

III.2 Convecção no líquido em fusão^(12,20)

No crescimento Czochralski de materiais com moderada condutividade térmica como fluoretos e óxidos, o transporte e agitação no líquido em fusão são dominados principalmente pela convecção. Os fluxos convectivos no líquido em fusão podem ser devidos a:

- *convecção natural* causada pela variação da densidade no líquido devido à não homogeneidade de temperatura ou da concentração de impurezas que resulta em um fluxo ascendente próximo às paredes aquecidas do cadinho e um fluxo descendente logo abaixo da superfície do cristal;

- *convecção devido às forças de termo-capilaridade* (ou convecção de Marangoni) que resultam das tensões superficiais ou movimento relativo das fronteiras do líquido em fusão, ocasionando fluxos provenientes da parede do cadinho para o cristal;

- *convecção forçada devido à rotação do cristal* em que a ação da força centrífuga atua como um sorvedouro, puxando o líquido na direção do cristal e espalhando-o radialmente próximo à interface e,

- *convecção forçada devido à rotação do cadinho* onde a força rotacional dá origem à chamada célula de Taylor-Proudman⁽²¹⁾ sob o cristal estacionário.

As forças que atuam nos dois últimos casos são forças externas e controláveis, sendo frequentemente utilizadas para sobrepor os efeitos das forças naturais dos dois primeiros casos. Vários autores já estudaram a interação destas forças através de simulações numéricas^(22,23,24,25) e simulações hidrodinâmicas^(21,26,27) com líquidos e temperaturas menores que as normalmente envolvidas nos processos de crescimento reais.

III.3 Simulação numérica

A simulação numérica da convecção em um processo de crescimento a partir da fusão requer a concepção de um modelo que reflita as condições reais do sistema em estudo, sendo necessário o conhecimento de coeficientes de transporte e diversas propriedades termo-físicas como, por exemplo, viscosidade, difusividade térmica, coeficiente de expansão, bem como sua dependência da temperatura e da pressão. Infelizmente, são poucas as compilações encontradas na literatura sobre estes dados.

Na área de semicondutores (e óxidos), devido à intensa pesquisa realizada nos últimos anos, decorrente da grande aplicação industrial destes materiais, estas propriedades foram sendo gradativamente determinadas^(28,29), favorecendo o estudo da convecção por simulação numérica no crescimento Czochralski destes materiais. Em razão disso, a quase totalidade dos trabalhos encontrados na literatura envolvem coeficientes de transporte (números adimensionais de Reynolds, de Prandtl e Grashof) e outras condições termodinâmicas válidas para o crescimento de semicondutores e óxidos. Contudo, é possível obter destes estudos várias informações qualitativas sobre o comportamento dos fluxos convectivos no processo de crescimento Czochralski aplicáveis ao crescimento de outros materiais como, por exemplo, os fluoretos.

Analiticamente, o fenômeno da convecção pode ser descrito através de equações da continuidade, do movimento, de transporte de calor e condições de contorno apropriadas. Os modelos matemáticos utilizados para simulação numérica da fase líquida da configuração Czochralski envolvendo estas equações têm sido aprimorados constantemente. Modelos detalhados⁽³⁰⁾ e cada vez mais próximos das condições reais de crescimento fornecem, a partir das soluções das equações acima citadas, a distribuição de temperatura no líquido em fusão, no cristal e no cadinho, a localização das superfícies líquido-sólido, líquido-ambiente e a forma do cristal. No presente trabalho, vamos nos restringir à descrição do modelo mais simples utilizado para este tipo

de estudo, que contém as características básicas do crescimento sem introduzir um grande número de parâmetros.

Consideremos um modelo com a configuração geométrica idealizada de um sistema Czochralski mostrada na figura 3.2 que representa um cristal cilíndrico crescendo a partir do líquido em fusão em um cadinho com temperatura homogênea. As seguintes hipóteses são assumidas:

- (i) o sistema encontra-se no estado estacionário;
- (ii) o fluxo é governado pelas equações de Navier - Stokes e as forças que conduzem o movimento são aquelas responsáveis pela convecção natural e as geradas pela rotação do cristal;
- (iii) a temperatura é governada pela equação de transferência de calor sem a geração de calor devido à fricção do fluido;
- (iv) a dissipação de calor da superfície do líquido em fusão é desprezada por simplicidade;
- (v) todas as propriedades físicas são independentes da temperatura.

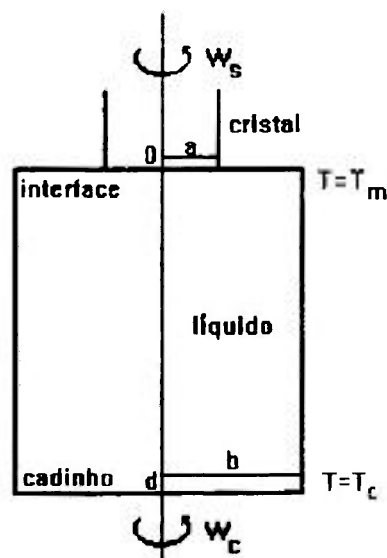


Figura 3.2 Modelo do crescimento Czochralski⁽³¹⁾

Nestas condições, as equações básicas são:
a equação de transferência de calor,

$$u \frac{\partial T}{\partial r} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad [3.3]$$

as equações de Navier-Stokes,

$$u \frac{\partial u}{\partial r} + w \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{v^2}{r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) \right\} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right]$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + w \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{uv}{r} = \nu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right\} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \quad [3.4]$$

$$u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + g\beta(T - T_0)$$

e a equação da continuidade,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad [3.5]$$

onde T é a temperatura, u , v e w são, respectivamente, as componentes r , θ e z da velocidade do fluido; p é a pressão; T_0 é a temperatura média; α é a difusividade térmica; ρ é a densidade; ν é a viscosidade cinemática, g é a aceleração da gravidade e β é o coeficiente de expansão volumétrica.

As equações diferenciais do problema e as condições de contorno são normalmente escritas de forma adimensional, dividindo-se as variáveis por dimensões características do processo. Os coeficientes, nas equações normalizadas, passam a ser os números adimensionais (número de

Prandtl, número de Reynolds (Re), raio adimensional do cristal, etc). Assim, por exemplo, a equação de transferência de calor na forma adimensional será escrita:

$$U \frac{\partial \theta}{\partial R} + W \frac{\partial \theta}{\partial Z} = \frac{1}{\text{Pr Re}} \left[\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} \right] \quad [3.6]$$

onde foram introduzidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$R = r/a, \quad Z = z/a$$

$$\theta = \frac{(T - T_m)}{(T_c - T_m)} \quad [3.7]$$

$$U = \frac{u}{a\omega_s}, \quad V = \frac{v}{a\omega_s}, \quad W = \frac{w}{a\omega_s}$$

e

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\alpha} \quad \text{número de Prandtl} \quad [3.8]$$

$$\text{Re} = \frac{a^2 \omega_s}{\nu} \quad \text{número de Reynolds} \quad [3.9]$$

onde a é o raio do cristal, T_m é o ponto de fusão, T_c é a temperatura do cadinho e w_s é a velocidade de rotação do cristal. A viscosidade cinemática, ν , é definida como a razão entre a viscosidade (η) e a densidade do líquido em fusão (ρ).

O modelo acima descrito foi proposto por Kobayashi⁽³¹⁾ para o estudo, via simulação numérica, da distribuição de temperatura e fluxos presentes no cadinho no crescimento Czochralski. Estes dois parâmetros

foram caracterizados a partir dos números adimensionais Pr e Re (dados pelas equações [3.8] e [3.9]) e Gr, número de Grashof, definido por:

$$Gr = \frac{g\beta\Delta Td^3}{\nu^2} \quad [3.10]$$

onde ΔT representa o gradiente de temperatura radial no líquido em fusão e d a altura do cadinho.

A magnitude de Pr serve como uma medida da importância relativa da transferência de calor por condução ou convecção (ou dissipação da energia térmica no fluido); Gr determina a importância das forças que conduzem a convecção natural, e Re está relacionado à transferência de momento, caracterizando o fluxo gerado pela convecção forçada.

Conforme pode ser observado pela equação [3.8], o número de Prandtl é uma propriedade do líquido em fusão. Um valor típico, por exemplo, para metais e semicondutores é 0.01 e para óxidos, 1. Para valores baixos de Pr, a distribuição de temperatura é muito sensível às condições de contorno térmicas e quase independente do fluxo no cadinho. O calor é transferido principalmente por condução. Para valores altos de Pr, a distribuição de temperatura depende não somente das condições de contorno térmicas como também do fluxo no cadinho.

A configuração do fluxo no cadinho depende fortemente do número de Grashof. Considerando-se apenas dois modos de convecção, isto é, convecção forçada e convecção natural, para $Pr = 0.01$ e para $Pr = 1$, um aumento do número de Grashof, que consiste em um aumento da diferença de temperatura entre o cristal e o cadinho, faz com que o fluxo no líquido em fusão varie da convecção forçada à convecção natural. Em relação à distribuição de temperatura, a análise numérica realizada por Kobayashi demonstrou que: para $Pr = 0.01$, a distribuição de temperatura é quase independente de Gr, pois, conforme já mencionado, o calor é transferido principalmente por condução. Para $Pr = 1$, a convecção térmica é mais forte que no caso anterior e, dependendo do modo de convecção no

cadinho, observam-se dois tipos de distribuição de temperatura. Convecção forçada faz com que as isothermas tornem-se côncavas em relação ao cristal, enquanto que convecção natural faz com que as mesmas se tornem convexas, além de gerarem camadas de contorno térmicas diferentes no fundo do cadinho e na interface (figura 3.3).

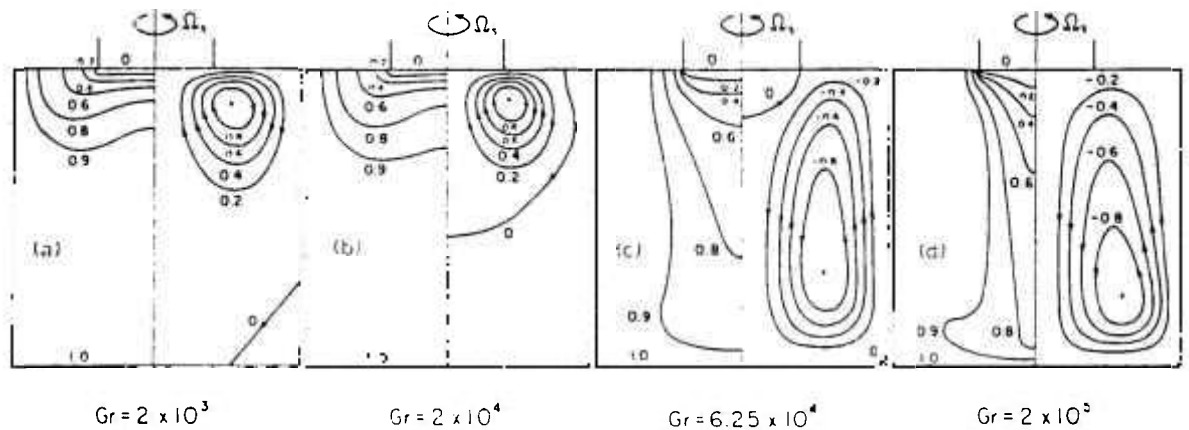


Figura 3.3 Distribuição de temperatura e configurações de fluxo para $Pr = 1$ e Gr variável⁽³¹⁾.

Se o efeito térmico sobre a interface for considerado, a forma da mesma irá variar seguindo as isothermas próximas ao cristal. Para materiais com baixo Pr , a forma da interface será convexa e quase independente da rotação do cristal, porque a distribuição de temperatura é quase independente do fluxo no cadinho. Para materiais com alto Pr , a forma da interface deverá variar de convexa a côncava com a variação da taxa de rotação. A interface torna-se-á convexa se a convecção natural for dominante e, côncava se a convecção forçada for dominante. Estes resultados estão de acordo com observações experimentais. Sabe-se que a forma da interface varia levemente com a rotação para materiais como metais fundidos e semicondutores e varia fortemente de convexa a côncava para materiais como óxidos fundidos.

Através de simulação hidrodinâmica, Brandle⁽²⁶⁾ demonstrou que a combinação da convecção forçada e da convecção natural, como a observada no crescimento Czochralski, resulta em configurações de fluxos que podem ser descritos por três tipos básicos. Para uma velocidade de rotação baixa, a convecção natural no líquido domina o sistema e o fluxo observado é análogo ao fluxo presente no líquido aquecido na ausência do cristal em rotação (figura 3.4a). Com o aumento da velocidade de rotação (ou do diâmetro do cristal), observa-se o segundo tipo de fluxo que se caracteriza pela formação de duas áreas distintas na superfície do líquido. A área anular externa consiste de um fluxo conduzido pelas forças de convecção natural do fluido aquecido, enquanto a área central é principalmente devida à convecção forçada (figura 3.4b). As fronteiras destas regiões dependem da viscosidade do líquido. Um aumento adicional da velocidade de rotação (ou diâmetro) do cristal dará origem ao terceiro tipo de fluxo (figura 3.4c), que é muito semelhante ao fluxo anterior. Ambos representam um balanço entre a convecção natural e a convecção forçada. A diferença é que a fronteira entre as duas áreas é deslocada em direção ao fundo do cadinho devido ao aumento da velocidade angular.

Kobayashi e Arizumi⁽²²⁾ obtiveram, através de simulação numérica, resultados similares aos observados por Brandle em relação à ação da convecção forçada. Desprezando-se a convecção natural, a convecção resultante da rotação do cristal pode ser caracterizada por três quantidades adimensionais: o número de Reynolds, o raio e a profundidade do cadinho. Para valores de Re baixos (<40), a convecção forçada gerada pela rotação do cristal localiza-se próxima à interface: o fluido no cadinho é parcialmente agitado, pois o líquido no fundo deste está praticamente em repouso. Para valores intermediários de Re ($40 < \text{Re} < 700$), a região ocupada pela convecção forçada aumenta axialmente na direção do fundo do cadinho e radialmente na direção das paredes do mesmo. Finalmente, para valores altos de Re (>700), a convecção forçada passa a ocupar todo o cadinho, formando-se um fluxo vertical que esco

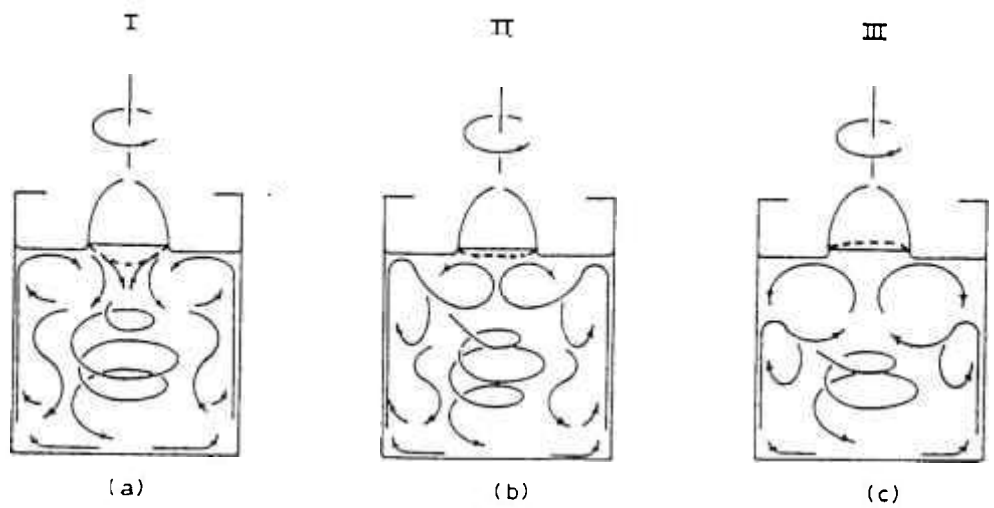


Figura 3.4 Esquema do fluxo observado por simulação hidrodinâmica em um sistema análogo ao observado no crescimento Czochralski, com velocidade de rotação: (a) baixa (ou com pequeno diâmetro); (b) moderada e (c) elevada (ou com grande diâmetro)⁽²⁶⁾. As linhas pontilhadas indicam as possíveis formas da interface resultantes da interação do cristal com o fluxo no líquido em fusão.

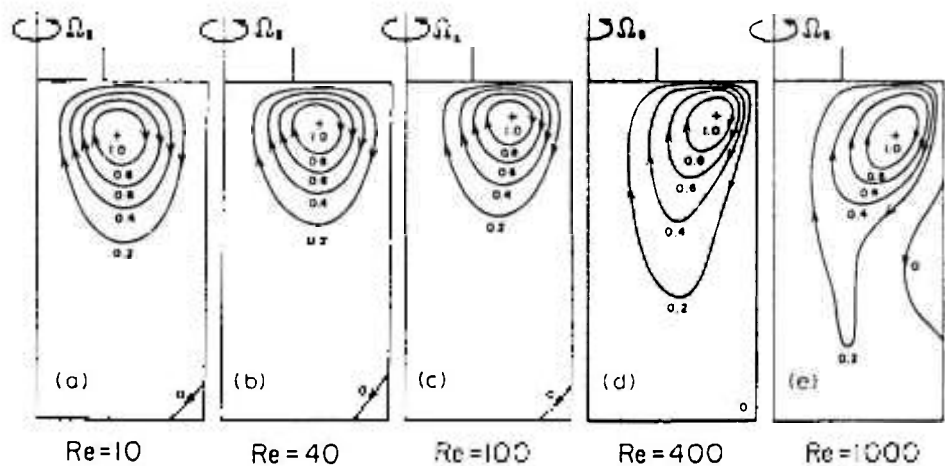


Figura 3.5 Configurações de fluxos para diferentes números de Reynolds com $r = 2.5$ e $D = 5$ ⁽²²⁾.

diretamente deste para o cristal. Simultaneamente, forma-se um fluxo vertical na direção do fundo do cadinho, resultando na separação de fluxos nas paredes do mesmo. Nestas condições, o líquido é completamente agitado.

Kobayashi e Arizumi⁽²²⁾ estudaram, também, a relação entre as dimensões do cadinho e o fluxo no líquido em fusão. Considerando-se as quantidades adimensionais $D = d/a$ e $R = b/a$, onde d e b são, respectivamente, a altura e o raio do cadinho e, a o raio do cristal, concluiu-se que: para $D > R$, a convecção forçada devida à rotação do cristal ocupa apenas a região superior do cadinho. Somente a parte superior do líquido em fusão é agitada. Quando se tem a situação inversa, $D < R$, a convecção forçada ocupa todo o cadinho e o fluxo vertical se estende do fundo deste até a superfície do cristal, sendo o líquido completamente agitado.

III.4 Programa de temperatura no crescimento Czochralski

Cristais crescidos com diâmetros constantes apresentam maior grau de perfeição. Isto se deve ao fato de que a ocorrência de um crescimento com diâmetro constante implica na presença de um equilíbrio "quase-dinâmico" no sistema, ou seja, não ocorrem oscilações bruscas dos parâmetros de crescimento que resultam na formação de imperfeições e defeitos na estrutura cristalina da amostra. Atualmente, existem equipamentos eletrônicos elaborados para o controle automático do diâmetro que operam através de comparação de um sinal proporcional a um parâmetro de referência (massa do cristal ou massa do cadinho, por exemplo). Entretanto, em muitos laboratórios de pesquisa onde se trabalha com pequenos sistemas de crescimento, o controle do diâmetro continua a ser realizado exclusivamente pela prática do crescedor, presente durante o processo para ajuste dos parâmetros do sistema, ou alternativamente,

pelo desenvolvimento de uma curva empírica de resfriamento após um certo número de experiências com o material em estudo.

Burshtein e Azulay⁽³²⁾ apresentam uma análise teórica simples, considerando condições térmicas apropriadas, para a determinação da curva de resfriamento no crescimento Czochralski. Para isso, utilizam o modelo simples (representado na figura 3.6) de um sistema de crescimento com simetria radial, com um cristal de diâmetro r_c , sendo crescido em um cadinho de diâmetro r_o ($>r_c$). A temperatura T_c em um ponto r_c na circunferência formada pelo cristal em contato com o líquido pode ser escrita como:

$$T_c = T_c(h_s, r_c, t) \quad [3.11]$$

onde h_s representa o nível do líquido em fusão em relação ao cadinho e t , o tempo decorrido no processo de crescimento. Diferenciando-se esta expressão temos,

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{dh_s}{dt} + \frac{\partial T_c}{\partial r_c} \cdot \frac{dr_c}{dt} + \frac{\partial T_c}{\partial t} \quad [3.12]$$

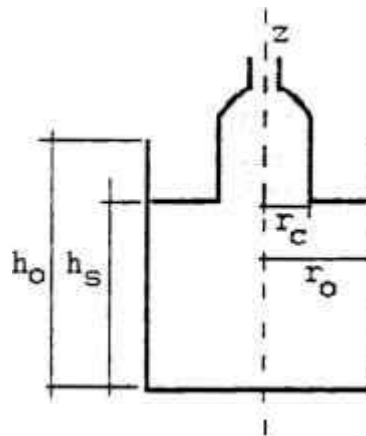


Figura 3.6 Modelo do crescimento de um cristal de raio r_c no método de puxamento Czochralski.

Seja T_0 a temperatura em um ponto fixo do forno (termopar de controle). Considerando-se que T_0 será somente função do tempo, podemos escrever que $\partial T_0 / \partial t = dT_0 / dt$ e a equação [3.12] poderá ser reescrita como:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{dT_0}{dt} + \frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{dh_s}{dt} + \frac{\partial T_c}{\partial r_c} \cdot \frac{dr_c}{dt} + \frac{\partial}{\partial t}(T_c - T_0) \quad [3.13]$$

ou

$$\frac{dT_0}{dt} = \frac{dT_c}{dt} - \frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{dh_s}{dt} - \frac{\partial T_c}{\partial r_c} \cdot \frac{dr_c}{dt} - \frac{\partial}{\partial t}(T_c - T_0) \quad [3.14]$$

O significado físico desta equação é que a taxa dT_0/dt representa a razão de decréscimo de temperatura em função do tempo aplicada durante o crescimento para compensar: a) as variações na temperatura de cristalização devido à composição do líquido (dT_c/dt); b) as variações na temperatura da superfície do líquido decorrentes do deslocamento do nível do mesmo para regiões mais quentes do cadinho ($\partial T_c / \partial h_s \cdot dh_s / dt$); c) as variações na temperatura do líquido em fusão devido ao alargamento do raio do cristal ($\partial T_c / \partial r_c \cdot dr_c / dt$) e d) as variações de temperatura nas vizinhanças do cadinho ($\partial / \partial t(T_c - T_0)$).

Burshtein e Azulay propõem que, em condições térmicas "rígidas", isto é, quando as diferenças de temperatura nas vizinhanças do cadinho forem independentes do estágio do processo (o crescimento do cristal não altera o perfil térmico), é possível desprezar o último termo da expressão [3.14], resultando:

$$\frac{dT_0}{dt} = \frac{dT_c}{dt} - \frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{dh_s}{dt} - \frac{\partial T_c}{\partial r_c} \cdot \frac{dr_c}{dt} \quad [3.15]$$

Considerando-se o balanço de massa no processo de crescimento obtem-se:

$$\frac{dh_s}{dt} = - \frac{r_c^2}{r_o^2 \cdot \rho_l / \rho_s - r_c^2} \cdot \frac{dz}{dt} \quad [3.16]$$

Se for assumido que o cristal cresce com diâmetro constante, isto é, $dr_c/dt = 0$, substituindo-se a equação [3.16] em [3.15], teremos:

$$\frac{dT_o}{dt} = \frac{dT_c}{dt} + \frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{r_c^2(\infty)}{r_o^2 \rho_l / \rho_s - r_c^2(\infty)} \cdot \frac{dz}{dt} \quad [3.17]$$

onde $r_c(\infty)$ representa o raio do cristal no estado estacionário.

Em termos práticos, no crescimento de cristais a partir de materiais puros de fusão congruente, o primeiro termo da expressão [3.17] pode ser desprezado; no caso do crescimento de materiais dopados ou que apresentem fusão incongruente, a razão dT_c/dt pode ser obtida através do diagrama de fase do sistema. O segundo termo, que considera o deslocamento do nível da superfície líquida, pode ser calculado conhecendo-se o gradiente de temperatura longitudinal no cadinho (que pode ser estimado experimentalmente) e as propriedades do material (densidades na fase sólida e fase líquida).

No alargamento inicial do cristal a partir da semente, obviamente, tem-se $dr_c/dt \neq 0$. Portanto, no início do crescimento o terceiro termo da expressão [3.15] não pode ser desprezado. Burshtein e Azulay propõem que uma solução aproximada para o cálculo do termo relativo à variação do raio do cristal, seria programar um primeiro crescimento com uma taxa dT_o/dt constante, calculada a partir da expressão [3.17], e obter o alargamento gradual do cristal até o valor desejado. A equação governando este processo (no caso de fusão congruente), em termos da distância de puxamento z , e não mais do parâmetro t , pode ser escrita:

$$\frac{dT_0}{dz} = \frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{r_c^2}{r_0^2 \rho_l / \rho_s - r_c^2} - \frac{\partial T_c}{\partial r_c} \cdot \frac{dr_c}{dz} \quad [3.18]$$

Assumindo-se, por simplicidade, que os gradientes térmicos $\partial T_c / \partial h_s < 0$ e $\partial T_c / \partial r_c > 0$ são constantes (nominalmente independentes de h_s e r_c), se o raio da semente é pequeno comparado com $r_c(\infty)$, uma solução analítica aproximada para a equação [3.18] será:

$$r_c(z) \cong r_c(\infty) \cdot \operatorname{tgh} \left[\frac{\partial T_c / \partial h_s}{\partial T_c / \partial r_c} \cdot \frac{r_c^2(\infty)}{r_0^2 \rho_l / \rho_s - r_c^2(\infty)} \cdot \frac{z}{r_c(\infty)} \right] \quad [3.19]$$

A partir de dados experimentais preliminares e da equação [3.19] obtém-se um valor aproximado do terceiro termo da expressão [3.15], sendo possível programar a razão dT_0/dt ideal para o processo de crescimento em estudo.

III.5 Crescimento Czochralski do BaLiF₃

O diagrama de fase do BaLiF₃ (figura 3.7) mostra que o mesmo caracteriza-se por uma fusão incongruente. Um monocristal só poderá ser obtido realizando-se o crescimento a partir de um líquido em fusão que contenha excesso de LiF (a fim de se evitar a precipitação do BaF₂). Este excesso de LiF deve ser mantido ao longo de todo processo de crescimento. Neuhaus et al⁽³³⁾ propôs que o decréscimo de temperatura, considerando-se a linha liquidus do diagrama de fase do sistema LiF-BaF₂, poderia assegurar uma supersaturação constante do líquido e, conseqüentemente, proporcionar um crescimento homogêneo. Leckebusch et al⁽³⁴⁾ baseando-se nestas considerações, apresentou um programa teórico

não linear para o decréscimo de temperatura do líquido em fusão para o crescimento de monocristais BaLiF₃ de descrito por:

$$\frac{dT_x}{dt} = \frac{A\rho v_{lin}}{M} \frac{L_a RT^2 \left[\left(\frac{1}{n_a + n_b - n_x} \right) - \left(\frac{1}{n_a - n_x} \right) \right]}{\left[L_a - RT \ln \left(\frac{n_a - n_x}{n_a + n_b - n_x} \right) \right]^2} \quad [3.20]$$

Esta equação foi determinada a partir da relação crioscópica,

$$\ln x_a = \frac{L_a}{R} \left[\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T} \right] \quad [3.21]$$

onde L_a é o calor latente de fusão, R é a constante universal dos gases, T_x é a temperatura do líquido em fusão, T a temperatura de fusão do BaLiF₃ e x_a a razão molar definida por

$$x_a = \frac{n_a - n_x}{n_a + n_b - n_x} \quad [3.22]$$

onde n_a e n_b são as concentrações molares iniciais de BaLiF₃ e LiF respectivamente, e n_x é a concentração molar de BaLiF₃ cristalizado, crescendo com secção de área uniforme A e velocidade linear constante v_{lin} definida por:

$$n_x = \frac{\rho A v_{lin} t}{M} \quad [3.23]$$

onde ρ é a densidade do material na fase sólida, M o peso atômico e t o tempo de crescimento.

Leckebusch descreveu o crescimento de cristais de BaLiF_3 com 40 - 45 g, sem morfologia cilíndrica, aplicando uma taxa de temperatura constante calculada a partir de uma média aritmética do programa de decréscimo de temperatura não linear apresentado acima. Neste trabalho, determinamos um programa de decréscimo de temperatura empírico para o crescimento de cristais de BaLiF_3 com 160 a 180 g, cilíndricos e homogêneos.

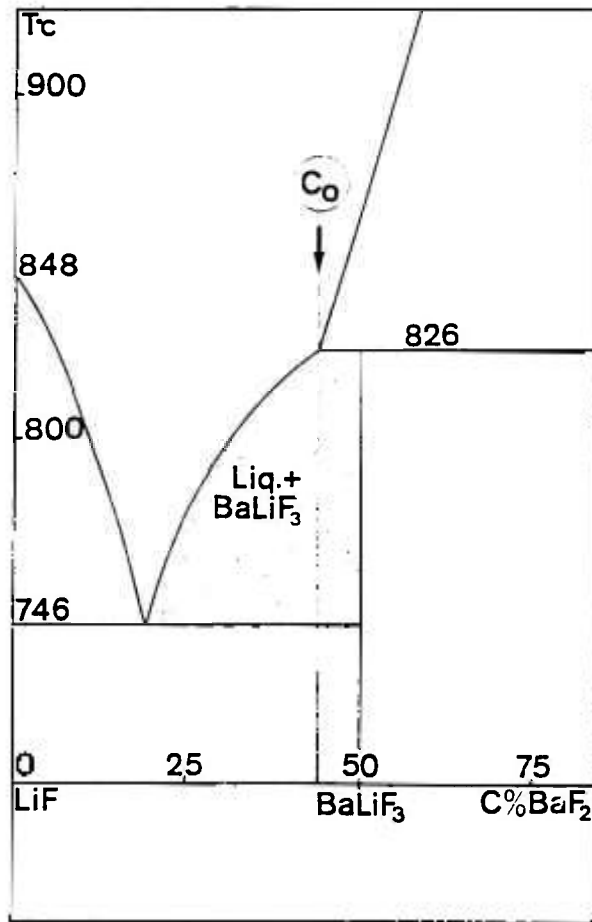


Figura 3.7 Diagrama de fase do sistema $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ ⁽³³⁾.

Capítulo IV

Desenvolvimento Experimental

Neste capítulo, apresentamos, inicialmente, uma breve descrição dos equipamentos e métodos utilizados em cada etapa do trabalho desenvolvido em laboratórios da Université du Maine (UMC) - França e do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP). Em sequência, discutimos os procedimentos e resultados experimentais obtidos.

IV.1 Descrição do Equipamento

IV.1.1 Sistema de síntese e crescimento de cristais

O aparelho utilizado para a síntese e crescimento de monocristais consiste de um forno Czochralski resistivo tipo NRC - 2805, originalmente construído para produção de barras monocristalinas de Silício. Este equipamento foi totalmente reformado pelo laboratório de crescimento de cristais da Université du Maine, a fim de ser utilizado no crescimento de fluoretos em geral, tanto pelo método Czochralski quanto pelo método estático de Bridgman.

A potência útil do forno em seu regime máximo é de 15 KVA. Um termopar tipo N, acoplado a um controlador-programador de temperatura Eurotherm, modelo 822, permite o controle da potência entregue ao forno. Tanto a resistência quanto o suporte do cadinho são confeccionados em grafite. O diâmetro interno deste suporte varia de acordo com o volume do cadinho utilizado, sendo esta peça responsável pelo acoplamento térmico entre a resistência e o cadinho. Durante as experiências de síntese e crescimento do BaLiF_3 , foram utilizados cadinhos cilíndricos de platina e de carbono vitrificado com as seguintes dimensões: 50x50 mm e 80x100 mm.

Tendo em vista a necessidade de um rígido controle da atmosfera de crescimento, o sistema é perfeitamente estanque e permite a utilização do forno em vácuo mecânico ou em atmosfera estática com pressões de até 5 psi. Em todas as experiências de crescimento por puxamento Czochralski, utilizou-se, como gás inerte, Argônio pureza >99,995 e, como gás fluorinador, CF_4 gasoso pureza >99,995. A fim de assegurarmos um teor de vapor d'água e oxigênio menor que 0.2 ppm, antes de serem introduzidos no forno, ambos os gases foram tratados em um sistema de purificação constituído por uma armadilha de sílica-gel e "molecular sieve" e um purificador para gases puros, modelo SESB - 500.

O movimento de translação e rotação da haste de sustentação da semente (ou dedo-frio) é acionado por motores tipo NSH-12 (Bodine Electric Company) com velocidades variáveis reguladas por controladores de velocidades modelo SH - 12PX da "NRC Equipment Corporation". Para o puxamento de monocristais de BaLiF_3 , trabalhou-se dentro de uma faixa de 10 a 80 rpm para as velocidades de rotação e 1 a 2 mm/h para velocidades de puxamento.

IV.1.2 Sistema para reciclagem do produto utilizado no puxamento Czochralski.

Devido à fusão não congruente do BaLiF_3 , o rendimento de um processo de puxamento Czochralski é da ordem de 60% da carga inicial. Tendo em vista o elevado custo dos produtos químicos utilizados, o material restante foi algumas vezes reaproveitado, após um novo processamento no próprio forno Czochralski. Entretanto, este procedimento não é o mais adequado, pois a cada puxamento teremos o acúmulo de impurezas próprio do processo de cristalização normal. Desta forma, passamos a realizar a recuperação do material pela fusão em atmosfera reativa, seguida de purificação por processo de refino por zona.

O sistema utilizado para fusão dos fluoretos, nesta etapa do trabalho, consiste de um hidrofluorinador formado basicamente por um tubo flangeado de platina, um forno resistivo e um borbulhador duplo em teflon (figura 4.1). Para a purificação, utilizamos um sistema de refino por zona que consiste, também, de uma tubeira de platina flangeada, um forno global, um sistema eletromecânico para movimentação do forno (construído no IPEN) e um borbulhador metálico de mercúrio (figura 4.2). Para segurança do operador, os cilindros de HF são mantidos no exterior do laboratório, em reservatórios apropriados, sendo o ácido fluorídrico transportado para o sistema através de uma linha de cobre mantida à temperatura de 40°C e à pressão constante de 10 a 15 psi. O laboratório dispõe, ainda, de um sistema de exaustão que permanece em funcionamento 24 horas por dia (em baixa rotação), o qual permite, em caso de acidente, a rápida eliminação de vapores de HF do ambiente.

Este sistema, embora utilizado no presente trabalho apenas para reciclagem dos produtos restantes de experiências de puxamento Czochralski, pode também ser utilizado para a síntese direta do composto BaLiF_3 .

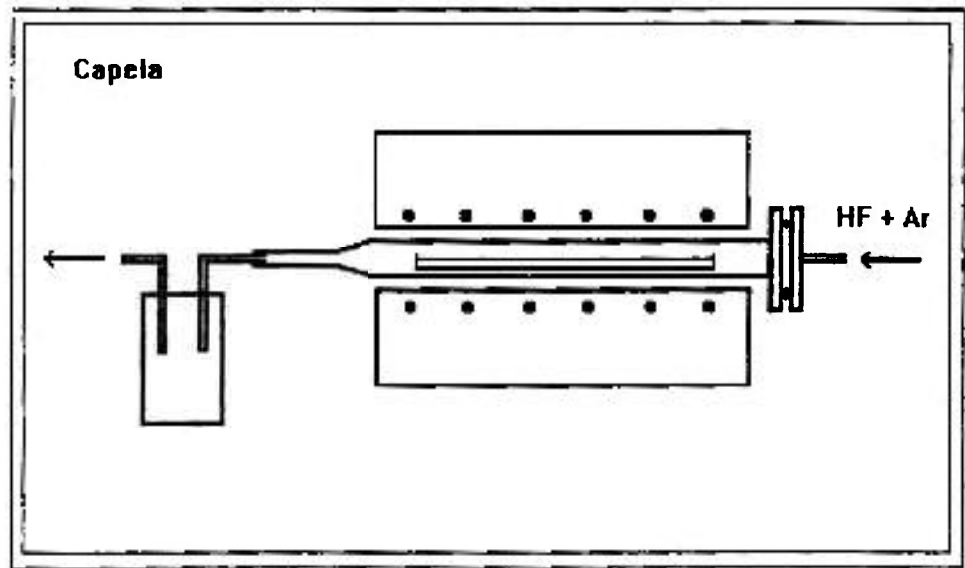


Figura 4.1 Esquema do sistema de hidrofluorinação.

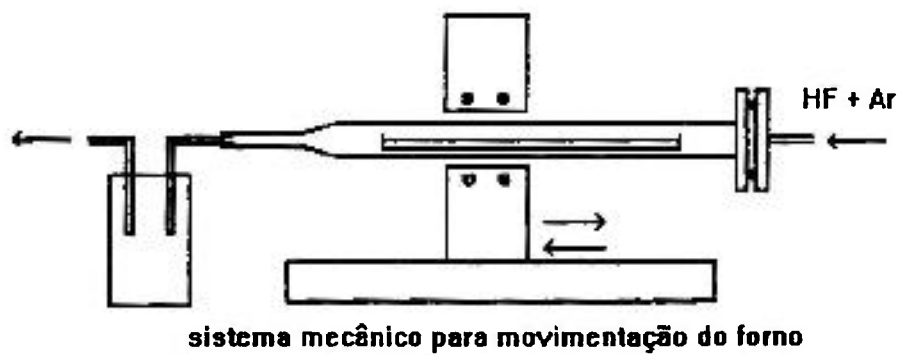


Figura 4.2 Esquema do sistema de refino por zona operacional com fluxo de ácido fluorídrico gasoso.

IV.1.3 Sistema de tratamento térmico.

O equipamento para tratamento térmico consiste de um forno resistivo, um tubo flangeado em aço inox-inconel para aquecimento em atmosfera controlada e um sistema de vácuo mecânico (figura 4.3). O sistema pode trabalhar sob vácuo ou atmosfera inerte a uma temperatura de 900°C, apresentando uma região isotérmica de aproximadamente 30 cm. A medida de temperatura é realizada por dois termopares chromel-alumel. O termopar que fornece informação ao controlador é posicionado diretamente ao lado do elemento de aquecimento no forno, o segundo termopar é posicionado no interior do tubo na região isotérmica. O sistema permite o tratamento de mais de um cristal, sendo os mesmos posicionados na região isotérmica do forno em uma barquinha de aço inox revestida de lâ de grafite.

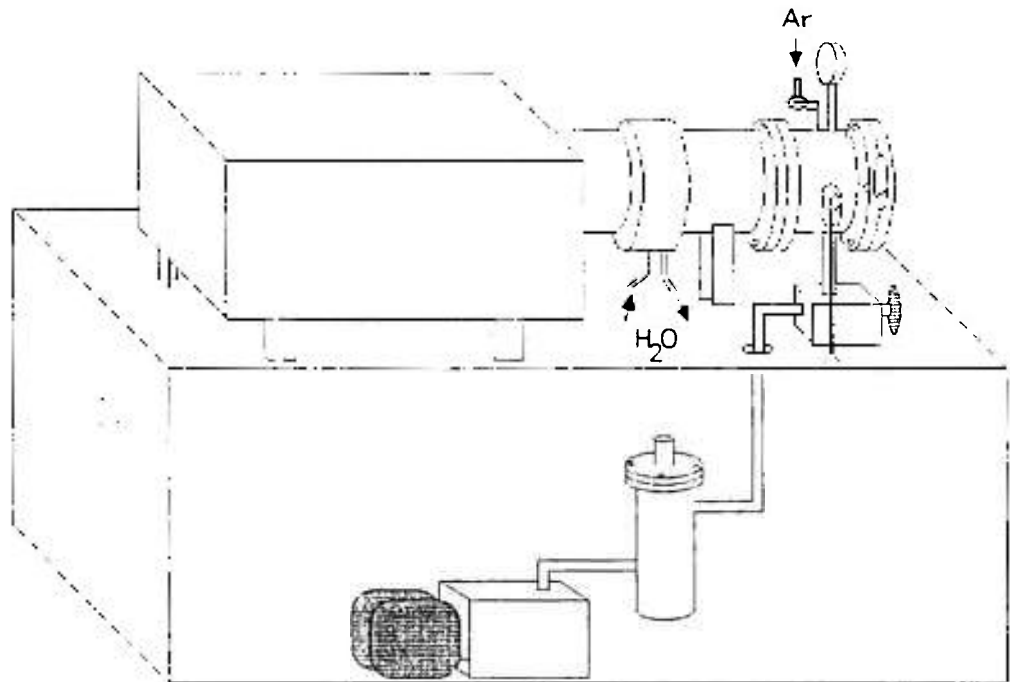


Figura 4.3 Sistema utilizado para o tratamento térmico de cristais após crescimento pelo método Czochralski.

IV.1.4 Orientação e corte dos cristais

A maior parte das técnicas de caracterização utilizadas necessitaram de amostras com orientações cristalográficas e dimensões bem definidas. Por exemplo, para interferometria foram utilizadas amostras cilíndricas de 30x30 mm; para espectroscopia necessitou-se de lâminas de 2x10 mm e para difração de nêutrons foram separados o cone inicial e o corpo do cristal. A correta preparação destas amostras cristalinas com diferentes formas e dimensões envolveu diferentes técnicas e equipamentos.

Na orientação das amostras, utilizou-se o método de Laue de retro-espalhamento. O equipamento de raios-X consiste de um sistema da Phillips, mod. 1308, operando com um anticatodo de Cobre (20mA e 30Kv). No corte dos cristais, com alto grau de precisão (faces paralelas), utilizou-se uma serra multi-fio da Cie Electro-Mecanique - C.E.M., tipo SM810, adaptada pelo laboratório da UMC para o corte de monocristais de grandes dimensões.

Na orientação e corte, foi utilizado um suporte goniométrico composto de uma cabeça goniométrica da Huber, tipo 1003, com base de rotação da Micro-Controle, tipo TR 80, e um suporte base que permite o posicionamento e fixação do conjunto tanto no equipamento de raios-X quanto no sistema para o corte dos cristais.

IV.1.5 Espectroscopia

Os espectros de absorção óptica foram obtidos, à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro da Varian, CARY 17D, sendo observadas as regiões de 400 a 700 nm (visível) e de 190 a 400 nm (UV); e em espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 180, no intervalo de 4000 a 1000 cm^{-1} (IV).

A figura 4.4 mostra o esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de luminescência. Estas medidas foram realizadas em amostras de $\text{BaLiF}_3\text{:Pb}$ na faixa de 77 a 300 K com o auxílio de um criostato refrigerador com circuito fechado de Hélio da Displex, modelo CS-200.

A luminescência é excitada por uma lâmpada de Xenon, onde a radiação contínua é focalizada sobre um monocromador para seleção do comprimento de onda de excitação. A luminescência do cristal é analisada a um ângulo de 90° em relação ao feixe de excitação. O sinal obtido, é focalizado sobre a fenda de entrada de um segundo monocromador, é detectado por uma fotomultiplicadora e amplificado por um "Lock-in amplifier". O registro do espectro pode ser realizado através de um microcomputador ou um registrador xy.

O conjunto dos espectros experimentais foi corrigido em relação à resposta espectral do sistema, através de curvas de calibração medidas experimentalmente e/ou curvas fornecidas pelos catálogos dos equipamentos utilizados.

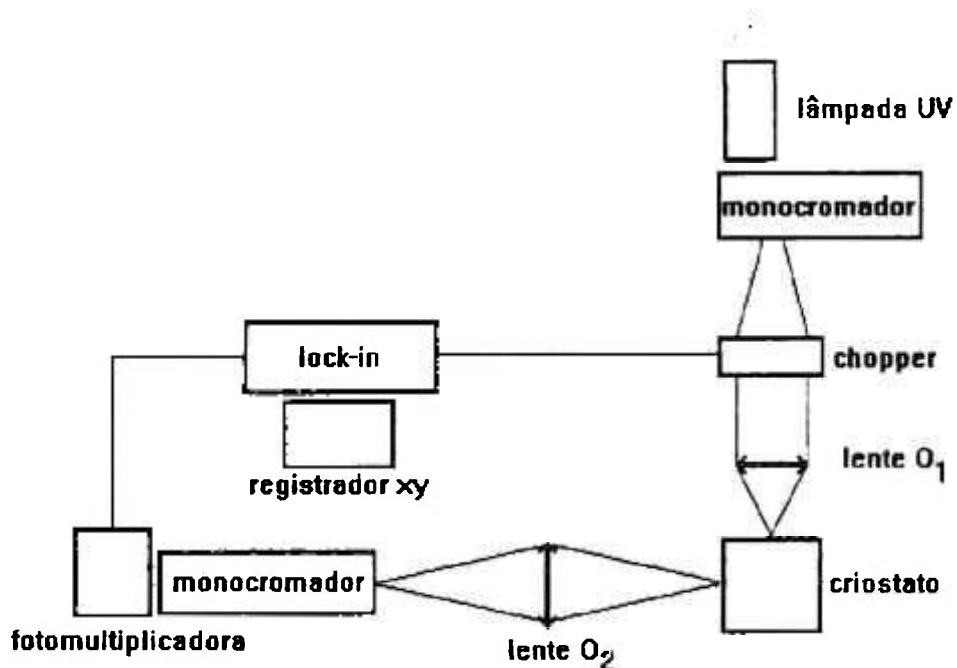


Figura 4.4 Arranjo experimental utilizado para medidas de luminescência.

IV.1.6 Interferometria

O interferômetro utilizado neste trabalho consiste de um aparelho protótipo construído para o laboratório de crescimento de cristais da Université du Maine, baseado no princípio de operação de um interferômetro de Fizeau. A figura 4.5 apresenta um esquema da ótica do aparelho. A fonte monocromática consiste de um Laser He-Ne, da Nec Corporation, modelo GLS 5120.

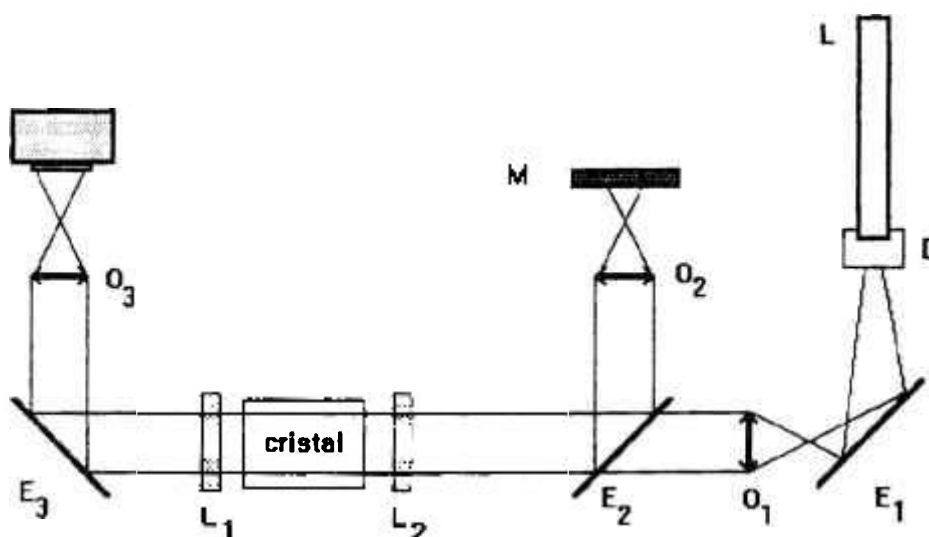


Figura 4.5 Esquema do interferômetro utilizado para caracterização óptica das amostras.

O feixe laser, após reflexão em um espelho E_1 , passa por um sistema afocal (lente O_1) para aumento de seu diâmetro. Em seguida, incide sobre uma lâmina semi-refletora E_2 e atinge a cavidade ótica, na qual se encontra o cristal a ser estudado. A luz transmitida pela cavidade pode ser observada em M após ser refletida em E_2 e colimada através da lente O_2 , e/ou registrada em um filme por uma câmera "polaroid" após ser refletida pelo espelho E_3 e colimada pela lente O_3 . No interior da cavidade, a amostra é posicionada sobre uma base micromé-

trica x-y da Micro-Controle que permite o ajuste da orientação em duas direções em relação ao feixe incidente.

IV.1.7 Difração de nêutrons

O estudo da mosaicidade das amostras crescidas foi realizado através da análise de varreduras ω ("rocking curves") obtidas no difratômetro de nêutrons do IPEN, instalado junto ao reator IEA - R1. A figura 4.6 mostra a disposição esquemática das partes constituintes desse difratômetro. Ele é constituído basicamente por três colimadores do tipo Soller, um cristal monocromador, atualmente de cobre, um goniostato de cinco círculos para posicionamento da amostra e um sistema de detecção⁽³⁵⁾. Com o monocromador de cobre, orientado na direção <200> o feixe monocromático incidente na amostra tem comprimento de onda igual a 1.137 Å.

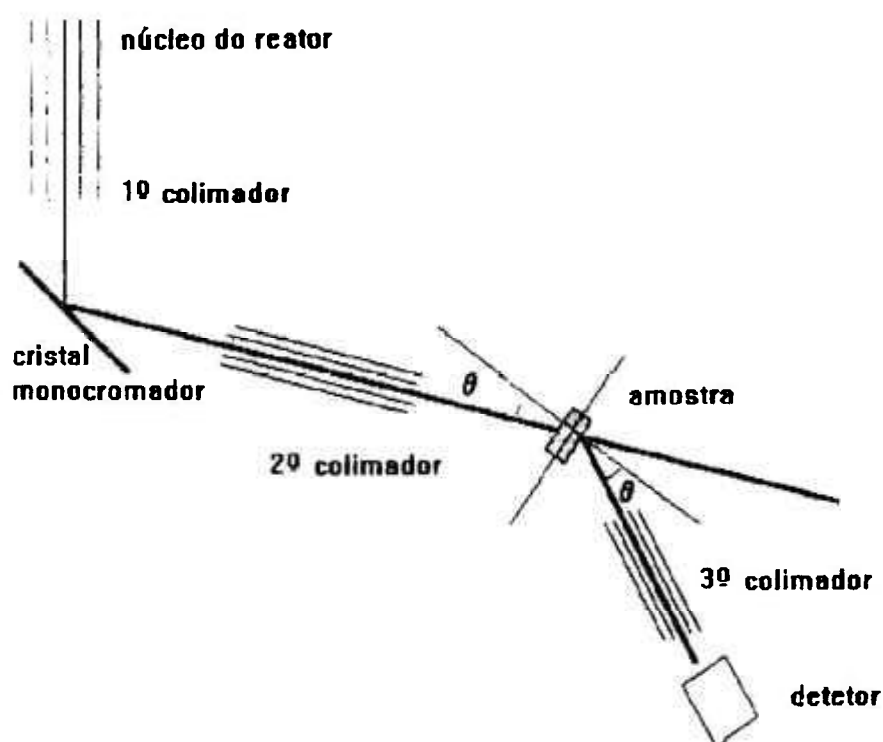


Figura 4.6 Esquema do difratômetro de nêutrons acoplado ao reator IEA-R1 no IPEN-CNEN/SP.

Nas medidas experimentais descritas neste trabalho, utilizou-se 4 eixos de rotação denominados : ω , 2θ , ϕ e χ . Os movimentos angulares podem ser vistos na figura 4.7, que mostra a posição da amostra em relação ao feixe de nêutrons incidente. Todos os movimentos angulares do difratômetro são controlados por um microcomputador, que permite não só a movimentação dos eixos de rotação como também a aquisição de dados.

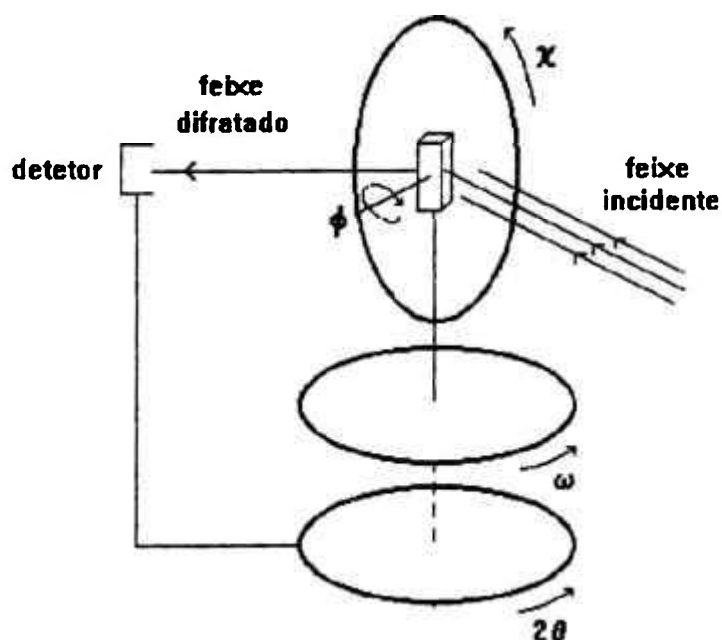


Figura 4.7 Movimentos angulares do difratômetro de nêutrons.

IV.2 Procedimento Experimental para Síntese do BaLiF₃

Conforme mencionado no capítulo II, a razão OH^- pode ser minimizada com o processamento do material em atmosferas reativas. Baseados nos conceitos da RAP^(9,10,11), utilizamos três diferentes agentes fluorinadores no processamento do composto BaLiF₃, a saber: difluoreto de amônia (NH_4HF_2), tetrafluoreto de carbono (CF_4) e ácido fluorídrico gasoso (HF). Dois diferentes procedimentos foram adotados: o

primeiro, utilizado na preparação do BaLiF_3 , consistiu no processamento do composto em presença de NH_4HF_2 e CF_4 , utilizando-se o próprio forno Czochralski; o segundo procedimento, utilizado na reciclagem do BaLiF_3 restante das experiências de puxamento Czochralski, consistiu na fusão e purificação do composto em sistema descrito no item IV.1.2 em atmosfera dinâmica de HF.

IV.2.1 Processamento por fusão em atmosfera reativa de CF_4 e NH_4HF_2

De acordo com a literatura, a atmosfera reativa apropriada para o processamento de fluoretos é formada por dois agentes fluorinadores: HF e CF_4 . A presença de ácido fluorídrico inibe a reação de hidrólise; contudo, a ação do HF é limitada pelas fontes de água existentes no sistema. A presença do tetrafluoreto de carbono tem por objetivo a eliminação da água, diminuindo a probabilidade de contaminação devido à presença de umidade, seja ela proveniente do material ou resultante da degaseificação do sistema de crescimento.

Nas primeiras experiências, o processo de síntese do BaLiF_3 consistiu no tratamento, no próprio forno Czochralski, de uma mistura não estequiométrica de BaF_2 e LiF (43%/57%) e difluoreto de amônia sob atmosfera de CF_4 puro. Utilizou-se, para estas experiências, difluoreto de amônia da Merck (99%), fluoreto de bário (99.99%) e fluoreto de lítio (99.99%) da Rhône-Poulenc, este último pré-purificado através do puxamento Czochralski em atmosfera mista de CF_4 e Ar (cristalização normal). Cada processo envolveu a síntese de 1Kg de material puro, o qual foi armazenado em uma "glove-box" livre de umidade até a utilização do produto no crescimento Czochralski.

A estequiometria do composto foi escolhida com base no diagrama de fase do sistema LiF- BaF_2 (figura 3.7). O composto estequiométrico BaLiF_3 pode ser obtido a partir de um líquido não estequiométrico com composição na faixa de 18% a 44% de BaF_2 , correspondente à curva

liquidus entre o eutético e o peritético rico em LiF. As demais condições experimentais relativas ao processo de síntese, como cadinhos utilizados e tempo de processamento, foram determinadas empiricamente.

Pudemos constatar que os melhores resultados foram obtidos quando o material foi fundido em cadinhos de carbono vitrificado. Este fato pode ser atribuído à maior porosidade deste material em comparação a cadinhos metálicos (platina); esta propriedade certamente facilita reações de troca gasosa durante o processo de purificação. Nestas condições, cadinhos de platina passaram a ser utilizados, somente após o tratamento sob atmosfera reativa, para eliminação de resíduos de grafite retirados por lixamento da superfície do material sólido.

Em termos práticos, a utilização constante do NH_4HF_2 resultava em corrosão elevada das peças em aço-inox do forno, requerendo uma limpeza exaustiva após a realização de cada processo de síntese. Desta forma, decidimos estudar o processamento do material apenas com CF_4 como agente fluorinador. O tratamento passou a consistir do pré-aquecimento da mistura ($\text{LiF} + \text{BaF}_2$) até 700°C a vácuo com posterior fusão do produto em atmosfera de CF_4 puro. Em princípio, o pré-tratamento a vácuo da mistura, à temperatura próxima da fusão, elimina a maior parte da umidade residual do sistema e dos produtos químicos; os vapores d'água restantes podem ser eliminados pela reação com o CF_4 que, gerando ainda uma atmosfera de HF, é capaz de reduzir o efeito da hidrólise.

A figura 4.8 mostra o espectro de absorção no IV de cristais obtidos a partir de sínteses com e sem adição de NH_4HF_2 . Nota-se a mesma transparência no infravermelho para as duas amostras, registrando-se duas bandas de absorção acopladas, próximas a 2900 cm^{-1} , atribuídas a agregados COH^- substitucionais⁽³⁶⁾. Como o CF_4 reage mais eficientemente com a água que com impurezas de oxigênio do tipo $\text{MO}(\text{s})$, é provável a ocorrência de reações que levem à formação do agregado acima citado. A presença deste defeito pode, ainda, estar relacionada a uma baixa eficiência de conversão, de H_2O em HF à temperatura de fusão do BaLiF_3 .

Os materiais base - LiF e BaF₂ - e os compostos preparados a partir das condições acima descritas foram analisados por espectrografia de emissão atômica. Não foram encontradas concentrações importantes de impurezas metálicas (tabela 4-1).

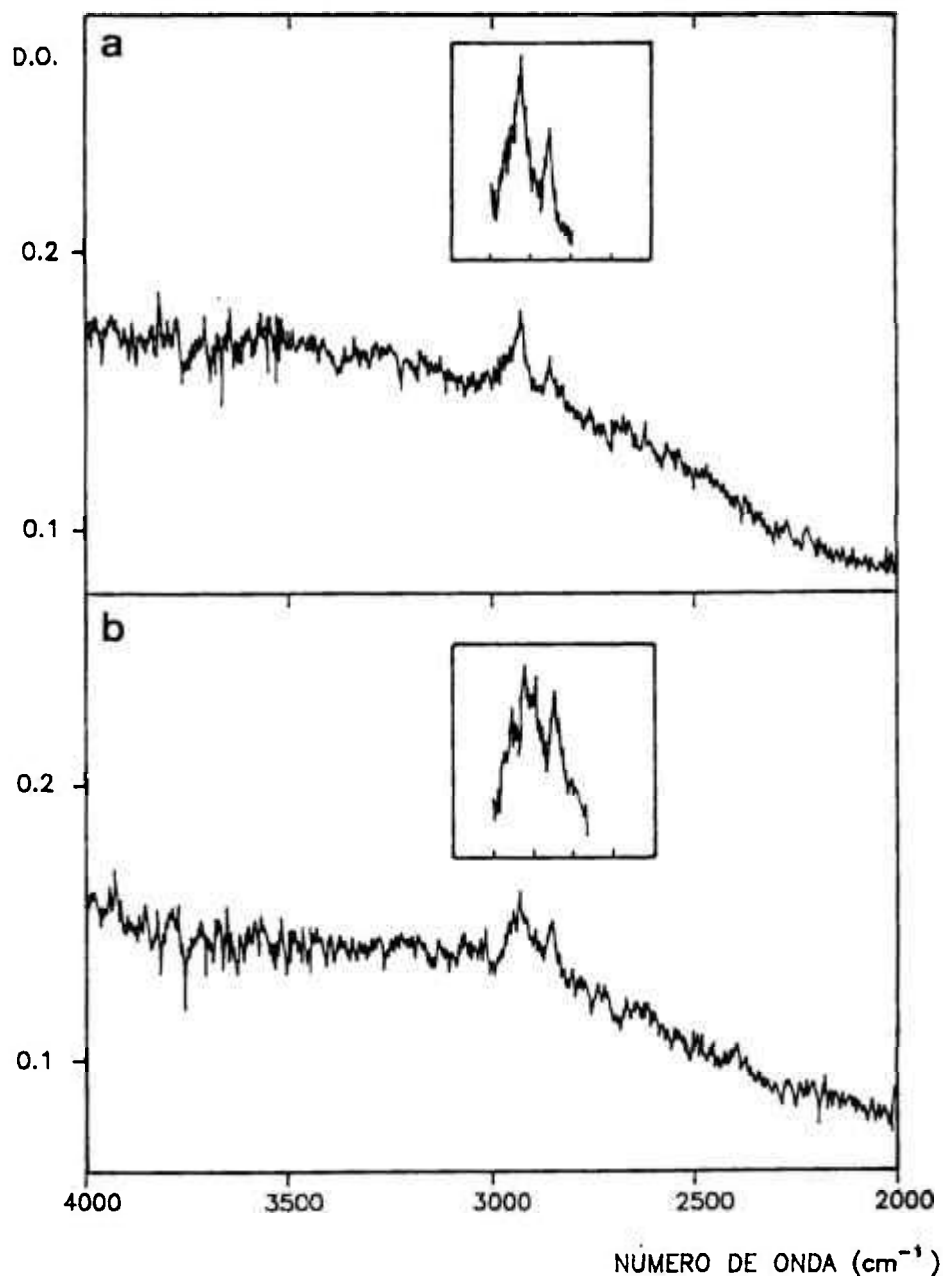


Figura 4.8 Espectro de absorção no IV, à temperatura ambiente, de monocristais de BaLiF₃ crescidos a partir de materiais sintetizados em presença de: (a) CF₄ e NH₄HF₂, (b) CF₄ puro.

TABELA 4 - 1

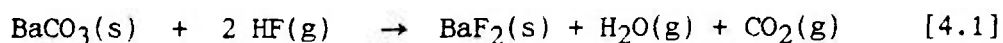
	LiF (%)	BaF ₂ (%)	BaLiF ₃ síntese com CF ₄ (%)	BaLiF ₃ cristais (%)
B		0.003	0.003	0.003
P		<0.015	<0.015	<0.015
Fe	0.002	0.025	0.025	0.025
Cr		<0.0045	<0.0045	<0.0045
Ni	0.002	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Zn		<0.15	<0.15	<0.15
Si	0.005	<0.006	0.006	0.006
Al	0.0018	0.06	0.002	0.002
Mn	0.0002	0.0015	<0.0045	<0.0045
Mg	0.0025	<0.0045	0.0045	0.0045
Pb	<0.001	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Sn		<0.003	<0.003	<0.003
Bi		<0.0015	<0.0015	<0.0015
V		0.003	0.01	0.003
Cu	0.0035	0.0015	0.0015	0.0015
Co		<0.0045	<0.0045	<0.0045
Ca		0.25	0.25	0.025
Ba	0.0075	-	-	-
Sb		<.0045	<.0045	<.0045

IV.2.2 Reprocessamento por fusão em atmosfera reativa de HF

Este procedimento foi utilizado para reciclagem do composto resultante do crescimento Czochralski. O processo pode ser dividido em duas etapas: reconstituição da estequiometria apropriada ao crescimento Czochralski e purificação do material por refino por zona.

Experimentalmente, a recomposição da estequiometria foi obtida pela simples fusão de uma mistura de $\text{BaLiF}_3\text{-CZ} + \text{BaF}_2$ sob atmosfera de HF. O composto resultante do crescimento é rico em fluoreto de lítio devido à ocorrência de segregação deste componente na interface de cristalização. Através do balanço de massa do processo de crescimento, foi possível estimar, com certa precisão, o desvio estequiométrico do material restante no cadinho e, portanto, qual a massa de BaF_2 que deveria ser adicionada para recuperação da composição inicial.

Estas experiências foram realizadas no sistema de síntese descrito no item IV.1.2, sendo utilizado fluoreto de bário sintetizado por fluorinação de carbonato de bário (99% - Merck). O processo de conversão $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaF}_2$ é descrito por:



O carbonato de bário é previamente desidratado à temperatura de 300°C sob atmosfera de argônio. Após a introdução de HF, a temperatura é elevada a 800°C sendo mantido um fluxo constante por um período de 8 a 12 horas. A eficiência da conversão é analisada através do espectro de difração de raios-X do composto final e pelo balanço de massa da reação. Embora a preparação do fluoreto torne o processo mais longo, a vantagem da utilização do BaCO_3 é que o mesmo pode ser encontrado comercialmente a custos menores que o BaF_2 .

Após fusão de homogeneização, a mistura de $\text{BaLiF}_3\text{-CZ} + \text{BaF}_2$ foi purificada por refino por zona, com velocidade de 2 mm/h, sob fluxo de HF e Ar. A figura 4.9 mostra um lingote deste material após o processo

de refino por zona. Observam-se três regiões distintas: o primeiro material a solidificar-se (região I) é translúcido e de estrutura granular; a parte central (região II) é transparente e formada por policristais de $BaLiF_3$ e o final do lingote (região III) é opaco e de estrutura sólida.

Analisando-se o diagrama de fase do sistema $LiF-BaF_2$ (figura 3.7), é possível compreender o processo de cristalização do lingote sólido. Quando a primeira zona é fundida, temos apenas um líquido de composição C_0 . Com a movimentação da zona de fusão, ocorre inicialmente a formação de um sólido bifásico composto de $BaLiF_3$ e BaF_2 (região I). Nestas condições, a formação da fase $BaLiF_3$ pura é pouco provável, pois depende da reação peritética: $BaF_2 + \text{líquido} \rightarrow BaLiF_3$. A zona líquida em movimento torna-se, neste processo, cada vez mais rica em LiF , crian-



Figura 4.9 Barra policristalina de $BaLiF_3$ após processo de refino por zona.

do condições para a formação da fase estequiométrica (região II). Na sequência do movimento da zona de fusão, com a formação da fase BaLiF_3 , a composição do líquido continua variando, seguindo agora a curva liquidus do diagrama de fase. Ao ser atingida a composição do ponto eutético, tem início a precipitação do LiF , sendo formada uma solução sólida composta de uma mistura de LiF e BaLiF_3 (região III).

A figura 4.10 mostra o espectro de absorção no IV obtido a partir do material policristalino da região central das barras recicladas. É interessante comparar estes resultados com os espectros obtidos nos cristais crescidos em atmosfera de CF_4 mostrados na figura 4.8. Não são observadas as bandas atribuídas aos defeitos substitucionais COH^- , o que nos permite concluir que a presença destes defeitos é devida ao CF_4 .

A tabela 4 - 2 mostra os resultados da análise espectrográfica de emissão de um lingote de BaLiF_3 reciclado. Para a maior parte dos elementos observados, o nível de impureza encontra-se abaixo do padrão de

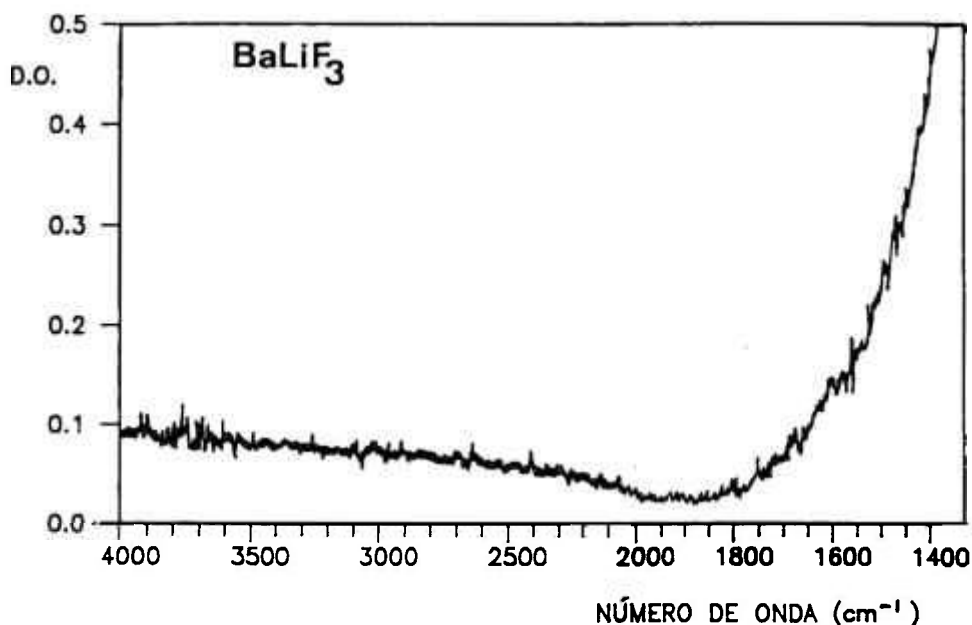


Figura 4.10 Espectro de absorção no IV, à temperatura ambiente, de BaLiF_3 reciclado a partir de BaF_2 sintetizado em laboratório a partir de BaCO_3 .

TABELA 4 - 2

BaLiF ₃ reciclado a partir de BaF ₂ sintetizado em laboratório			
	região I	região II	região III
B	<0.003	<0.003	<0.003
P	<0.15	<0.15	<0.15
Fe	<0.0075	<0.0075	<0.0075
Cr	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Ni	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Zn	<0.15	<0.15	<0.15
Si	0.006	<0.006	<0.006
Al	<0.006	<0.006	0.01
Mn	<0.0015	<0.0015	<0.0015
Mg	<0.0045	<0.0045	0.0045
Pb	<0.0045	<0.0045	0.0045
Sn	<0.003	<0.003	<0.003
Bi	<0.0015	<0.0015	<0.0015
V	<0.003	<0.003	<0.003
Cu	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Co	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Ca	0.05	0.25	0.075
Sb	<0.0045	<0.0045	<0.0045
Sr	-	-	-

detecção. Entretanto, cabe ressaltar que as barras recicladas após refino por zona apresentaram, em sua região final, uma leve coloração rosada, diferindo da coloração branca característica da mistura LiF-BaF₂. Isso provavelmente decorre do grau de pureza do BaCO₃ (99%) utilizado nestas experiências.

Devido às dimensões reduzidas do sistema utilizado, em cada processo obteve-se, em média, 50g de material refinado. Este material foi armazenado em dissecadores livres de umidade até a sua utilização no crescimento Czochralski.

IV.3 Crescimento de monocristais de BaLiF₃

IV.3.1 Programa de decréscimo de temperatura

As primeiras experiências foram realizadas com sementes na direção [100] com velocidade de rotação constante de 10 rpm. Iniciamos o puxamento com uma taxa de resfriamento ϕ (razão de decréscimo de temperatura em função do tempo) de -0.5°C/h . O diâmetro do cristal aumentou gradualmente até atingir 30 mm e manteve-se constante por aproximadamente 15 mm, começando, então, a decrescer. Para evitar o decréscimo do diâmetro, aumentamos ϕ para -1°C/h e, após 10 horas, para -2°C/h . Neste ponto, terminamos o processo de crescimento com uma taxa positiva de 1°C/h , a fim de evitarmos a segregação ou precipitação de LiF.

Tentamos, também, iniciar o crescimento com uma taxa de resfriamento menor ($\phi = -0.4^{\circ}\text{C/h}$). Nestas condições, foi obtido um melhor controle de diâmetro com o decréscimo do mesmo para 25 mm considerado como um valor conveniente tendo em vista o diâmetro do cadinho (50 cm). O programa de temperatura foi aproximadamente o mesmo, exceto no período de duração de cada taxa: de 31 a 33 horas com -0.4°C/h , de 16 a 18 horas com -1°C/h e de 5 a 8 horas com -2°C/h .

O programa empírico completo foi determinado após 5 experiências. A figura 4.11a mostra o programa de temperatura típico utilizado para o crescimento das diversas amostras obtidas na sequência deste estudo.

Com base nas condições térmicas e dimensões do sistema de crescimento Czochralski utilizado, obteve-se, segundo o modelo de Neuhaus e Leckebusch^(33,34), a curva de temperatura teórica ideal para o crescimento de cristais de BaLiF₃ com composição inicial de 43% de BaF₂ e 57% de LiF. A curva calculada a partir da equação [3.20] é apresentada na figura 4.11b. Os valores teóricos foram obtidos assumindo-se as propriedades do BaLiF₃ listadas na tabela 4 - 3 e as seguintes condições de crescimento: velocidade de puxamento igual a 1 mm/h, carga inicial de 250g de material e um raio ideal para o cristal igual a r/2, onde r é o raio do cadinho utilizado (25 mm).

TABELA 4 - 3

Propriedades do BaLiF₃

densidade, $\rho = 5.24 \text{ g/cm}^3$ ⁽³⁷⁾
calor latente de fusão, $L_a = 11 \text{ Kcal/mol}$ ⁽³⁴⁾
peso atômico, $M = 201,2662 \text{ g}$
temperatura de fusão, $T = 826^\circ\text{C}$ ⁽³³⁾

Comparando-se o programa teórico não linear proposto por Neuhaus e Leckebusch e o programa empírico utilizado em nossas experiências, observa-se que: 1) no início do crescimento a variação da temperatura, em razão da alteração da estequiometria do líquido em fusão, é superestimada devido à hipótese da taxa de crescimento linear com diâmetro constante, ou seja, o alargamento inicial (ou formação do cone) não é considerado no modelo teórico; 2) quando o processo de cres-

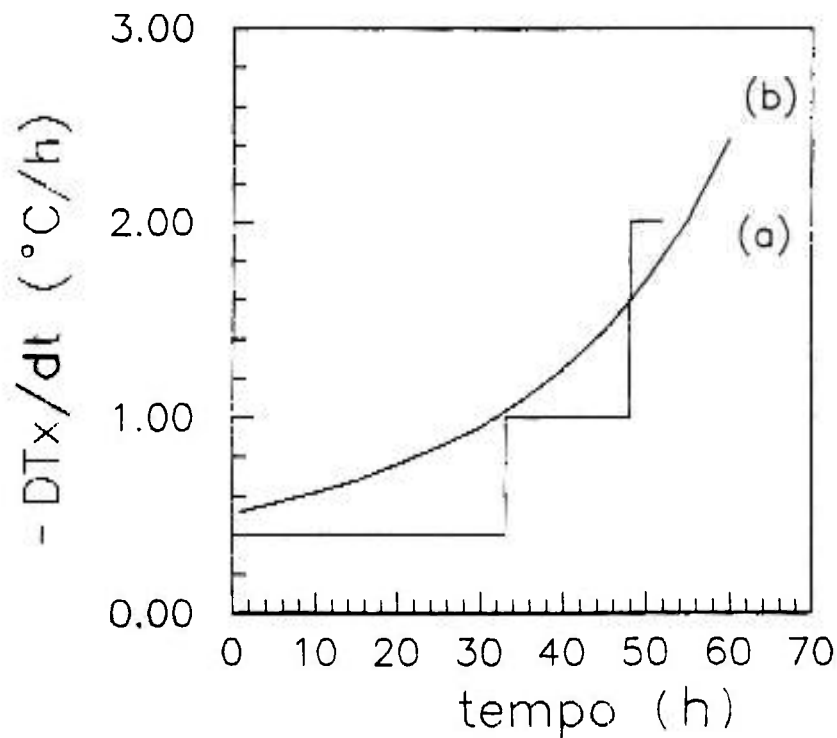


Figura 4.11 Curva do decréscimo de temperatura no crescimento Czochralski de monocristais de BaLiF_3 : (a) experimental, (b) teórica.

cimento desenvolve uma condição de equilíbrio (diâmetro constante), o rápido abaixamento do nível do líquido devido à solidificação do cristal resulta em um acréscimo não desprezível de temperatura. Este fator também não é considerado no cálculo teórico, de forma que, para manter-se um diâmetro constante no fim do crescimento, torna-se necessária uma taxa de resfriamento maior que a taxa teórica.

Estes fatores podem ser melhor explicados, se expressarmos as variações de temperatura de forma quantitativa, conforme a equação [3.15] discutida no capítulo III. O programa teórico não-linear proposto por Neuhaus e Leckebusch expressa, na realidade, apenas a variação da temperatura com a composição do líquido em fusão, dada pelo primeiro termo da equação [3.15], dT_c/dt . Isto pode ser demonstrado calculando-se os demais termos desta equação considerando-se o sistema Czochralski utilizado para o crescimento do BaLiF_3 . Contudo, deve-se ressaltar que,

tendo em vista as aproximações envolvidas no cálculo desta equação, a mesma será válida apenas para o início do processo, quando o crescimento do cristal não altera o perfil térmico e os gradientes longitudinal e radial, expressos respectivamente por $\partial T_c / \partial h_s$ e $\partial T_c / \partial r_c$, podem ser considerados como aproximadamente constantes.

Para o cálculo da variação de temperatura devido ao deslocamento do nível da superfície líquida no cadinho, estimamos inicialmente o gradiente longitudinal, $\partial T_c / \partial h_s$. A distribuição de temperatura no líquido em fusão foi determinada experimentalmente, antes e após um processo de crescimento, com $h_s = 4$ cm e $h_s = 1.6$ cm, respectivamente (figura 4.12). A temperatura foi medida a partir de um termopar encapsulado imerso diretamente no líquido no centro do cadinho. A razão da diferença média de temperatura entre as duas curvas e a distância Δh_s foi assumida como o gradiente longitudinal no líquido em fusão. O valor médio obtido foi de $-11,4^\circ\text{C}/\text{cm}$.

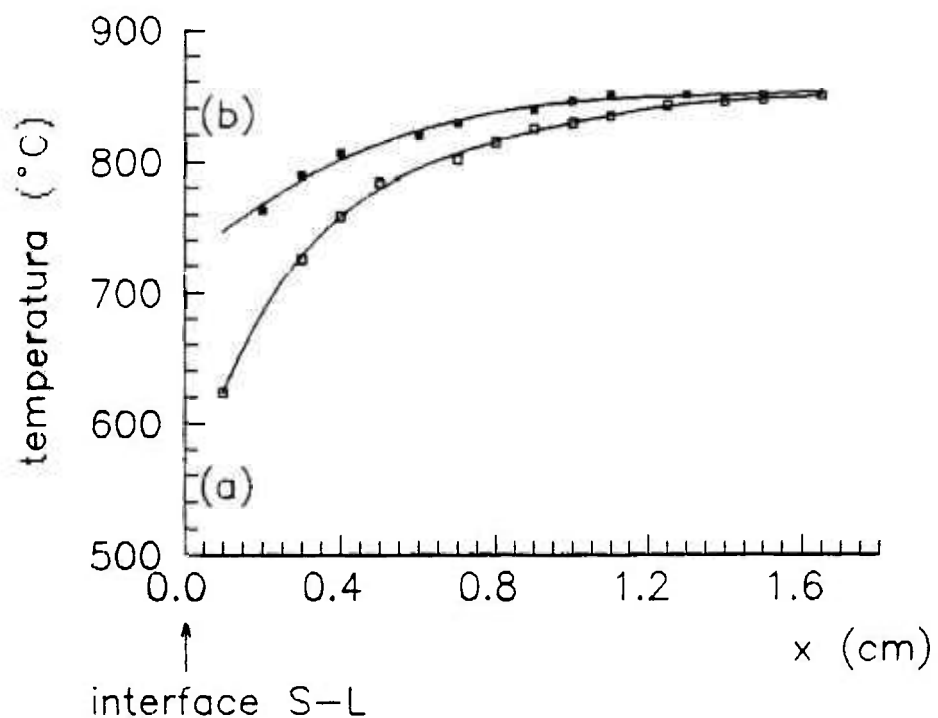


Figura 4.12 Gradiente térmico, próximo a interface, no BaLiF_3 em fusão para h_s (altura do líquido) igual a: (a) 4cm; (b) 1.6cm.

Assumindo-se o raio ideal igual a 1.25 cm, raio do cadinho igual a 2.5 cm e a velocidade de puxamento igual a 0.1 cm/h, teremos de acordo com [3.16], o segundo termo da equação [3.15]:

$$\frac{\partial T_c}{\partial h_s} \cdot \frac{dh_s}{dt} = - 0.75^\circ\text{C/cm} \quad [4.2]$$

O gradiente radial, $\partial T_c / \partial r_c$, foi estimado em 16°C/cm . Este valor foi obtido utilizando-se os dados experimentais mostrados na tabela 4 - 4 aplicados à equação [3.19]. Consideramos a semente do cristal como origem ($z = 0$).

A variação do raio do cristal em função do tempo foi obtida derivando-se a equação [3.19]:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{dr_c}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \quad [4.3]$$

sendo o terceiro termo da equação [3.15] expresso por:

$$\frac{dT_c}{dr_c} \cdot \frac{dr_c}{dt} = 16 \frac{0.4693}{\cosh^2(0.0375t)} \quad [4.4]$$

onde t é o tempo de crescimento.

O gráfico da figura 4.13 mostra o comportamento de cada termo da equação [3.15] calculados para 60 horas de crescimento. A resultante e os valores calculados a partir das equações [3.20], [4.2] e [4.4] são listados na tabela 4 - 5. Conforme pode ser observado, a resultante de todas as contribuições para as primeiras 30 horas de crescimento apresenta um valor médio igual a -0.5°C/cm , em concordância, portanto, com as taxas de resfriamento utilizadas experimentalmente ($\phi = -0.4^\circ\text{C/cm}$ e -0.5°C/cm). A região de 30 a 60 horas, não apresenta a mesma concordância com os dados experimentais. Entretanto, este resultado já

- ◻ ΔT DEVIDO A MUDANÇA NA COMPOSIÇÃO
- △ ΔT DEVIDO AO ABAIXAMENTO DO NÍVEL DO LÍQUIDO EM FUSÃO
- ΔT DEVIDO AO ALARGAMENTO DO DIÂMETRO DO CRISTAL
- ΔT RESULTANTE
- ΔT EXPERIMENTAL

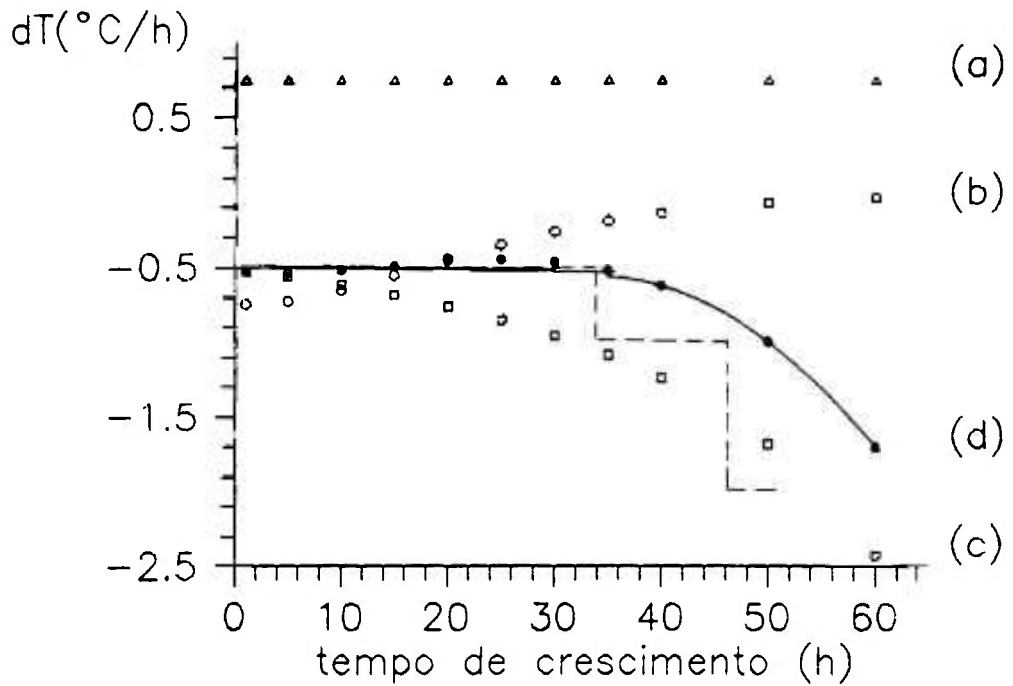


Figura 4.13 Gráfico da variação de temperatura em função do tempo de crescimento, considerando-se ΔT devido: (a) ao abaixamento do líquido no cadinho, (b) ao alargamento do cristal, (c) à mudança na composição e (d) à soma de todas as contribuições acima. A curva pontilhada indica o programa utilizado em nossas experiências.

era esperado pois, conforme já mencionado, a equação [3.15] é válida apenas para o início do processo, quando os gradientes longitudinal e radial podem ser considerados como aproximadamente constantes.

TABELA 4 - 4

z (cm)	diâmetro do cristal (cm)	r_c (cm)
0	0.60 ± 0.05	0.30 ± 0.05
0.40 ± 0.05	0.74 ± 0.05	0.37 ± 0.05
0.85 ± 0.05	0.92 ± 0.05	0.46 ± 0.05
1.21 ± 0.05	1.13 ± 0.05	0.57 ± 0.05
1.65 ± 0.05	1.43 ± 0.05	0.85 ± 0.05
1.90 ± 0.05	1.70 ± 0.05	1.08 ± 0.05
2.20 ± 0.05	2.15 ± 0.05	1.25 ± 0.05
2.40 ± 0.05	2.49 ± 0.05	1.35 ± 0.05

TABELA 4 - 5

tempo de crescimento	$\frac{dT_o}{dt}$	$\frac{dT_c}{dt}$	$\frac{\partial T_c}{\partial h_s} \frac{dh_s}{dt}$	$\frac{\partial T_c}{\partial r_c} \frac{dr_c}{dt}$
1	-0.522	-0.523	-0.750	0.749
5	-0.537	-0.562	-0.750	0.725
10	-0.522	-0.618	-0.750	0.654
15	-0.490	-0.684	-0.750	0.556
20	-0.457	-0.760	-0.750	0.448
25	-0.445	-0.849	-0.750	0.346
30	-0.465	-0.956	-0.750	0.259
35	-0.523	-1.085	-0.750	0.189
40	-0.627	-1.242	-0.750	0.136
50	-0.999	-1.682	-0.750	0.067
60	-1.702	-2.420	-0.750	0.033

IV.3.2 Otimização do processo de crescimento

Tendo em vista, o principal objetivo do estudo do crescimento do BaLiF₃, ou seja, aplicações ópticas, o primeiro fator a ser analisado foi a qualidade óptica dos cristais crescidos por puxamento Czochralski.

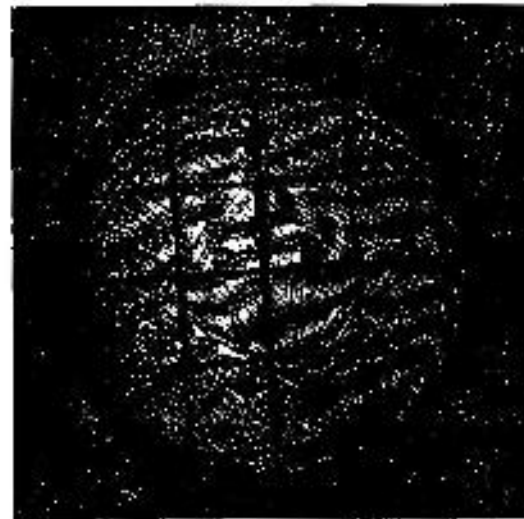
IV.3.2.1 Interferometria dos cristais de BaLiF₃

Os primeiros cristais obtidos não apresentaram qualquer tipo de inclusão macroscópica. Entretanto um feixe laser (He-Ne) incidente sobre os mesmos revelou, por efeito Tyndall, a presença de centros difusores de luz em todas as amostras. Os interferogramas destes cristais crescidos com baixa velocidade de rotação ($w = 10$ rpm) evidenciaram a presença de defeitos, centros de difusão e a não uniformidade dos mesmos. A figura 4.14 mostra os interferogramas de amostras preparadas a partir do corpo dos cristais para duas diferentes direções de crescimento. Regiões contendo linhas paralelas igualmente espaçadas representam áreas relativamente livres de deformações, ou áreas onde a deformação varia de forma constante. Para direção [100], a melhor região encontra-se no centro do cristal, enquanto que para a direção [111] nas bordas do cristal. Isso decorre da geometria resultante da figura de interferência que é quadrada para direção [100] e triangular para a direção [111].

A figura 4.15 apresenta medidas obtidas com amostras preparadas a partir de um mesmo cristal (região inicial e final), respectivamente nas direções [111] e [100]. Os interferogramas são análogos aos observados para o corpo do cristal. A melhor qualidade aparente destas amostras decorre apenas da menor dimensão das mesmas (metade do caminho óptico anterior). Contudo, estes interferogramas indicam que a densidade de centros difusores de luz e defeitos é maior na região final dos cris-



[111]



[100]

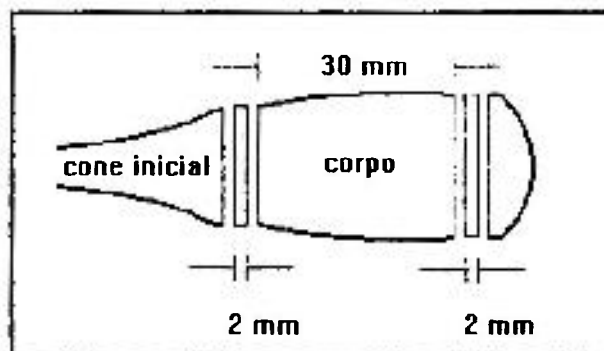


Figura 4.14 Interferogramas de cristais de BaLiF_3 crescidos nas direções [111] e [100], com $w = 10$ rpm. As amostras foram preparadas segundo o esquema apresentado abaixo dos interferogramas.

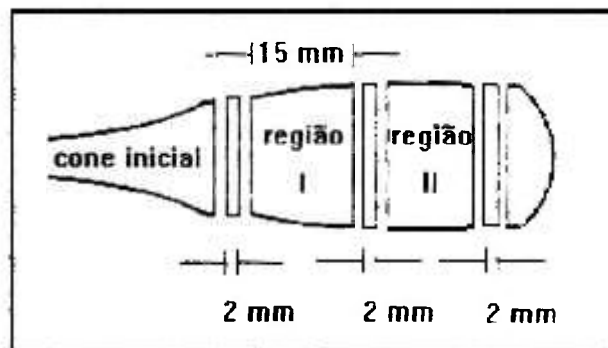
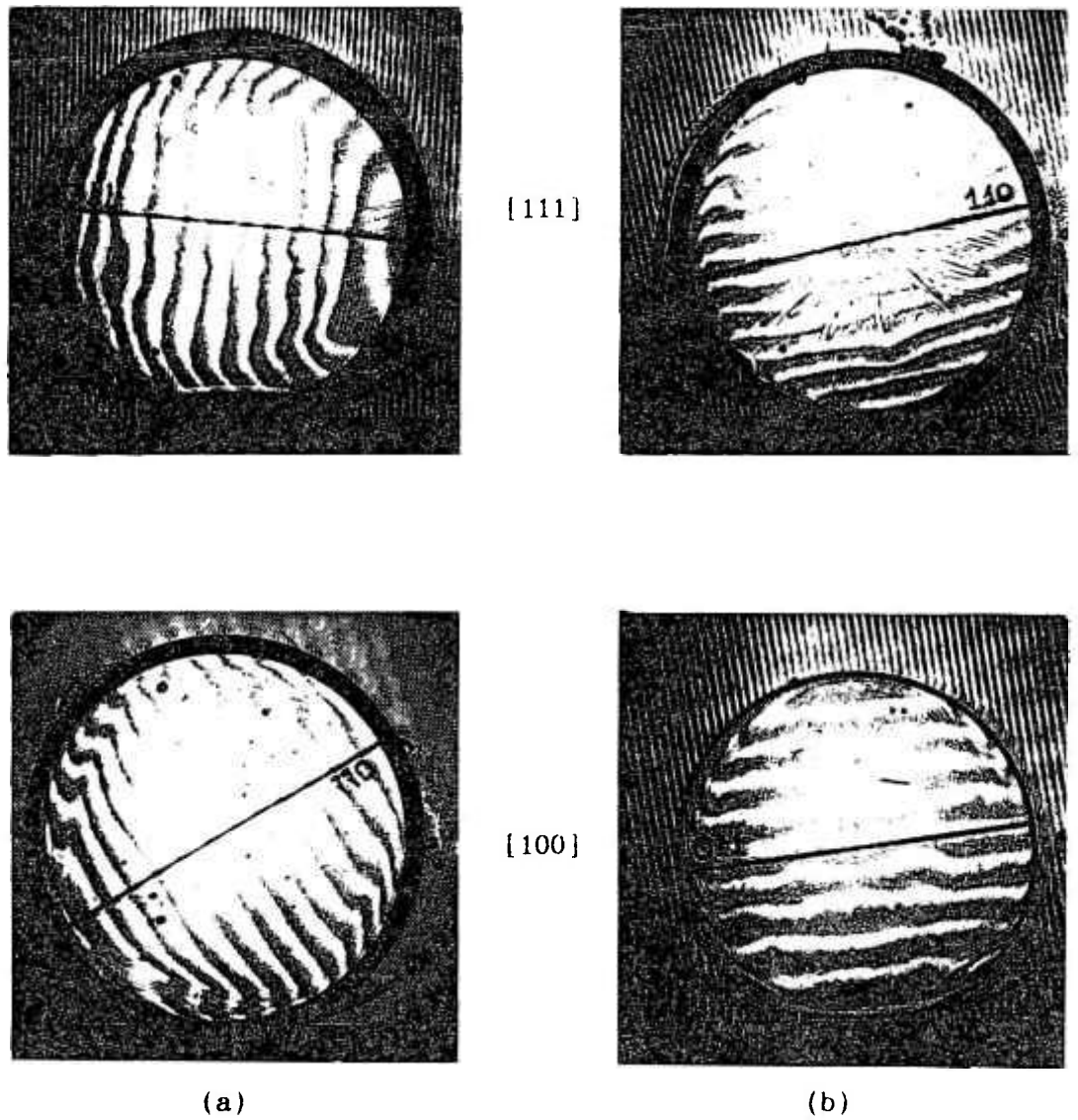


Figura 4.15 Interferogramas de cristais de $BaLiF_3$ crescidos nas direções $[111]$ e $[100]$, com $w = 10$ rpm, para regiões: (a) superior (I) e (b) inferior (II) dos cristais. As amostras foram preparadas segundo o esquema apresentado abaixo dos interferogramas.

tais, o que é facilmente explicado pelo efeito da segregação de impurezas no líquido em fusão.

É interessante notar que, para o BaLiF_3 , o hábito de crescimento só foi observado nas figuras de interferência. Todos os cristais crescidos tinham geometria cilíndrica mesmo para rotações da ordem de 10 rpm. Cristais de KZnF_3 que apresentam estrutura similar ao BaLiF_3 (perovskita cúbica), crescidos na direção [100] com baixas velocidades de rotação, apresentam secção quadrada. Somente quando a velocidade de rotação é elevada, observa-se o crescimento de cristais com secções cilíndricas; provavelmente porque as velocidades de crescimento nas diversas direções cristalográficas passam a ser influenciadas pela convecção forçada resultante da rotação do cristal. Na direção [111], os cristais de KZnF_3 , apresentam secção cilíndrica para qualquer velocidade de rotação, mas esta é levemente triangular.

Apesar das diferenças observadas em relação às duas direções cristalográficas nada se pode concluir em relação a influência da direção de crescimento nas características dos cristais crescidos, pois os interferogramas revelam, independentemente da direção de crescimento, grandes áreas com deformações, tensões e defeitos.

A formação e a propagação de defeitos no crescimento Czochralski são fortemente influenciadas pela distribuição de temperatura no meio de crescimento, ou seja, no cristal e no líquido em fusão.

Experimentalmente, em crescimentos a partir da fusão, podemos considerar o meio térmico dividido em dois grupos, considerando-se: os gradientes térmicos externos (região externa ao cadinho) e os gradientes térmicos internos (região líquida). Os gradientes térmicos externos dependem, no caso do método Czochralski, do desenho do forno, isto é, forma e dimensão de refletores, tipo de aquecimento (resistivo e indutivo), forma de isolamento, etc, sendo portanto característicos de cada sistema de crescimento. Estes gradientes influenciam a distribuição de temperaturas no líquido e no cristal, entretanto, uma vez que o

crescedor conheça o sistema, a influência destes parâmetros será aproximadamente constante para o crescimento de um mesmo composto.

Considerando-se os gradientes térmicos externos constantes para nosso sistema de crescimento e utilizando o programa de temperatura descrito no item anterior, passamos a estudar a influência dos gradientes térmicos presentes no líquido em fusão a fim de otimizar a qualidade dos cristais de BaLiF_3 obtidos. Dependendo das propriedades do material, a distribuição de temperatura e fluxos convectivos presentes no líquido em fusão podem influenciar a forma da interface sólido-líquido, e, esta, por sua vez, a qualidade dos cristais crescidos.

Foram preparadas sementes, a partir das melhores regiões das amostras estudadas por interferometria, nas direções [100], [110] e [111]. A rede quadriculada, aparente nas figuras de interferência (figura 4.14), foi utilizada para mapeamento do local de corte das sementes. Esse procedimento foi adotado tendo em vista que a qualidade de um cristal pode depender, também, da qualidade das sementes.

IV.3.2.2 Distribuição de temperatura na fase líquida no crescimento Czochralski do BaLiF_3

Conforme mencionado no capítulo III, a magnitude do número de Prandtl (Pr), serve como uma medida da importância relativa da transferência de calor por condução ou convecção. Para valores baixos de Pr ($\cong 0.01$), a distribuição de temperatura é muito sensível às condições de contorno térmicas e quase independente do fluxo no cadinho. Para valores altos de Pr ($\cong 1$), a distribuição de temperatura depende não somente das condições de contorno térmicas como também do fluxo no cadinho.

Não encontramos na literatura dados tabelados das propriedades termofísicas do BaLiF_3 , que nos permitissem o cálculo direto de Pr .

Desta forma, estimamos esta propriedade a partir da comparação deste composto com outros fluoretos.

De acordo com a equação [3.8], Pr é expresso pela razão entre a viscosidade cinemática (ν) (razão entre a viscosidade e a densidade do material) e a difusividade térmica (α). A difusividade térmica do BaLiF₃, à temperatura ambiente, é igual a $0.037 \pm 0.005 \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁽³⁸⁾ e o valor tabelado para o LiF, nas mesmas condições, é igual a $0.038 \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁽³⁹⁾. Supondo que esta similaridade na difusividade térmica se mantenha à uma temperatura próxima da temperatura de fusão dos dois compostos assumimos α do BaLiF₃ a 860°C igual a $0.0112 \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja, o valor de α tabelado para o LiF nesta temperatura⁽³⁹⁾.

O mesmo procedimento não pôde ser aplicado em relação à viscosidade cinemática do LiF e do BaLiF₃, pois, além de apresentarem diferentes densidades, os fluoretos em fusão podem ser muito fluidos (LiF) ou muito viscosos (BeF₂), sendo difícil prever a viscosidade de uma combinação destes. Desta forma, estimamos apenas uma provável ordem de grandeza da viscosidade do BaLiF₃. Para isto consideramos os dados encontrados na literatura para o composto Li₂BeF₄, e a observação experimental de que o BaLiF₃ aparenta ser levemente mais denso que o LiF.

A viscosidade do Li₂BeF₄ medida a partir de um líquido com 34% de BeF₂ e 66% de LiF, à temperatura de 860°C, é igual a 2.82 cp⁽⁴⁰⁾. A viscosidade do LiF puro, à mesma temperatura, é igual a 1.96 cp. Considerando-se que o BaF₂ é menos denso que o BeF₂, assumimos que a viscosidade de um líquido com 43% BaF₂ e 57% de LiF (estequiometria ideal para o crescimento do BaLiF₃) encontra-se na faixa de 2.5 a 4 cp. Nestas condições, a viscosidade cinemática será da ordem de 0.0075 a 0.012 cm²/s. Finalmente, Pr para o BaLiF₃ resultará em um valor entre 0.67 a 1.08. Os valores acima citados são resumidos na tabela 4 - 6.

De acordo com este resultado a distribuição de temperatura no líquido no crescimento Czochralski de cristais de BaLiF₃ depende das condições de contorno térmicas e do fluxo convectivo presente no cadinho.

TABELA 4 - 6

propriedades termofísicas do LiF (39,40) (T = 860°C)

viscosidade $\mu = 0.01958 \text{ g/cm.s}$

densidade na fase líquida = 1.8 g/cm^3

viscosidade cinemática $\nu = 0.010938 \text{ cm}^2/\text{s}$

difusividade térmica $\alpha = 0.0112 \text{ cm}^2/\text{s}$

número de Prandtl Pr = 0.98

propriedades termofísicas estimadas para o BaLiF₃ (T=860°C)

viscosidade $\mu = 2.5 \text{ a } 4 \text{ cp} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ a } 4 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s}$

densidade na fase líquida* = $3.3 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$

viscosidade cinemática $\nu = 0.0075 \text{ a } 0.012 \text{ cm}^2/\text{s}$

difusividade térmica $\alpha = 0.0112 \text{ cm}^2/\text{s}$

número de Prandtl Pr = 0.67 a 1.08

* determinada experimentalmente

propriedades termofísicas do GGG (41,42)

viscosidade $\mu = 1 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s}$

densidade na fase líquida = 7.0 g/cm^3

viscosidade cinemática $\nu = 0.00143 \text{ cm}^2/\text{s}$

difusividade térmica $\alpha = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

número de Prandtl Pr = 0.72

Isto implica que a forma da interface sólido-líquido deverá variar de convexa a côncava com a mudança da velocidade de rotação. Este comportamento é observado experimentalmente para materiais óxidos que apresentam números de Prandtl da mesma ordem de grandeza do BaLiF_3 (tabela 4 - 6).

Para determinação experimental da forma da interface sólido-líquido no crescimento do BaLiF_3 , realizamos uma série de experiências variando a velocidade de rotação aplicada na faixa de 10 a 80 rpm. Neste estudo, o crescimento era interrompido abruptamente pelo rápido destacamento do cristal do líquido, de forma a ser preservada a geometria da interface de crescimento. As experiências foram divididas em duas partes: observação da forma da interface na região 1, onde o crescimento era interrompido após a formação do cone inicial resultante do alargamento gradual da amostra; e observação da forma da interface na região 2, onde o crescimento era interrompido após a formação de uma extensa zona com diâmetro constante, quase ao fim do crescimento. A velocidade de crescimento nestas experiências foi mantida constante (1 mm/h).

Os resultados são apresentados de forma esquemática na figura 4.16 e através de fotos dos cristais nas figuras 4.17 e 4.18. Observa-se claramente que a geometria da interface sólido-líquido no crescimento do BaLiF_3 depende da rotação do cristal, confirmando, apesar das aproximações realizadas, a validade do número de Prandtl estimado.

Para interpretação dos resultados obtidos acima, consideramos a análise apresentada por Carruthers⁽⁴¹⁾ no estudo da interface de crescimento de cristais óxidos. O número adimensional de Grashof (Gr, equação [3.10]) representa as forças que conduzem à convecção natural e o número adimensional de Reynolds (Re, equação [3.9]), representa as forças que conduzem a convecção forçada devido à rotação do cristal. A interação entre os dois tipos de fluxos convectivos envolve dissipação viscosa, sendo possível comparar as forças que conduzem os dois tipos de convecção normalizando-se a interação em relação à viscosidade:

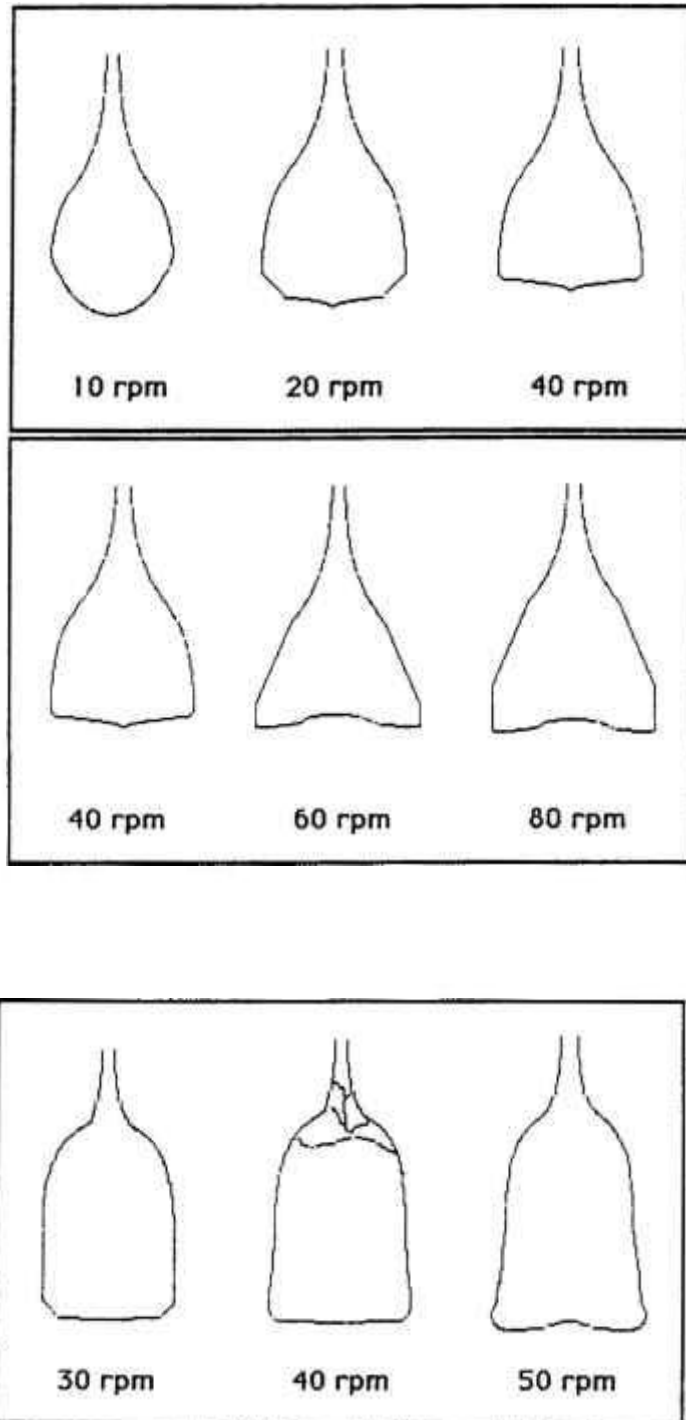


Figura 4.16 Representação da forma da interface sólido-líquido no crescimento do BaLiF_3 com diferentes velocidades de rotação durante o crescimento na: (a) região 1, e (b) região 2.

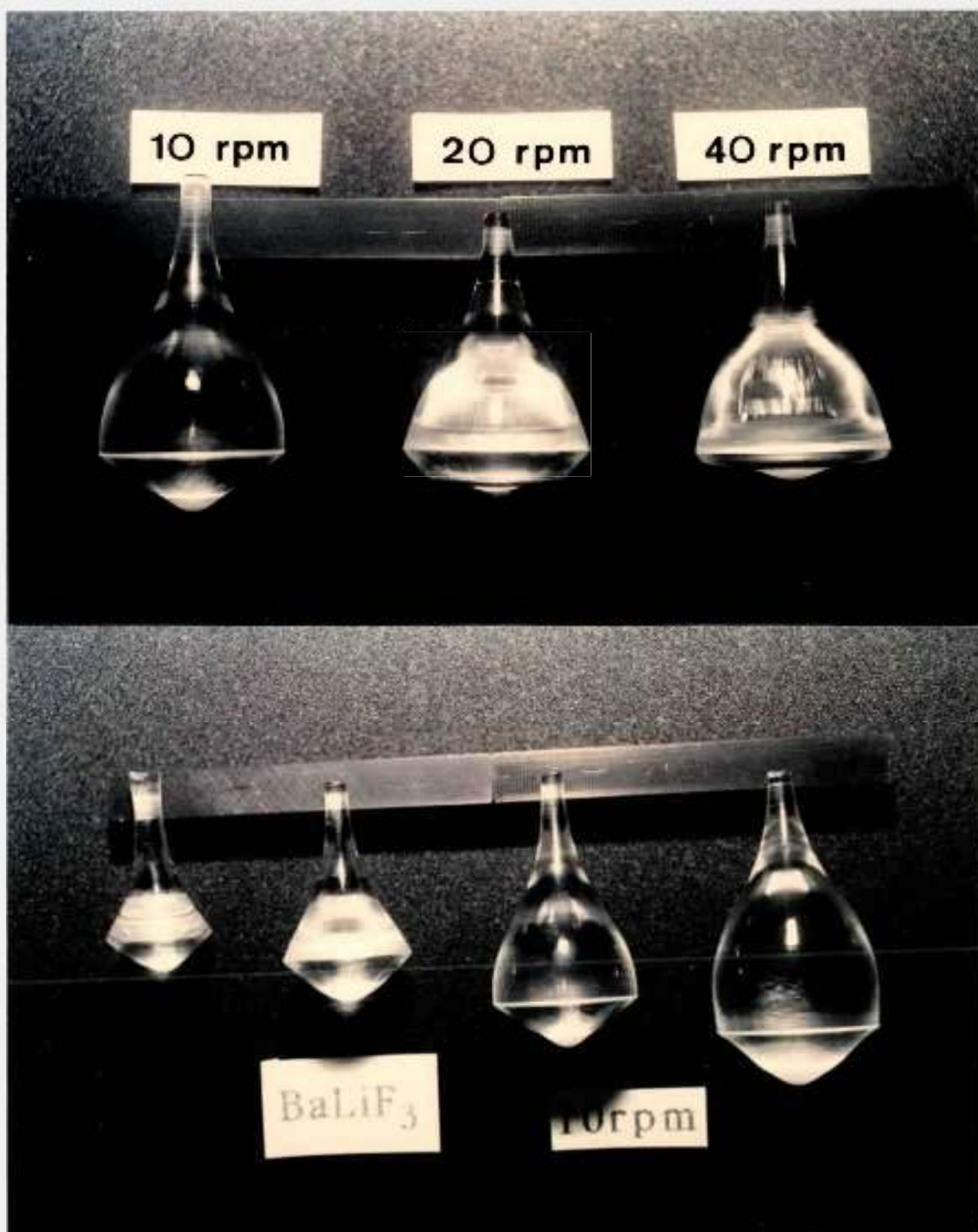


Figura 4.17 A) Cristais de $BaLiF_3$ crescidos com mesma velocidade de crescimento e diferentes velocidades de rotação. B) Cristais de $BaLiF_3$ crescidos velocidades de crescimento e rotação constantes. Observa-se que a geometria da interface, para $w = 10rpm$, se mantém constante ao longo do crescimento.

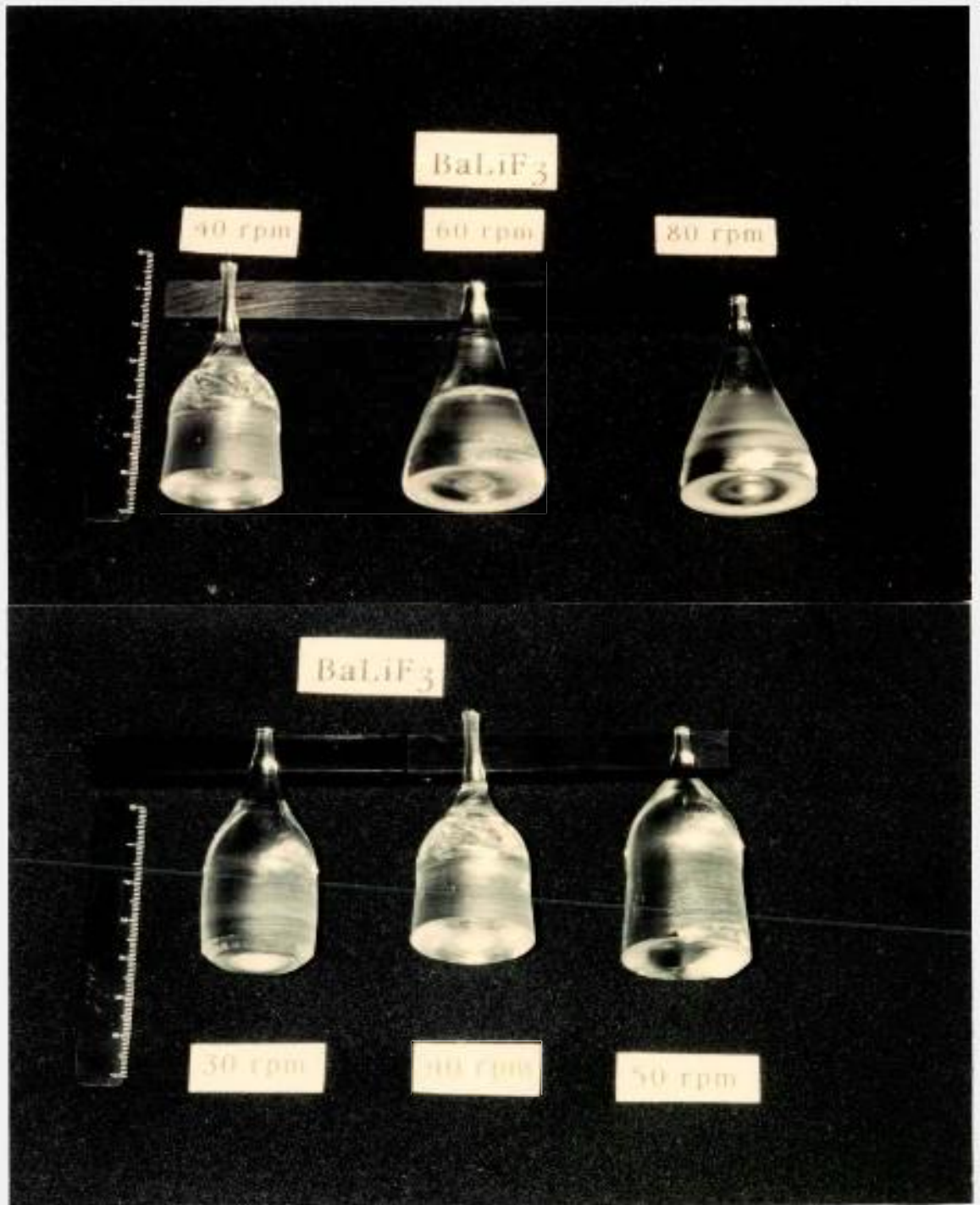


Figura 4.18 Cristais de BaLiF₃ crescidos com mesma velocidade de crescimento e diferentes velocidades de rotação. A) região 1; B) região 2.

$$Gr = (Re)^2 \quad [4.6]$$

De acordo com Carruthers, o diâmetro e a velocidade de rotação nos quais os fluxos de convecção térmica são efetivamente contrabalançados pela convecção forçada nas vizinhanças da interface sólido-líquido são dados por:

$$D = [g\beta\Delta TR^3\pi^{-2}]^{1/4} \cdot \omega^{-1/2} \quad [4.7]$$

onde D é o diâmetro do cristal, g é a aceleração da gravidade, β é o coeficiente de expansão térmica, ΔT é a diferença de temperatura radial, R o raio do cadinho e ω a velocidade de rotação. O fator π surge porque a velocidade de escoamento linear no líquido em fusão próximo à superfície do cristal é relacionada à área total dada por $\pi\omega d$.

Das experiências realizadas, observamos que o crescimento do $BaLiF_3$ com diâmetro médio de 2.9 cm e com velocidade de rotação 35 rpm assegurava uma interface aproximadamente plana ao longo de todo o processo de crescimento. Admitindo-se que na presença de uma interface plana ocorra o equilíbrio entre a convecção natural e a convecção forçada, então, os parâmetros experimentais acima podem ser aplicados à equação [4.7]. Assumindo R igual a 2.5 cm e β da ordem de $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, obtivemos, para esta condição de equilíbrio, a diferença de temperatura radial (ΔT). O valor de β foi estimado com base nos coeficientes de dilatação térmica linear do BaF_2 e do LiF (43).

A partir da equação [4.7] e dos dados acima, calculamos a curva mostrada na figura 4.19. Consideramos diferentes valores de ω na faixa de 10 a 80 rpm. Os pontos representados no gráfico correspondem às relações (ω, D) observadas nas experiências para estudo da forma da interface sólido-líquido. Classificamos as interfaces como: convexas, semi-planas, planas e côncavas.

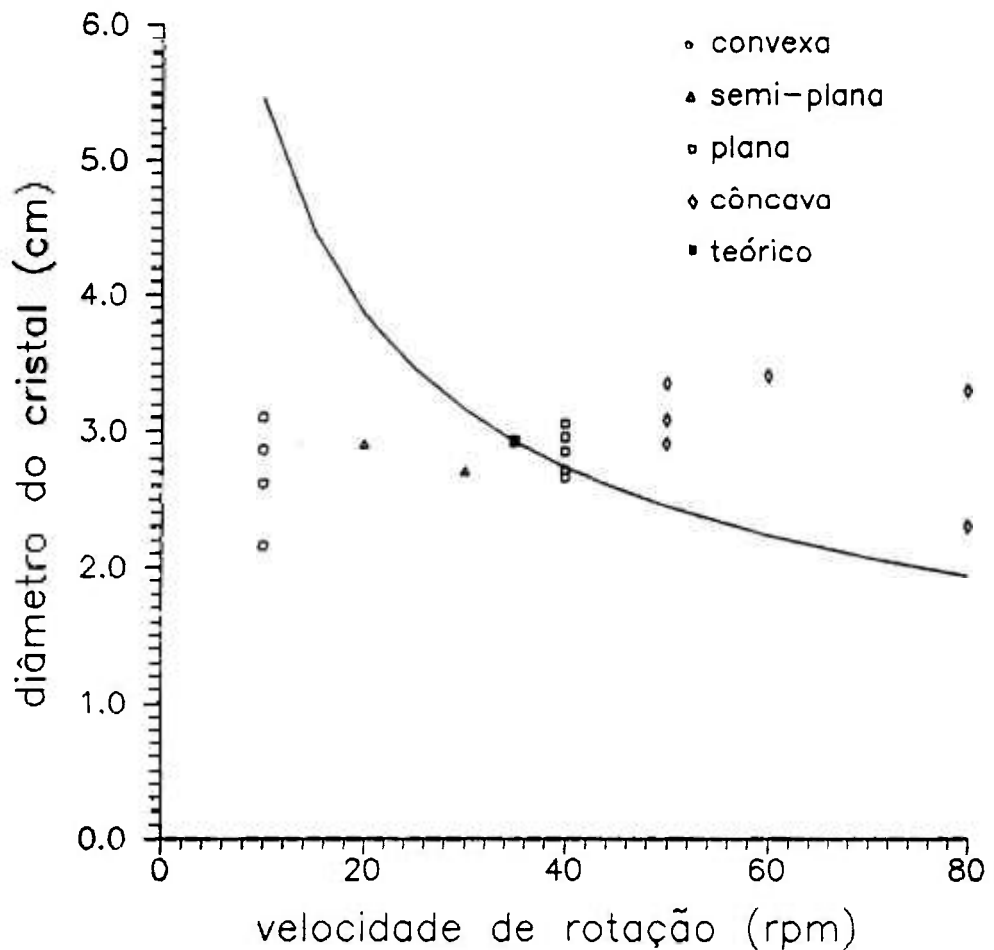


Figura 4.19 Gráfico da velocidade de rotação em função do diâmetro dos cristais obtidos nas experiências sobre a interface de crescimento do $BaLiF_3$. A curva de equilíbrio (interface plana) foi calculada a partir da coordenada experimental (35,2.9), representada na figura através do símbolo (●).

A análise dos dados apresentados na figura 4.19 mostrou que:

a) cristais crescidos com baixas velocidades de rotação, mesmo tendo atingido o máximo diâmetro permitido pelas dimensões do cadinho, apresentam interfaces convexas. A sequência de cristais mostrados na foto da figura 4.17 para $w = 10$ rpm ilustra esta afirmação. A convecção natural predomina sobre a convecção forçada durante todo o processo de crescimento; b) o aumento moderado da velocidade de rotação induz a

formação de uma interface semi-plana como a mostrada nas figuras 4.17 e 4.18 para w igual à 20 e 30 rpm, respectivamente. A influência da convecção forçada torna-se aparente pela formação de duas áreas na superfície do cristal. Observa-se uma interação entre os dois modos convectivos; c) na faixa de 30 a 40 rpm tem-se uma interface plana decorrente, em princípio, do equilíbrio entre a convecção natural e a convecção forçada. Entretanto, se o diâmetro atingir um valor igual ou superior a 3 cm, a interface tende a tornar-se côncava com o decorrer do crescimento. Este efeito é acentuado pelo decréscimo do líquido no cadinho, que faz com que a região ocupada pela convecção forçada aumente, alterando a configuração de fluxo no líquido em fusão, levando à formação de uma interface côncava no fim do crescimento; d) na faixa de 40 a 50 rpm observa-se uma interface plana apenas na formação do cone inicial, pois ao ser atingido o diâmetro de 2,5 cm a interface passa a ser côncava devido ao domínio da convecção forçada. Este efeito é caracterizado pelo alargamento do cristal no fim do crescimento (figura 4.18); e) para taxas de rotação superiores a 60 rpm, a interface torna-se côncava devido ao domínio da convecção forçada sobre a convecção natural. O efeito é observado já na formação do cone inicial. Cristais de BaLiF_3 , crescidos com $w = 60$ e 80 rpm (figura 4.18) apresentaram alargamento mais lento, resultando em uma forma praticamente triangular. Este efeito pode ser explicado pela equação [3.19]. O alargamento do cristal a partir da semente é dependente dos gradientes radial e vertical presentes no sistema, os quais são influenciados pela convecção presente no líquido em fusão.

O gráfico da figura 4.19 pode, portanto, ser dividido em três partes: região (1) na qual todos os cristais apresentam interfaces convexas, predomina a convecção natural; região (2) caracterizada por uma relação D/w que resulta em uma interface plana ou semi-plana, dependendo da interação entre a convecção natural e a convecção forçada; região (3) caracterizada por uma interface côncava na qual predomina a convecção forçada gerada pela rotação do cristal.

Além das informações referentes à interação entre os fluxos convectivos e a forma da interface de crescimento, nas experiências realizadas com diferentes velocidades de rotação, observamos o seguinte comportamento em relação à direção cristalográfica: cristais crescidos na direção [011], com qualquer velocidade de rotação, trincavam completamente durante o processo de resfriamento. A propagação de trincas nos cristais não pôde ser evitada mesmo com a utilização de pequenas taxas de resfriamento. Este fato indica que é grande a incidência de defeitos ao longo desta direção. Entretanto, em razão da perda dos cristais no resfriamento, estas amostras não puderam ser devidamente estudadas.

O crescimento na direção [100] ocorre sem problemas para baixas velocidades de rotação (10 rpm); entretanto, com rotações maiores (25 a 30 rpm) observa-se o surgimento de um núcleo de partículas macroscopicamente visível na região central dos cristais e a ocorrência de trincas durante o processo de resfriamento ou após algumas horas da retirada dos mesmos do sistema de crescimento. A figura 4.20 mostra dois cristais obtidos nesta direção com $w = 30$ rpm. A análise química do $BaLiF_3$ desta região central não mostrou diferenças na concentração de impurezas em relação a outras amostras anteriormente analisadas. A origem deste núcleo deve decorrer da formação de defeitos na rede. Obtivemos apenas um cristal nesta direção que não apresentou trincas, entretanto, a presença de forte segregação nesta amostra não permitiu o estudo da mesma por interferometria.

O crescimento na direção [111], foi possível tanto para velocidades de rotação baixas como elevadas. Esses cristais são pouco sensíveis a choques térmicos ou mecânicos. Raramente observamos a formação ou propagação de trincas durante o processo de destacamento rápido para observação da interface, durante o resfriamento ou no corte de amostras. Além disso, estes cristais apresentam, em geral, menor densidade de centros espalhadores de luz e boa qualidade óptica quando

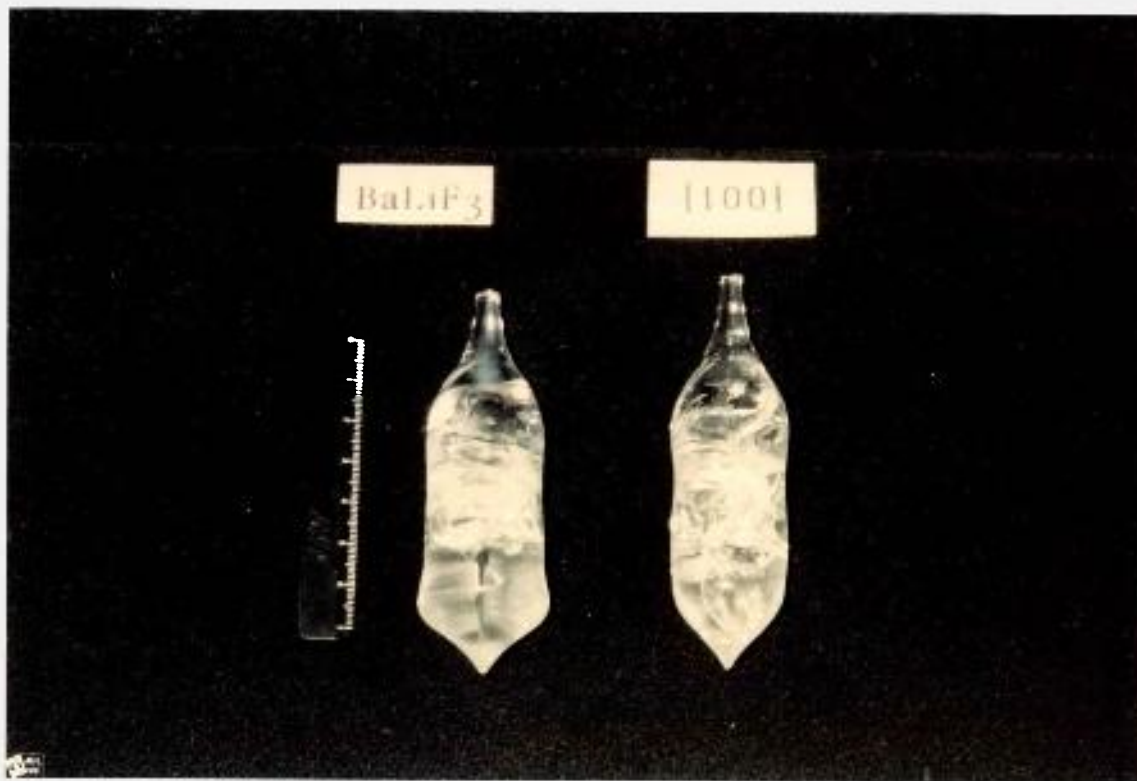


Figura 4.20 Monocristais de BaLiF_3 crescidos na direção [100] com velocidade de rotação média de 30 rpm.

crescidos com 30 rpm. A figura 4.21 mostra o interferograma de uma amostra crescida nestas condições e alguns dos cristais obtidos.

Embora os resultados das experiências acima tenham revelado a direção [111] como melhor direção de crescimento, a literatura aponta a direção [100] como direção ideal para o crescimento de perovskitas⁽⁴⁾. Como a interferometria não forneceu dados que permitissem comparar todos os resultados obtidos, optou-se pela caracterização das amostras não apenas quanto a qualidade óptica, mas também quanto a qualidade cristalina. Para isto foi utilizada a técnica de difração de nêutrons, que permite determinar a mosaicidade dos cristais.

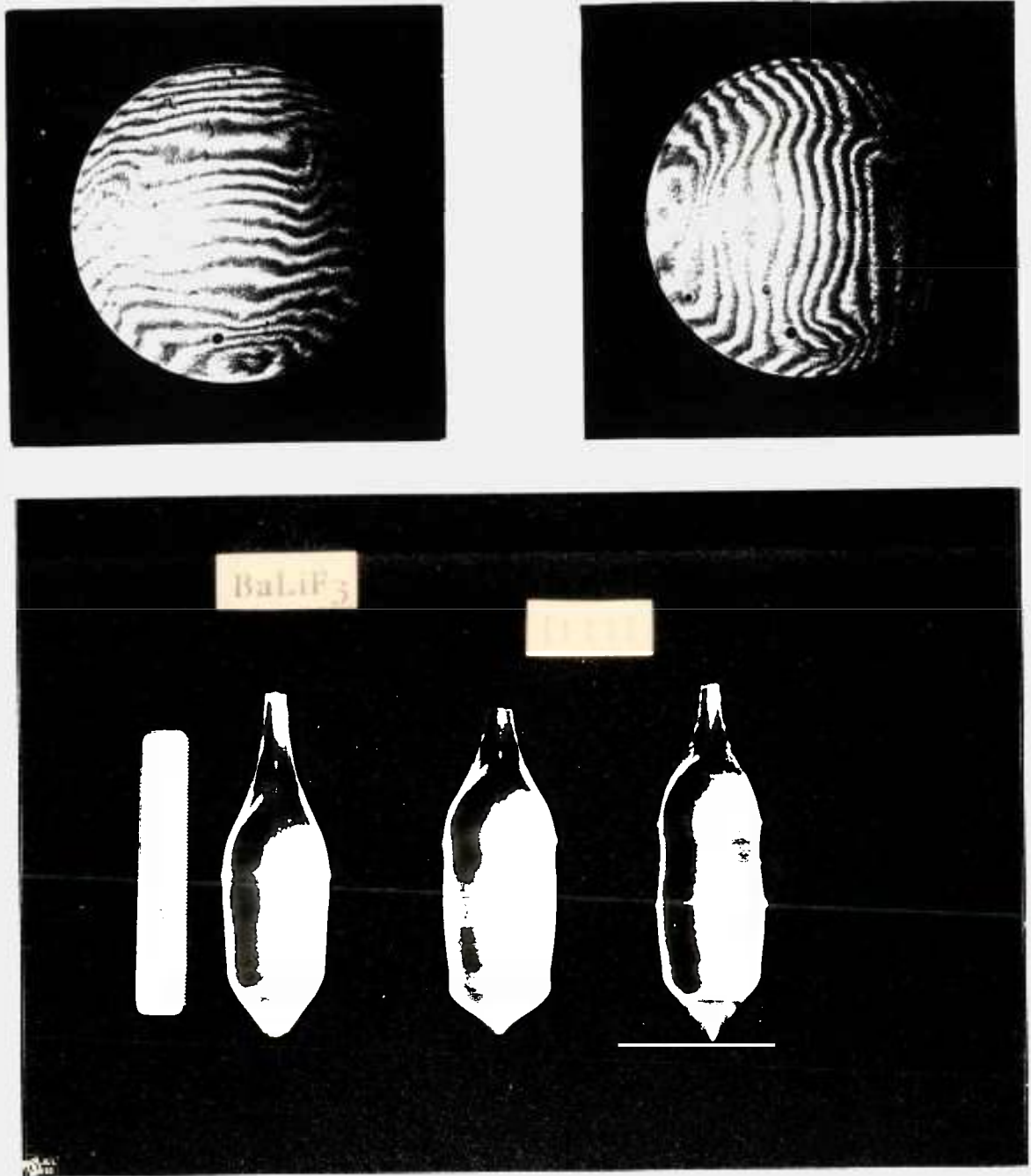


Figura 4.21 Interferograma de um cristal de BaLiF_3 crescido na direção $[111]$ com velocidade de rotação média de 30 rpm; e cristais de BaLiF_3 crescidos na direção $[111]$.

IV.3.2.3 Mosaicidade dos cristais de BaLiF₃

Para descrevermos o estudo da mosaicidade em nossas amostras é importante discutir previamente o conceito de monocristal. Na área de crescimento de cristais, o termo monocristal é muitas vezes utilizado para definir um cristal macroscopicamente perfeito, em geral de orientação conhecida como, por exemplo, um cristal obtido a partir de uma semente orientada. Do ponto de vista da cristalografia, existem dois conceitos diferentes para um monocristal. Um cristal cuja estrutura seja perfeitamente uniforme e regular em toda sua extensão é chamado "cristal perfeito". Contudo, um cristal real muitas vezes tem uma estrutura que está longe de ser perfeita. A regularidade da estrutura existe apenas em pequenas regiões do cristal. Essas regiões são ligadas a outras regiões também perfeitas através de fronteiras, que são distorções e deslocamentos na estrutura. Um cristal deste tipo é chamado de "cristal mosaico" e as regiões perfeitas são chamadas "blocos mosaicos"⁽³⁵⁾. Se nos blocos mosaicos considerarmos uma determinada família de planos cristalinos, as normais a essa família nos diversos blocos estarão distribuídas em torno de uma posição média, que coincide com a direção das normais na maioria dos blocos. A distribuição das normais, a uma mesma família de planos dos blocos mosaicos de um cristal, pode ser expressa aproximadamente como uma função gaussiana normalizada, dada por:

$$W(\Delta) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}\right) \quad [4.8]$$

onde Δ é o desvio angular das normais com relação à direção média da distribuição e η , chamado de largura de mosaico, é o desvio padrão desta distribuição, que é dado por:

$$\eta = \frac{\beta}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad [4.9]$$

sendo β a largura na meia altura da distribuição. Deve-se acrescentar que, sendo a função distribuição mosaico uma função de probabilidade,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta) d\Delta = 1$$

Em uma mesma amostra de um cristal mosaico, pode-se ter duas ou mais destas posições médias, ou seja, uma única amostra pode ter dois ou mais domínios mosaicos, resultando em funções de distribuição compostas por mais de uma gaussiana. A figura 4.22 mostra de forma esquemática as considerações acima.

Curvas de intensidade de difração de nêutrons obtidas experimentalmente pelo método do cristal girante ("rocking curves") revelam essas distribuições, permitindo uma análise da qualidade cristalina da amostra. Uma primeira informação que se pode obter de uma dessas curvas, através do conhecimento da largura na meia altura de uma gaussiana, refere-se à distinção entre cristal perfeito e cristal mosaico. Conceitualmente, a largura da curva de intensidade, obtida com um cristal perfeito é da ordem de segundos de arco. Em um cristal mosaico, essa largura é da ordem de minutos de arco⁽⁴⁵⁾. No entanto, as larguras das curvas de difração obtidas experimentalmente, são afetadas pela resolução experimental. Devido à baixa intensidade dos feixes de nêutrons, obtidos em um reator, a divergência de um feixe monocromático é, em geral, da ordem de algumas poucas dezenas de minutos de arco. Isto implica que, com nêutrons, não é fácil determinar a largura intrínseca de um cristal, particularmente se esse cristal for perfeito ou tiver largura de mosaico pequena. Através da difração de raios-X, este problema é minorado, pois é possível a obtenção de feixes bem mais colimados. Por outro lado, um outro aspecto a ser considerado é que, devido ainda à baixa intensidade dos feixes de nêutrons, estes têm dimensões muito maiores do que os de raios-X. Isto permite imergir totalmente uma amostra no feixe. Pelo fato de que, na maioria dos casos, o feixe é pouco absorvido, com a amostra imersa no feixe pode-se

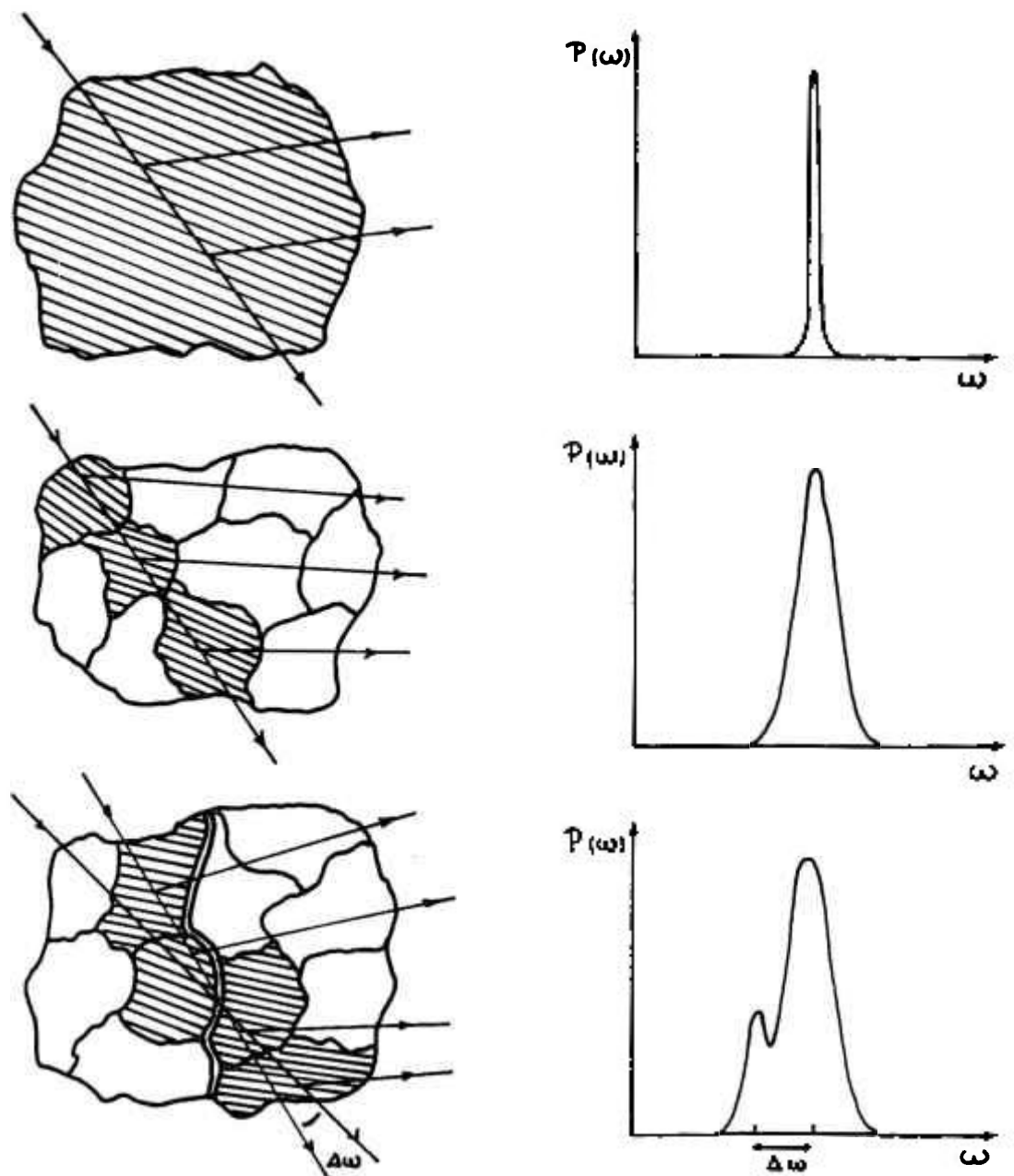
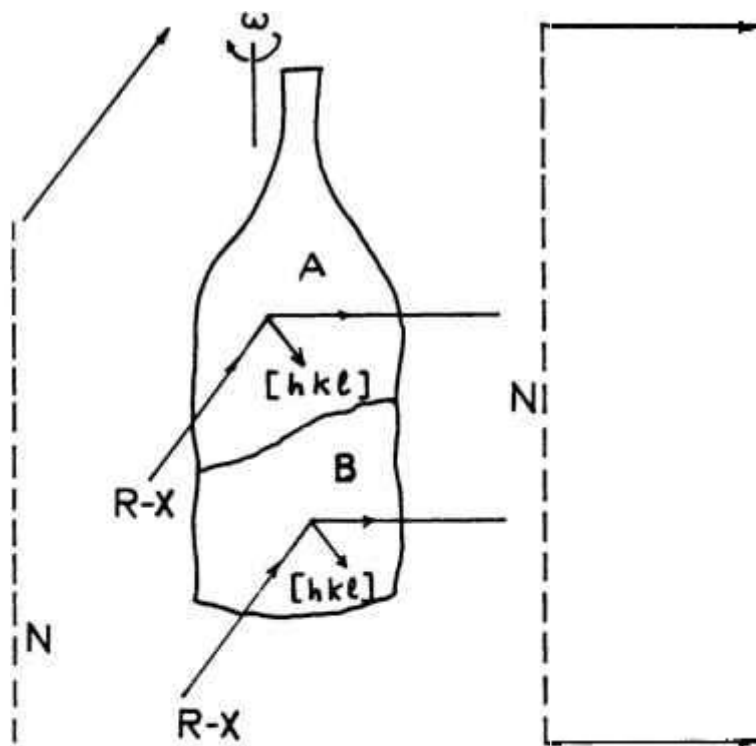


Figura 4.22 Representação de: (a) um monocristal perfeito, (b) um monocristal mosaico e (c) um cristal mosaico com mais de um domínio e as respectivas curvas de distribuição angular. A linha dupla em (c) indica a fronteira entre dois domínios. Os planos cristalinos difratantes estão indicados somente nos blocos que são atravessados pelo raio da radiação incidente.

observar todos os domínios cristalinos em uma só curva de intensidade. Com difração de raios-X, dadas as pequenas dimensões da secção transversal do feixe, somadas à grande absorção dessa radiação pela matéria (o que implica em pequena penetração do feixe na amostra) fica difícil a observação de mais de um domínio simultaneamente. A figura (4.23) é uma representação esquemática da obtenção de curvas de intensidade de um cristal, tanto com raios-X quanto com nêutrons. O cristal representado na figura tem dois domínios, A e B. Com nêutrons é possível observar uma curva de intensidade que é a composição dos dois domínios, A+B, em uma só medição. Com raios-X, os domínios são observados em medições distintas, A e B. Na realidade, como, em geral, uma só medição é feita, se tem A ou B. A determinação de vários domínios com raios-X é possível. Contudo, é necessário um processo bastante elaborado, com controle preciso das posições angulares, para se poder distinguir um domínio do outro. Observar que, na figura, foi levada em conta a maior resolução que pode ser obtida com raios-X: os picos na curva A+B com nêutrons não estão bem separados como mostrado nas curvas A ou B com raios-X.

Estudos detalhados da mosaicidade de cristais são normalmente realizados para a caracterização de cristais monocromadores de nêutrons, tais como Cu, Al e Pb^(46,47). Na área de crescimento de cristais, os estudos se restringem a observações da perfeição de um determinado cristal^(19,48) através de difratometria com raios-X ou com raios- γ como caracterização de uma propriedade do mesmo, sem correlação com o crescimento da amostra. Neste trabalho, relacionamos a mosaicidade dos cristais de BaLiF₃ com parâmetros do crescimento. Com base nos conceitos discutidos acima, foram considerados três aspectos relativos ao processo de crescimento: uniformidade do cristal, direção de crescimento e velocidade de rotação.



- Com raios-X, uma só curva é obtida (A ou B)
- Com nêutrons, é obtida uma composição (A+B) com uma só medição.

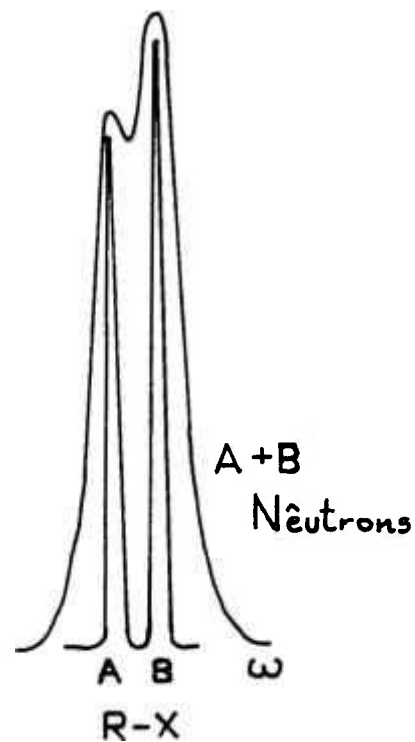


Figura 4.23 Medição da intensidade de uma reflexão hkl pelo método do cristal girante com nêutrons e com raios-X.

A) Uniformidade

Estudamos, inicialmente, duas regiões distintas de um mesmo cristal, as quais designamos por cone e corpo. A primeira região é característica do início do processo de crescimento onde, a partir da semente, ocorre o alargamento gradual do diâmetro do cristal. A segunda região caracteriza-se pelo crescimento do cristal em condições de equilíbrio, sendo o diâmetro mantido constante.

Foram utilizados para estas medidas dois cristais crescidos em condições análogas: direção [111], velocidade de rotação de 30 rpm e velocidade de puxamento de 1mm/h. O primeiro cristal, classificado como C#38, foi cortado conforme o esquema da figura 4.14, resultando em duas diferentes amostras: #38C (cone) e #38 (corpo). O segundo cristal, classificado como C#31, não foi cortado, sendo utilizado em sua forma original (amostra #31). Foram observadas nestas experiências as reflexões 111, 100 e reflexões cujos vetores de espalhamento encontram-se em uma direção perpendicular à direção de crescimento. A tabela 4 - 7, resume as características de todas as amostras utilizadas neste estudo.

As curvas de intensidade, obtidas por varredura omega (ω), mostraram que a região do cone apresenta, em todos os casos, maiores irregularidades que a região do corpo do cristal. De fato, comparando-se as curvas de intensidade medidas com as amostras #38C e #38 (figuras 4.24 e 4.25a), é possível observar que o cone apresenta-se não como um cristal mosaico único, mas como um cristal com dois ou mais domínios mosaicos. Este resultado é, de forma empírica, já conhecido por crescedores de cristais, sendo através destas medidas confirmado experimentalmente. O início do processo de crescimento envolve variações contantes nas condições térmicas do líquido em fusão, que resultam em variações da velocidade de crescimento e conseqüente variação do diâmetro do cristal. É lógico supor que a maior instabilidade das condições térmicas, durante o crescimento do cone, acarrete a formação de maiores distorções e defeitos na estrutura cristalina.

TABELA 4 - 7

crystal	direção de crescimento	velocidade de rotação (rpm)	forma da interface	classificação das amostras
C#01/89	[100]	10	convexa	#01 (corpo)
I#14/89	[111]	20	semi-plana	#14C (cone)
I#15/89	[111]	40	plana	#15C (cone)
I#17/89	[111]	60	côncava	#17C (cone)
C#24/90	[100]	30	plana	#24 (boule)
C#31/90	[111]	30	plana	#31 (boule)
C#38/90	[111]	30	plana	#38C (cone) #38 (corpo)
C#31/90	[111]	30	plana	#31 (boule)

LBF#38C - 30 RPM

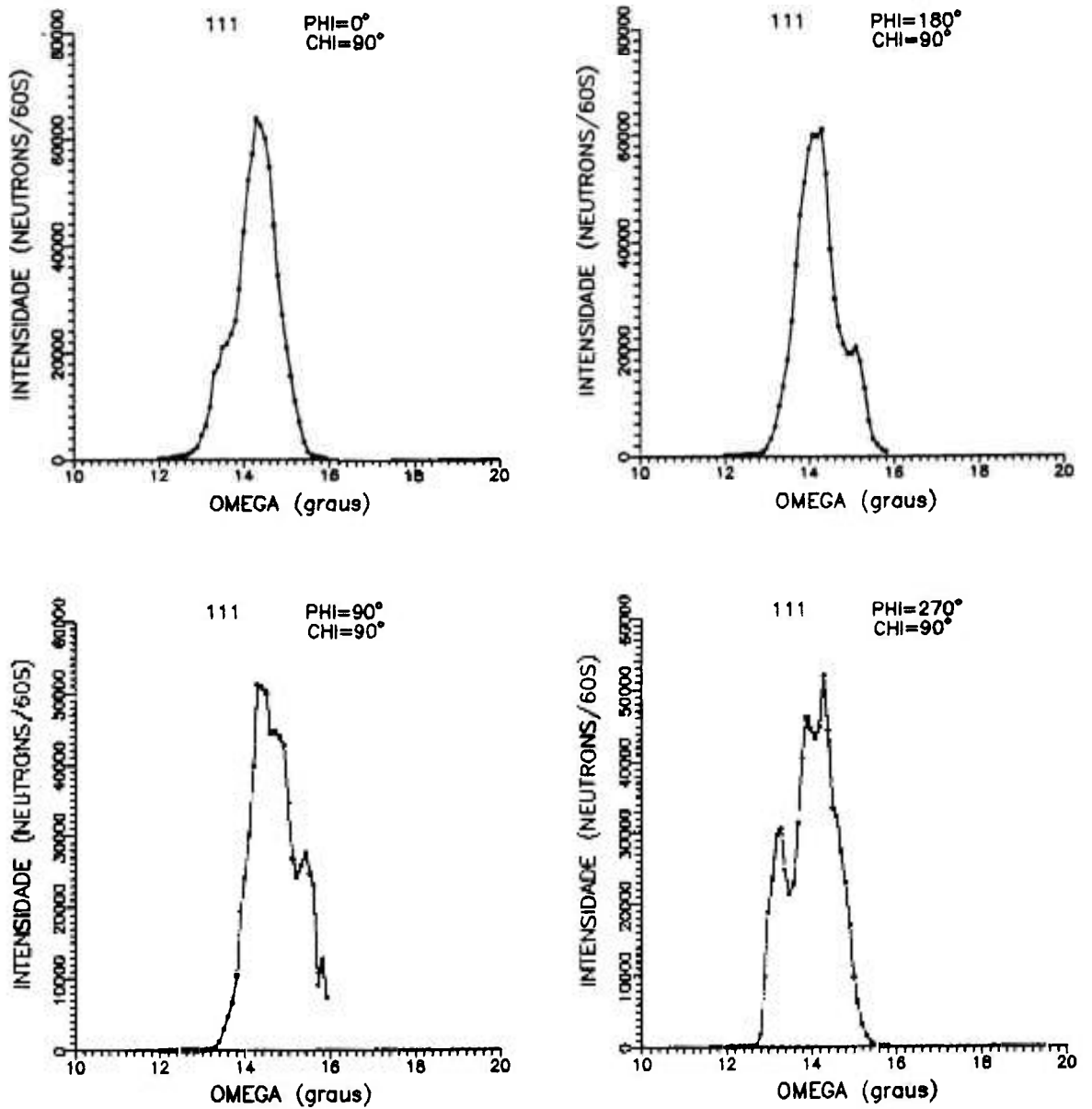
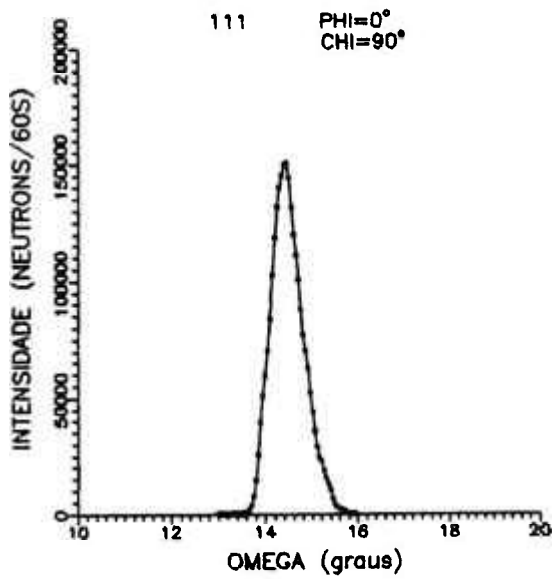
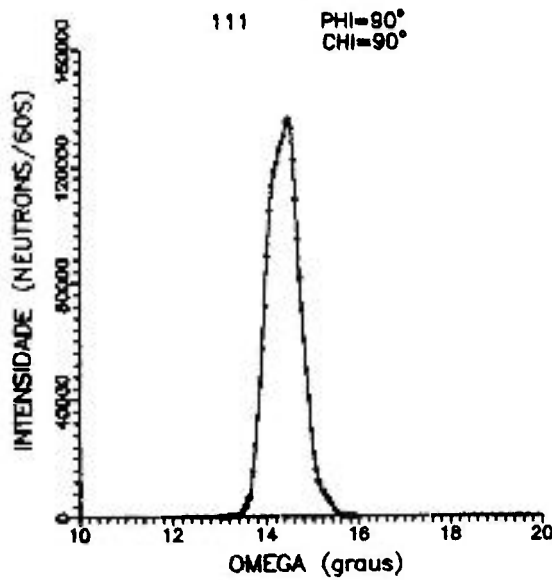
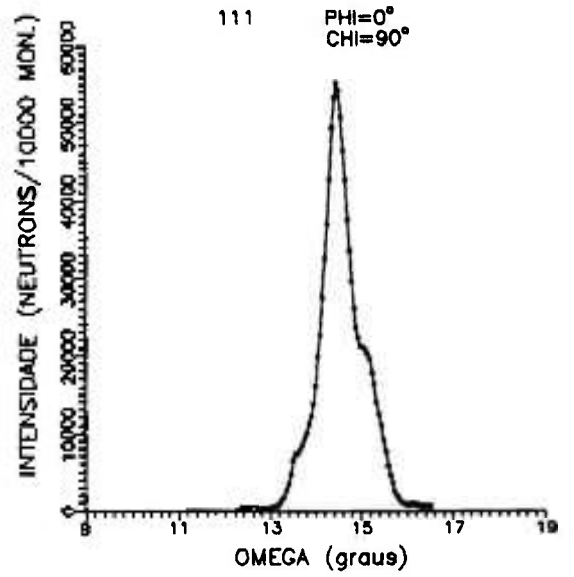


Figura 4.24 Varreduras ω da reflexão 111, da amostra #38C(cone), obtidas em $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ e 270° .

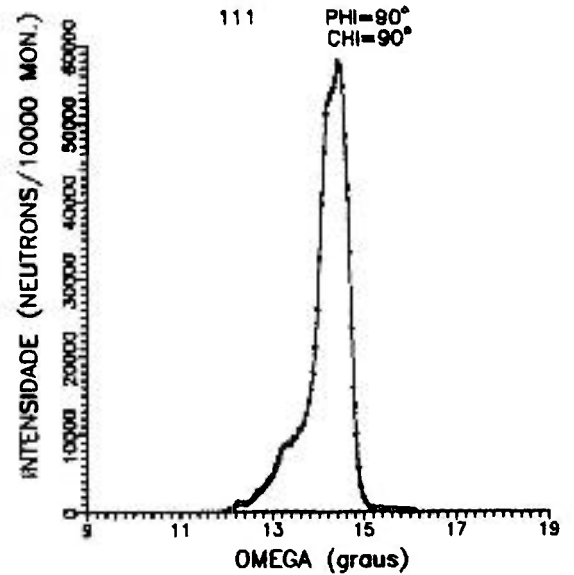
LBF#38 - 30 RPM



LBF#31 - 30 RPM



(a)



(b)

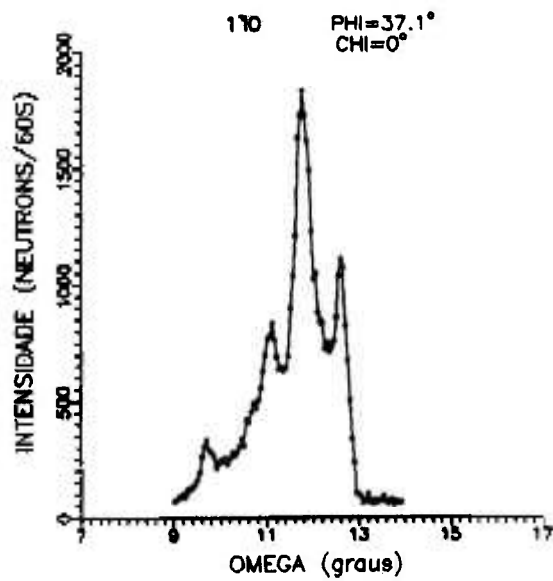
Figura 4.25 Varreduras ω da reflexão 111, obtidas em $\phi = 0^\circ$ e 90° , das amostras: (a) #38(corpo) e (b) #31 .

As variações do ângulo ϕ (PHI) nas medidas experimentais têm por objetivo a separação de domínios mosaicos que eventualmente tenham aparecido em forma superposta em uma das curvas. É possível, por exemplo, que um cristal apresente dois domínios mosaicos a profundidades diferentes com relação ao feixe incidente. Devido a fenômenos de espalhamento e absorção inerentes ao processo de interação da radiação com a matéria, a relação de intensidades entre os domínios mais próximos da superfície de incidência do feixe e os domínios à maior profundidade pode representar uma distribuição do mosaico não real. Este efeito pode ser observado comparando-se as curvas de intensidade da amostra #38C (figura 4.24), obtidas com $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ e 270° .

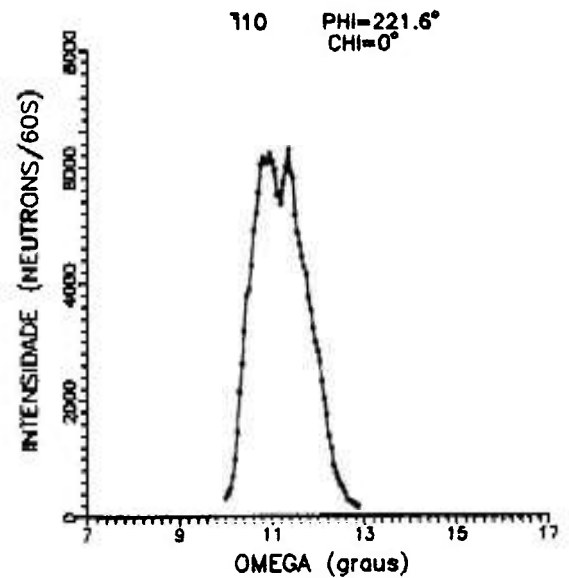
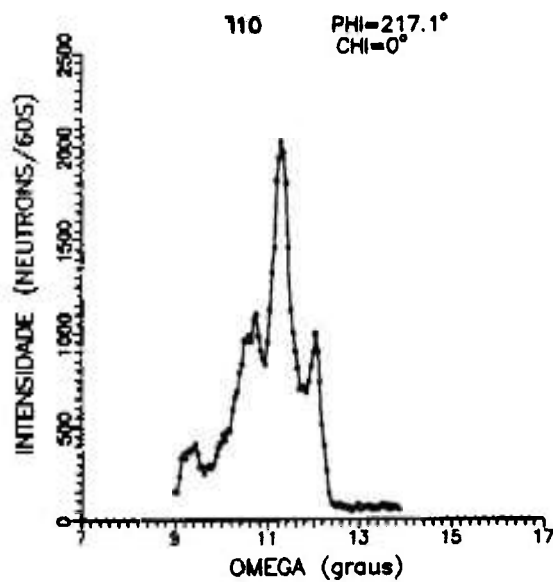
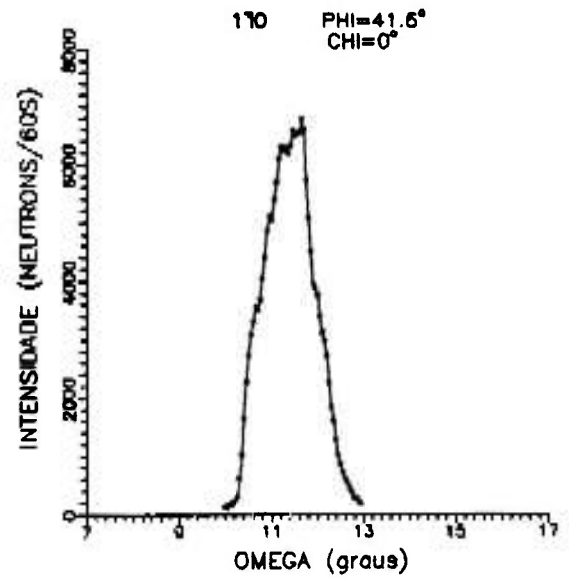
Embora o cone apresente curvas de intensidade mais irregulares, nota-se uma concordância dos efeitos observados no cone e no corpo de um mesmo cristal, em relação às diferentes direções. As curvas referentes às direções $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ e $\langle \bar{1}10 \rangle$ para o cone, na figura 4.26a, mostram-se muito mais irregulares - maior número de domínios mosaicos - que as curvas relativas à direção de crescimento, $[111]$, mostradas na figura 4.24; o mesmo é válido para o corpo nas curvas representadas nas figuras 4.26b e 4.25a. Os resultados obtidos em uma dada direção na região do corpo repetem-se, embora com uma maior dispersão angular de domínios na região do cone do cristal.

Conforme pode ser observado comparando-se as 4 curvas da figura 4.25 as medidas realizadas na direção de crescimento com o cristal inteiro revelaram resultados semelhantes aos observados no corpo do cristal. Por outro lado, as curvas das reflexões perpendiculares à direção de crescimento para estas duas amostras, representadas nas figuras 4.27 e 4.28 revelaram menor número de domínios mosaicos na amostra #38. Este resultado pode ser atribuído à ausência do cone. Entretanto, cabe considerar também a existência de diferenças intrínsecas entre as duas amostras. Dois cristais crescidos sob as mesmas condições dificilmente serão exatamente iguais; é sempre possível ocorrer pequenas variações, principalmente na distribuição de defeitos na

LBF#38C - 30 RPM



LBF#38 - 30 RPM



(a)

(b)

Figura 4.26 Varreduras ω , em direções perpendiculares à direção de crescimento, das amostras: (a) #38C (cone) e (b) #38(corpo).

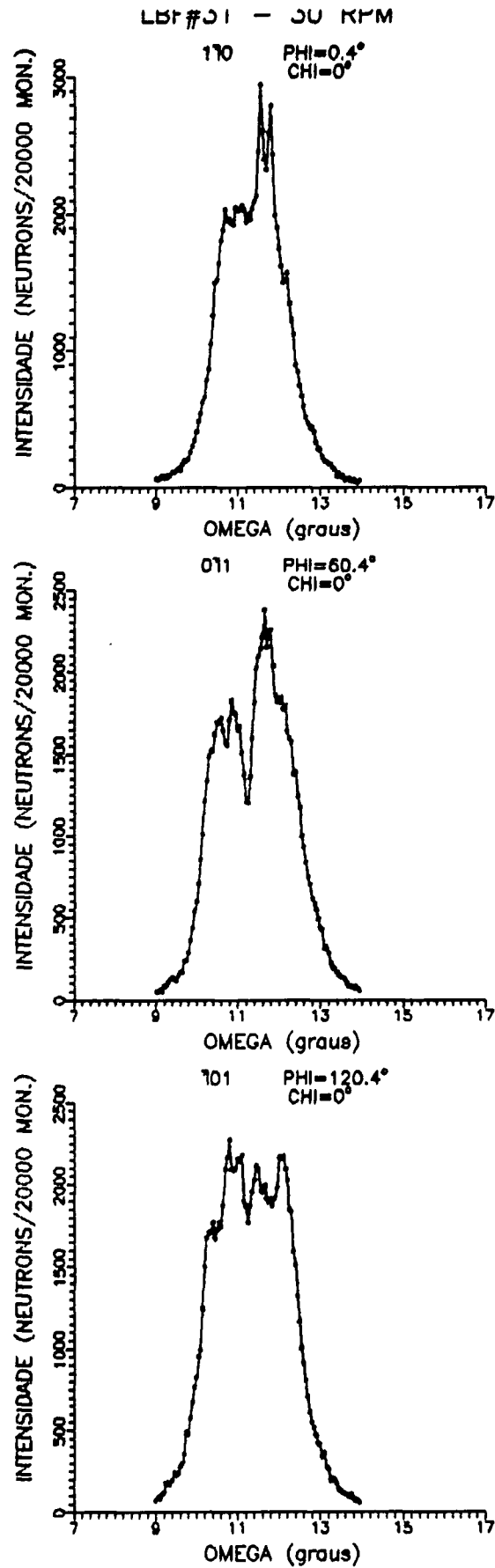


Figura 4.27 Varreduras ω medidas nas reflexões perpendiculares à direção de crescimento para a amostra #31.

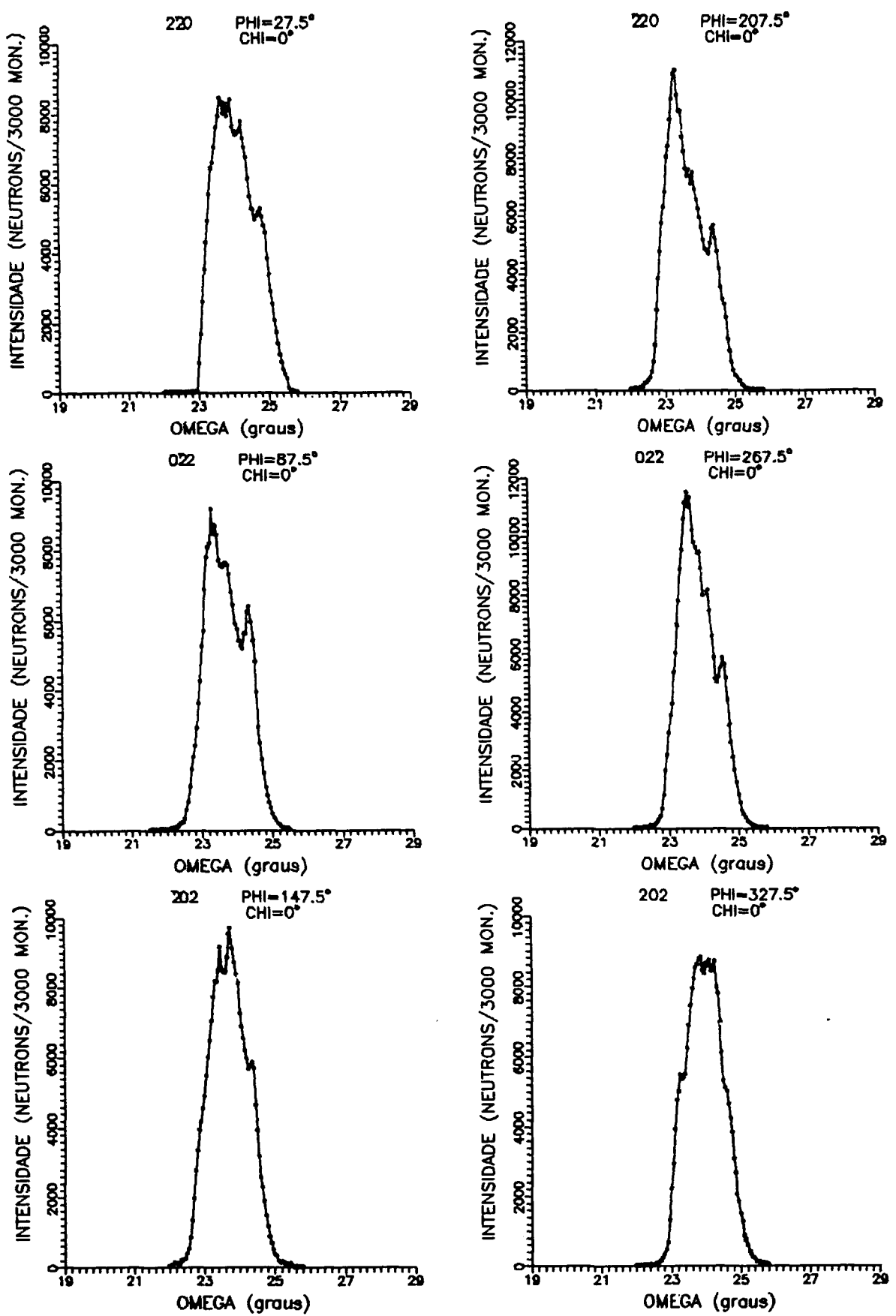


Figura 4.28 Varreduras ω medidas nas reflexões perpendiculares à direção de crescimento para a amostra #38.

estrutura. Na verdade, medidas realizadas com o cristal #31 cobrindo-se a região do cone com cádmio, que absorve fortemente os nêutrons, revelaram resultados análogos àqueles obtidos com o cristal inteiro. Essas medidas podem ser observadas na figura 4.29; a amostra coberta com cádmio é indicada por #31A. Voltando, portanto, às figuras 4.27 e 4.28 conclui-se que as diferenças existentes são devidas a características intrínsecas aos cristais. Deve-se levar em conta, nas considerações feitas acima, que o volume do cone é cerca de 1/3 do volume do cristal. Sua contribuição a uma curva de intensidade, obtida com o cristal inteiro, é menor do que a contribuição da região que forma o corpo.

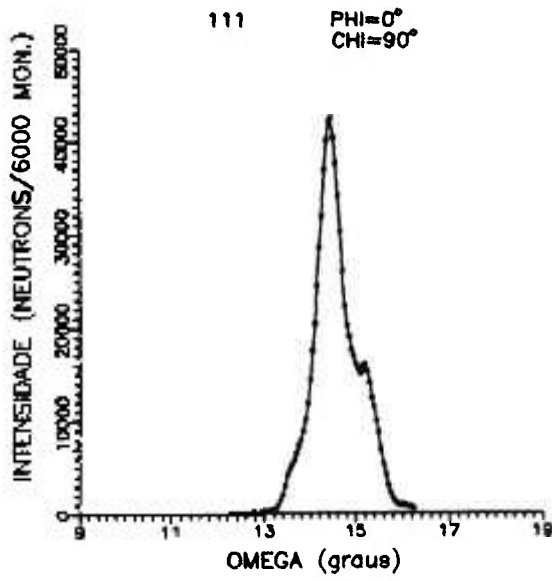
Nota-se de uma comparação entre as figuras 4.25a e 4.28 que o desvio entre os blocos mosaicos observado na direção de crescimento é da ordem de 0.4° e, nas direções perpendiculares à direção de crescimento, da ordem de 1.5° . É possível, portanto, considerar o cristal como praticamente único (monocristal), pelo menos no que se refere à direção de crescimento. A figura 4.30 mostra uma curva de intensidade tridimensional que permite uma melhor visualização da mosaicidade da amostra #38, na direção de crescimento.

B) Direção de crescimento

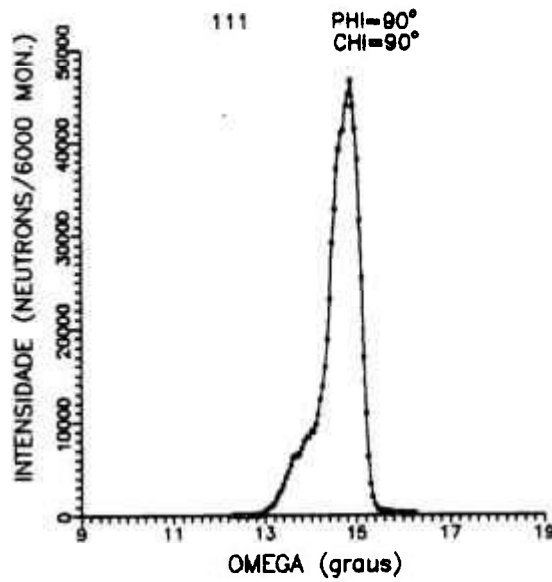
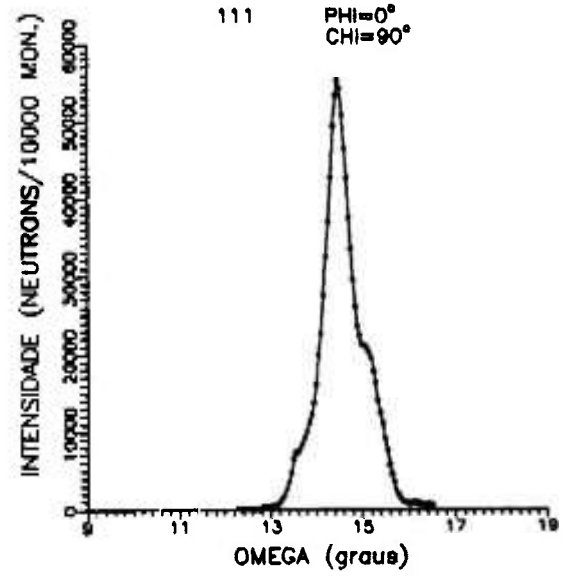
Para este estudo, foram comparados os resultados obtidos com dois cristais inteiros, C#31 e I#24, crescidos respectivamente nas direções [111] e [100] em condições similares. A partir da amostra #24, foram realizadas medidas análogas às mencionadas no item anterior para a amostra #31 (figuras 4.25b e 4.27).

A literatura aponta a direção [100] como melhor direção de crescimento para cristais com estrutura perovskita. A figura 4.31 confirma tal afirmação pois, as curvas de intensidade obtidas para o cristal crescido segundo a direção [100], mostram que o mesmo apresenta uma largura de mosaico muito pequena, representando um cristal aproxima

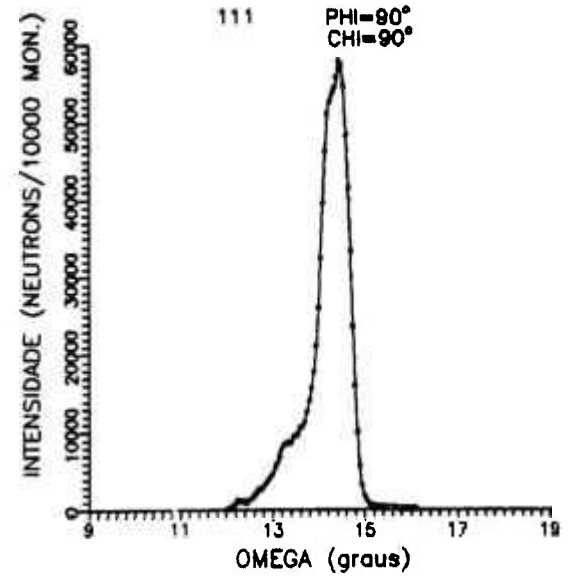
LBF#31A - 30 RPM



LBF#31 - 30 RPM



(a)



(b)

Figura 4.29 Varreduras ω , da reflexão 111, da amostra #31: (a) com máscara e (b) sem máscara na região do cone.

INTENSIDADE

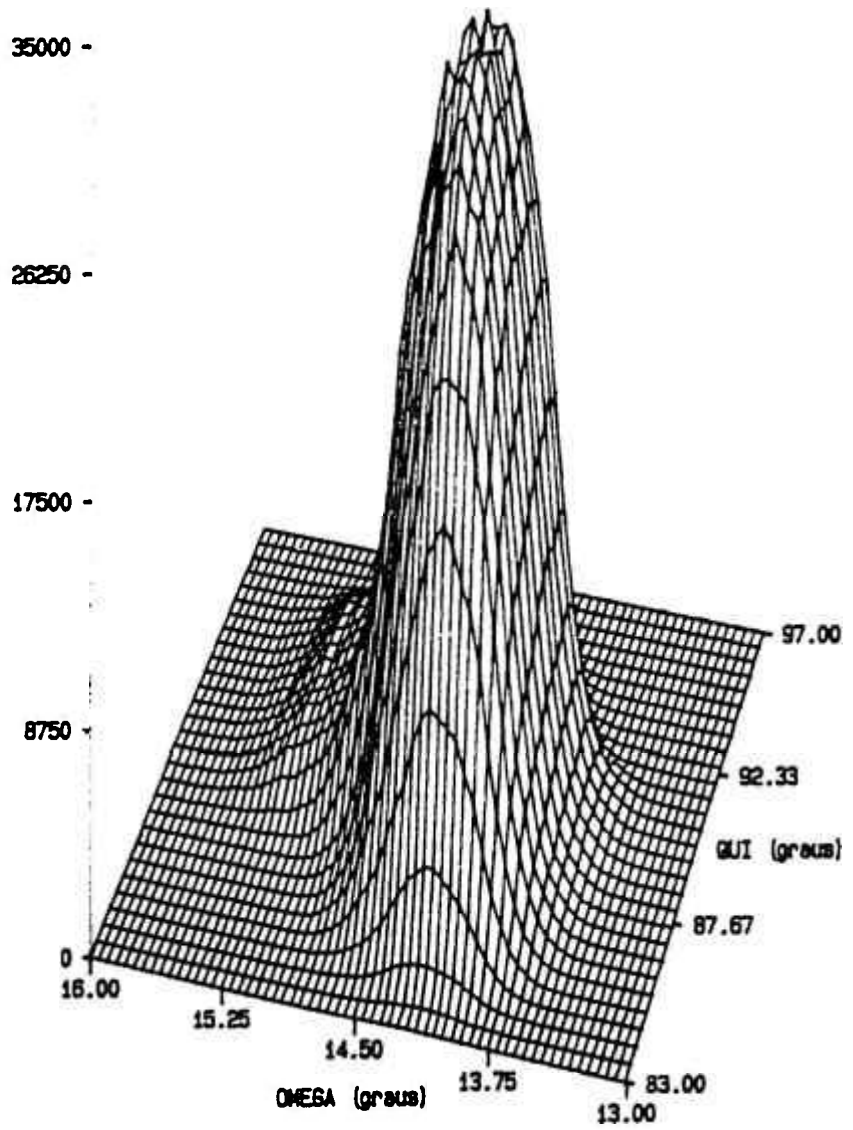


Figura 4.30 Curva de intensidade tridimensional obtida para a amostra #38(corpo).

damente perfeito. A figura 4.32 corresponde às curvas de rocking das amostras #24 e #31, nas respectivas direções de crescimento, após ser realizado um ajuste por gaussianas em cada uma delas através do programa MQD de ajuste de curvas⁽⁴⁹⁾. A ampliação na escala, igual para as duas curvas, permite a visualização das gaussianas ajustadas e a determinação das larguras de mosaico. A amostra #24 é constituída por dois domínios mosaicos distanciados de aproximadamente 0.2°. Um dos domínios contribui pouco para a intensidade da curva pois sua altura é cerca de 1/3 da altura do maior. A largura à meia-altura do domínio maior corresponde a 0.3° e a largura de mosaico η , calculada pela expressão [4.9], resultou igual a 0.13°. Com relação à amostra #31, ela é constituída por três domínios com aproximadamente 0.7° de largura na meia altura e desvio angular da ordem de 0.5°. O domínio maior tem largura de mosaico de 0.23° que corresponde praticamente ao dobro da largura de mosaico da amostra #24. A tabela 4 - 8 apresenta as larguras de mosaico para todos os domínios, nas duas amostras.

Apesar dos resultados acima cabe ressaltar que: não foi possível obter outro cristal nas mesmas condições de crescimento da amostra #24 (direção [100] e $w = 30$ rpm); todas as outras experiências resultaram em cristais com baixa resistência mecânica, tendo os mesmos quebrado durante o processo de resfriamento, ou logo após a retirada do forno. Inversamente, o crescimento da amostra #31 (direção [111] e $w = 30$ rpm) pôde ser reproduzido sem problemas.

TABELA 4 - 8

amostra #24			amostra #31		
domínio	β	η	domínio	β	η
1	0.31	0.13	1	0.54	0.23
2	0.14	0.06	2	0.80	0.34
			3	0.84	0.36

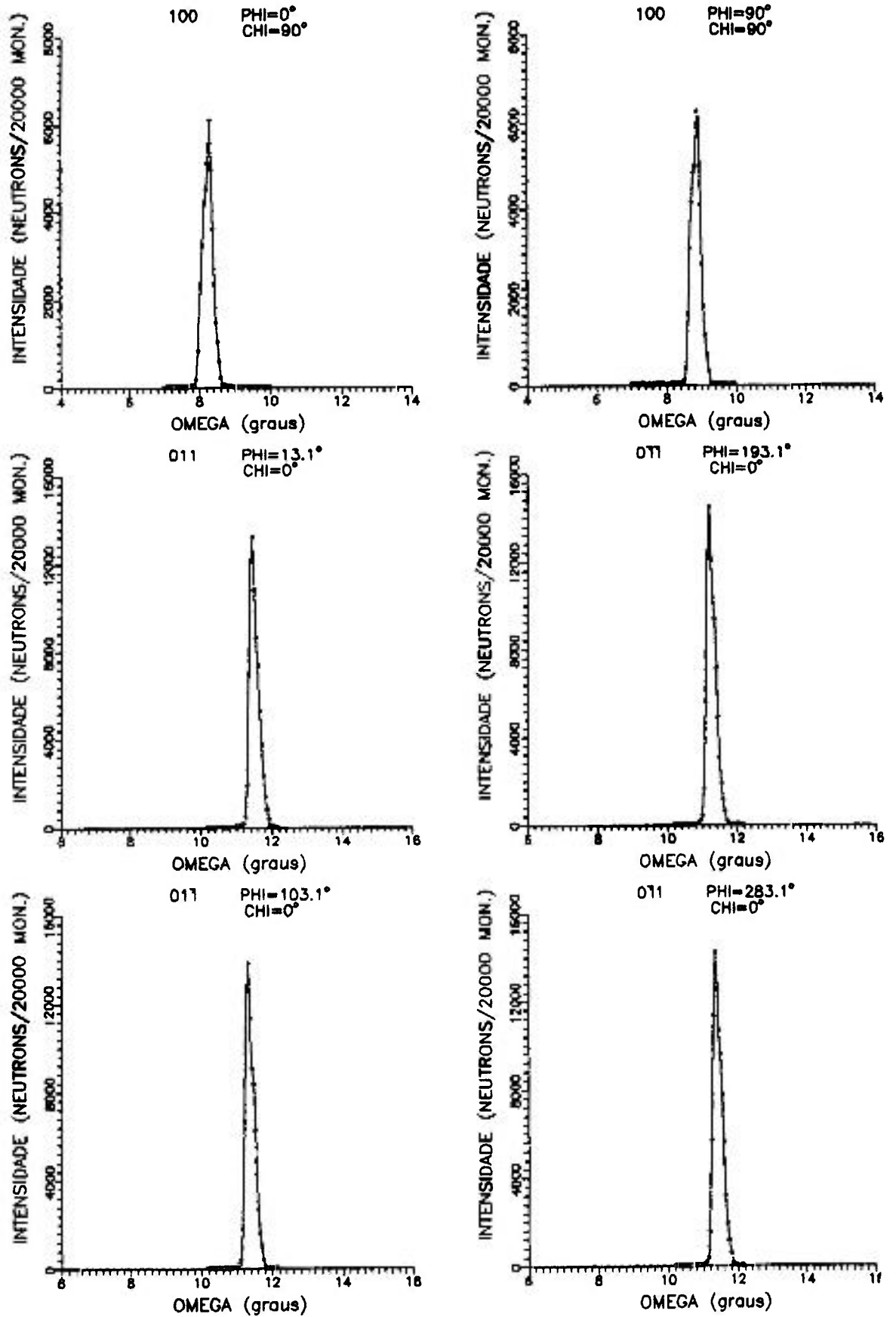


Figura 4.31 Varreduras ω da amostra #24 medidas na direção de crescimento e em reflexões perpendiculares à direção de crescimento .

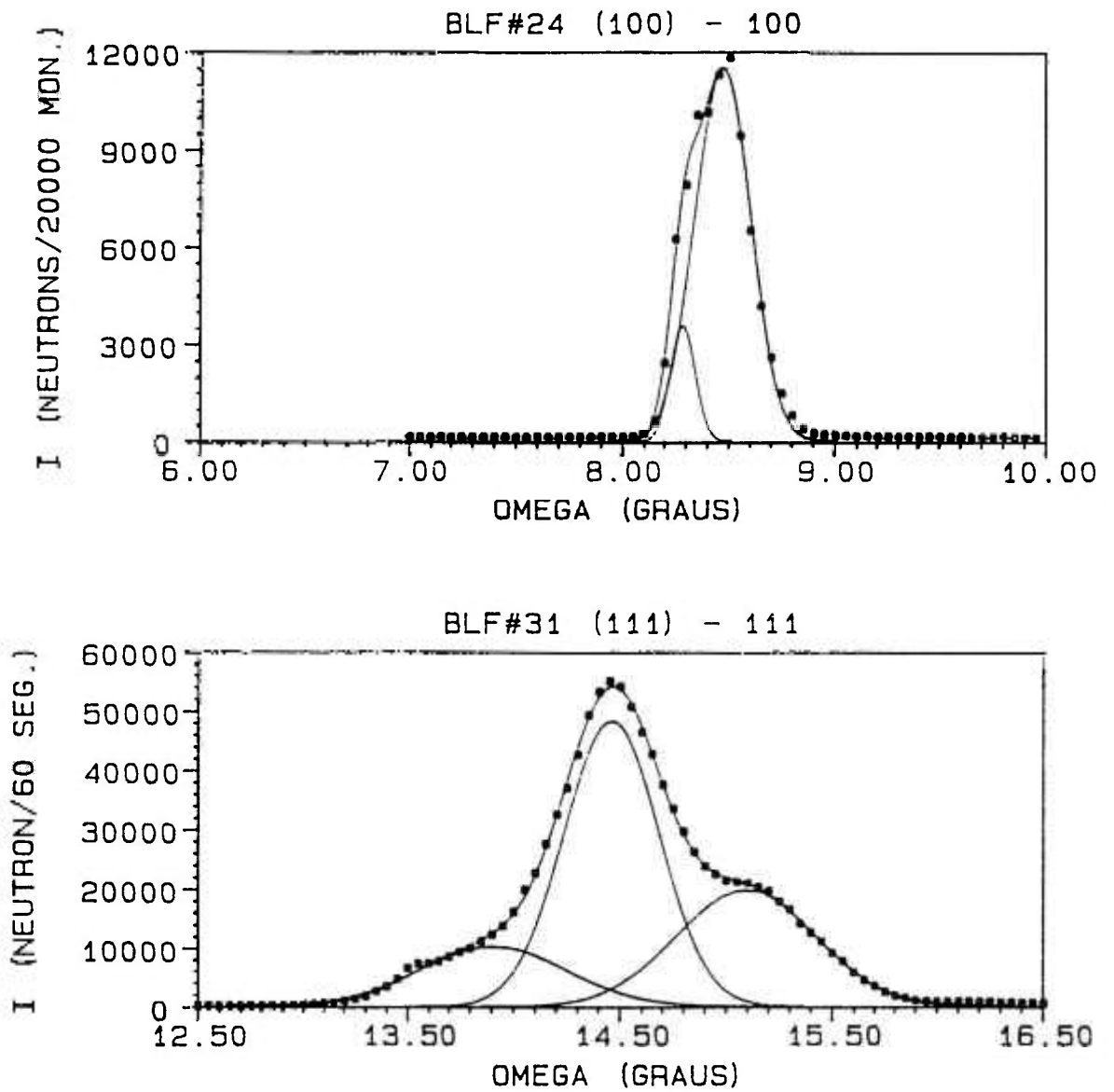


Figura 4.32 Ajuste por gaussianas de varreduras ω das amostras (a) #24 [100] e (b) #31 [111], correspondentes às respectivas direções de crescimento.

C) Velocidade de rotação.

Para o estudo da influência da velocidade de rotação na qualidade cristalina, foram comparadas as curvas de intensidade medidas em quatro amostras: #14C, #15C, #17C e #38C, crescidas segundo a direção [111], com velocidades de rotação de 20, 40, 60 e 30 rpm., respectivamente. Todas as amostras, como indicado na tabela 4 - 6 eram regiões de cones. A figura 4.33, mostra as curvas de intensidade obtidas. Observa-se que tanto uma interface convexa, característica do crescimento com 20 rpm, quanto uma interface côncava, decorrente do crescimento com 60 rpm, resultaram na formação de vários domínios mosaicos. Interfaces semi-planas ou planas, obtidas com w na faixa de 30 a 40 rpm, apresentaram os melhores resultados.

De forma análoga ao observado na figura 4.33, para direção de [111], a qualidade cristalina para direção [100] decresce quando o crescimento é realizado com velocidade de rotação muito baixa. A figura 4.34 mostra o gráfico tridimensional obtido a partir de medidas realizadas na amostra #01, crescida a partir de uma semente orientada na direção [100] com $w = 10$ rpm. A qualidade cristalina é inferior tanto em relação à amostra #24 (direção [100] e $w = 30$ rpm), como à amostra #38 (figura 4.30).

Embora o crescimento em ambas as direções apresente resultado análogo em relação a influência da velocidade de rotação na qualidade cristalina, o mesmo não pode ser dito em relação à qualidade óptica; o cristal #24 apresenta em sua região central um núcleo de centros difusores, enquanto o cristal #31 tem boa transparência.

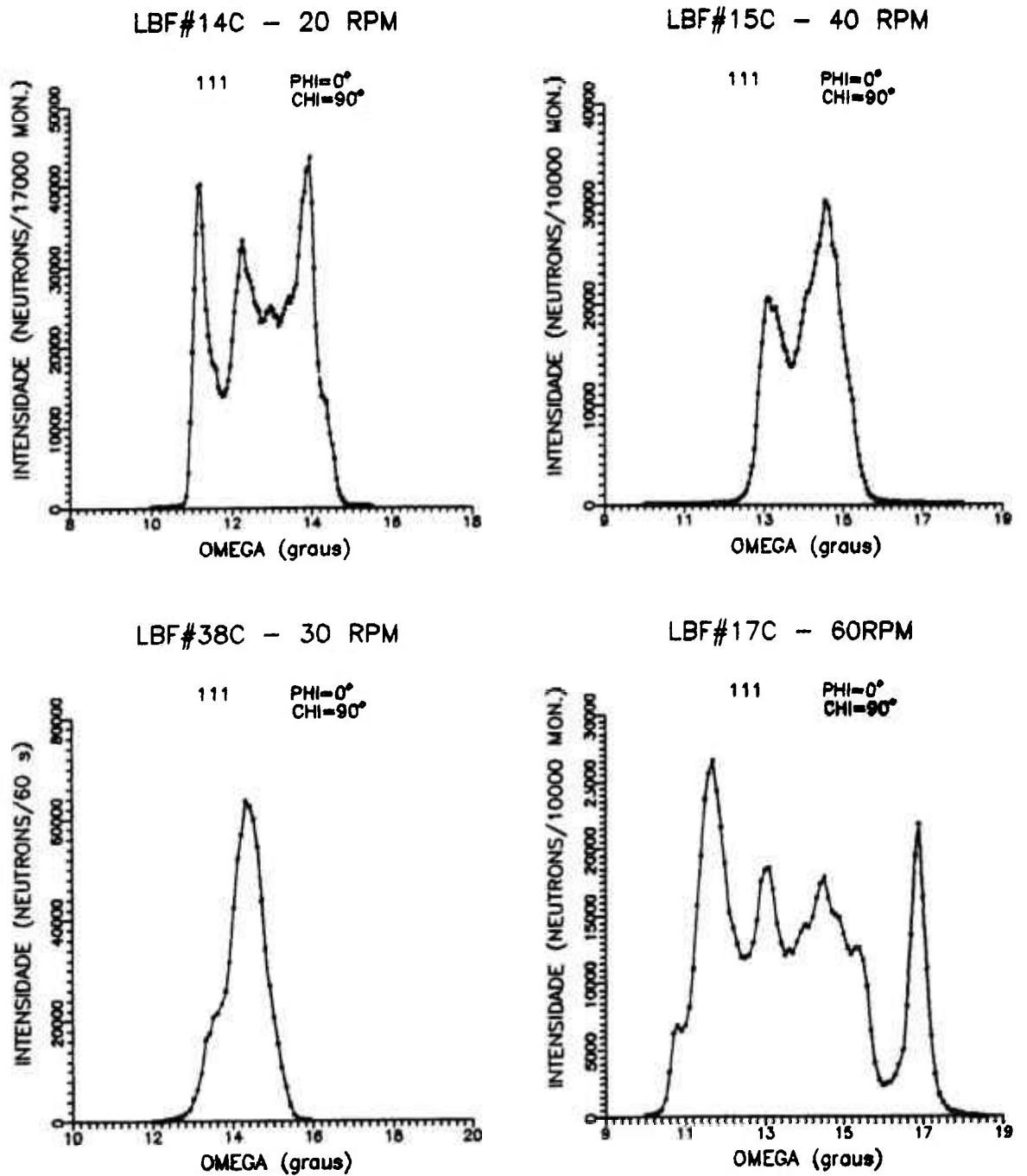


Figura 4.33 Varreduras ω para cristais crescidos com diferentes velocidades de rotação na direção [111].

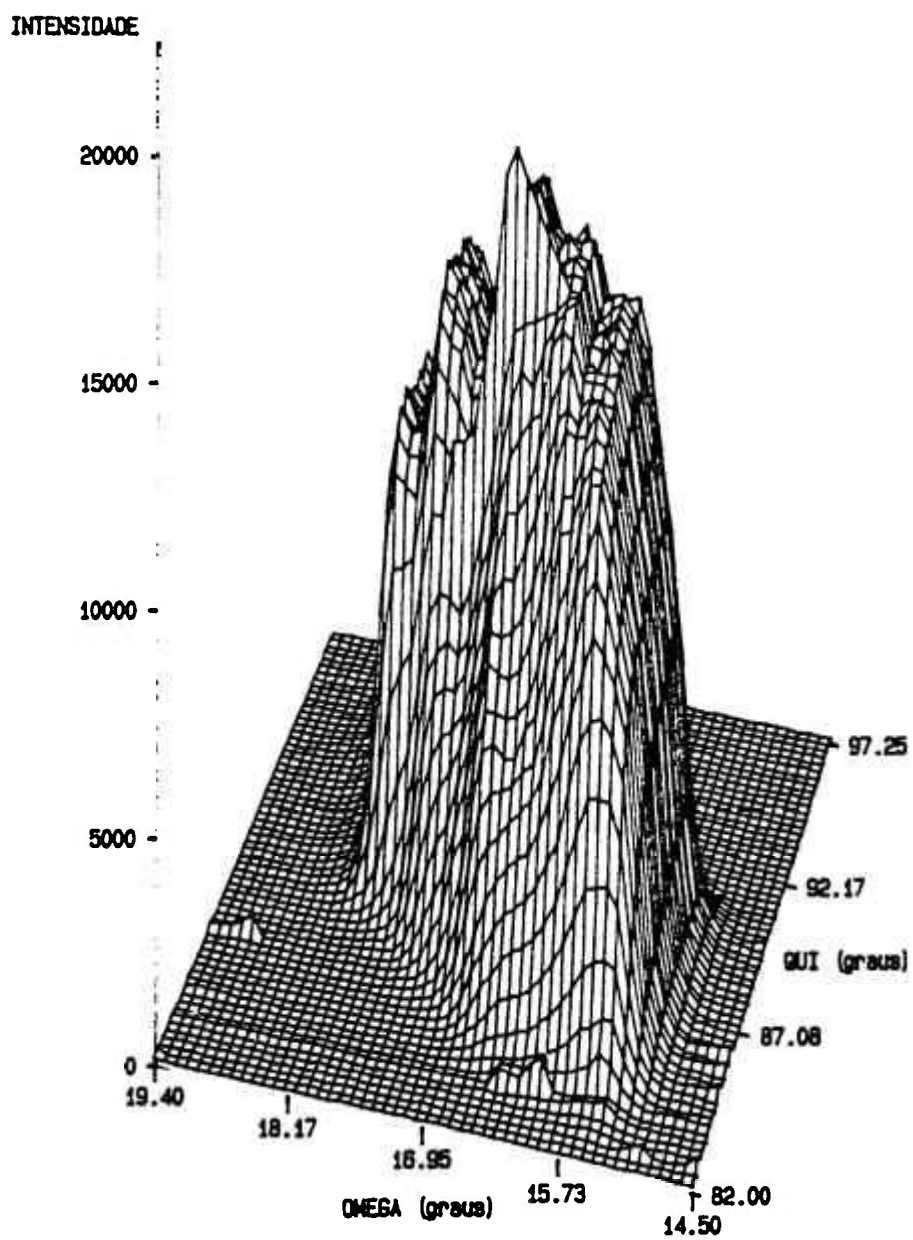


Figura 4.34 Curva de intensidade tridimensional obtida para a amostra #01.

IV.4 Crescimento de monocristais de BaLiF₃:Pb

A adição de PbF₂ no líquido em fusão já foi utilizada como um processo de purificação no crescimento de fluoretos como o CaF₂ e o BaF₂⁽⁵⁰⁾. O PbF₂ reage com impurezas de oxigênio eventualmente presentes no material em fusão diminuindo a probabilidade de contaminação por hidrólise. Além disto, sua alta pressão de vapor durante a fusão resulta, normalmente, em baixa incorporação de chumbo no cristal em crescimento.

Devido a esta última propriedade, para obtenção de cristais de BaLiF₃:Pb com concentrações da ordem de 0.1 a 1 mol%, partimos das seguintes composições no líquido: Ba_(1-x)Pb_(x)LiF₃ onde x = 0.05, 0.1 e 0.2. Utilizamos PbF₂ da Merck (optipur) e o mesmo processo de síntese descrito no item IV.2.1, exceto pelo fato do tratamento sob atmosfera de CF₄ ter sido realizado a uma temperatura mais baixa, a fim de minimizar a evaporação do fluoreto de chumbo. Em todos os processos de crescimento, observou-se a formação de chumbo metálico nas bordas do cadinho, além da deposição de uma fina película sobre a superfície do cristal, a qual desaparecia após tratamento térmico. O programa de temperatura foi alterado empiricamente a fim de compensar o efeito da introdução de PbF₂ em altas concentrações. Problemas com segregação foram observados somente para x = 0.2. As velocidades de rotação e crescimento foram mantidas em 30 rpm e 1mm/h, com exceção do crescimento com x = 0.2, onde w foi reduzido para 20 rpm a fim de minimizar o problema de segregação.

IV.4.1 Determinação do coeficiente de segregação

A fim de estimar o coeficiente de segregação do Pb^{2+} no BaLiF_3 , foram determinadas, através de análise de fluorescência de raios-x, as concentrações reais ao longo de três cristais crescidos com diferentes composições. Os valores obtidos foram então ajustados graficamente à equação da distribuição de impurezas para um processo de cristalização normal (equação [2.8]). Os resultados obtidos são mostrados na figura 4.35.

Observa-se uma boa concordância entre os resultados experimentais e os valores calculados para composições com $x = 0.05$ e 0.1 ; contudo, o mesmo não ocorre para $x = 0.2$. A equação [2.8] é válida para baixas concentrações de impurezas sendo previsto o erro experimental observado para adição de 20% de PbF_2 no BaLiF_3 . Para esta faixa de concentração, o coeficiente de segregação não é constante como admite o cálculo da equação [2.8] mas, passa a depender das relações de fase do sistema PbF_2 - BaLiF_3 . Na verdade, este comportamento era esperado também para as outras duas concentrações utilizadas, da ordem de 5% e 10%, consideradas ainda elevadas em relação à estequiometria do composto. Entretanto, o ajuste dos dados experimentais convergiu para valores bastante próximos. Para concentração inicial no líquido de 5 mol%, o coeficiente de distribuição calculado foi de 0.057 ± 0.001 , e para 10 mol%, de 0.049 ± 0.001 . Este resultado permitiu estimar (para a faixa de concentrações estudadas) um valor aproximadamente constante da ordem de 5×10^{-2} para o coeficiente de segregação do Pb^{2+} no BaLiF_3 .

0,05

composição 0,2
[2.8] (3-90) 2-1

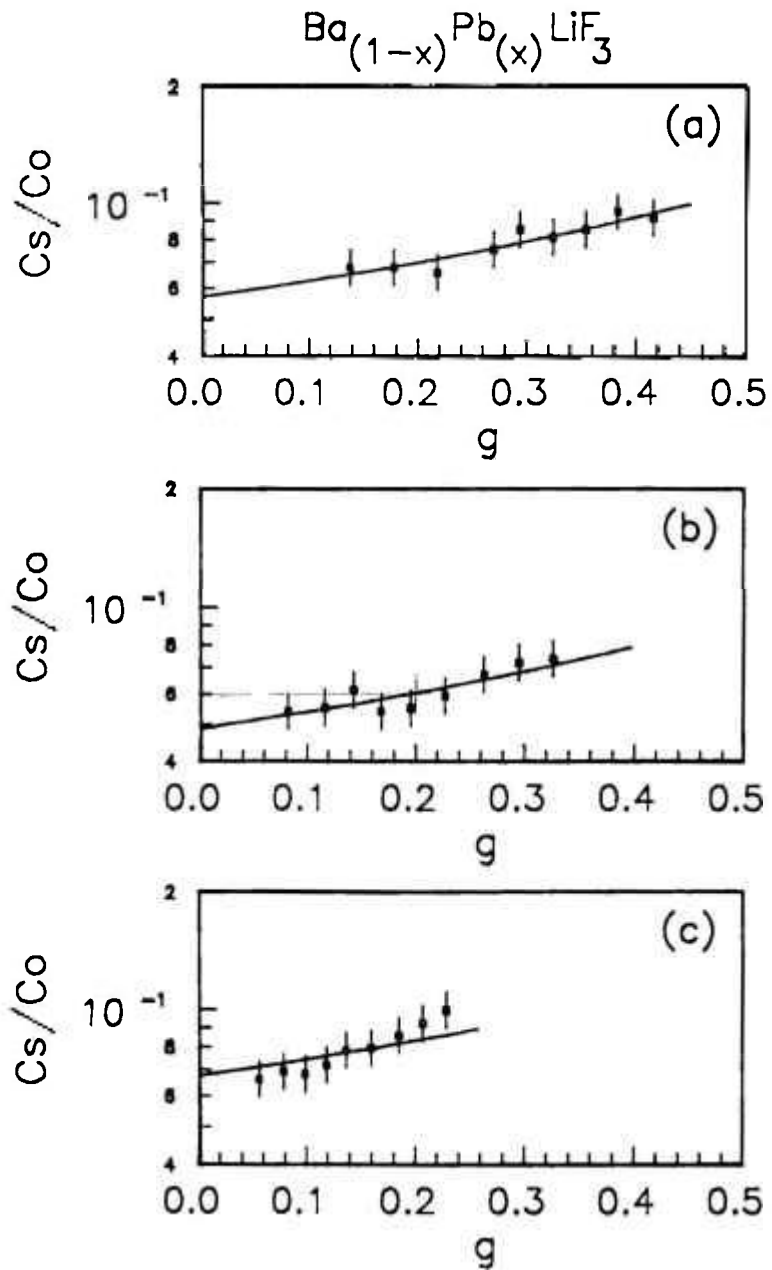


Figura 4.35 Variação da concentração relativa C_S/C_O com a fração de massa solidificada g para: (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.1$ e (c) $x = 0.2$. A curvas representam os melhores ajustes obtidos pela equação [2.8].

IV.4.2 Propriedades ópticas do BaLiF₃:Pb

IV.4.2.1 Espectro de Absorção

O BaLiF₃ apresenta uma larga faixa de transparência óptica que vai desde o ultravioleta distante⁽⁵¹⁾ (abaixo de 140nm) até o infravermelho (1200 cm⁻¹). Nesta extensa região espectral, qualquer mudança na absorção óptica, devido a transições eletrônicas ou vibracionais causadas por impurezas (ou defeitos) na rede, pode ser facilmente detectada por espectroscopia óptica.

A introdução de Pb²⁺ no BaLiF₃ resulta no aparecimento de uma banda de absorção na região do ultravioleta (\cong 200 nm). A figura 4.36 mostra o espectro de absorção de uma amostra pura e de uma amostra dopada com concentração da ordem de 10²⁰ Pb²⁺/cm³. Missori e Scacco⁽⁵²⁾ sugeriram em publicação recente, que íons Pb²⁺ substitucionais na rede perovskita cúbica do KMgF₃ apresentam uma configuração similar às impurezas metálicas univalentes (ns²) em haletos alcalinos, onde são observadas quatro bandas denominadas, em ordem crescente em energia, A, B, C e D.

De acordo com modelo teórico elaborado por Seitz⁽⁵³⁾ referente a bandas de absorção de íons Tl⁺ em haletos alcalinos e, generalizado mais tarde por Fukuda⁽⁵⁴⁾ para a família de íons de configuração externa fundamental ns², as bandas de absorção situadas na região do visível e do UV próximo (A, B e C) correspondem a transições eletrônicas no íon de impureza. O espectro de absorção óptica relativo a estas transições é constituído, em ordem crescente de energia, de: 1) uma banda A associada à transição $^1S_0 - ^3P_1$ proibida por spin, mas parcialmente permitida pelo acoplamento spin-órbita; 2) uma banda B associada à transição $^1S_0 - ^3P_2$ proibida por spin e por dipolo, mas permitida pelo acoplamento elétron-fônon e 3) uma banda C associada à transição $^1S_0 - ^1P_1$ totalmente permitida.

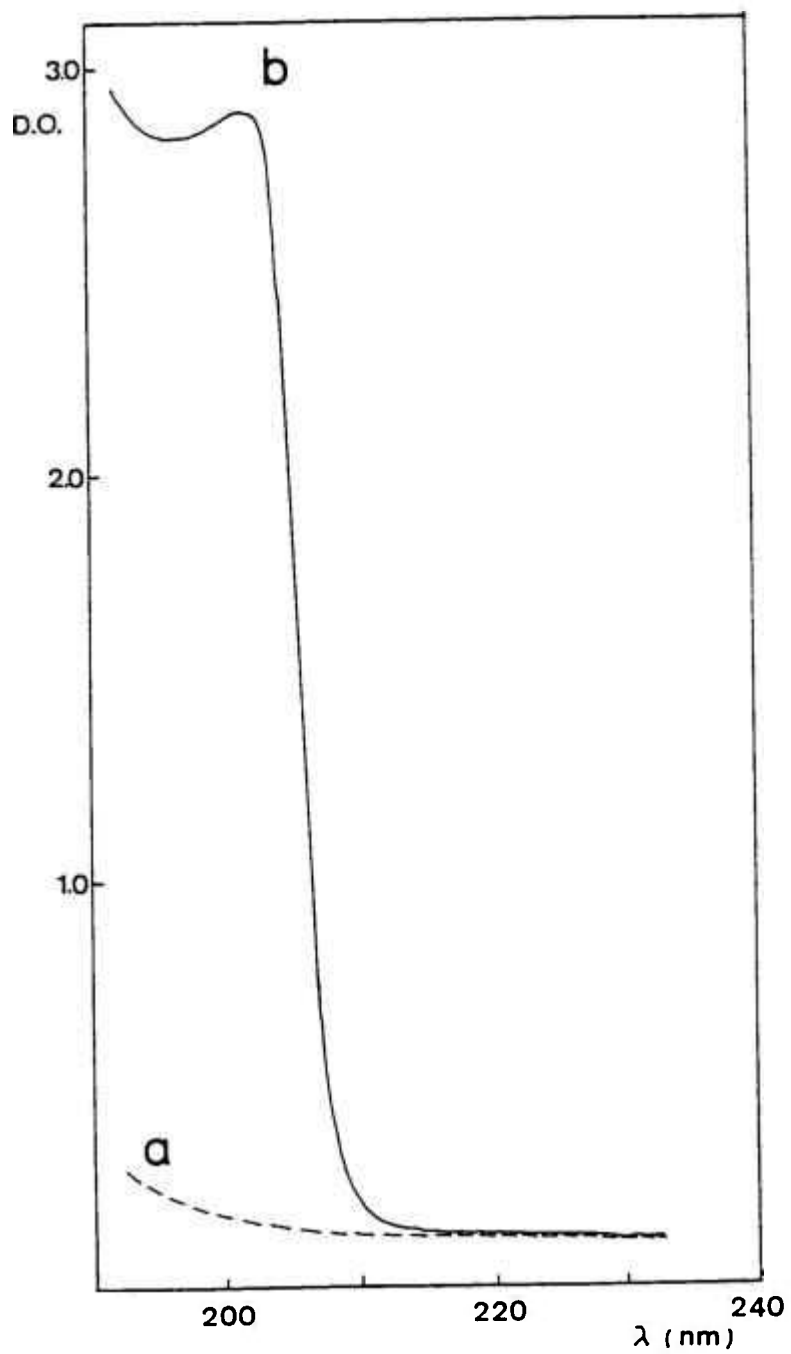


Figura 4.36 Espectro de Absorção de cristais de BaLiF₃ (a) puro e (b) dopado com Pb²⁺.

O espectro de absorção óptica do $\text{KMgF}_3:\text{Pb}$ na região VUV, obtido utilizando-se radiação Síncrotron⁽⁵²⁾, revelou quatro bandas de absorção em 248, 187, 152 e 130 nm associadas respectivamente às bandas A, B, C e D. A emissão à 77K do KMgF_3 para excitação em 248 nm consiste de duas bandas centradas em 440 e 557 nm, sendo a primeira atribuída aos íons Pb^{2+} , representando a banda de luminescência A, e a segunda (não observada em amostras puras) atribuída à luminescência ativada pelo dopante. Observou-se, ainda, através do estudo da excitação da luminescência da banda A, que esta absorção é composta por duas bandas centradas em 276 e 263 nm, estando a posição da segunda absorção em concordância com a posição previamente relatada por Hörsch e Paus⁽⁵⁵⁾ para íons de Pb^{2+} nesta matriz, respectivamente 218 e 263 nm. A existência de estruturas nas bandas A e C é observada em muitos cristais haletos alcalinos⁽⁵⁶⁾. A causa deste "splitting" não é completamente definida, existindo três propostas para explicá-las: 1) ocorrência de assimetria local devido à presença de outros íons ou vacâncias nas proximidades, 2) assimetria devido a uma distorção estática em uma rede cúbica perfeita, removendo a simetria normal e 3) efeito Jahn-Teller dinâmico.

Considerando-se a similaridade das matrizes KMgF_3 e BaLiF_3 (ambas perovskitas cúbicas) e a menor posição energética, atribuímos a absorção próxima a 200 nm à primeira absorção característica do Pb^{2+} no BaLiF_3 (banda A). Embora esta absorção não seja completamente resolvida devido ao limite de difração de nosso espectrofotômetro e à elevada concentração de Pb^{2+} em nossas amostras, observamos que a sua intensidade aumenta com a concentração destes íons na rede sendo, portanto, razoável associá-la à presença deste dopante.

Outro fator que suporta esta hipótese é a comparação das posições de máximo da banda A em fluoretos alcalinos terrosos dopados com Pb^{2+} (tabela 4 - 9). Todos apresentam absorções próximas à região de 200 nm.

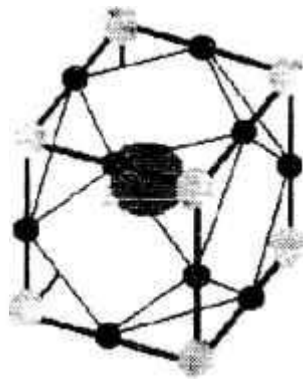
TABELA 4 - 9

Banda A relativa ao íon Pb^{2+} em diferentes matrizes⁽⁵⁷⁾

matriz	λ (nm)	E (ev)	$H_{1/2}$ (ev)
$MgF_2:Pb^{2+}$	204	6.08	5.16
$CaF_2:Pb^{2+}$	204	6.08	5.60
$SrF_2:Pb^{2+}$	203	6.10	5.49
$BaF_2:Pb^{2+}$	202.5	6.12	4.85

Em razão da proximidade do raio iônico ($R(Pb^{2+}) = 1.49$ e $R(Ba^{2+}) = 1.61$)⁽⁵⁸⁾ e da compensação de carga, espera-se que o íon Pb^{2+} ocupe uma posição substitucional ao Ba^{2+} na rede perovskita cúbica invertida do $BaLiF_3$ estando, portanto, em um sítio octaédrico de simetria O_h com coordenação 12 (figura 4.37). No caso do $KMgF_3$ que se caracteriza por uma estrutura perovskita clássica, segundo Missori e Scacco, o íon Pb^{2+} deve ocupar a posição substitucional ao Mg^{2+} que consiste de um sítio octaédrico com simetria O_h , mas com coordenação 6. Entretanto, segundo Hörsch e Paus, é mais provável que o Pb^{2+} substitua o íon K^+ ocupando um sítio de mesma simetria, mas com número de coordenação 12, ocorrendo a necessária compensação de carga pela formação de uma vacância catiônica.

Comparando-se as posições de máximo da banda A no $BaLiF_3$ e no $KMgF_3$, observa-se um deslocamento de energia da ordem de 1 ev. Contudo, nota-se da tabela 4 - 9, que as posições de máximo não se alteram consideravelmente, no caso dos alcalinos terrosos, com a mudança de rede. Esta aparente discordância dos resultados pode ser explicada assumindo-se a hipótese de Hörsch e Paus como mais provável, pois a diferença obser-



COORDENAÇÃO 12



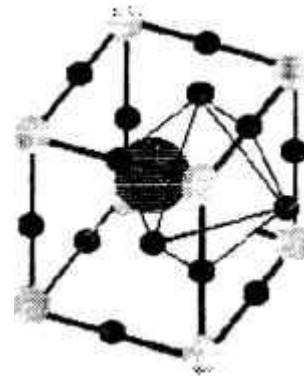
Ba $(1/2, 1/2, 1/2)$



Li $(0, 0, 0)$



F $(1/2, 0, 0)$
 $(0, 1/2, 0)$
 $(0, 0, 1/2)$



COORDENAÇÃO 6



Ba $(0, 0, 0)$



Li $(1/2, 1/2, 1/2)$



F $(1/2, 1/2, 0)$
 $(1/2, 0, 1/2)$
 $(0, 1/2, 1/2)$

Figura 4.37 Esquema da estrutura perovskita invertida do BaLiF_3 .

vada nas duas matrizes pode ser decorrente da diferente interação resultante da substituição de um íon monovalente no KMgF_3 e de um íon divalente no BaLiF_3 . A formação de um defeito substitucional do tipo $[\text{Pb}^{2+} - \text{vacância}]$ (figura 4-38) resultará em diferentes níveis de energia, quando comparado ao defeito substitucional $[\text{Pb}^{2+}]$.

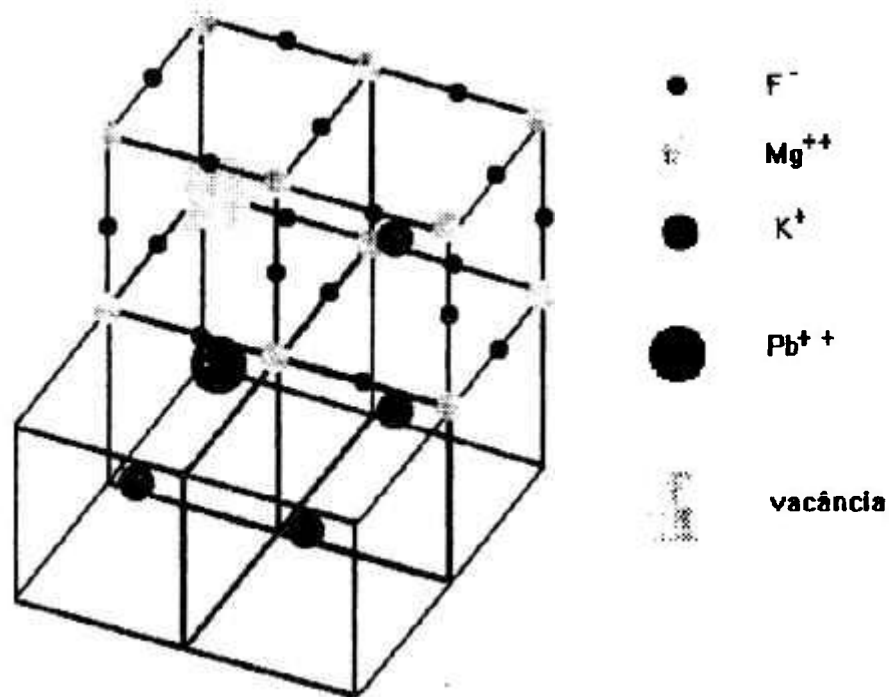


Figura 4.38 Esquema do defeito substitucional do tipo [Pb²⁺ - vacância] na estrutura perovskita clássica do KMgF₃.

IV.4.2.2 Luminescência do BaLiF₃:Pb

As investigações sobre a luminescência nos sólidos em geral fornecem informações sobre a estrutura de bandas e níveis de energia de impurezas e imperfeições da rede. O espectro de absorção óptica envolve estados eletrônicos do sistema com coordenadas nucleares de equilíbrio características do estado fundamental. O espectro de emissão luminescente envolve estados eletrônicos com coordenadas nucleares de equilíbrio do estado excitado a partir da qual ocorre a luminescência.

O estudo da luminescência de um íon de impureza ou um defeito da rede (como centros de cor) compreende a obtenção do espectro de

excitação e emissão do íon. No espectro de excitação, a emissão total é medida como função do comprimento de onda da luz de excitação. No espectro de emissão, o comprimento de onda da luz de excitação é mantida constante e a distribuição espectral da emissão é determinada.

O espectro de emissão óptica para excitação na região de 200 nm foi medido para 6 amostras de $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$ de diferentes concentrações (tabela 4 - 10) a temperaturas de 77, 150 e 300K. O espectro de excitação foi medido antes de cada medida de emissão, sendo este último obtido sempre na posição de máxima excitação. As curvas obtidas foram corrigidas para a distribuição espectral da lâmpada de excitação utilizada para a transmissão dos monocromadores e para a sensibilidade da fotomultiplicadora. Entretanto, cabe ressaltar que, devido às limitações do equipamento disponível para o estudo espectroscópico na região de 180 a 200 nm, os resultados obtidos foram analisados sob um ponto vista mais qualitativo do que quantitativo.

A figura 4.39 mostra o espectro de emissão da amostra 2 obtido a 77 K. A excitação da banda A resulta em um banda levemente assimétrica

TABELA 4 - 10

amostra	concentração (%)	espessura (mm)
1	0.35	2.0
2	0.48	1.4
3	0.53	1.65
4	0.70	1.65
5	1.36	1.65
6	1.92	1.65

centrada em 245 nm (5.05 ev). A decomposição desta banda, realizada através do ajuste por curvas gaussianas, resultou em 3 bandas distintas centradas em 255.1, 245.5 e 219.1 nm com larguras a meia altura respectivamente de 0.37, 0.30 e 0.44 ev.

Com o aumento da temperatura, a assimetria da emissão torna-se menos evidente devido ao alargamento da banda. À temperatura ambiente, observa-se apenas uma banda, praticamente simétrica, centrada em 241.6 nm (5.13 ev). Além do pequeno deslocamento da emissão para comprimento de onda menor, nota-se também o aumento da intensidade da emissão.

O espectro de excitação em 245.5 nm é mostrado na figura 4.40. Observa-se um comportamento inverso ao da emissão quanto à assimetria da banda: à temperatura ambiente, o ajuste por gaussianas resulta em duas gaussianas centradas em 203.9 e 198.1 nm com largura a meia altura de 0.25 e 0.45 ev, respectivamente; a 77 K, a excitação consiste de uma banda centrada em 194.5 nm e uma banda de pequena intensidade, quando comparada à primeira, centrada em 187.9 nm, resultando em uma leve assimetria da banda de excitação.

Em relação à concentração, observou-se que amostras com concentrações nominais maiores que 0.5% apresentaram alterações no espectro de emissão. Para estas amostras, a absorção centrada em 219.1 nm não é observada, contudo, tem-se uma nova absorção em 387.5 nm com largura a meia altura de 0.74 ev. Este efeito pode estar relacionado à presença de agregados de Pb^{2+} nestas amostras.

A figura 4.41 mostra a variação das intensidades das emissões em 245.5 e 255.1 nm corrigidas e normalizadas em relação à espessura e concentração das diferentes amostras. A intensidade da emissão centrada em 245.5 aumenta com a concentração do dopante até o valor limite de 0.5% quando, então, passa a decrescer até atingir um valor praticamente constante em torno de 1.5%. A emissão centrada em 255.1 não muda expressivamente sua intensidade na faixa de concentrações estudada. O decréscimo da emissão 245.5 nm pode ocorrer em razão da formação de agregados.

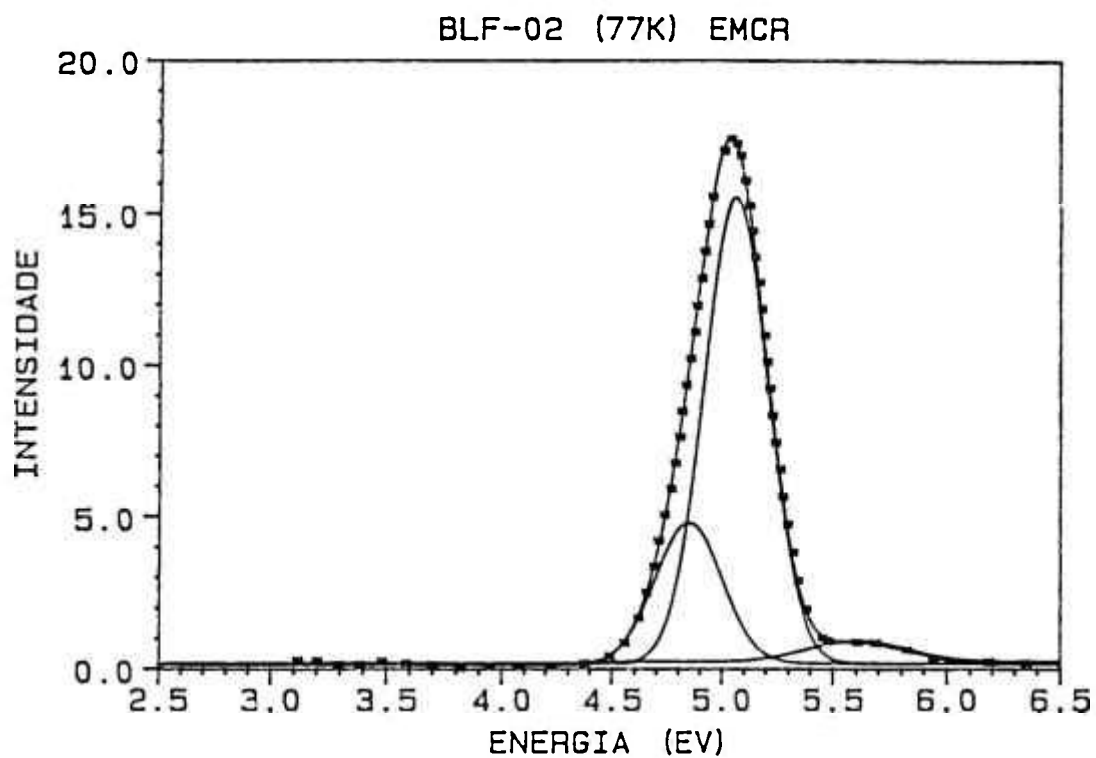


Figura 4.39 Espectro de emissão à 77K do Pb^{2+} para excitação em 245.5 nm

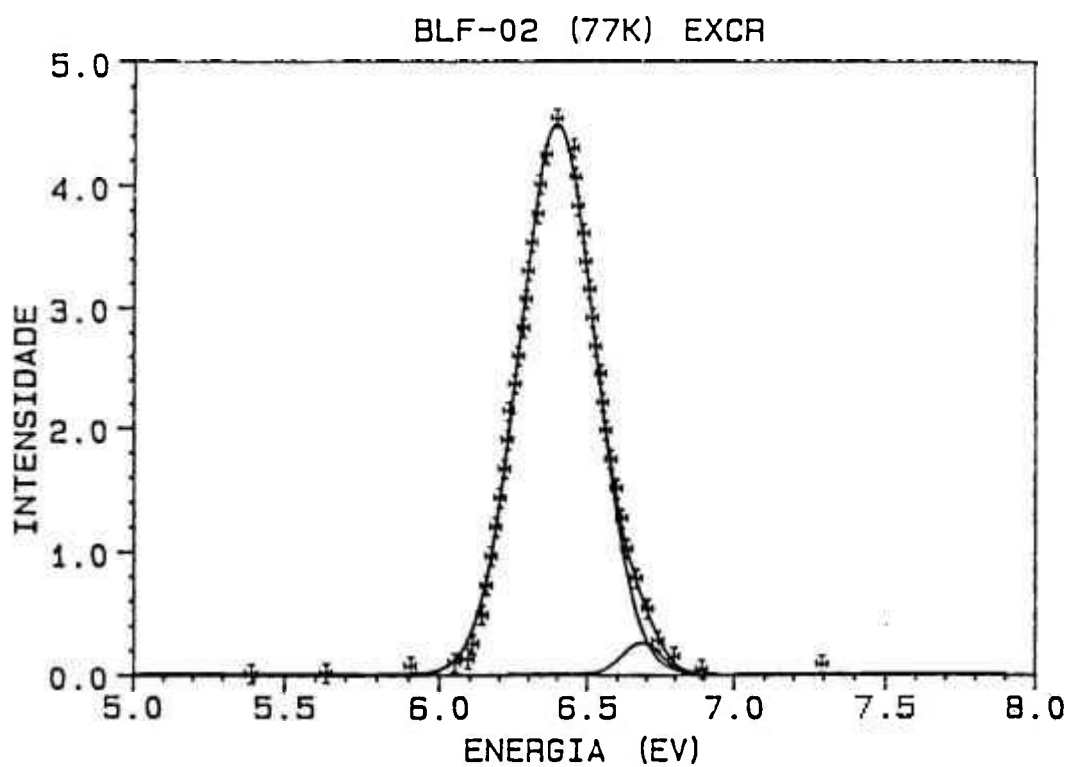


Figura 4.40 Espectro de excitação à 77K do Pb^{2+} no $BaLiF_3$.

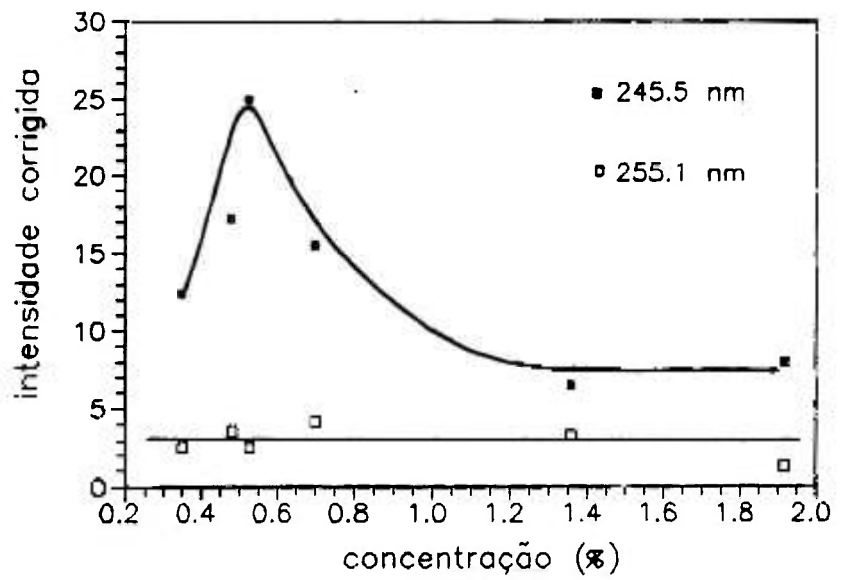


Figura 4.41 Variação da intensidade da emissão em relação à concentração das amostras para as bandas centradas em: 245.5 nm e 255.1 nm.

Capítulo V

Conclusões

O objetivo deste trabalho foi desenvolver o crescimento de monocristais de BaLiF_3 , pelo método de puxamento Czochralski, com qualidade óptica e cristalina apropriadas à sua utilização como um cristal laser ativo. Este fluoreto apresenta-se como um novo candidato a laser vibrônico quando dopado com, metais de transição como Ni^{2+} e Co^{2+} ou, Pb^{2+} (pela formação de centros $\text{Pb}(+1)$).

O crescimento de cristais homogêneos e com alta perfeição estrutural e óptica, a partir de compostos com fusão incongruente como o BaLiF_3 , apresenta várias dificuldades. Estas envolvem desde a síntese deste fluoreto com estequiometria e pureza adequadas, até o controle dos parâmetros de crescimento que evitem a formação de fases diversas da desejada. Foram desenvolvidos neste trabalho, como contribuições ao crescimento de fluoretos de fusão incongruente, o estudo do processo de síntese do BaLiF_3 sob atmosferas reativas, a preparação de cristais homogêneos e orientados de 30x80 mm considerando-se um programa de resfriamento baseado no diagrama de fase deste composto, a determinação da forma da interface sólido-líquido e sua influência, bem como, da orientação cristalográfica, na qualidade dos cristais crescidos.

O estudo comparativo da síntese do BaLiF_3 sob atmosfera mista de $\text{CF}_4 + \text{HF}$ e atmosfera pura de CF_4 demonstrou que, em ambos os casos, o processo de hidrólise é minimizado. Entretanto, cristais de BaLiF_3 sintetizados e/ou crescidos sob atmosfera de CF_4 apresentaram bandas de absorção na região do infravermelho (2800 cm^{-1}), as quais atribuímos a formação de agregados COH^- . Estas bandas não foram detectadas em cristais de BaLiF_3 obtidos nos processos de refino por zona sob atmosfera de HF . A formação deste agregado decorre, provavelmente, da presença de íons OH^- residuais na rede cristalina, ou seja, embora a presença do CF_4 minimize a hidrólise, a eficiência da reação $\text{CF}_4 - \text{H}_2\text{O}$, à temperatura de fusão do BaLiF_3 , não é total.

O abaixamento programado da temperatura do forno durante o processo de crescimento de monocristais de BaLiF_3 foi discutido com base nas relações de fase do sistema LiF-BaF_2 e na correlação deste fator com outros parâmetros característicos do processo de puxamento Czochralski. Mesmo trabalhando-se com um forno Czochralski sem dispositivo de controle de diâmetro, foi possível obter, de forma reprodutiva, monocristais com grandes dimensões ($30 \times 80 \text{ mm}$), homogêneos e com diâmetros praticamente constantes.

A incorporação de inclusões ou partículas pela frente de solidificação e a formação e propagação de defeitos são diretamente determinados pela orientação cristalográfica e pela forma e morfologia da interface de crescimento. Nossos resultados experimentais mostraram que para o BaLiF_3 a distribuição de temperatura no líquido em fusão é influenciada pelo fluxo convectivo presente no cadinho. A interação da convecção natural e da convecção forçada, decorrente da rotação do cristal durante o crescimento, leva à formação de interfaces sólido-líquido que vão desde fortemente convexas para baixas rotações (10 rpm) até levemente côncavas para velocidades da ordem de 60 rpm. Este comportamento é similar ao observado para materiais óxidos.

O estudo da mosaicidade de cristais por difração de nêutrons (e raios- γ) é frequentemente utilizado para caracterização da perfeição da

estrutura de materiais diversos. Contudo, a sua correlação direta com os parâmetros de crescimento de cristais fluoretos é uma contribuição deste trabalho. A mosaicidade dos cristais de BaLiF_3 está diretamente relacionada à orientação cristalográfica e à forma da interface sólido-líquido, sendo um bom parâmetro para caracterização da influência destes fatores na qualidade das amostras obtidas. A forma da interface sólido-líquido (convexa, plana ou côncava) ideal para obtenção de cristais de boa qualidade, em diferentes direções cristalográficas, pôde ser visualizada de modo extremamente claro através das curvas de varredura ω (ω).

Cristais de BaLiF_3 crescidos na direção [100] com interfaces planas mostraram alta qualidade cristalina. Tanto na direção de crescimento como em direções perpendiculares a esta, a largura de mosaico observada foi da ordem de 0.2° . Entretanto, nestas mesmas amostras, a qualidade óptica ficou comprometida pela presença de um núcleo de centros de difusão de luz na região central do cristal. O fato deste núcleo desaparecer quando o crescimento era realizado a partir de interfaces convexas é uma indicação de que sua origem não é devida a segregação de impurezas presentes no líquido em fusão. Supomos que este núcleo decorre de deformações localizadas causadas pela formação de defeitos na rede. A natureza exata destes centros difusores de luz ainda é desconhecida no BaLiF_3 .

Cristais de BaLiF_3 crescidos na direção [111] com interfaces planas mostraram tanto boa qualidade óptica quanto boa qualidade cristalina. Embora a qualidade dos cristais tenha diminuído nos crescimentos a partir de interfaces convexas, nesta direção cristalográfica não foi observada a presença de núcleos de difusão de luz. A determinação da mosaicidade destas amostras revelou, também, uma qualidade cristalina superior na direção do crescimento quando comparadas às direções perpendiculares. Esse comportamento não foi observado nos cristais obtidos na direção [100].

A introdução de uma determinada impureza em um cristal depende de propriedades físicas e químicas de ambos, ou seja, do dopante e da matriz. Em termos físicos, existe uma limitação de volume dos íons que podem, em princípio, ser introduzidos na rede; além disso, qualquer arranjo substitucional deverá preservar a neutralidade elétrica do cristal. Em termos químicos, deve-se considerar que a impureza irá se acumular na fase em que sua introdução resulte em menor crescimento da energia livre do sistema. Este parâmetro é representado pelo coeficiente de segregação da impureza. A introdução de íons Pb^{2+} no $BaLiF_3$ com concentrações da ordem de 1% a 2% e a caracterização preliminar de suas propriedades ópticas, foi possível apesar do baixo coeficiente de segregação do chumbo nesta matriz. As medidas realizadas evidenciaram que o íon Pb^{2+} ocupa a posição substitucional ao Ba^{2+} , sendo a neutralidade da rede mantida naturalmente. Os cristais obtidos permitirão o estudo futuro de centros $Pb^+(1)$ no $BaLiF_3$.

A determinação experimental dos parâmetros para refino por zona do $BaLiF_3$ abre a possibilidade do estudo mais detalhado das relações de fase e distribuição de dopantes no processo de cristalização deste composto. Experiências com esta técnica, além de permitirem a reciclagem do material restante do puxamento Czochralski, podem ser muito úteis no estudo preliminar de distribuição de outros dopantes no $BaLiF_3$.

Referências Bibliográficas

1. VAILLS, Y.; BUZARÉ, J. Y.; ROUSSEAU, M. Luminescent Cr³⁺ centres in KZnF₃: an investigation of the vibronic effects. J.Phys.:Condens.Matter, 2: 3997-4003, 1990.
2. JOHNSON, L.F.; GUGGENHEIM, H.J.; BAHNCK, D. Phonon-terminated laser emission from Ni²⁺ ions in KMgF₃. Opt. Lett., 8: 371-3, 1983.
3. HÖRSCH, G.; PAUS, H.J. A new color center laser on the basis of lead-doped KMgF₃. Opt. Commun., 60, 1-2: 69-73, 1986.
4. GESLAND, J.Y. Cristallogénèse de fluorures pour études fondamentales et applications optiques. Le Mans, 1984. (Thèse de Doctorat d'Etat. Université du Maine, França).
5. ABELL, J.S.; HARRIS, I.R.; COCKAYNE, B.; PLANT, J.G. A DTA study of zone-refined LiRF₄ (R = Y,Er). J. of Materials Science 11: 1807-16, 1976.
6. GRANNEC, J.; LOZANO, L. Preparative methods. HAGENMULLER, P. (Ed.). Inorganic solid fluorides: Chemistry and Physics. Academic Press, Inc., 1985.
7. GRANNEC, J. Bordeaux, 1970. (Thesis, University of Bourdeaux, France) apud GRANNEC, J.; LOZANO, L. Preparative methods. HAGENMULLER, P. (Ed.). Inorganic solid fluorides: chemistry and physics. Academic Press, Inc., 1985.
8. GRANNEC, J.; LOZANO, L.; PORTIER, J.; HAGENMULLER, P. Z. Anorg. Allg. Chem. 385: 26, 1971 apud GRANNEC, J.; LOZANO, L. Preparative methods. HAGENMULLER, P. (Ed.). Inorganic solid fluorides: chemistry and physics. Academic Press, Inc., 1985.
9. PASTOR, R.C.; PASTOR, A.C. Crystal growth in a reactive atmosphere. Mat. Res. Bull. 10: 117-24, 1975.

10. PASTOR, R.C.; ARITA, K. Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere. Mat. Res. Bull. 10: 493-500, 1975.
11. PASTOR, R.C.; ARITA, K. Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere. Part II. Mat. Res. Bull. 11: 1037-42, 1976.
12. ROSENBERGER, F. Fundamentals of crystal growth I. Macroscopic equilibrium and transport concepts. 2^o ed. New York, Springer-Verlag, 1979.
13. PFANN, W.G. Zone melting. New York, John Wiley, 1958.
14. BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. J. Chem. Phys. 21: 1987-91, 1953.
15. LORD, N.W. Trans. A.I.M.E., 197: 1531, 1953 apud PAMPLIM, B.R. (Ed.) Crystal growth. 1^o ed. London, Pergamon Press, 1975.
16. REISS, H. Trans. A.I.M.E. 197: 1054, 1954 apud PAMPLIM, B.R. (Ed.) Crystal growth. 1^o ed. London, Pergamon Press, 1975.
17. GOODMAN, C.H.L. Research 7: 168, 1954 apud PAMPLIM, B.R. (Ed.) Crystal growth. 1^o ed. London, Pergamon Press, 1975.
18. GATOS, H.C. On the selection of methods for crystal growth. The methods. BARDSLEY, W.; HURLE, D.T.J.; MULLIN., J.B. (Ed.). Crystal growth: a tutorial approach. Proceedings of the Third International Summer School on Crystal Growth, 1977. Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1979.
19. LAUDISE, R.A. The growth of single crystals. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1970.
20. LAMPRECHT, R.; SCHWABE, D.; SCHARMANN, A.; SCHULTHEISS, E. Experiments on buoyant, thermocapillary, and forced convection in Czochralski configuration. J. Crystal Growth 65: 143-52, 1983.

21. CARRUTHERS, J.R.; NASSAU, K. Nonmixing cells due to crucible rotation during Czochralski crystal growth. J. Appl. Phys. 39: 5205-14, 1968.
22. KOBAYASHI, N.; ARIZUMI, T. Computational studies on the convection caused by crystal rotation in a crucible. J. Crystal Growth 49: 419-25, 1980.
23. MIHELICIC, M.; WINGERATH, K.; PIRRON, Chr. Three-dimensional simulations of the Czochralski bulk flow. J. Crystal Growth 69: 473-88, 1984.
24. de ANDRADE SCALVI, L.V.; MOKROSS, B.J.; ZAGO, J.V. Simulação numérica da convecção forçada no crescimento de silício pelo método Czochralski. Revista de Física Aplicada e Instrumentação 2: 93-104, 1987.
25. OKANO, Y.; FUKUDA, T.; HIRATA, A.; TAKANO, N.; TSUKADA, T.; HOZAWA, M.; IMAISHI, N. Numerical study on Czochralski growth of oxide single crystals. J. Crystal Growth 109: 94-8, 1991.
26. BRANDLE, C.D. Simulation of fluid flow in $Gd_3Ga_5O_{12}$ melts. J. Crystal Growth 42: 400-4, 1977.
27. OZOE, H.; TOH, K.; INOUE, T. Transition mechanism of flow modes in Czochralski convection. J. Crystal Growth 110: 472-80, 1991.
28. JORDAN, A.S. Estimated thermal diffusivity, Prandtl number and Grashof number of molten GaAs, InP and GaSb. J. Crystal Growth 71: 551-8, 1985.
29. JORDAN, A.S. Some thermal and mechanical properties of InP essential to crystal growth modeling. J. Crystal Growth 71: 559-65, 1985.
30. BROWN, R.A. Theory of transport processes in single crystal growth from the melt. AIChE Journal 34: 6, 881-911, 1988.

31. KOBAYASHI, N. Computational simulation of the melt flow during Czochralski growth. J. Crystal Growth 43: 357-63, 1978.
32. BURSHTEIN, Z.; AZULAY, M. Programming of crystal diameter in Czochralski growth by a cooling plot: application to InSb. Mat. Res. Bull. 19: 49-57, 1984.
33. NEUHAUS, A.; HOLZ, H.G.; KLEIN, H.D. Zur Einkristallzüchtung von kongruent und inkongruent schmelzenden K-Mg-Li-Ba, und K-Na-Al fluoriden. Z. Physik. Chem. 53: 163-94, 1967.
34. LECKEBUSCH, R.; NEUHAUS, A.; RECKER, K. Züchtung von reinen und dotierten einkristallen des inkongruent schmelzenden LiBaF₃ und ihre absorptionsspektrometrische untersuchung. J. Crystal Growth 16: 10-6, 1972.
35. PARENTE, C.B.R. Difração múltipla de nêutrons em um cristal de alumínio. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP).
36. GOMES, L. Comunicação particular
37. HAUSSÜHL, S.; LECKEBUSH, R.; RECKER, K. Elastische und thermoelastische Konstanten des LiBaF₃. Z. Naturforsch. 27a: 1022-1024, 1972.
38. DUARTE, M.; VIEIRA, M.M.F.; BALDOCHI, S.L. Difusividade térmica de cristais de BaLiF₃. Anais do V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações. pg. 284, IPEN, 1992.
39. TOULOUKIAN, Y. S.; POWELL, R. W.; HO, C. Y.; NICOLAOU, M. C. Thermal diffusivity. New York, IFI/Plenum, 1973 V.10 (Thermophysical properties of matter. The TPRC Data series).
40. ABE, Y.; KOSUGIYAMA, O.; NAGASHIMA, A. Viscosity of the LiF-BeF₂ eutectic mixture ($X_{\text{BeF}_2} = 0.328$) and LiF single salt at elevated temperatures. J. Nuclear Mat. 99: 173-83, 1981.

52. MISSORI, M.; SCACCO, A. Optical properties of Pb^{2+} ions in $KMgF_3$ crystals. Solid State Comm. 76: 1, 5-9, 1990.
53. SEITZ, F. Interpretation of the properties of alkali halide-thallium phosphors J. Chem. Phys. 6: 150-62, 1980.
54. FUKUDA, A. Science of Light (Japan) 13: 64, 1966 apud FOWLER, W.B. Electronic states and optical transitions of color centers. Physics of color centers. FOWLER, W. B.(Ed.) Academic Press, 1968.
55. FLASSAK, W.; GOTH, A.; HORSCH, G.; PAUS, H.J. Tunable color centers lasers with lead- and copper-doped $KMgF_3$. IEEE J. Quantum Electronics, 24: 6, 1070, 1988.
56. FOWLER, W.B. Electronic states and optical transitions of color centers. Physics of color centers. FOWLER, W. B.(Ed.) Academic Press, 1968.
57. OBOTH, K.P.; LOHMEIER, F.J.; FISCHER, F. VUV and UV spectroscopy of Pb^{2+} and Bi^{2+} centres in alkaline-earth fluorides. Phys. Stat. Sol.(b) 154: 789-803, 1989.
58. SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of the interatomic distances in halides and chalcogenides Acta Cryst. A32: 751, 1976.

41. CARRUTHERS, J.R. Origins of convective temperature oscillations in crystal growth melts. J. Crystal Growth 32: 13-26, 1976.
42. TAKAGI, K.; FUKAZAWA, T.; ISHII, M. Inversion of the direction of the solid-liquid interface on the Czochralski growth of GGG crystals. J. Crystal Growth 32: 89-94, 1976.
43. TOULOUKIAN, Y. S.; KIRBY, R.K.; TAYLOR, R. E.; LEE, T. Y. R. Thermal expansion. New York, IFI/Plenum, 1977 V.13 (Thermophysical properties of matter. The TPRC Data series).
44. CARRUTHERS, J.R. Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals. J. Crystal Growth 36: 212-14, 1976.
45. BACON, G.E. Neutron Diffraction - 2 Ed. Oxford at Clarendon Press, 1962.
46. WENZEL, R.G.; FULFARO, R.; STASIULEVICIUS, R. Determinação experimental de parâmetros característicos de cristais monocromadores de nêutrons. Publicação IEA 152, outubro de 1967.
47. SCHENEIDER, J. Interpretation of rocking curves measured by γ -ray diffractometry J. Appl. Cryst. 7: 547, 1974.
48. GESLAND, J.Y. Growth of large $KZnF_3$ single crystals by Czochralski method. J. Crystal Growth 49: 771-3, 1980.
49. SAMAD, R. Programa MQD para ajuste de funções por meio do método iterativo de Gauss-Marquardt. versão 5.1c. 1992.
50. STOCBARGER, D.C. J. Opt. Soc. Am. 39: 731, 1949 apud PASTOR, R.C.; ARITA, K. Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere. Part II. Mat. Res. Bull. 11: 1037-42, 1976.
51. KRISTIANPOLLER, N.; TRIEMAN, B. Irradiation effects in the perovskite-type fluorides. Radiation Effects 72:201-8, 1983.