

# CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE $\text{KH}_2\text{PO}_4$ POR MÉTODOS A PARTIR DE SOLUÇÃO AQUOSA

**BIRGIT YARA FREY**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador:  
Dr. Spero Penha Morato

**São Paulo  
1991**

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

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
POR MÉTODOS A PARTIR DE SOLUÇÃO AQUOSA

LEBDR©0¥ "ÍALRA FREV



— 0 /  
i i 0 X W

Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de MESTRE  
na área de concentração em  
Tecnologia Nuclear Básica

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

SÃO PAULO

1991

*Aos Descamisados Pés-Descalços e Bolsistas. . .*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador Dr. Spero Penha Morato, principalmente pela liberdade e independência oferecidas durante este trabalho;

ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr. , pelas boas críticas;

ao Wagner Rossi e ao Fábio Costa, pelas medidas de Eficiência de Conversão;

ao Dr. Parente e a Vera Mazzochi, pelas medidas de Difração de Nêutrons;

ao geólogo Bruno Riffel CCBMM2, pela Microscopia Eletrônica;

aos Drs. Sabino Veintemillas-Verdaguer e Rafael Rodriguez Clemente CCSIC - Barcelona/Espanha}, pelos artigos enviados;

à Izi Ida, pela iniciação nos "segredos" do KDP, e Á ela e a Sônia, pela correção do texto;

ao Joaquim, pelo corte dos cristais;

à CAPES e aos meus pais, pelo apoio financeiro;

aos bolsistas Jean, Marc&o, Paulete, Ricardo, Fernando, Evely, Miltinho, Puig, Gregorio, Marquinhos, Lilia, Nihlaus, Anderson, Luiz, Cordélia, Andréa, Alvaro, KATia, Gênese e aos n&o-bolsistas Aninha, Dr. Jorge e Solange, que fizeram com que o Mestrado fosse antes de tudo, divertido/

à minha família, ao Bruno e aos meus amigos, pelo carinho.

# ÍNDICE

## CAPITULO 1 : INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais.....	1
1.2. Propriedades Físico-Químicas dos Cristais de KDP.....	4
1.3. Geração de Segundo Harmônico.....	8

## CAPITULO 2 : FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Métodos de Crescimento a partir de Solução.....	11
2.2. Princípios do Crescimento de Cristais a partir de Solução	14
2.2.1. Nucleação.....	14
2.2.2. Mecanismos de Crescimento.....	17
2.2.2.1. Soluções em Ebulição.....	22
2.2.3. Nutrição das Faces.....	24
2.2.4. Adsorção de Impurezas.....	25

## CAPITULO 3 ; PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Crescimento dos Cristais.....	29
3.1.1. Purificação dos Reagentes.....	29
3.1.2. Obtenção de Sementes.....	30
3.1.3. Arranjos Experimentais.....	31
3.1.3.1. Método 1: Solução Aquosa a 42°C.....	32
3.1.3.2. Método 2: Solução Aquosa em Ebulição.....	35
3.1.4. Corte dos Cristais.....	39
3.2. Caracterização.....	40
3.2.1. Eficiência de Conversão de Segundo Harmônico.....	40
3.2.1.1. Limiar de Dano.....	42
3.2.2. Análise Química.....	43
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
3.2.4. Difração de Raios-X : Método de Laue.....	44
3.2.5. Espectrofotometria de Absorção Óptica.....	45
3.2.6. Difração de Nêutrons.....	46

# CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE $\text{KH}_2\text{PO}_4$ POR MÉTODOS A PARTIR DE SOLUÇÃO AQUOSA

Birgit Yara Frey

c'

## RESUMO

Í Poucos cristais que apresentam efeitos não-lineares tem tantas vantagens no crescimento como o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Possui boa uniformidade óptica, é fácil de ser cortado e polido, é transparente nas regiões desejadas e tem alta resistência a dano por radiação laser. Pelos métodos tradicionais de crescimento por solução aquosa a baixa temperatura, no entanto, dispense-se muito tempo até a formação de um cristal de dimensões utilizáveis. Diante deste inconveniente, estudou-se no presente trabalho uma técnica, que permitisse o aumento da velocidade de crescimento, sem prejuízo da qualidade óptica do cristal. O método testado foi o de crescimento por solução aquosa em ebulição, originalmente utilizado para crescer iodatos. Para efeito comparativo, foram também crescidos e caracterizados cristais de KDP, por solução aquosa a  $42^\circ\text{C}$ . A ebulição introduz mudanças significativas no mecanismo de crescimento, principalmente ao facilitar o processo de anexação de partículas na superfície cristalina. O efeito traduz-se em uma elevação da velocidade de crescimento de até dez vezes daquela obtida pelo método a baixa temperatura. Mesmo assim, não há perdas na qualidade do cristal, como demonstraram as análises dos defeitos e da estrutura cristalina, e não há também alterações na eficiência de duplicação de frequência da radiação de um laser de NdrYAG.

(

# GROWTH OF $\text{KH}_2\text{PO}_4$ CRYSTALS BY METHODS FROM AQUEOUS SOLUTION

Birgit Yara Frey

## ABSTRACT

Few crystals showing non-linear effects have so many advantages during growth as  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . It has optical uniformity, is easily cut and polished, is transparent in the spectral region of interest and is resistant to damage by laser radiation. On the other hand, traditional growth methods from aqueous solution at low temperature require a long time for the formation of crystals of useful size. This study investigated a technique which resulted in an increase of growth velocity while maintaining the optical quality of the crystal. The method of crystallization from boiling aqueous solution was originally used in the growth of iodates. Crystals were also grown by the method from aqueous solution at  $42^\circ\text{C}$ . Boiling causes important changes in growth mechanisms by promoting the process of fixing of particles at the crystalline surface. The effect results in an up to 10-fold increase of growth velocity compared to low temperature growth. Even so, there is no loss of crystal quality, shown by analysis of defects and crystal structure, and no change in the efficiency of frequency doubling of the Nd:YAG laser radiation.

**CAPITULO 4 : RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

4.1. Tamanho e Morfologia dos Cristais Obtidos .....	47
4.2. Avaliação Comparativa da Qualidade .....	55
4.2.1. Pureza .....	55
4.2.2. Defeitos .....	56
4.2.3. Eficiência de Conversão .....	65

**CAPITULO 5 : CONCLUSÕES..... 68**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 70**

**APÊNDICE A : Espectros de Absorção Óptica ..... 74**

**APÊNDICE B : Difração de Neutrons ..... 76**



# CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações Gerais

A descoberta de que cristais exibiam fenômenos úteis ao desenvolvimento da ciência e da civilização, fez com que cientistas se interessassem pelas suas propriedades, e não só pelo seu valor estético e místico. Diversos dispositivos e equipamentos foram produzidos a partir de cristais encontrados na natureza, mas que logo esbarraram nas limitações de suprimento e qualidade. Diante disso, esforços tem sido realizados para a obtenção de cristais sintéticos crescidos rapidamente, em tamanho e qualidade que possibilitem não só uma melhoria do desempenho dos equipamentos que os utilizam, bem como a compreensão dos processos envolvidos na cristalização e das propriedades físico-químicas dos cristais em si.

Neste contexto, o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) apresenta-se como um cristal útil e atrativo, principalmente devido às suas propriedades ópticas não-lineares, que fornecem um meio de se obter radiação laser em diferentes faixas do espectro eletromagnético.

Estas características tornam os cristais de KDP aplicáveis em moduladores, defletores ópticos, auto-correladores e em experimentos sobre fusão nuclear. No caso da fusão nuclear por confinamento inercial, tem havido nos últimos anos um aumento especial do interesse no uso de lasers de comprimentos de onda curtos, cujos feixes com frequência duplicada, triplicada ou mesmo quadruplicada, permitem o estudo comparativo da absorção, reflexão e espalhamento de radiação laser do infravermelho (I.V.) ao ultravioleta (U.V.).

Geralmente utilizam-se nos experimentos de fusão nuclear, lasers de Nd:vidro de alta potência, com comprimento de onda de 1,053  $\mu\text{m}$ , cujo feixe de radiação é amplificado até

diâmetros próximos a 35 cm, para diminuição da sua densidade de potência. O feixe amplificado incide sobre um cristal não-linear, que faz a conversão para comprimentos de onda menores. O diâmetro do feixe emergente é novamente reduzido, através de lentes focalizadoras, até atingir o alvo onde ocorre a fusão nuclear. Para estes experimentos, são adequados os cristais de KDP, pois além de possuírem boa eficiência de conversão, transparência na região do I.V. próximo a 0,2  $\mu\text{m}$  e alto limiar de dano, permitem ainda o seu crescimento até grandes dimensões.

Os estudos a respeito da fusão nuclear a laser indicam<sup>(1, 2, 3)</sup> que para comprimentos de onda menores, há maior absorção da radiação laser, diminuição do espalhamento de Brillouin e redução no nível de pré-aquecimento do núcleo por elétrons rápidos. Estes aspectos são importantes para a fusão nuclear, permitindo a simplificação do desenho dos alvos.

Fundamentados nas qualidades do KDP, procedeu-se a este estudo, que teve como objetivo principal otimizar o método de crescimento de cristais de KDP anteriormente utilizado, e também compreender os processos e conceitos envolvidos nos crescimentos realizados. Procurou-se avaliar possibilidades, definir limites e ultrapassar obstáculos, através da análise dos problemas e resultados que se apresentaram.

Por ser bastante solúvel em água, o KDP é geralmente crescido a partir de solução aquosa em temperaturas inferiores a 60°C, por evaporação de solvente, por resfriamento da solução ou por circulação forçada entre dois recipientes com temperaturas e supersaturações diferentes. Estes métodos, apesar de produzirem cristais com boa qualidade óptica, tem no entanto a desvantagem de necessitarem de longos períodos, até a obtenção de cristais com dimensões grandes o suficiente, para utilização como dobradores de frequência.

Com o intuito de diminuir-se este inconveniente, estudou-se no presente trabalho uma técnica alternativa de crescimento capaz de aumentar a velocidade de crescimento sem alterar a qualidade cristalina. Optou-se pelo método de

crescimento a partir de solução aquosa em ebulição, originalmente empregada por Nassau\*\*, em 1972, para crescer cristais de iodatos.

A ebulição introduz no sistema características termodinâmicas peculiares, as quais associadas à mudanças no mecanismo de crescimento, elevam a velocidade de crescimento e alteram a morfologia dos cristais obtidos. Baseando-se neste efeito, montou-se um sistema para crescimento de KDP por solução aquosa em ebulição, a temperatura e supersaturação constantes. A supersaturação foi assim mantida através da evaporação de solvente. Para efeito comparativo, cresceu-se também cristais de KDP por solução aquosa a 42°C.

Os cristais crescidos por ambos os métodos foram analisados e os resultados demonstraram a viabilidade e versatilidade do método de crescimento por ebulição, conforme pode-se verificar no Capítulo 4. A determinação da eficiência de conversão de segundo harmônico, aliás, contribuiu com dados importantes, que até o momento não haviam sido suficientemente tratados na literatura.

Procurou-se nesta dissertação fornecer uma visão geral dos aspectos envolvidos na cristalização do KDP. Neste Capítulo serão discutidas as principais características do KDP e de suas propriedades não-lineares. No Capítulo 2 estão as bases teóricas dos métodos de crescimento a partir de solução existentes, com ênfase na técnica utilizada. A Parte Experimental, descrita no Capítulo 3, foi dividida em dois itens: 3.1., que trata dos detalhes dos processos de crescimento realizados, e 3.2., onde são introduzidas as técnicas utilizadas para a caracterização dos cristais obtidos. O Capítulo 4 apresenta os resultados experimentais, em relação à qualidade, tamanho e morfologia dos cristais, analisados visualmente e por meio das técnicas descritas no Capítulo anterior. No Capítulo 5 encontram-se as conclusões do trabalho.

## 1.2. Propriedades Físico-Químicas dos Cristais de KDP

A utilização dos cristais de KDP como duplicadores de frequência, deve-se à sua estrutura tetraédrica e a uma susceptibilidade de segunda ordem consideravelmente alta, que fazem com que a ele se associem propriedades ópticas não-lineares, como a Geração de Segundo Harmônico <sup>6, 7</sup>.

O KDP e seus isomorfos <sup>7, 8</sup> são cristais uniaxiais de sinal óptico negativo. Os fosfatos são transparentes de 0,22  $\mu$ m a 1,6  $\mu$ m. Os maiores atributos desta família de cristais como materiais não-lineares são sua resistência ao dano induzido pela incidência de radiação laser (limiar de dano) e a alta qualidade óptica. Possuem baixo índice de refração, geralmente entre 1,50 e 1,55 e permitem, por meio da birrefringência natural, a obtenção de casamento de fase. Entretanto, possuem baixo coeficiente não-linear. Dados comparativos podem ser vistos na tabela 1.

O KDP é um composto ferroelétrico com temperatura de transição de fase ( $T_c$ ) de  $-150^\circ\text{C}$ , acima da qual, o cristal passa ao estado paraelétrico, ou não-polarizado. A deuteração aumenta o limite de transparência no infra-vermelho até 1,9  $\mu\text{m}$  e praticamente reduz à metade a temperatura de transição ( $T_{KBPO} = -60^\circ\text{C}$ ), embora a mudança fracional do peso molecular do composto seja menor do que 2%. A fase paraelétrica apresenta propriedades piezoelétricas, de acordo com a sua simetria, o que induz ao surgimento de tensões espontâneas.

O KDP e os seus isomorfos são bastante solúveis em água (Solubilidade do KDP:  $25^\circ\text{C} = 0,23 \text{ kg/l}$ ,  $100^\circ\text{C} = 1,02 \text{ kg/l}$ ), e apresentam grandes variações de solubilidade em função da temperatura, o que permite que sejam crescidos pelo método de solução aquosa a temperatura e supersaturação constantes. Entretanto, como outros cristais crescidos por solução, o KDP é frágil, higroscópico e sensível à choques térmicos. O KDP e seus isomorfos possuem uma temperatura máxima segura de operação próxima a  $100^\circ\text{C}$ . Não podem ser aquecidos ou resfriados em uma razão maior do que  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , com perigo de trincas. Os cristais

são de baixa dureza, e as faces polidas podem embaçar se manuseadas com mãos descobertas ou expostas à umidade atmosférica por longos períodos.

**Tabela 1:** Materiais geradores de Segundo Harmônico e suas propriedades físicas<sup><5,7></sup>.

Material	Abreviação	Coefficiente NSo-Linear Relativo $d/d_{3,cs}$ (KDP) <sup>&lt;a&gt;</sup>	Limiar de Dano (MW/cm <sup>2</sup> )
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ADP	1,2	400
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KDP	1,0	400
KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KD*P	1,06	400
RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	RDP	0,92	300
RbH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	RDA	0,64	300
CsH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	CDA	0,92	300
CsD <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	CD*A	0,92	300
LiIO <sub>3</sub>	-	14,0	10
LiNbO <sub>3</sub>	-	13,4	6-40
Ba <sub>2</sub> NaNbO <sub>11</sub>	-	38,0	10-25
KTiOPO <sub>4</sub>	KTP	15,0	1600
(b>	LAP	-	1300

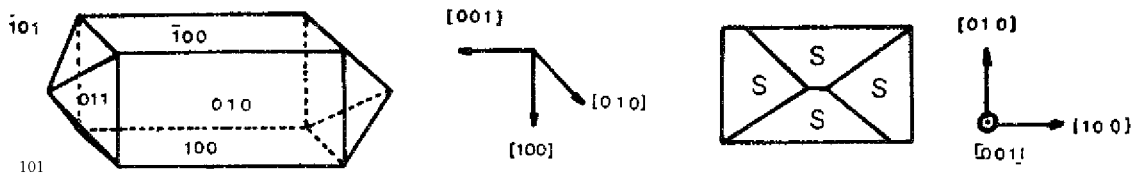
<a> valores absolutos dos coeficientes não-lineares baseados em  $d_{3,cs}$  (KDP) =  $1,15 \cdot 10^{-8}$  [ues]

<b> LAP : L-Arginine Phosphate Monohydrate<sup>(10)</sup>

O KDP e os seus isomorfos são bastante solúveis em água (Solubilidade do KDP: 25°C = 0,23 kg/l, 100°C = 1.02 kg/l), e apresentam grandes variações de solubilidade em função da temperatura, o que permite que sejam crescidos pelo método de solução aquosa a temperatura e supersaturação constantes. Entretanto, como outros cristais crescidos por solução, o KDP é frágil, higroscópico e sensível à choques térmicos. O KDP e seus

isomorfos possuem uma temperatura máxima segura de operação próxima a 100°C. Não podem ser aquecidos ou resfriados em uma razão maior do que 5°C/min., com perigo de trincas. Os cristais são de baixa dureza, e as faces polidas podem embaçar se manuseadas com mãos descobertas ou expostas à umidade atmosférica por longos períodos.

O KDP cristaliza na forma anidra. Pertence à classe escalenoedra do sistema cristalino tetragonal, e o seu hábito normal é o de um prisma tetragonal combinado com uma bipirâmide tetragonal (figura 1). Os dados cristalográficos estão relacionados na tabela 2.



Ca)

Fig. 1: a) Estrutura cristalina do KDP  
 b) Projeção ortogonal ao plano  $ab$  na direção  $c$   
 $S$  - planos

**Tabela 2:** Dados cristalograficos do KDP <sup>41</sup>

Sistema cristalino	Tetragonal
Parametros de rede	$a_0 = 7,43 \text{ \AA}$ $c_0 = 6,97 \text{ \AA}$
Volume da celula unitaria	$V = 384,77 \text{ \AA}^3$
Numero de moleculas em uma celula unitaria	$Z = 4$
Volume de uma molecula	$O = 96,19 \text{ \AA}^3$
Raio iônico medio	$r = 2,25 \text{ \AA}$
Grupo espacial	I42D
Grupo pontual	42m
Faces principais	(100), (101)
Angulo entre faces	$(100) \wedge (010) = 90^\circ$ $(101) \wedge (101) = 86,34^\circ$ $(101) * (101) = 93,65^\circ$ $(100) \wedge (101) = 46,82^\circ$

### 1.3. Geração de Segundo Harmônico

Os primeiros experimentos sobre Geração de Segundo Harmônico (GSH) no campo da óptica não-linear, foram realizados em 1961, por Franken, Hill, Peters e Weinreich <sup><12></sup>, quando um feixe de laser de rubi ( $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ ) foi focalizado na superfície de uma placa de quartzo cristalino. A radiação emergente foi analisada, descobrindo-se que continha uma radiação com o dobro da frequência de entrada, i. é., com  $\lambda = 3471,5 \text{ \AA}$ . A eficiência de conversão no primeiro experimento foi de cerca de  $10^{-8}$ . Atualmente, os materiais ópticos não-lineares são utilizados como um poderoso meio de se estender a frequência de radiação limitada disponível dos lasers.

Em poucas palavras, pode-se dizer que a GSH é o fenômeno no qual parte da energia de uma onda eletromagnética de frequência  $\omega$  propagando-se através de um cristal, é convertida a uma onda de frequência  $2\omega$ . A eficiência de conversão de segundo harmônico depende de parâmetros relacionados com a fonte laser (densidade de potência, divergência de feixe, largura da linha espectral) e outros associados ao cristal gerador de harmônico (valor de coeficiente não-linear, comprimento, absorção e inomogeneidades do cristal, desvios angulares e térmicos do ponto ótimo de operação, sensibilidade ao ângulo de casamento de fase).

No caso do cristal, a absorção gera gradientes térmicos e tensões termicamente induzidas. As desuniformidades do índice de refração associadas à absorção, restringem o volume do cristal no qual pode-se conseguir o casamento de fase \*. As inomogeneidades ópticas, tais como estrias, limitam sensivelmente a GSH, pois as condições de casamento de fase não podem ser satisfeitas sobre todo o percurso de interação dos feixes.

Casamento de Fase ou de índice indica velocidades semelhantes de fase das ondas fundamentais e de segundo harmônico.



A figura 2 mostra um diagrama de eficiência de conversão versus densidade de potência, para diferentes cristais empregados como dobradores de frequência de um laser de Nd.

### Eficiência de Conversão

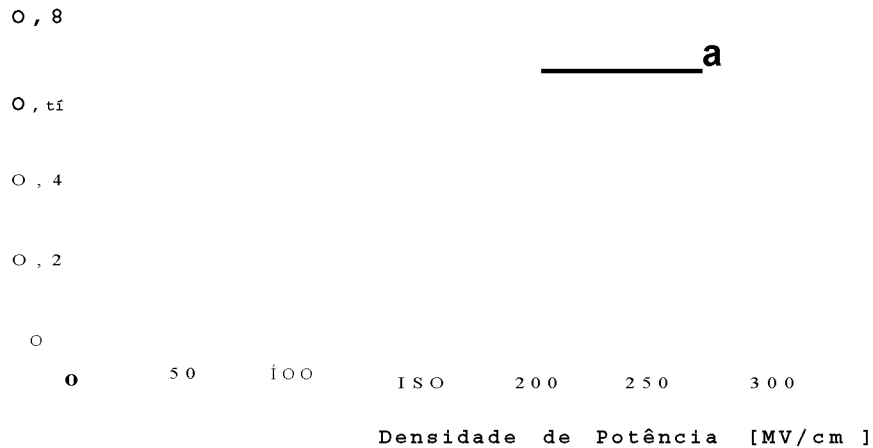


Fig. 2: Eficiência de conversão de segundo harmônico versus densidade de potência

- a) laser Nd:vidro, cristal KDP,  $l = 2,5$  cm
- b) laser Nd:YAG, cristal CDA,  $l = 1,75$  cm
- c) laser Nd:YAG, cristal CD\*A,  $l = 1,35$  cm

Somente é possível se obter maior eficiência na duplicação de frequência se houver casamento de fase, o que pode ser obtido utilizando-se a birrefringência natural dos cristais uni e biaxiais. Estes cristais tem dois índices de refração para uma dada direção de propagação; assim, escolhendo-se apropriadamente uma polarização e direção de propagação, é possível muitas vezes obter velocidades de fases iguais.

Para o KDP, há dois tipos de processos na geração de harmônicos, dependendo das duas orientações possíveis para os vetores de polarização linear de dois feixes incidentes com formas de onda idênticas (comprimento de onda de um laser de Nd:YAG =  $1.064 \mu\text{m}$ ):

Tipo I: ambos os vetores de polarização são paralelos, e a orientação é obtida rotacionando-se o cristal sobre o

eixo Z de um ângulo de  $45^\circ$ , seguido de outra rotação sobre o novo eixo X ou y através do ângulo de casamento de fase, de  $40,3^\circ$ .

Tipo II: os vetores de polarização são ortogonais, obtendo-se a orientação por rotação sobre o eixo X ou y através do ângulo de casamento de fase, de  $59,1^\circ$ .

Optou-se por utilizar o processo do tipo II, que possui um ângulo de aceitação mais largo e alinhamento angular menos crítico. O controle térmico é menos influente nos processos do tipo II do que nos do tipo I, além de permitir a utilização de um feixe de radiação incidente não-polarizado ou de polarização linear, o que acaba por proporcionar uma eficiência maior.

A orientação para processos do tipo II está mostrada na figura 3:

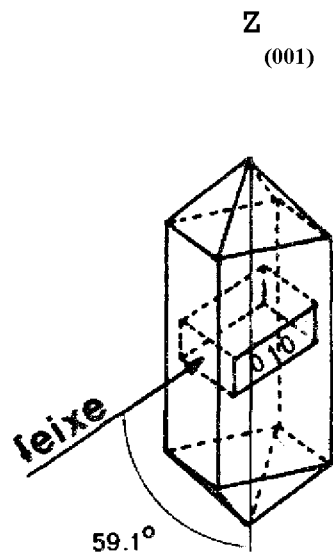


Fig. 3: Orientação para processos do tipo II em cristais de KDP, para  $X = 1,064$  Mm.

O KDP e seus isomorfos mostram-se superiores à maioria dos outros cristais geradores de segundo harmônico, pois apesar de não apresentarem coeficientes não-lineares ópticos altos, possuem valores de limiar de dano mais altos do que os outros materiais, além de não possuírem condições críticas de casamento de fase.

## CAPITULO 2 : FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Métodos de Crescimento a partir de Solução

O método de crescimento a partir de solução, devido a sua versatilidade e simplicidade relativa, ocupa um espaço importante dentre os inúmeros métodos. É usado para materiais que são solúveis em algum solvente ou que fundem incongruentemente, decompõem-se antes ou durante a fusão ou que apresentam polimorfismo a altas temperaturas. Exceto para a cristalização do silício a partir da sua fusão, a maioria dos processos industriais ocorre a partir de solução formada por dois ou mais componentes. Na natureza tem-se diversos exemplos de crescimento por solução: a precipitação de carbonatos, sulfatos, haletos e sulfetos nos oceanos, a cristalização de minerais nas lavas vulcânicas, da esmeralda em veios hidrotermais> etc.

Em geral, a taxa de crescimento a partir de material fundido é algumas ordens de grandeza maior do que a partir de solução. No entanto, cristais crescidos por solução geralmente possuem faces melhor definidas em comparação com aqueles crescidos a partir da fusão.

O solvente mais usado é a água, mas compostos químicos (principalmente inorgânicos) fundidos e soluções não-aquosas também são importantes. Em princípio, qualquer substância que reaja com o cristal de modo reversível (exceto no caso de metais), pode ser considerada solvente. A escolha do solvente é um problema crucial no crescimento por solução. Deve-se tentar usar sempre aquele que permita o máximo de solubilidade. A baixas temperaturas, a tendência é usar a água, sempre que possível. Quando a água não servir, deve-se levar em conta alguns critérios, abaixo relacionados <sup>(13)</sup>:

- 1) alta solubilidade para os constituintes do cristal;
- 2) a fase cristalina requerida deve ser a única fase sólida

- estável;
- 3) variação apreciável de solubilidade com a temperatura;
  - 4) viscosidade entre 1 e 10 centipoise;
  - 5) baixo ponto de fusão;
  - 6) baixa volatilidade (exceto quando for usada a técnica de evaporação de solvente);
  - 7) baixa reatividade com o recipiente;
  - 8) ausência de elementos que possam ser incorporados ao cristal;
  - 9) facilmente obténível em alta pureza e baixo custo;
  - 10) densidade apropriada para o tipo de crescimento;
  - 11) facilmente separável do cristal crescido, por via química ou física;

No caso de alguns destes critérios falharem, ainda vale a lei dos alquimistas: "**similia similibus solvuntur**" (similar dissolve similar).

De acordo com a solubilidade do composto, dentro dos parâmetros termodinâmicos do processo (pressão e temperatura), pode-se classificar <sup><14, 13></sup> os métodos de crescimento por solução em:

#### A - Baixa temperatura

- 1 - Crescimento por mudança de temperatura da solução: usado quando a solubilidade for grande, e o coeficiente de solubilidade da temperatura ( $\frac{\partial C}{\partial T}$ , C = concentração, T = temperatura) possuir valores altos.
- 2 - Crescimento à temperatura e supersaturação constantes: para substâncias com solubilidade ou  $\frac{\partial C}{\partial T}$  baixos, utilizam-se dois ou três recipientes com diferentes temperaturas e supersaturações, com circulação forçada.
- 3 - Crescimento por mudança na composição da solução (evaporação do solvente):
  - a) Recipiente com pressão reduzida ou sistemas usando solventes com alta pressão de vapor;
  - b) Soluções em ebulição.
- 4 - Crescimento por reações químicas:
  - a) cristalização de substâncias de baixa solubilidade por

- mistura de dois reagentes;
- b) adição lenta de um íon comum ou mudança no pH produzindo um deslocamento de equilíbrio entre sólido e soluto;
  - c) descomplexação lenta dos reagentes na solução por mudança de um parâmetro: temperatura, pH, pressão;
  - d) reação eletroquímica: cristalização de metais da solução de seus sais numa célula eletrolítica.
  - e) eletrodiálise: temperatura e supersaturação constantes, controlados por corrente elétrica. Consiste de diversos recipientes separados por membranas de troca iônica.
- 5 - Centrifugação da solução quando os íons do soluto são mais densos que o solvente.
- 6 - Crescimento em Gel: para cristais com baixa solubilidade, onde o gel funciona como controlador de transporte de material.

#### B - Alta temperatura

- 1 - Pressão atmosférica: Crescimento por fluxo - Técnica semelhante à baixa temperatura.
- 2 - Alta pressão: Crescimento hidrotérmico - Usado para crescer substâncias insolúveis a temperatura ambiente.

Destes métodos, os mais adequados para crescer cristais de KDP são:

- por redução de temperatura;
- por evaporação;
- =\* por circulação de solução;
- =\* por eletrodiálise.

Estes métodos são indicados devido à grande solubilidade do KDP em água e ao aumento da solubilidade com a temperatura. Não se utilizam os métodos de crescimento por solidificação e vapor, pois o KDP se decompõe antes de fundir, a temperaturas próximas a 190°C. Em alguns casos, cresce-se KDP também em gel, principalmente quando deseja-se avaliar e conhecer os mecanismos de crescimento. A principal característica deste método é a lenta

difusão do elemento a ser crescido, dentro do meio gel.

Optou-se pelo método por evaporação, devido à facilidade e disponibilidade de equipamento. O método por redução de temperatura requer um controle rígido e sensível da temperatura, pois o resfriamento se efetua em uma taxa diária de 0,04 a 0,25°C. O método por circulação de solução, exige um sistema de dois ou três recipientes interligados, todos com temperatura e concentração controlados, não disponíveis em nosso laboratório. O método por eletrodiálise, enfim, necessita de cinco câmaras separadas por dois tipos de membranas de troca-iônica, além do controle de temperatura e de corrente elétrica aplicada.

As principais características e o mecanismo de crescimento a partir de solução, serão discutidos no próximo item.

## 2.2. Princípios do Crescimento de Cristais a partir de Solução

### 2.2.1. Nucleação

O estágio inicial da cristalização - a formação de núcleos - só é possível depois de vencidas as barreiras da energia cinética para a aglomeração de íons, átomos ou moléculas <sup><1-5></sup>. Geralmente, descartando-se a hipótese da presença de agitação, ruído, impurezas ou alguma outra partícula que atue como centro de nucleação, ela somente ocorre em sistemas supersaturados, na região instável da curva de solubilidade.

O equilíbrio entre um sólido e uma solução é caracterizado por uma curva de solubilidade que representa a resultante de diversos equilíbrios existentes na solução (fig. 4).

A região supersaturada agrega duas características: a zona metaestável e a instável. A metaestável é formada porque existe consumo de energia na formação de núcleos cristalinos de tamanho crítico. A instável é fortemente supersaturada, na qual

núcleos formam-se rapidamente devido às flutuações espontâneas na concentração da solução. Os limites, pouco definidos, de separação das zonas meta e instável, indicam a supersaturação máxima no qual um soluto em excesso (relativo à solubilidade de equilíbrio) não cristaliza espontaneamente, e depende não só da natureza da solução e dos processos envolvidos, como também do grau de pureza dos reagentes de partida (concentração de impurezas). A amplitude da zona metaestável diminui com o aumento da temperatura. Somente é possível o controle do crescimento em soluções metaestáveis.

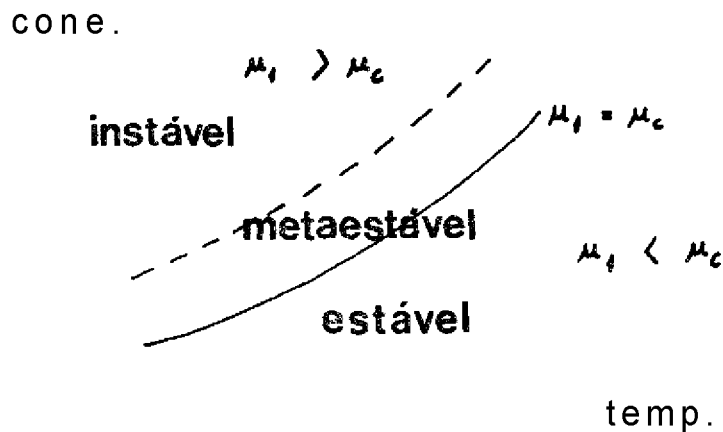


Fig. 4: Diagrama típico de solubilidade.

$\mu_c$  = potencial químico de um cristal

$\mu_i$  = potencial químico do mesmo cristal em solução

A supersaturação de um sistema pode ser obtida por evaporação do solvente, por resfriamento lento ou por vácuo (figura 5). Ao se atingir a região instável, a energia de ativação ( $E_{ativ}$ ) do sistema é facilmente ultrapassada, e a formação de núcleos ocorre de forma espontânea. Quanto maior a supersaturação, mais rápida a nucleação e menores e mais finos os núcleos formados. Em supersaturações abaixo de 10% ocorre nucleação muito lentamente, o que favorece o crescimento de cristais já estabelecidos em soluções com boa agitação. Isto se explica pela diferença de  $E_{ativ}$  para a formação de novos núcleos e para o crescimento de núcleos já formados. Sendo a barreira da  $E_{ativ}$  para a formação de novos núcleos maior do que a barreira para o crescimento de núcleos já formados, há uma maior probabilidade, em

sistemas metaestáveis com núcleos presentes, das unidades de crescimento serem adsorvidas por estes núcleos ao invés de se unirem formando novos cristais.

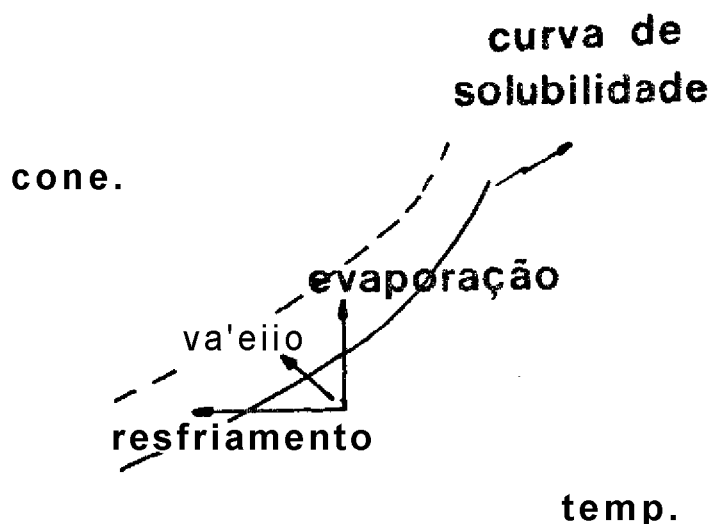


Fig. 5: Produção de supersaturação

No caso da nucleação em sistemas super-resfriados, observa-se um aumento da razão de nucleação em função do decréscimo da temperatura, o que se explica pela diminuição da energia cinética com a diminuição da temperatura. Após um limite máximo, a velocidade de nucleação principia a decrescer, dado ao aumento da viscosidade da solução, tornando-se praticamente zero em determinada temperatura. Se a solução for super-resfriada sem a formação de qualquer núcleo, obtém-se um vidro.

### razão de nucleação

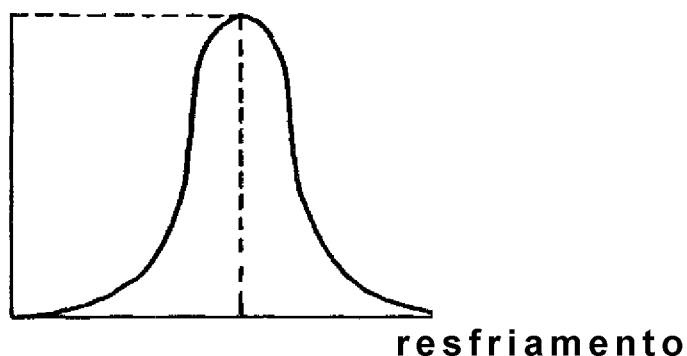


Fig. 6: Dependência da razão de nucleação em função da temperatura.



Pode-se resumir os fatores que afetam a nucleação primária em:

- a. Supersaturação e Temperatura: produzem alterações da zona metaestável.
  - b. Pureza física: a presença de partículas sólidas estranhas, principalmente aquelas isomorfas à substância cristalizada, facilita a cristalização.
  - c. Agitação: ação mecânica como agitação, vibração, ultrassom, etc, adicionam energia mecânica à solução, estreitando a zona metaestável. Soluções em repouso possuem, sem exceção, regiões metaestáveis mais largas do que aquelas com agitação. O efeito da agitação é tão maior quanto maior for a supersaturação e a temperatura da solução, pela facilidade de difusão.
  - d. Misturas adicionadas ou impurezas dissolvidas: geralmente o efeito dos elementos dissolvidos sobre a largura da zona metaestável não pode ser previsto: eles tanto podem aumentá-la quanto estreitá-la. Além disso, seu efeito depende de sua concentração, agitação, temperatura, etc. Por outro lado, grandes quantidades de aditivos podem aumentar a viscosidade e assim diminuir a mobilidade das partículas na solução.
  - e. Outros fatores
- Volume da solução: em pequeníssimos volumes a probabilidade de formação de aglomerados diminui, mas o efeito de superfície pode tornar-se importante.
- Viscosidade: contribui para a diminuição da mobilidade, acarretando em inomogeneidades de concentração e temperatura, com regiões de maior nucleação.
- Campo elétrico e magnético: afetam provavelmente a zona metaestável, e auxiliam na nucleação devido à melhor orientação de partículas.

#### 2.2.2. Mecanismos de Crescimento

A formação de um cristal pode ser entendida como uma ordenação sucessiva e periódica de átomos em uma estrutura padrão, produzindo a repetição de uma célula unitária. Cada composto

crece de forma característica, de acordo com a rede cristalina gerada pelas ligações químicas.

O crescimento se dá pela anexação de unidades de **crescimento**, que são espécies presentes na solução, i. é., íons solvatados, pares iônicos, aglomerados polinucleares, etc., capazes de reagir no sítio de crescimento produzindo elementos que serão parte da estrutura cristalina.

A anexação das unidades de crescimento pela superfície do cristal, deve-se aos campos elétricos das partículas na superfície do cristal que não são completamente compensados. Consequentemente, aquelas partículas da solução, que estão no raio de ação das forças elétricas das partículas da superfície do cristal, são atraídas pela superfície e adsorvidas <sup><17></sup>. A partícula adsorvida pode ser fixada permanentemente em um ponto ou, devido às energias flutuantes, migrar ao longo da superfície e fixar-se em algum outro ponto, podendo também deixar a superfície e retornar à solução.

Se um cristal está em equilíbrio com o meio, a média de partículas adsorvidas e dessorvidas (por unidade de tempo) é igual. No entanto, se uma substância particular estiver presente no meio, em uma concentração maior do que o valor de equilíbrio, o número de partículas adsorvidas será maior do que o número de partículas dessorvidas e o cristal crescerá. A razão de anexação de unidades de crescimento (velocidade de crescimento) é em geral proporcional à supersaturação, dependendo no entanto, principalmente da probabilidade das partículas encontrarem uma posição de menor energia em um plano ou vértice.

Dessa forma, o cristal cresce como resultado de duas tendências opostas, a fim de diminuir a energia livre do sistema:

- a tendência a alcançar uma distribuição ordenada de partículas, com compensação máxima das ligações químicas;
- a tendência a desordenar devido à mobilidade térmica das partículas.

A figura 7 representa uma estrutura cristalina com as

posições de possível anexação de unidades de crescimento. Por *kink*, entende-se a posição de menor energia de ativação do conjunto.

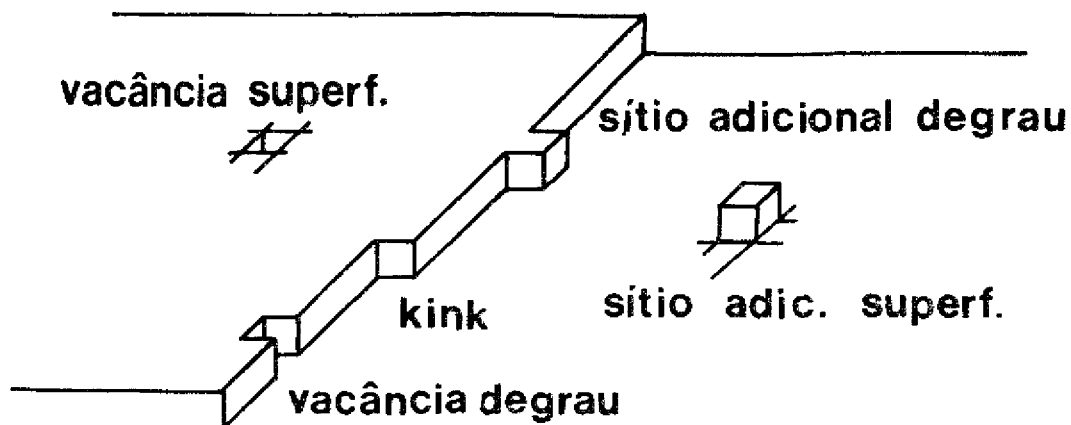


Fig. 7: Estrutura cristalina com posições possíveis de anexação de unidades de crescimento.

Diversas teorias tentam explicar os modos de crescimento e sua relação com a velocidade de crescimento dos cristais.

Kossel <sup>(18, 19)</sup> afirmava que o crescimento ocorre em uma superfície plana, inicialmente em um vértice, seguido de formação de degraus que se propagam por toda a superfície. A razão de crescimento é governada pela velocidade de formação de uma nova camada e especialmente pela frequência de deposição nos vértices (figura 8).

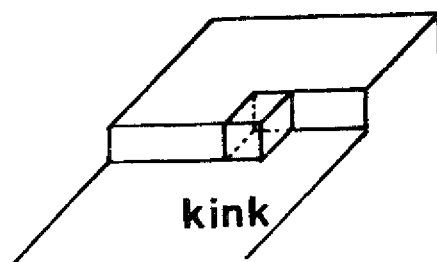


Fig. 8: Kink

A teoria de Volmer-Brandes-Stranski-Kaishev «\*B,IP», d. 1928, considerava a formação de "ilhas" monomoleculares cristalinas, compostas de unidades de crescimento, sobre a superfície plana do cristal. O crescimento, propagação e **repetição** destes núcleos bidimensionais governam a velocidade de crescimento dos cristais, (figura 9) :

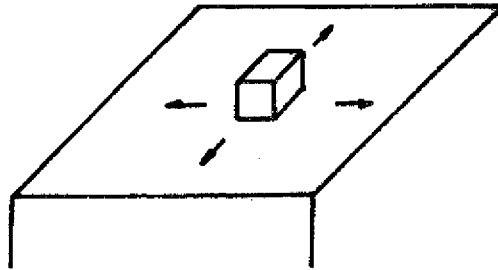


Fig. 9: Núcleo superficial bidimensional

Segundo Burton-Cabrera-Frank<sup>133</sup>, o crescimento ocorre devido à existência de defeitos no cristal, principalmente discordâncias em hélice. Quando os defeitos atingem a superfície plana, formam-se degraus que fornecem posições energeticamente favoráveis (*kinks*) para a posterior deposição de unidades de crescimento (figura 10):

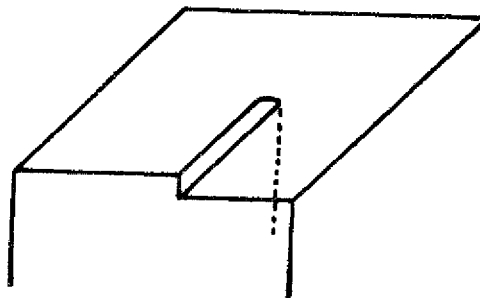


Fig. 10: Degrau superficial atômico formado por uma discordância em hélice.

Se o comprimento do degrau alcançar um determinado valor crítico, o degrau se torna capaz de crescer sobre a superfície. Dessa forma, emergem ao redor dessa discordância novos degraus, que se propagam em forma de espiral. A razão de crescimento

depende fortemente da supersaturação relativa.



Fig. 11: Desenvolvimento de uma espiral

Um mecanismo de crescimento cuja importância aumenta em supersaturações altas, é o de crescimento por anexação de núcleos tridimensionais  $\langle \dots \rangle$  presentes na solução - conhecidos como embriões, pré-núcleos ou complexos.

Dado que uma face é geralmente imperfeita e possui partículas fortemente adsorvidas, a orientação dos embriões capturados não é sempre perfeitamente paralela. A energia de ativação para a reorientação dos embriões é relativamente alta por causa de sua grande massa, e por isso um cristal que cresce por este mecanismo pode ser mal formado e possuir estrutura de mosaico ou bloco. Quanto maior a supersaturação - a viscosidade também exerce efeito - mais pronunciada será a estrutura em bloco do cristal.

Na realidade, nota-se que no caso de superfícies lisas e a baixa supersaturação, a probabilidade de formação de um núcleo ou de uma nova camada é muito pequena. Por outro lado, o crescimento de faces nas quais emergem discordâncias ocorre mesmo a baixas supersaturações. Assim, dependendo da natureza da face, da supersaturação e da natureza química do meio, o crescimento das faces pode se dar pela anexação ao acaso de novas partículas ou pelo crescimento de camadas completas.

### 2.2.2.1. Soluções em Ebulição

A diferença marcante entre os processos de crescimento de **crístais** de KDP a 42°C e a temperatura de ebulição da água, e a velocidade de crescimento, que aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura. Alterações no mecanismo preponderante no crescimento a temperatura de ebulição, aliados ao desaparecimento da barreira de desidratação, parecem ser os responsáveis pelo aumento de velocidade. A barreira de desidratação, que diminui a energia de ativação, facilitando a integração das unidades de crescimento a 100°C, é justamente o principal obstáculo ao crescimento de KDP a baixas temperaturas.

Concorrendo também para o aumento da velocidade de crescimento, há o aumento do coeficiente de temperatura da solubilidade<sup><+7></sup>, que triplica ao passar da temperatura ambiente à ebulição.

$$\delta C / \delta T (25^\circ\text{C}) = 0,0054 \text{ g KDP} / \text{g H}_2\text{O } ^\circ\text{C}$$

$$\delta C / \delta T (95^\circ\text{C}) = 0,0161 \text{ g KDP} / \text{g H}_2\text{O } ^\circ\text{C}$$

Em geral observamos que os cristais de KDP crescidos a baixas temperatura e supersaturação, apresentam um hábito alongado, ou seja, com crescimento preferencial ao longo do eixo (001), sendo que somente a altas supersaturações se desenvolvem os setores prismáticos (100) e (010) com o conseqüente alargamento do cristal.

\* Para efeito comparativo e para facilitar a descrição dos processos, serão consideradas daqui em diante as temperaturas de 42°C e de ebulição da água (T = 103°C, em solução de KDP) como baixa e alta temperatura, respectivamente.

Os cristais crescidos a partir de soluções em ebulição apresentam menos anisotropia morfológica, e apesar de constituírem formas alongadas em supersaturações baixas, em supersaturações superiores a 3% desenvolvem-se os setores prismáticos, dando lugar a hábitos equidimensionais. Este efeito provavelmente está relacionado ao desaparecimento da barreira de desidratação, pois o comportamento diferenciado frente a desidratação marca as diferenças de velocidade de crescimento das faces a baixas temperaturas.

Como no caso do crescimento a baixa temperatura, há uma série de processos físico-químicos de difusão, adsorção e dessolvatação, acompanhando os processos básicos de crescimento nos *kinks*, sendo o processo mais lento aquele que delimita a velocidade global do processo. Na ebulição, experiências demonstram que os mecanismos preponderantes no crescimento são o de nucleação bidimensional (sobretudo à altas supersaturações) e o mecanismo de integração nos *kinks*.

O controle da ebulição é básico para o crescimento pelo método a partir de solução fervente, pois dela dependem parâmetros como agitação e controle da temperatura.

O transporte de calor durante a ebulição é uma forma eficiente de se transferir energia em um processo térmico, e no caso do crescimento de cristais, apresenta dois aspectos fundamentais:

- a) Nucleação de bolhas
- b) Interação entre as bolhas e o cristal

Ao primeiro corresponde a possibilidade de manter-se um sistema em ebulição estacionária e em condições de superaquecimento, com correntes induzidas na solução através de bolhas. O segundo engloba os efeitos ocasionados no crescimento pela passagem das bolhas sobre o cristal.

Em princípio, poderia-se aquecer um líquido somente até o ponto de sua ebulição, a partir de onde todo o calor introduzido

se converteria na produção de vapor, sendo que a temperatura deveria manter-se constante. Na prática, é preciso vencer uma barreira energética associada à nucleação de bolhas de vapor, de modo que líquidos em ebulição serão superaquecidos, tanto mais impedida estiver a geração de bolhas.

A nucleação pode ocorrer na superfície do líquido - homogênea - ou nas paredes do recipiente - heterogênea. No caso das soluções aquosas, a alta tensão superficial retarda a nucleação homogênea, e na prática opera o segundo mecanismo. A geração de bolhas ocorre somente em determinados centros ativos da superfície do recipiente. Em condições normais é o número destes centros o que limita o fluxo de vapor, e a ausência ou inativação dos mesmos dá lugar a perigosos superaquecimentos. Assim, é difícil alcançar uma reprodutibilidade confiável nos experimentos com ebulição.

### 2.2.3. Nutrição das Faces

Da perfeita nutrição das faces, ou seja, da uniformidade da distribuição de nutriente - soluto - nas diferentes regiões do cristal em crescimento, em quantidade e qualidade que proporcionem uma anexação fácil, rápida e adequada, depende não só a velocidade de crescimento como também a perfeição cristalina, inibida pela eventual formação de inclusões e captura de impurezas. Alguns artigos <z3,z4,zs> descrevem que cristais crescem rápido simplesmente quando bem nutridos.

Para que isto ocorra, deve-se levar em conta o meio que envolve o cristal. Em primeiro lugar está a estrutura da fase líquida, que afeta tanto o equilíbrio quanto as propriedades cinéticas da interface do cristal. A interação entre superfície e a fase ao redor, para uma dada textura da superfície, influencia os valores da tensão superficial e da energia livre específica da borda, afetando diretamente a razão de crescimento. Por outro lado, a velocidade de crescimento também é afetada fortemente pelas propriedades de transporte. Alguns parâmetros como



densidade, viscosidade (para soluções concentradas), coeficiente de difusão (para o corpo e superfície) e a dinâmica do fluido devem ser levados em consideração para controlar as impurezas e inclusões <2«5,z7>.

A agitação da solução é fator preponderante para a manutenção de um gradiente uniforme de concentração ao redor do cristal. As condições estáticas levam à depressões nas superfícies do cristal, com conseqüente formação de inclusões da solução de trabalho. Soluções não agitadas chegam a apresentar 7% mais de inclusões do que soluções agitadas em regime laminar, provavelmente devido às condições de má-alimentação das faces diversas.

#### 2.2.4. Adsorção de Impurezas

Durante o crescimento de cristais há uma competição contínua por espaço na superfície entre as partículas formadoras do cristal e impurezas, que tanto podem ser moléculas do solvente como de outras substâncias.

A proporção de áreas ocupadas por impurezas é regida mais pela energia de adsorção do que pela concentração delas na solução. A energia de adsorção para uma dada partícula nas diversas faces é diferente, ou seja, para cada face há uma taxa de adsorção específica.

Se uma partícula estranha é adsorvida fortemente, ela pode ser vista como um obstáculo em frente à um degrau em movimento, conhecido como **Obstáculo de Cabrera**.<sup>\*\*\*</sup> Se a energia de adsorção for pequena, os **kinhs** dos degraus terão um papel dominante. A adsorção de impurezas nos **kinhs** geralmente reduz a razão de crescimento. Se o final de um degrau for paralelo a uma face lisa (nesse caso o número de **kinks** é restrito), um pequeno número de impurezas fortemente adsorvidas pode bloquear um degrau e com isso reduzir a razão de crescimento de uma face e, às vezes, até cessá-la por completo. Geralmente, impurezas fortemente

adsorvidas agem distintamente na velocidade de crescimento das diferentes faces, alterando o hábito do cristal.

Mudanças no pH modificam a facilidade de adsorção de partículas, e podem ser usadas como alternativa para aliviar o efeito das impurezas.

Se as partículas de uma impureza tiverem a mesma carga que as partículas do cristal, e diferirem pouco no tamanho (impurezas isomorfas), elas serão adsorvidas pelo cristal em crescimento praticamente na mesma extensão dos componentes do cristal, e terão pouca influência na sua velocidade de crescimento e no seu hábito.

Em alguns casos, as impurezas podem acelerar o processo de crescimento, devido à formação de defeitos. Defeitos macroscópicos (principalmente trincas) fazem com que o crescimento dos cristais que os possuem seja mais rápido do que aqueles que são uniformes a olho nu. Assim, observa-se frequentemente a sequência: adsorção de impureza, penetração da impureza no cristal, formação de defeitos e aumento da razão de crescimento.

Algumas impurezas presentes na solução podem formar seus próprios cristais no cristal hospedeiro, podendo adquirir configuração regular. Este fenômeno de crescimento orientado de cristais de um dado elemento sobre um substrato diferente, é conhecido como **Epitaxia** <«», íp>.

A adsorção de impurezas pode ocorrer de duas formas:

- a) Adsorção física: onde a retenção da espécie adsorvida ocorre somente por atração eletrostática, através de dispersão de forças, com uma energia de ativação baixa e que perde importância com aumento de temperatura.
- b) Adsorção química: forma-se uma ligação química entre o adsorvido e o adsorvente, com alta energia de ativação. Sua importância aumenta com a temperatura.

Supõe-se que a adsorção de impurezas ocorra em dois estágios: primeiro a adsorção física, seguida da adsorção química. No entanto, não é só a adsorção que afeta o crescimento de cristais. A difusão, responsável pelo transporte de matéria para o cristal e pela dissipação do calor de cristalização, reduz o gradiente do potencial químico do sistema, alterando a velocidade de crescimento.

No caso do solvente, ele pode também agir como impureza ao ser adsorvido na superfície do cristal, ocasionando defeitos e crescimento irregular particularmente nas faces de crescimento rápido. A inclusão da solução-mãe em cristais ocorre geralmente quando o nível de supersaturação aumenta, e é favorecida pela ausência de agitação, o que provoca gradientes de concentração nas superfícies de cristais submersos.

No caso do KDP, impurezas alteram o hábito do cristal, fazendo com que as faces prismáticas opostas percam o paralelismo, efeito este conhecido por *tapering*. A figura 12 mostra a alteração do hábito sofrida pelo cristal de KDP.

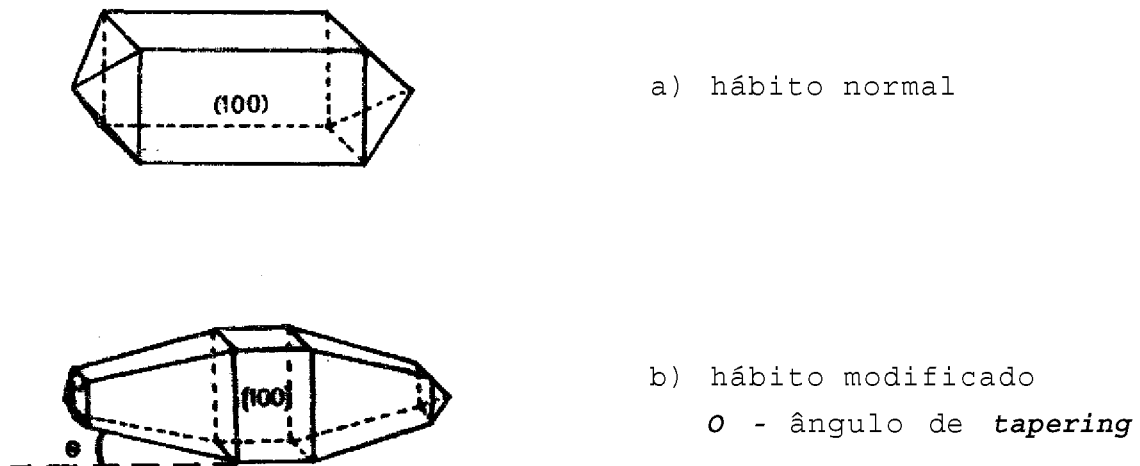


Fig. 12: Cristal de KDP

Geralmente os causadores deste tipo de mudança são íons de metais multivalentes como  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  presentes na solução «B,2P,ao». Há descrições de efeitos notados no KDP por íons trivalentes em concentrações mínimas, próximas a  $1 \text{ ppm}^{(31)}$ , cujas segregações estão relacionadas à parâmetros de crescimento tais como supersaturação e pH.

A eficácia das impurezas trivalentes no *tapering* de cristais tem sido fartamente estudado «Z,21,3Z,33,34», . pode ser explicado por meio das diferentes taxas de troca de ligante do complexo formado pela impureza metálica com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A incorporação da impureza no cristal ocorre através da superfície ou sítios *hinh*s, pela interação por ponte de hidrogénio entre um grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$  do complexo da impureza e um grupo fosfato da superfície do cristal. Assim, o complexo da impureza adsorvida bloqueia o avanço de degraus de crescimento, produzindo *tapering*. Geralmente a temperaturas maiores, o efeito diminui, devido ao aumento da taxa de troca de ligantes entre a impureza e os constituintes do complexo.

É de se esperar portanto, que nos cristais crescidos a baixa temperatura, o efeito do *tapering* seja maior para o mesmo tipo de impureza, e que esta seja incorporada principalmente por adsorção física-eletrostática na superfície. Este tipo de adsorção retarda a difusão e reduz a taxa de crescimento. Em soluções em ebulição, há uma diminuição generalizada do efeito da impureza no *tapering*, em princípio provavelmente pelo decréscimo da adsorção física, seguido de uma incorporação mais fácil e difusão superficial da impureza, favorecidos termodinamicamente. Por outro lado, nestas condições há uma competição maior entre as impurezas e as unidades de crescimento, as últimas levando vantagem devido às afinidades físico-químicas.

## CAPÍTULO 3 : PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Crescimento dos Cristais

Foram crescidos cristais de KDP pelos métodos de solução aquosa em temperatura e supersaturação constantes. No primeiro método, a temperatura foi de 42°C, e no segundo foi de cerca de 103°C, correspondente a temperatura de ebulição da solução. A purificação dos reagentes de partida, a obtenção de sementes e o corte dos cristais crescidos, foram iguais para os dois métodos, a fim de permitir visualizar diferenças nos processos de crescimento.

#### 3.1.1. Purificação dos Reagentes

Os reagentes utilizados nos crescimentos foram:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  Merck P.A. 99,9%  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Casa Americana 99,8%  
 $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada e deionizada

Apesar de não terem sido detectadas impurezas na análise química por Espectrometria de Plasma e pela Técnica de Eletrodo íon-Seletivo, a prática mostrou ser necessário purificar a solução através de recristalizações e filtrações sucessivas. Cristais crescidos a partir dos reagentes não-recristalizados, apresentaram *tapering*, efeito que se acentuava conforme a solução de trabalho era reaproveitada, sem tratamento, para outros crescimentos. Isto deve-se provavelmente ao acúmulo de impurezas na solução.

Por tratarem-se de valores situados nos limites de detecção dos aparelhos (há referências de alterações no hábito

cristalino em quantidades iguais ou menores a 10 ppm <sup><ai></sup>) > a recristalização se tornou indispensável. Além disto, encontram-se as impurezas orgânicas, não detectadas pelos métodos analíticos utilizados, e que já demonstraram <sup><2'10></sup> atuar inconvenientemente no crescimento.

A recristalização foi efetuada da seguinte forma: filtrou-se em vidro sinterizado uma solução aquosa supersaturada a 10% de KDP, que foi então mantida em repouso até formação de cristais. Estes cristais foram retirados, dissolvidos e a solução resultante utilizada nos crescimentos.

### 3.1.2. Obtenção de Sementes

A perfeição da semente é essencial para a boa formação do cristal. Sementes total ou parcialmente imperfeitas produzem crescimento diferenciado nas diversas faces, com a formação de defeitos que os inutilizam para aplicações em GSH.

As sementes empregadas nos crescimentos foram formadas a partir de soluções supersaturadas metaestáveis de KDP, mantidas em repouso, a temperatura ambiente, para evaporação de solvente e nucleação dos cristais. Monocristais foram selecionados e recolocados em solução supersaturada, até atingirem a dimensão apropriada para o tipo de crescimento. No método 2 foram utilizadas pequenas sementes, inteiras, com cerca de 5 mm de comprimento e largura entre 1 e 2 mm, e outras maiores, com cerca de 10 mm de comprimento por 10 mm de largura, cortadas da mesma forma como para o método 1, a 42°C (figura 13).

A semente cortada na direção do eixo (101) tinha como finalidade diminuir o tempo de crescimento <sup><35></sup> até a obtenção de cristais no tamanho adequado para o corte na orientação ideal para o efeito não-linear, que é de 40,3° e 59,1° em relação ao eixo *c*, para processos do tipo I e II respectivamente. Não foram observadas, no entanto, vantagens no uso deste tipo de semente. O corte dos cristais para Geração de Segundo Harmônico será

discutido no ítem 3.1.4.

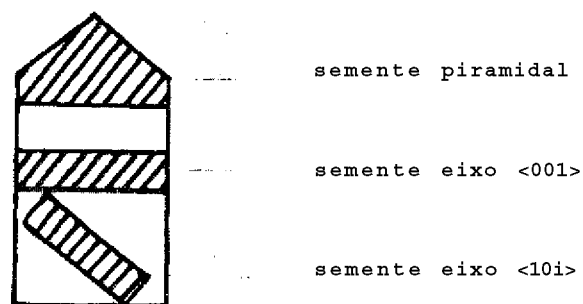


Fig. 13: Tipos de corte para obtenção de sementes

Cristais crescidos a partir de fatias (001), conforme figura 13, apresentavam alta densidade de defeitos na região próxima à formação da pirâmide. Aqueles crescidos a partir da semente piramidal mostravam-se transparentes, desde que possuíssem baixa densidade de discordâncias e nenhum outro defeito. Sendo o cristal matriz, de onde foi retirada a semente, defeituoso, deu-se preferência às sementes (001). O cristal crescido a partir destas fatias, apesar de possuir uma região inutilizável próxima à semente, geralmente não herdava os seus defeitos. No caso da semente piramidal, o defeito tendia a conservar-se e propagar-se durante boa parte do cristal crescido.

### 3.1.3. Arranjo Experimental

Para cada uma das técnicas de crescimento utilizadas, montou-se um arranjo diferente, baseados em dados da literatura <18,20,3<5,37,38> Limitações impostas pela não disponibilidade de todos os equipamentos necessários, estimularam a utilização da imaginação inventiva e adaptativa, tornando o aparato instrumental de baixo custo e simples manuseio.

### 3.1.3.1. Método 1 - Solução aquosa a 42°C

O aparato instrumental utilizado para o crescimento está esquematizado na figura 14.

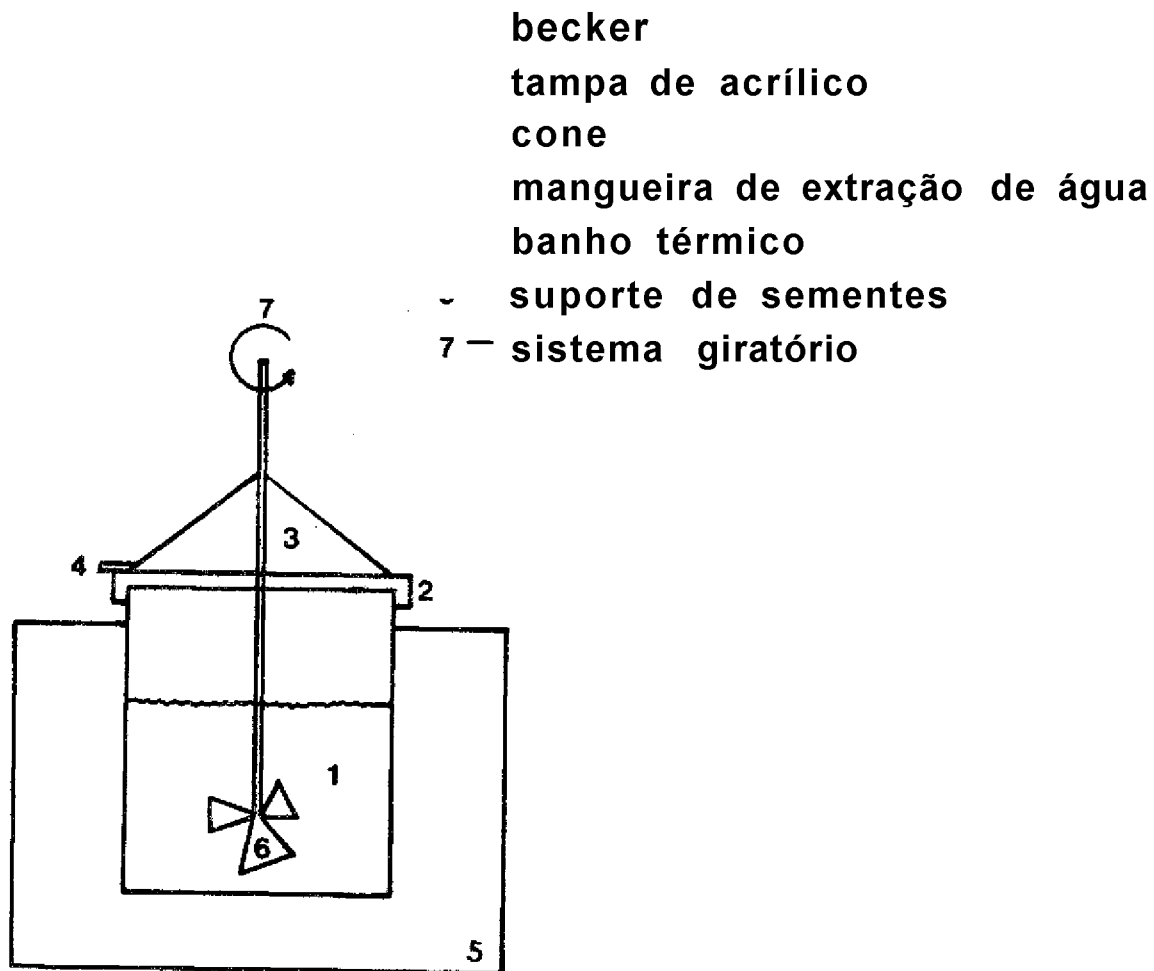


Fig. 14: Esquema do equipamento para crescimento de cristais a temperatura constante (42°C)

Sementes foram coladas em suporte de acrílico e mantidas em solução supersaturada isotérmica a 42°C por cerca de 60 dias, com agitação permanente unidirecional, de frequência 20 RPM. O sistema permitia o crescimento de até quatro cristais por experiência. Através de um sistema de extração de solvente, a supersaturação foi mantida praticamente constante durante todo o período.



O sistema de extração consistia - conforme figura 14 - de uma tampa de acrílico (2) com aberturas de tamanho ajustável, por onde passava o vapor de solvente. A condensação do vapor ocorria no cone (3), de modo que uma parte do líquido retornava ao becker (1) e outra saía pela mangueira de extração (4) e era coletada. A taxa de evaporação era controlada pela diminuição ou aumento do tamanho das aberturas da tampa de acrílico.

A supersaturação que mostrou ser mais conveniente foi de aproximadamente 5%, calculada conforme a equação 1:

$$a = \frac{c - c_0}{c_0} \cdot 100 \quad (1)$$

onde :  $a$  - supersaturação relativa  
 $c_0$  = solubilidade  
 $c$  = concentração da supersaturação

A razão de extração da água foi variada em função do tamanho do cristal. No início do crescimento, a velocidade de extração foi menor do que aquela necessária no final, quando os cristais apresentavam dimensões maiores.

A supersaturação somente mantinha-se constante quando a extração de água compensava exatamente a diluição causada pelo crescimento cristalino. Este controle da supersaturação deveria minimizar a nucleação secundária e maximizar a uniformidade dos cristais.

Apesar da impossibilidade de manter-se a taxa de evaporação exatamente dentro das exigências, calculou-se a razão de extração de solvente segundo a equação <sup><3></sup> :

$$\frac{d0}{dz} = Z^2 + 2Z + 1$$

C 2 3

onde:  $0 = \frac{Vc}{3M_0}$  e  $Z = \frac{Gt}{L_s}$

V = volume do solvente  
 c = concentração da solução  
 M<sub>0</sub> = massa da semente  
 G = razão de crescimento  
 t = tempo de crescimento  
 L<sub>s</sub> = comprimento do cristal

A figura 15 mostra a variação calculada da razão de extração de solvente, necessária para que a supersaturação mantenha-se constante durante o crescimento de sementes iguais, mas com diferentes velocidades de crescimento.

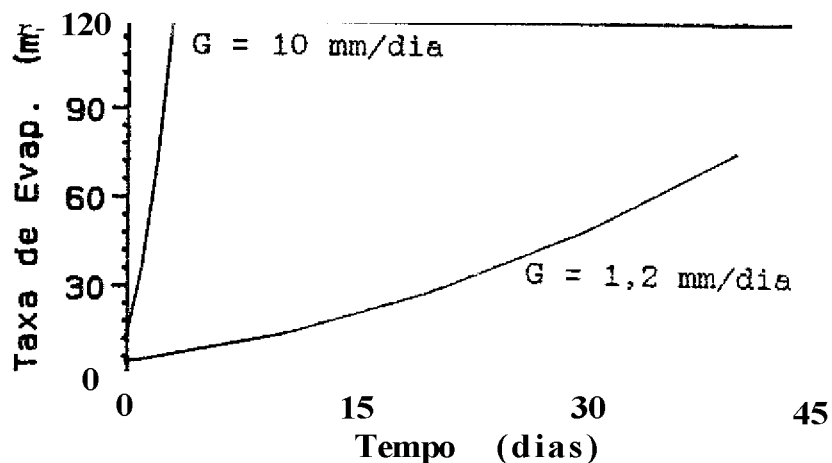


Fig. 15: Velocidade de extração de solvente para distintas velocidades de crescimento (G)

### 3.1.3.2. Método 2 - Solução Aquosa em Ebulição

O equipamento montado foi baseado nas descrições de Nassau <sup>(4)</sup> e Rodriguez-Clemente <sup>(37)</sup>. Utilizou-se um balão de vidro pirex, ao qual foi acoplado condensador e *tr&p* para extração de água conforme a figura 16:

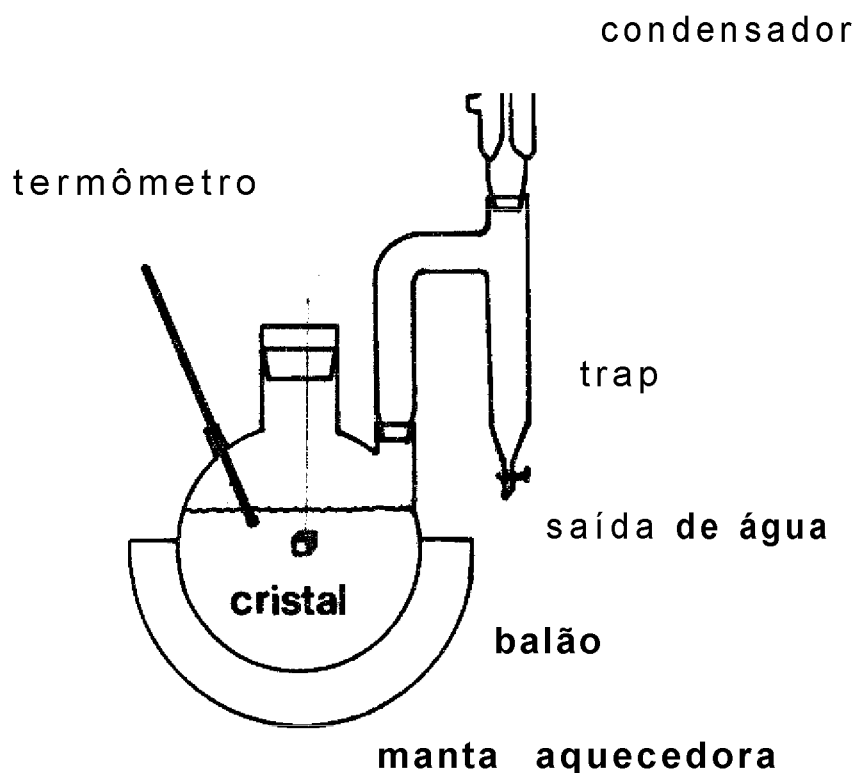


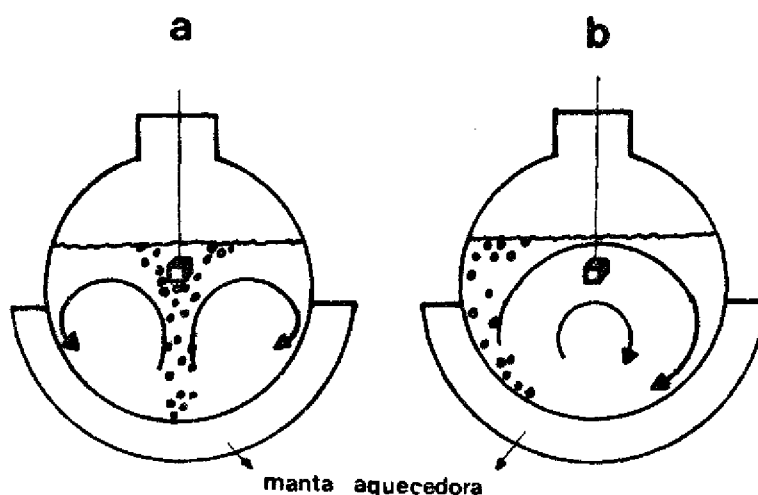
Fig. 16: Aparato instrumental para crescimento de monocristais a partir de solução em ebulição.

A temperatura de crescimento era a de ebulição da água, oscilando próxima a 103°C. A agitação da solução era promovida

por bolhas, que por sua vez eram geradas por pequenos pedaços de porcelana.

Os pedaços de porcelana, no entanto, deram lugar a uma **ebulição** descontínua, com conseqüentes flutuações de temperatura da ordem de um grau, e variações hidrodinâmicas, responsáveis por inclusões nos cristais crescidos. De acordo com pesquisas realizadas sobre transferencia de calor em líquidos em ebulição, o melhor meio de controlar-se a produção de bolhas é através de uma resistência elétrica interna<sup><21-22></sup>.

Para o aquecimento foi utilizada uma manta aquecedora, sob o balão. Com esta manta, distinguíam-se dois tipos de regimes de convecção: o de ebulição central e de ebulição nas paredes laterais (figura 17).



**Fig. 17:** a) Ebulição Central  
b) Ebulição Lateral

A ebulição central ocorria quando se depositava ao fundo pedaços de porcelana, e a lateral, quando ocorria a nucleação espontânea, induzida pelo aquecimento lateral da manta aquecedora.

Assim, com o cristal no centro, tinha-se no caso da ebulição central, bolhas incidindo diretamente sobre o cristal. No caso da ebulição lateral, as correntes induzidas situavam as bolhas em contracorrente, o que provocava redemoinhos próximos ao cristal, prejudiciais ao crescimento. O borbulhamento central mostrou-se mais efetivo para a agitação da zona próxima ao cristal.

Para preparar as soluções supersaturadas, evitou-se dissolver o sal pesado na quantidade de água requerida, por duas razões: não há dados precisos sobre a solubilidade do KDP na água em ebulição, e é muito difícil filtrar a solução sem que ocorra precipitação do soluto pela mínima variação térmica e evaporação do solvente. Sendo assim, o sal era inicialmente dissolvido em quantidade conhecida de água, em um becker, e a seguir era filtrada para dentro do balão de crescimento. A água em excesso era então retirada, até que a supersaturação desejada, em torno de 7%, fosse atingida.

Com auxílio da equação 1, foi calculada a supersaturação relativa, e com a equação 3, a concentração final da solução:

$$c = \frac{m_{sal}}{m} \quad \text{C 3 )}$$

onde:  $c$  = concentração final (kg/l)  
 $m_{sal}$  = massa pesada do sal (kg)  
 $m^Q$  = massa de água correspondente a saturação (g/g) / °C  
 $m$  = quantidade de água extraída (l)

Unindo-se as duas equações ( 1 e 3 ) tem-se que:

$$\frac{m_{sal}}{m_{sal}} = \frac{c_s \cdot m}{100} \quad \text{C 4 }$$

Esta equação fornece a supersaturação relativa em função da água extraída da solução.

Após os cálculos dos valores da supersaturação, adicionava-se uma semente pequena (cerca de 5 mm de comprimento) na solução, ativando o processo de crescimento. Como, porém, nem sempre a supersaturação correspondia ao necessário, em alguns casos ocorriam crescimentos rápidos desordenados, e em outros, dissolução parcial da semente.

As sementes foram colocadas na solução de duas formas:

sobre suporte acrílico: apesar dos diferentes tipos de cola e suportes usados, quase sempre a semente se desprendia. A vantagem estava na fixação da semente na vertical, de forma que ela era atingida pelas correntes de convecção igualmente em todas as faces.

⇒ penduradas por fio de nylon: as sementes movimentavam-se pela solução, e na maioria das vezes pendiam mais para um lado, com as correntes de convecção tendo diferentes atuações nos dois extremos da semente. O fio algumas vezes foi responsável pela formação de defeitos nas regiões próximas a ele.

No cálculo da equação ( 2 ) considera-se que a velocidade de crescimento seja constante e pré-determinável para uma dada semente e uma dada supersaturação, o que nem sempre ocorre. Além das flutuações da velocidade, geradas pelas variações de temperatura e supersaturação, cada semente possui uma velocidade de crescimento própria, de acordo com a rugosidade e perfeição de sua superfície. Sendo assim, os resultados obtidos através desta equação, foram somente utilizados como guias aproximados, tanto para o método 1 como para o 2. O ideal seria medir a cada momento a velocidade de crescimento e recalcular a velocidade de extração

Na prática é muito difícil manter a supersaturação constante, a não ser que a massa cristalizada seja desprezível em

relação à solução, ou seja, pequenos cristais em grandes quantidades de solução.

### **Extração do Cristal**

A extração do cristal da solução no método 2, apresentou-se como um grande problema. Dado que o cristal crescia a temperaturas próximas a 100°C, havia uma probabilidade grande de ocorrência de trincas, devido a choque térmico com a temperatura ambiente. A primeira tentativa, de retirar-se o cristal da solução colocando-se o balão dentro da estufa a 100°C, não teve êxito - a maioria dos cristais trincava. A segunda tentativa, usada até o final dos experimentos, foi a de manter o cristal dentro do balão, mas fora da solução, enquanto todo o sistema era lentamente resfriado. Embora esse procedimento evitasse a introdução de trincas nos cristais, por outro lado condensava vapor de água sobre o cristal, dissolvendo-o parcialmente. Além das alterações na superfície, aliavam-se como fator negativo a demora até a nova solubilização do sal precipitado e o encontro do ponto perfeito de supersaturação, o que impedia sucessivos crescimentos de cristais.

Outro fator observado foi a corrosão do pirex do balão. No período em que foram efetuadas as experiências (cerca de 9 meses), houve uma corrosão moderada, mas a longo prazo poderia tornar-se um problema mais significativo, atuando como fonte de contaminação. A princípio, nos crescimentos realizados, não foram notadas alterações decorrentes deste fator.

O pequeno tamanho do aparato montado - com capacidade para 800 ml de solução - impediu o crescimento de cristais grandes, tanto pelo fator limitante da boca do balão (diâmetro de 4 cm) como pelos choques mecânicos do cristal, a partir de determinado comprimento, junto às paredes do recipiente. O sistema do método 1 permitia que a tampa de acrílico fosse retirada, de modo que cristais de até 10 cm de comprimento fossem extraídos da solução, podendo resfriar lentamente acima do sistema.

#### 3.1.4. Corte dos Cristais

Antes de se cortar o cristal, avaliou-se a região ideal com auxílio de um laser de *He-Ne*, que permite a visualização de defeitos e de impurezas que causam espalhamento de luz incidente.

Para o corte dos cristais, empregou-se uma serra de fio de aço lubrificado com Carbetto de Silício, com granulação de 600 mesh, dissolvido em glicerina. O fio era aplicado sobre o cristal com velocidade lenta e uniforme, a fim de evitar deformações, aquecimento do cristal e formação de tensões e estrias.

Os cristais que seriam utilizados como sementes, foram cortados em placas paralelas de largura 0,5 - 1 cm, e não foram polidos. O polimento só foi efetuado com as placas que seriam utilizadas para as medidas de GSH e Espectrofotometria de Absorção Óptica.

O polimento foi executado manualmente, pressionando-se o cristal sobre um disco giratório estriado, constituído de cera de abelha, e como abrasivo, uma solução de alumina em pó, com granulação de 0,3 *t-im*, dissolvida em Etileno Glicol. Como o KDP é um material de baixa dureza, exigiu um polimento leve e persistente, com limpeza extrema, para evitar a corrosão de sua superfície.

#### 3.2. Caracterização

A caracterização dos cristais foi sempre realizada em paralelo, para os cristais crescidos em ambas as temperaturas.



### 3.2.1. Medida de Eficiência de Conversão de Segundo Harmônico

De nada adiantariam todas as teorias descritas nos capítulos anteriores, se os cristais falhassem na sua principal finalidade: apresentar efeito não-linear através da duplicação da frequência de radiação laser. Diante desta possibilidade, as medidas de eficiência de conversão revestiram-se de muita precaução, e acabaram por apresentar resultados bons e reprodutíveis.

Foram utilizados para as medidas cristais de KDP crescidos pelos dois métodos, cortados e polidos, com cerca de 10 mm de comprimento e 8mm de largura.

Como parâmetro comparativo, utilizou-se um cristal de CDA ( $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ ), fabricado pela **Crystal Technology, Inc.**, EUA. Este cristal estava encapsulado e dotado de janelas com **coating** anti-refletor para comprimentos de onda de 1,064 Mm no lado de incidência do feixe e para 0,532 *t-im* na saída (figura 18). Este encapsulamento evita perdas de cerca de 4% da intensidade de bombeamento do laser, por reflexão da luz I.V. na superfície do cristal, e outros 4% de perda na superfície do cristal por onde emerge o feixe de luz verde.

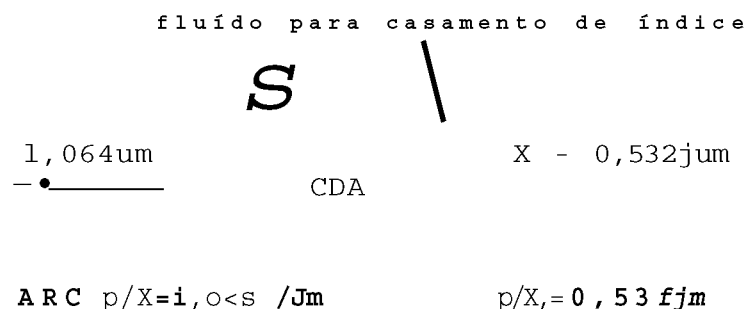


Fig. 18: Esquema do encapsulamento do CDA

ARC = **coating** anti-refletor

A fonte laser utilizada foi de Nd:YAG, CW (laser contínuo), operando em modo **Q-switch** através de chaveador

acusto-óptico, com comprimento de onda de  $1,064 \text{ } \mu\text{m}$  e densidade de potência de saída de  $\text{SMW}/\text{cm}^2$ . A radiação após ser convertida a  $0,532 \text{ } \mu\text{m}$  foi captada por um detetor de Silício da *Spectra. Physics*, acoplado a um computador que avaliava a média de 200 leituras por vez.

Dois filtros foram colocados no sistema: um filtro RG 780, que bloqueia a radiação visível após o laser, e outro KG 3 que bloqueia I.V., após o cristal. Antes do detetor, colocou-se um difusor. Todas as medidas foram efetuadas a temperatura ambiente. O sistema está esquematizado na figura 19.

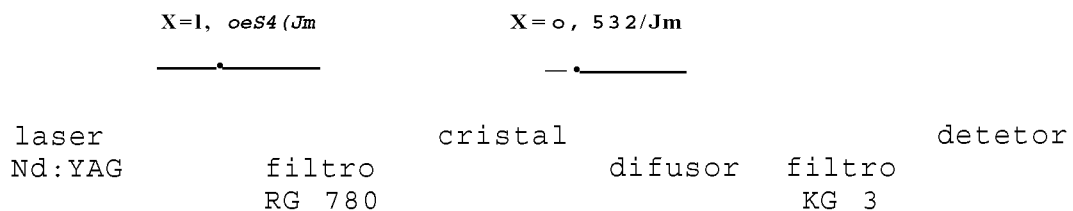


Fig. 19: Esquema do sistema utilizado para medir a eficiência de conversão de cristais de KDP e CDA.

### 3.2.1.1. Limiar de Dano

As medidas para determinação da resistência do cristal a radiação laser (limiar de dano) foram realizadas com um laser de Nd:YAG, com comprimento de onda de  $1,064 \text{ } \mu\text{m}$ , energia de 80 mJ e largura de pulso temporal de 8 ns FWHM (largura total a meia altura).

O cristal, colocado na direção de um feixe focalizado, foi sendo afastado lentamente da fonte laser, no sentido da diminuição da área do feixe, até o momento em que se visualizou a deterioração de sua superfície e corpo. Neste local mediu-se o diâmetro do feixe de incidência e através dos cálculos descritos a seguir, definiu-se a densidade de potência do laser.

$$I = \frac{E}{A \cdot t_{1/2}} \quad \text{C 5 >}$$

onde : I            densidade de potencia do laser  
 E            energia do pulso  
 A            área do feixe  
 At<sub>1/2</sub>       largura de pulso temporal a meia altura

Foram avaliados os danos registrados em superfície não-polida, superfície polida e corpo do cristal de KDP.

### 3.2.2. Análise Química

A pureza dos reagentes de partida foi determinada em solução através de Espectrometria de Plasma e da Técnica de Eletrodo Ion-Seletivo.

Através da técnica analítica de Espectrometria de Plasma ou Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP) produz-se o espectro pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, sustentado por um campo magnético, gerado por uma bobina de radiofrequência<sup><40></sup>. Nesse tipo de excitação, predomina uma população de átomos ionizados sobre os átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos do que nas outras fontes convencionais. Foram analisados os elementos Cd, Cu, Al, Mn, Ni, Cr, Fe, Ca, V e B, com limite de detecção de 20 /Jg/g (ou 20 ppm).

A técnica de Eletrodo Ion-Seletivo é relativamente recente<sup><41></sup>, onde o princípio de funcionamento baseia-se em um eletrodo íon-seletivo, que apresenta uma resposta correspondente ao aparecimento de um determinado potencial elétrico, consecutivamente a uma variação da concentração do íon para o qual ele é específico. O eletrodo íon-seletivo não é rigorosamente

sensível à concentração do Ion, mas sim à sua atividade. Estes dois conceitos são todavia equivalentes para soluções diluídas. Por este método foram analisados cloretos, com uma sensibilidade de 50 ppm.

### **3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para observação microscópica dos cristais de KDP foi utilizada a técnica SEM/EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura {*Cambridge Stereoscan 200*}, com Sistema de Dispersão de Energia (*Link Systems*) acoplado.

Esta técnica possibilita a caracterização de fases composicionais distintas, visualizadas através de imagens geradas por elétrons primários, assim com o registro de irregularidades superficiais, por elétrons secundários. A preparação das amostras inclui a metalização de suas superfícies com carbono, por evaporação a vácuo. Defeitos, inclusões e outras anormalidades puderam ser assim constatadas.

### **3.2.4. Difração de Raios-X: Método de Laue**

Para a determinação da orientação correta dos cristais cortados para as medidas de eficiência de conversão, e verificação da existência de tensões, torções ou imperfeições nos planos cristalinos, fez-se uso do diagrama de Laue, obtido através da Difração de Raios-X. Foram obtidos difratogramas por reflexão, através de exposição por 4 horas à radiação Ka do molibdênio. As condições de operação do Difratômetro foram: tensão de 30 KV e corrente de 18 mA.

Para o estudo de monocristais pelo Método de Laue, incide-se uma radiação policromática sobre o cristal, em um ângulo fixo. Como os espaçamentos entre os planos da rede dos cristais são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X,

a radiação incidente é difratada, formando uma figura de difração composta de pontos que correspondem aos índices dos planos cristalinos.

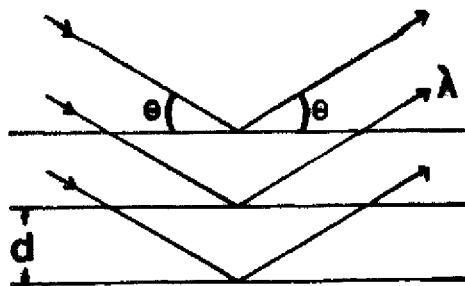


Fig. 20: Difração de Raios-X em um Cristal

Só ocorrerá reflexão, i. é., interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ , condição esta conhecida como lei de Bragg:

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

C 6 D

onde:  $d$  = distância interplanar

$\theta$  - ângulo de incidência dos feixes

$n$  = número inteiro

$\lambda$  = comprimento de onda

Dessa forma, pode-se verificar se o cristal apresenta imperfeições, que acarretariam má definição dos pontos obtidos do diagrama, como consequência das variações sofridas entre os espaçamentos dos planos cristalinos, que por sua vez alterariam a condição de Bragg para a difração.

A orientação do cristal foi efetuada com auxílio de um goniômetro, sobre o qual o cristal foi colocado e rotacionado até que a figura de Laue estivesse centralizada no filme.

### 3.2.5. Espectrofotometria de Absorção Óptica

Foram realizadas medidas de absorção óptica com a intenção de se determinar a absorção dos cristais nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta. Para a região espectral de 190 nm (ultravioleta) a 1500 nm (infravermelho) utilizou-se um Espectrofotômetro de duplo feixe modelo *Cary 17 D*, da Varian. Um Espectrofotômetro *Perkin-Elmer 220*, com Transformada de Fourier, cobriu a região espectral de 4200 - 380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\approx 2500 - 25000$  nm). Os espectros de absorção óptica foram obtidos através da comparação entre dois feixes, um que atravessava a amostra da qual se desejava o espectro e o outro que atravessava um material de referência, no caso o ar. As amostras utilizadas para as medidas possuíam todas a mesma espessura, de 2 mm.

### 3.2.6. Difração de Neutrons

A Difração de Neutrons baseia-se no espalhamento de um feixe incidente de neutrons pelo núcleo do átomo da amostra, diferente do feixe de raios-X, que é espalhado pelos elétrons. Através dos neutrons, é possível a detecção de elementos leves, tais como hidrogênio, deutério e berílio; separação de elementos vizinhos, como Fe e Co; além de ser um feixe mais penetrante do que os raios-X.

Em experimentos de Difração, incide-se um feixe colimado e monocromático sobre o cristal, que é rotacionado com velocidade angular constante, de forma a difratar segundo uma determinada família de planos. Obtém-se assim, curvas de intensidade vs. ângulo ( $2\theta$ ), denominadas *curvas de rocking*. Estas curvas indicam a qualidade cristalina da amostra, em relação ao seu eixo de orientação.

Determina-se a qualidade com base no número e forma dos picos de difração<sup>43</sup>. Curvas de difração que apresentarem picos únicos e estreitos representam monocristais perfeitos, sem

distorções no alinhamento dos **planoB** cristalinos. A maioria dos cristais no entanto, por não possuir uma estrutura perfeita, exhibe curvas de difração compostas de dois ou mais picos, geralmente alargados. A largura dos picos corresponde a perfeição do arranjo periódico tri-dimensional dos átomos, íons ou moléculas. Ao número de picos corresponde o número de blocos mosaicos ou monocristais.

De acordo com a grandeza destes dados, classificam-se <sup><4 P></sup> os cristais em **perfeitos**, **mosaicos** ou **policristais**. Cristais cuja estrutura seja perfeitamente uniforme e regular em toda a sua extensão, como na teoria, são chamados de **cristais perfeitos**. Cristais compostos de regiões perfeitas, mas com pequeno ângulo de deslocamento entre elas, são conhecidos por **cristais mosaicos**, ou **idealmente imperfeitos**, sendo que as regiões perfeitas são denominadas de **blocos mosaicos** ou **monocristais**. **Policristais** são aqueles constituídos por incontáveis blocos mosaicos com desorientação elevada entre eles.

## CAPÍTULO 4 : RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Tamanho e Morfologia dos cristais crescidos

A grande diferença observada nos cristais crescidos pelos dois métodos foi a velocidade de crescimento. Enquanto pelo Método 1, o cristal de KDP crescia numa velocidade média de 1,3 a 1,7 mm/dia na direção preferencial de crescimento, isto é, na direção do eixo *c* (001), e de apenas cerca de 0,02 mm/dia na direção do eixo *a* (100), a velocidade média de crescimento variava de 12 a 21 mm/dia na direção (001) e de 12 a 16 mm/dia na direção (100) pelo Método 2. Isto demonstra que ao se aumentar a temperatura da solução de 42°C para 103°C, aumenta-se a velocidade de crescimento na razão média de **10 - vezes**, na direção (001). O aumento da velocidade de crescimento na direção (100) é ainda mais significativo, já que a baixas temperaturas o crescimento nesta direção é praticamente nulo.

A baixas temperaturas, somente se observa o desenvolvimento dos setores prismáticos (100) e (010) com conseqüente alargamento do cristal, a altas supersaturações. A supersaturações médias, o cristal fica comprido e estreito. A altas temperaturas, tem-se a vantagem do crescimento uniforme na direção dos diferentes eixos, de forma que o cristal apresenta menos anisotropia morfológica. Este efeito é especialmente proveitoso ao se utilizar o KDP como dobrador de frequência, o que exige um cristal com grande secção transversal.

É interessante notar que cristais crescidos a baixas temperaturas, e que apresentaram **tapering** acentuado (como o da foto 4), cresceram mais rapidamente, chegando a 7 mm/dia na direção (001). Este cristal possui  $\theta = 5^\circ$ , onde  $\theta$  é o ângulo de **tapering**, diferença entre a face inclinada e a face reta teórica. Foi crescido a partir de reagente não recristalizado, somente filtrado em vidro sinterizado por duas vezes. Apesar do **tapering**,



a qualidade óptica do cristal é boa, não apresentando espalhamento de luz nem defeitos macroscópicos.

Em ambos os métodos, a velocidade de crescimento aumentava quando se partia de sementes defeituosas, e no caso de soluções em ebulição, de sementes prismáticas. As sementes prismáticas chegavam a crescer com o dobro da rapidez das sementes piramidais.

Com o aumento da velocidade de crescimento dos cristais, do Método 1 para o 2, há a conseqüente diminuição drástica do tempo dispendido no crescimento. Pelo Método 1, cristais de 10 cm de comprimento demoravam cerca 60 dias para crescer, enquanto que pelo outro método, cristais com o mesmo tamanho cresceriam em menos de uma semana. Na prática, devido às limitações do tamanho do equipamento utilizado no segundo método, somente foram crescidos cristais com comprimento máximo de 5 cm (foto 5). Cristais maiores foram crescidos a 42°C, pois este método possibilitava a reposição de material durante o crescimento, o que no caso do crescimento por ebulição era impossível, sendo as reduções do volume da solução, fator limitante do tamanho final do cristal.

Um dos principais problemas do método 2, além das flutuações de temperatura e supersaturação, era a retirada do cristal da solução. O risco de trincas a altas temperaturas era bem maior do que a baixas. Seria necessário aperfeiçoar o equipamento, pela incorporação de uma área de resfriamento isolada do reator. Dessa forma, evitariam-se não só as trincas, ocasionadas pelo choque térmico ao se retirar o cristal imediatamente do reator, como também as alterações sofridas na superfície do cristal por dissolução, em função da presença de bolhas de vapor, e de vapor acumulado. Habitualmente, quando se extrai um cristal da solução, permanece uma camada da mesma aderida a sua superfície, que ao esfriar-se ou evaporar-se dá lugar à alterações na superfície que mascaram suas características.

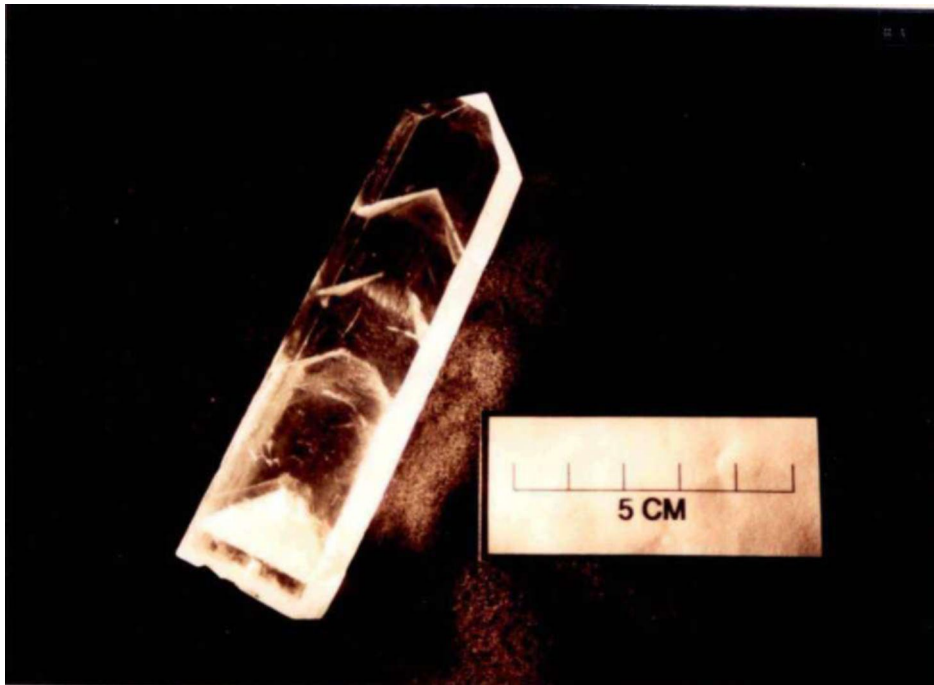
Em relação ao efeito das impurezas sobre o hábito

cristalino, notou-se que estas exerciam maior influência nos cristais crescidos pelo método 1 do que nos crescidos pelo método 2. Utilizando-se o mesmo reagente de partida nos dois procedimentos, observou-se que enquanto no primeiro método os cristais formados apresentavam **tapering**, no segundo as faces prismáticas formadas permaneciam paralelas durante todo o crescimento. A 42°C, o **tapering** tendia a aumentar, ao se reutilizar a solução para outros crescimentos. A 103°C, a solução podia ser reaproveitada vezes seguidas, sem purificação, não se observando variação no hábito dos cristais formados.

Existem duas explicações prováveis para este efeito. Primeiro, da formação de compostos orgânicos na solução do método 1. Estes compostos atuariam como impurezas, afetando a morfologia dos cristais. Segundo, como foi dito no item 2.2.4., da maior facilidade e rapidez na incorporação e difusão superficial das impurezas, na temperatura de ebulição do que a 42°C, o que faz com que a impureza seja incorporada ao cristal como uma unidade de crescimento, sem diminuição da velocidade de crescimento dos degraus, ou seja simplesmente empurrada para fora pelo degrau, não havendo portanto mudanças no hábito do cristal.

A seguir estão as fotos dos cristais mais representativos crescidos por ambos os métodos, seja pela sua perfeição, seja pela presença de defeitos.

Na foto 1, vê-se um cristal crescido a 42°C, a partir de semente prismática de má qualidade, que embora apresente inclusões periódicas, possui regiões perfeitas, como a parte piramidal superior, e não apresenta **tap&ring**. A região defeituosa foi observada no microscópio e verificou-se tratar de inclusões de solução. Uma delas surgiu após o cristal ter sido retirado e novamente colocado na solução, por haver se soltado do suporte de sementes. As outras duas regiões de inclusão surgiram por ocasião de interrupção de energia elétrica no laboratório, com conseqüente resfriamento da solução. A velocidade de crescimento foi de 1,5 e 0,02 mm/dia nas direções (001) e (100) respectivamente.



**Foto 1:** Cristal crescido a 42°C

As fotos 2, 3 e 4 são de cristais também crescidos a 42°C, a partir de solução reaproveitada de outro crescimento (fotos 2 e 3) e a partir de solução não-recristalizada (foto 4). O cristal da foto 4 foi crescido a partir de semente prismática boa, e apesar do *tape-ring*, não apresentou outros defeitos importantes perceptíveis. Já os cristais das fotos 2 e 3 apresentaram defeitos que provocavam espalhamento de luz. As secções piramidais estavam boas e foram cortadas para serem reaproveitadas como semente. Cresceram com uma velocidade de 2 e 0,08 mm/dia nas direções (001) e (100) respectivamente.

2: Cristal crescido a 42°C., a partir de solução reaproveitada

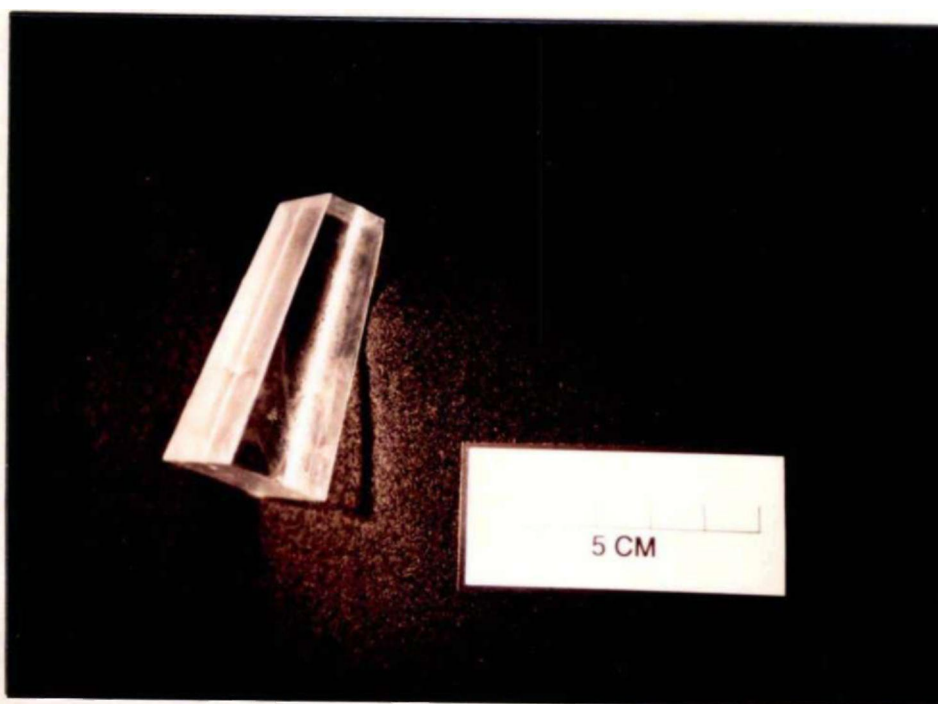


Foto 3: Cristal crescido a 42°C, a partir de solução reaproveitada

Foto 4: Cristal crescido a 42°C, a partir de solução inicialmente não-recristalizada

A foto 5 mostra um cristal crescido a 103°C. Possui uma região (esquerda) de boa perfeição cristalina, enquanto a outra extremidade está repleta de defeitos e inclusões. Isto deve-se à semente, que possuía um lado com boa qualidade e outro lado quebrado. Notou-se, no entanto, uma melhora sucessiva da qualidade do lado danificado, indicando que em caso de prosseguimento do crescimento, os defeitos provavelmente acabariam por desaparecer. Além disso, esta extremidade apresentou um crescimento mais rápido do que a outra. A região boa foi cortada para as medidas de GSH. A velocidade de crescimento foi de 13 e 21 mm/dia nas direções (100) e (001) respectivamente.

As fotos 6 e 7 são de um cristal crescido também por ebulição. Foi utilizada a mesma solução do cristal anterior, e como pode-se notar, não apresentou *t&p&ring*. Ao contrário, apresentou faces muito bem definidas, como pode-se visualizar na foto 7, onde estão os quatro setores piramidais. A diferença entre estes setores deve-se à posição horizontal do cristal na solução, com melhor alimentação da parte inferior do cristal. A semente era relativamente pequena, com dimensão de 7x6x2 mm<sup>3</sup>. A velocidade de

crescimento foi de 10 e 17 mm/dia nas direções (100) e (001) respectivamente.



Foto 5: Cristal crescido a partir de solução em ebulição

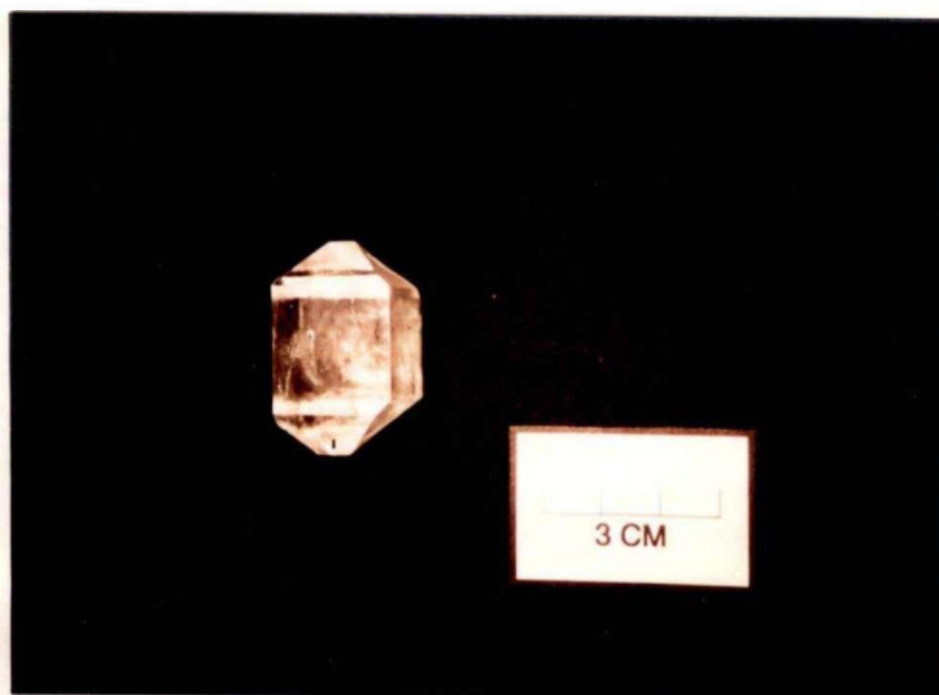


Foto 6: Face prismática de cristal crescido por solução em ebulição

**Foto 7:** Faces piramidais de cristal crescido a partir de solução em ebulição

#### **4.2. Análise Comparativa da Qualidade**

As características cristalinas são essenciais para a definição das propriedades físico-químicas do KDP. Da sua perfeição e pureza dependem a absorção de radiação, o espalhamento de luz e os efeitos não-lineares. Somente com o conhecimento da qualidade do cristal pode-se avaliar os parâmetros que influenciam o crescimento e que contribuem para o seu melhor desempenho.

##### **4.2.1. Pureza**

Através das análises quantitativas de Espectrometria de Plasma e da técnica de Eletrodo Ion-Seletivo, não foram detectados elementos estranhos nos reagentes de partida, pelo menos dentro dos limites de sensibilidade de cada uma das técnicas (20 ppm e 50 ppm, respectivamente.) . Para uma avaliação melhor da pureza aoj

nutrientes, seria indicado determinar-se traços menores de íons inorgânicos e impurezas orgânicas, de modo a facilitar não só a identificação das fontes de contaminação como também os responsáveis pelas alterações no crescimento.

A análise qualitativa por Espectrofotometria de Absorção óptica nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, apresentou resultados previstos, ou seja, absorção total na região do infravermelho longínquo e transparência nas regiões de radiação com comprimentos de onda menores do que 1500 nm. Nos cristais crescidos pelo método 2, há uma dispersão ligeiramente maior na região do I.V., próximo a 1064 nm, ficando em torno de 2%, contra 1% nos cristais do método 1. Na região do visível, próximo a 532 nm (comprimento da onda de frequência duplicada) a dispersão nos cristais crescidos por ambos os métodos aumenta, ficando próxima a 9%. Não foram detectadas bandas de absorção em nenhum caso. Os espectros de absorção estão apresentados no Apêndice A.

#### 4.2.2. Defeitos

Tanto o crescimento cristalino como a dissolução são processos de superfície, o que implica que o exame detalhado das superfícies dos cristais, comparando-as com as condições de crescimento, é o meio normal para comprovar-se as possibilidades e limitações das técnicas e modelos de crescimento. Assim, torna-se fundamental o exame microscópico das superfícies cristalinas.

Neste trabalho foram observados em um Microscópio Eletrônico de Varredura, cristais crescidos pelos dois métodos. As faces dos cristais cortados não foram polidas. A descrição e definição dos defeitos encontrados foi baseada em inúmeros artigos <Z4,45,<I<5,47,48,4P> estudos, que apresentavam problemas semelhantes, sendo no entanto uma análise parcial, sujeita a incorreções e deficiências. O ideal seria fazer uma análise sistemática de mais cristais em união com a técnica de topografia de Lang, que permite visualizar defeitos internos do cristal.



Dos cristais crescidos pelo método 1, foram cortadas e examinadas duas amostras, uma paralela à face prismática e outra a piramidal. Na face prismática, como pode-se observar na foto 8, **apresentam-se** montículos triangulares, com um espaçamento relativamente grande entre eles. Os montículos, nesta superfície de crescimento mais lento, estão geralmente relacionados a discordâncias, geradoras de degraus em espiral.

A foto 9 apresenta estrias na face piramidal do cristal, tratando-se de discordâncias. Estas discordâncias podem ter muitas origens, como inclusões de impurezas, partículas mecânicas e de solução, flutuações na temperatura, supersaturação ou circulação insuficiente de solução. Além disso, podem ser geradas por processos de nucleação complexos, onde novos planos cristalinos podem crescer simultaneamente a partir de diversas regiões de uma mesma face, resultando em casamento imperfeito nas linhas de contato. A explicação que parece mais se adequar a este caso específico, é a formação das discordâncias a partir de inclusões de solução, existentes em uma zona próxima a esta.



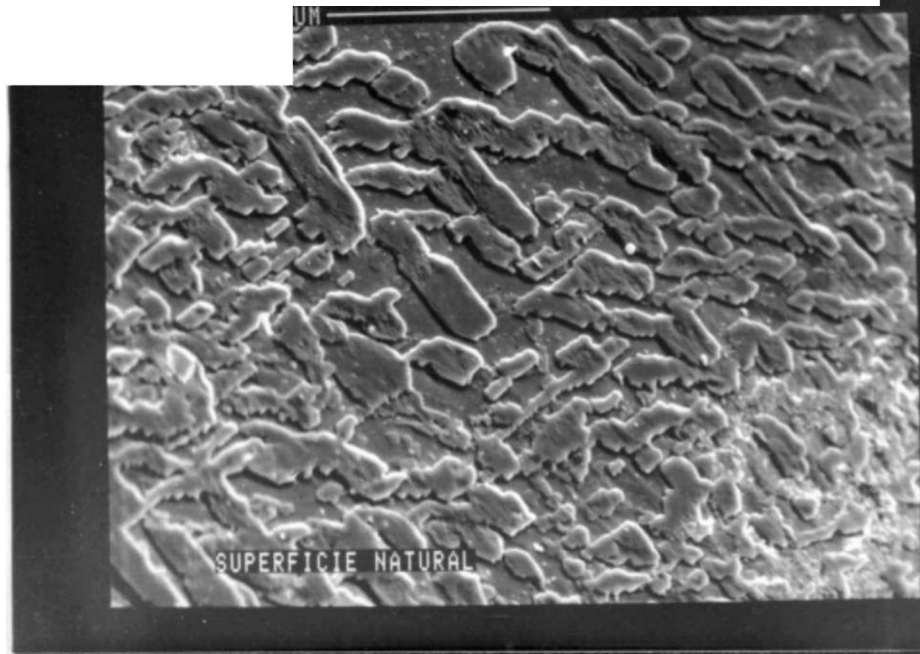
Foto 8: Face prismática de um cristal crescido a  $42^{\circ}\text{C}$



Foto 9: Face piramidal de um cristal crescido a 42°C

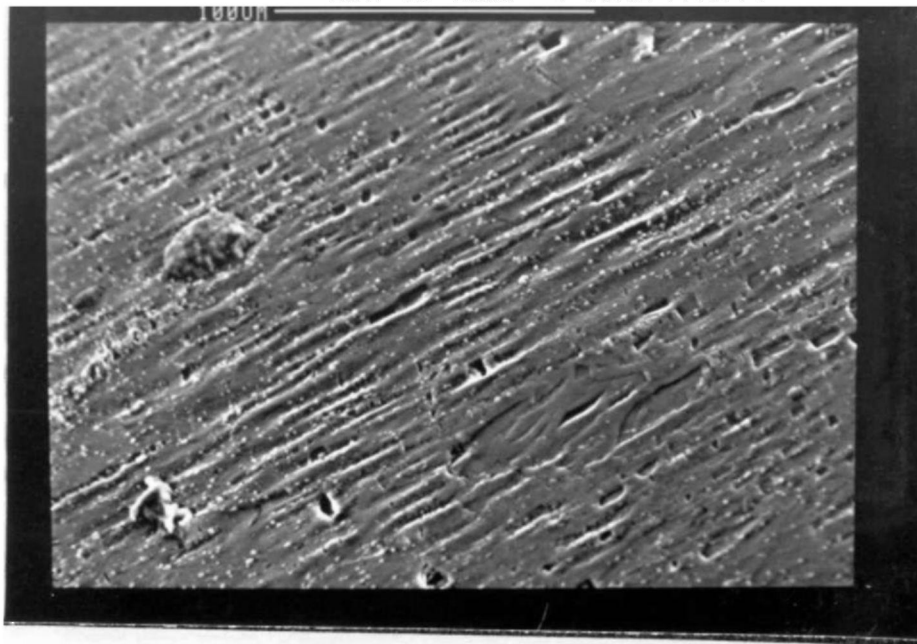
A foto 10 mostra uma figura de corrosão, provocada tocando-se a face do cristal com papel úmido breves instantes. As zonas defeituosas, por serem localmente mais energéticas que a matriz, tendem a dissolver-se mais rapidamente, originando as figuras de corrosão. Aqui aparecem degraus em blocos irregulares, geralmente associados a supersaturações baixas e avanço lento de degraus.

As fotos 11 e 12 são de cristais crescidos pelo método 2. Na foto 11, observam-se estrias em uma face piramidal próxima a uma outra face que havia sido polida. Dado que o KDP é um cristal bastante mole e que este tipo de defeito não foi visualizado nos outros cristais não polidos, supõe-se que estas estrias sejam provenientes de deformação sofrida durante o polimento. Os pontos brancos são de alumina, abrasivo utilizado para o polimento.



**Foto 10:** Figura de corrosão de superfície de um cristal crescido a 42° C

A foto 12 apresenta duas geminações, ocasionadas provavelmente por nucleação bidimensional sobre a superfície. Este tipo de nucleação é relativamente comum em altas supersaturações e velocidades de crescimento rápidas, não sendo observada no crescimento a baixas temperaturas.



**Foto 11:** Face piramidal de cristal crescido a 103° C

Foto 12: Superfície de um cristal crescido a 103°C

A despeito dos defeitos mencionados, tanto os cristais crescidos a 42°C como a 103°C, apresentaram poucas imperfeições, tanto nos setores prismáticos como nos piramidais.

A partir dos diagramas de Laue, verificou-se a ausência de distorções e imperfeições geradas por escorregamentos dos planos cristalinos. Também não foram observadas geminações, já que os pontos obtidos apresentaram-se circulares, únicos e com muito boa definição. No método de Laue, qualquer mudança na orientação dos planos de reflexão seria acompanhada de uma mudança correspondente na direção e comprimento de onda do feixe refletido. Sendo assim, se a rede tivesse distorções ou imperfeições nos planos cristalinos, as marcas do diagrama de Laue tornariam-se manchadas em faixas, devido às mudanças na orientação dos planos de reflexão.

A Difração de Nêutrons forneceu informações sobre a mosaicidade de dois cristais de KDP crescidos, pelo método 1 e 2 (KDP-1 e KDP-2, respectivamente). Foram feitas varreduras nas direções  $\langle 004 \rangle$  -coincidente com a direção preferencial de crescimento - e  $\langle 020 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$  - perpendiculares à direção de crescimento. Na direção  $\langle 004 \rangle$ , para  $x$  fixo em  $90^\circ$ , foram varridos

os ângulos  $\theta$  para dois valores de  $\phi$  ( $0^\circ$  e  $90^\circ$ ), obtendo-se curvas de intensidade vs.  $\theta$ . Nas direções  $\langle 020 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$ , tanto  $\phi$  como  $\chi$  foram de  $0^\circ$ . O esquema dos movimentos angulares  $\phi$ ,  $\chi$  e  $\psi$ , estão no Apêndice B, figura 1.

Nas curvas de Difracção do KDP-1, reflexão  $\langle 004 \rangle$ , observam-se dois picos de intensidades próximas, com pouca separação entre eles (figuras 21a e 21b). Sabendo-se que o número de gaussianas corresponde ao número de blocos mosaicos, pode-se afirmar que o cristal apresenta dois blocos de volumes equivalentes e orientações com deslocamento de  $0,11^\circ$ . A largura na meia altura das gaussianas ( $\Delta\theta$ ), diretamente proporcional à largura de mosaico ( $r$ ) do cristal, é da ordem de  $0,08^\circ$  para o primeiro pico e de  $0,12^\circ$  para o segundo. A largura de mosaico é calculada através da equação abaixo, e corresponde à perfeição cristalina.

$C \ 7 \ >$

$$\Delta\theta = \frac{r}{2 \cdot \ln 2}$$

Nesta direção,  $r = 2'01''$  e  $3'$ , para o primeiro e segundo pico, respectivamente, o que indica que o cristal é mosaico  $\langle 004 \rangle$ . Na realidade, a largura de mosaico intrínseca do cristal é menor do que estes valores, que estão acrescidos da resolução do aparelho.

As reflexões nas direções  $\langle 020 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$  não apresentaram curvas tão bem definidas quanto as da reflexão  $\langle 004 \rangle$ , o que é relativamente comum em cristais cuja direção preferencial de crescimento é a  $\langle 001 \rangle$ . Nas direções perpendiculares ao crescimento, observou-se um pico assimétrico. Isto indica que o cristal é composto, nestas direções, de 2 ou 3 blocos mosaicos, cada um individualmente perfeito, com pequena variação de orientação entre eles (figuras 22a e 22b).

CURVA DE DIFRACAO DE HEUTRONS DA REFLEXÃO 864  
CRISTAL KDP

CURVA DE DIFRACAO DE NEUTRONS DA REFLEXÃO m  
CRISTAL KDF

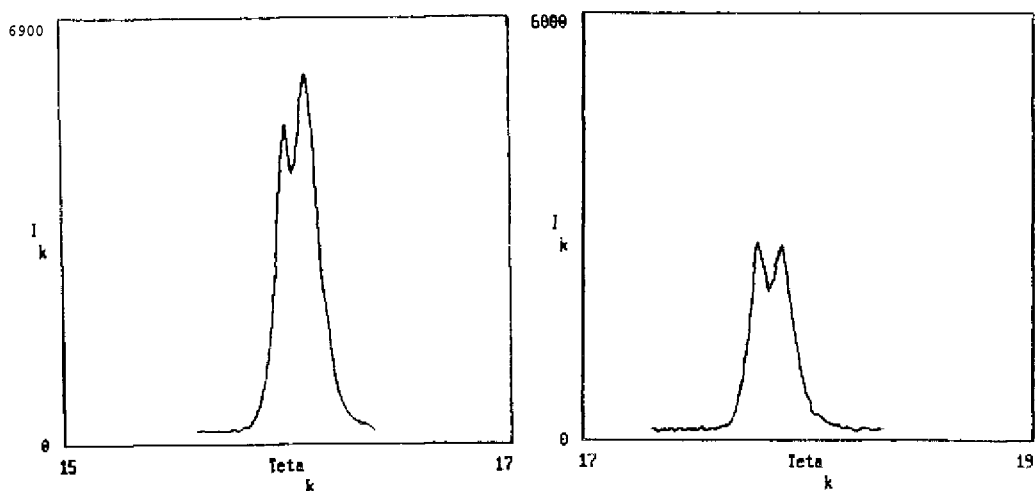


Fig. 21: a) KDP-1, reflexão  $\langle 004 \rangle$ , para  $\theta = 0^\circ$   
b) idem, para  $\langle P \rangle = 90^\circ$

CURVA DE DIFRACAO DE HEUTRONS DA REFLEXÃO 626  
CRISTAL KDF 5/2

CURVA DE DIFRACAO DE HEUTRONS DA REFLEXÃO 200  
CRISTAL KDP s/2

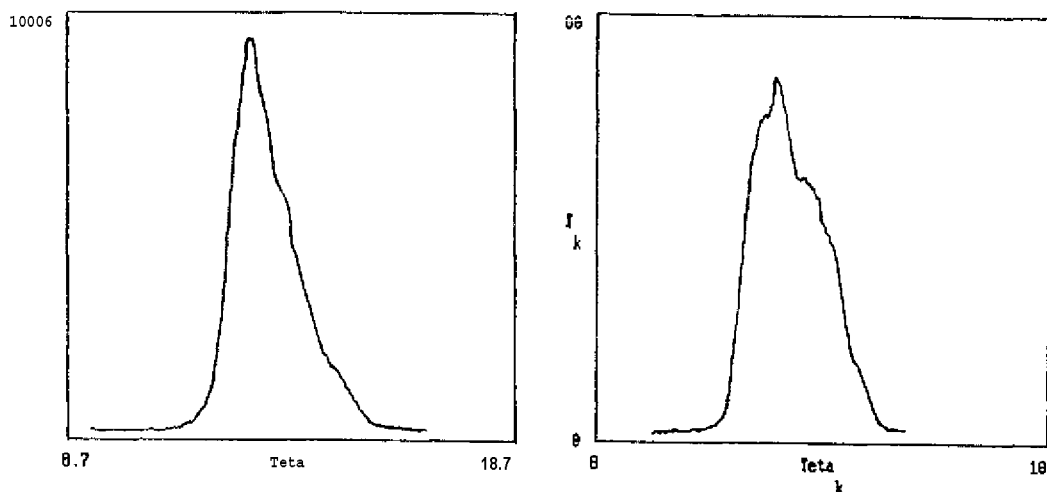


Fig. 22: a) KDP-1, reflexão  $\langle 020 \rangle$   
b) KDP-1, reflexão  $\langle 200 \rangle$

As curvas de Difração de KDP-2, não foram de tão fácil identificação quanto as do KDP-1. A curva da reflexão  $\langle 004 \rangle$  apresentou um pico de baixa intensidade e mal definido ao lado de outro muito maior (figuras 23a e 23b). Como o pico menor poderia

estar numa orientação diferente da do pico de intensidade maior, foi necessário proceder-se a uma serie de *curvas de rocking*, com  $\chi$  variando de  $87,4^\circ$  a  $95^\circ$ , e passo angular de  $0,2^\circ$ . Nota-se, no entanto, na sequência de figuras 2, do Apêndice B, que a intensidade do pico menor não se alterou em posição alguma. Isto significa que o cristal é composto de um bloco mosaico principal, unido a outro bem menos representativo. O deslocamento entre eles é de  $0,21^\circ$ , *ft* é igual a  $0,11^\circ$  para o pico de maior intensidade e  $0,19^\circ$  para o de menor intensidade, com larguras de mosaico iguais a  $2'43''$  e  $4'44''$ , respectivamente. O monocristal maior representa 80,5% do cristal total.

Como no caso do KDP-1, o KDP-2 apresentou curvas nas direções  $\langle 020 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$  mais assimétricas do que na direção  $\langle 004 \rangle$ , consistindo também de 2 ou 3 blocos mosaicos.

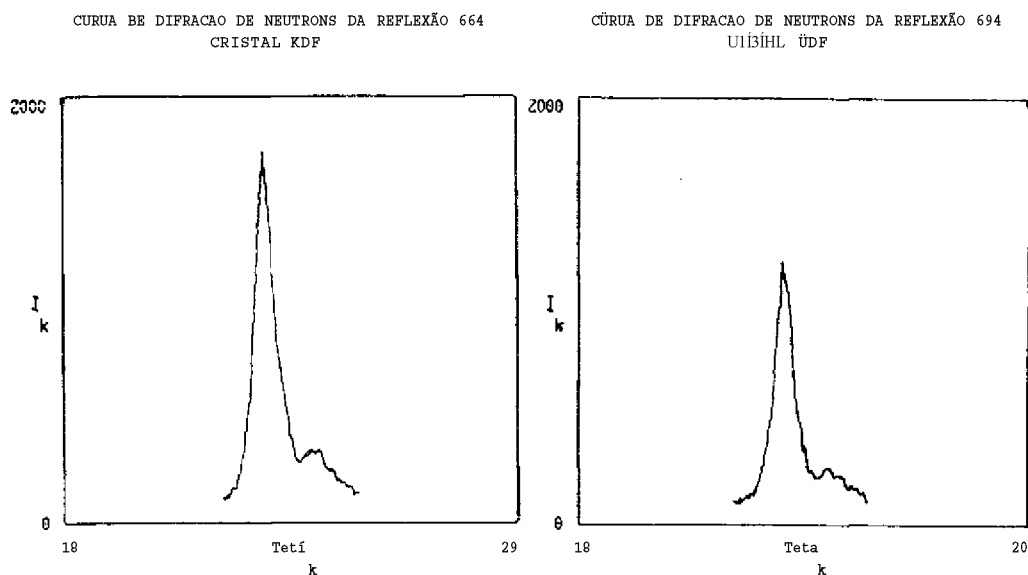


Fig. 23: a) KDP-2, reflexão  $\langle 004 \rangle$ , para  $\theta = 0^\circ$   
b) idem, para  $\theta = 90^\circ$

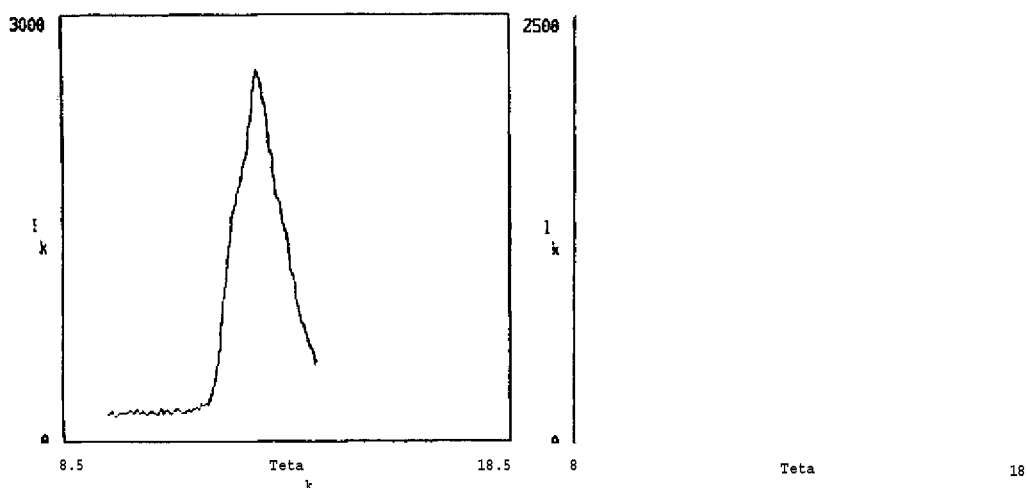


Fig. 24: a) KDP-2, reflexão  $\langle 020 \rangle$   
b) KDP-2, reflexão  $\langle 200 \rangle$

Através da Difração de Nêutrons, pôde-se verificar que a qualidade cristalina - no que diz respeito a ordenação dos planos atômicos - do KDP crescido pelo método a partir de solução em ebulição, não é diferente da do cristal crescido a partir de solução a  $42^{\circ}\text{C}$ . Ambos apresentaram aproximadamente a mesma mosaicidade.

O fato de um cristal ser mosaico, não significa que ele é inutilizável. Depende da sensibilidade das propriedades físicas e da finalidade a que ele se destina. No caso do KDP, seria desejável que o alinhamento entre os planos fosse o mais uniforme possível, já que ele implica em alterações da eficiência de conversão de segundo harmônico. Entretanto, os resultados da Difração de Nêutrons demonstraram boa ordenação dos planos cristalinos, sugerindo que os métodos de crescimento empregados são adequados. De qualquer forma, é praticamente impossível obter-se cristais que não contenham algum tipo de defeito, impureza ou inomogeneidade.

Importante seria fazer uma análise sistemática de um número maior de cristais, para correlacionar-se os defeitos e



qualidades do cristal em função da técnica e parâmetros de crescimento, a fim de melhorar os resultados.

#### 4.2.3. Eficiência de Conversão

As medidas de eficiência de conversão apresentaram bons resultados, na verdade até inesperados. As medidas foram realizadas comparativamente a um cristal de CDA com acabamento técnico cuidadoso, o que sugeria que a eficiência de conversão dos cristais de KDP seria muito menor do que a do CDA. Além de estar encapsulado, o que evita perdas por reflexão, o CDA possui um polimento perfeito, em detrimento do KDP, cujas faces foram polidas manualmente e de modo inexperiente pela autora do trabalho.

A medida de eficiência de conversão relativa foi necessária devido à dificuldade de obtenção do valor absoluto, dentro das muitas variáveis que afetam e influenciam a conversão. Para a medida quantitativa da eficiência, seria indispensável um laser operando em modo TEM<sub>00</sub>, focalizado mas com baixa divergência, com pulso chaveado e largura temporal estreita.

Assim, optou-se por fazer medidas comparativas, que eliminam a necessidade de pulso otimizado. Evitando-se os parâmetros relacionados à fonte laser, pode-se avaliar de forma correta, a eficiência do cristal estudado. Ao fazer-se a medida do valor absoluto nos moldes em que o laser se encontrava, a eficiência absoluta detectada seria baixíssima, principalmente devido à baixa densidade de potência do laser de NdrYAG empregado (MW/cm<sup>2</sup>). Os resultados obtidos estão listados na tabela 3 e são os mais representativos, fornecendo uma média das inúmeras medidas efetuadas, com dois detetores de silício diferentes.

**Tabela 3** : Eficiência de conversão dos cristais de **KDP** em relação ao cristal de **CDA**.

Cristal	Eficiência de Conversão Relativa (%)	Detetor
KDP-1	53,4	Si - 1
KDP-2	90	
CDA	100	
KDP-1	54,2	Si - 2
KDP-2	90,9	
CDA	100	

KDP-1 : crescido pelo método 1.

KDP-2 : crescido pelo método 2.

Os valores obtidos pelos detetores foram normalizados, para um coeficiente não-linear de 0,92 do CDA, em relação ao coeficiente do KDP.

O fato dos cristais de KDP crescidos pelo método 1, apresentarem eficiência de conversão relativa menor do que a dos KDPs crescidos pelo método 2, não significa propriamente que a qualidade óptica do cristal seja pior. A deficiência encontra-se provavelmente no polimento. No entanto, ao se correlacionar os valores obtidos na Difração de Nêutrons com estes da eficiência de conversão, nota-se que para o KDP-1, que possui largura de mosaico maior do que o KDP-2, a eficiência de conversão é menor. Sabendo-se que o ângulo de aceitação para casamento de fase no KDP é estreito ( $0,12^\circ$ ), pode-se supor que a maior largura de mosaico influa diretamente na eficiência de conversão, por diminuir o ângulo de aceitação. Este fato explicaria as diferenças obtidas nas eficiências de conversão observadas para os KDP's crescidos por ambos os métodos.

Após a medida da eficiência de conversão dos cristais, avaliou-se o seu limiar de dano por radiação laser. Este teste confirmou que os cristais crescidos por ambos os métodos, possuem limiar de dano equivalente ao descrito na literatura <sup><7></sup>. Eles resistem a uma densidade de potência laser de cerca de 300 MW/cm<sup>2</sup> na superfície não polida, e aproximadamente 400 MW/cm<sup>2</sup> na superfície polida e corpo, sendo que a densidades maiores, inicia-  
Be a formação de sítios danificados.

## CAPÍTULO 5 : CONCLUSÕES

Um aumento significativo da **velocidade de** crescimento de cristais, acarreta geralmente em um incremento do número de defeitos, prejudicando sobremaneira as suas qualidades ópticas. Sendo assim, **dá-se** usualmente preferencia - dependendo da finalidade do cristal - a métodos de crescimento mais lentos, que no entanto formem cristais de maior perfeição. No caso de cristais duplicadores de frequência, como o KDP, a perfeição cristalina desempenha papel fundamental, e vacâncias, discordâncias e espalhamentos são altamente indesejáveis e prejudiciais, por diminuir a eficiência de conversão do segundo harmônico.

Entretanto, contrariando a expectativa do aumento da densidade de defeitos, observou-se que apesar da velocidade de crescimento do método por solução em ebulição, ser até 10 vezes maior do que a velocidade do método de crescimento a 42°C, a qualidade cristalina e óptica dos cristais não foi afetada. Os resultados das diversas técnicas de caracterização realizadas, demonstraram ser o método de crescimento por solução em ebulição perfeitamente utilizável para o crescimento de KDP, apresentando vantagens adicionais além da rapidez de crescimento, como por exemplo, a alteração na morfologia do cristal. Esta é importantíssima, pois adequa o cristal às necessidades de orientação para a geração de segundo harmônico.

Em princípio, este método pode também ser estendido para o crescimento de outros cristais, que se enquadrem em algumas restrições: os compostos devem apresentar alta solubilidade e estabilidade termodinâmica nas condições de crescimento, e largura da zona metaestável maior do que as flutuações de supersaturação do sistema. Como exemplo de cristais que poderiam ser crescidos por ebulição tem-se:  $Pb(NO_3)_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , e  $NH_4H_2PO_4$ .

A análise do crescimento entretanto, não está completa, ainda restam muitas dúvidas que não foram investigadas. Em relação

aos sistemas de crescimento, deve-se dizer que são relativamente precários e simples, sendo necessário um controle mais rigoroso dos parâmetros térmicos e hidrodinâmicos do processo. Notou-se a necessidade de um sistema preciso de controle, já que a altas temperaturas, pequenas flutuações na temperatura e na supersaturação provocam inclusões e conseqüentes discordâncias. Seria interessante, em um próximo trabalho, adaptar no equipamento de crescimento um sistema isolado para resfriamento dos cristais crescidos, a fim de se evitar a formação de tensões internas, provocadas por resfriamento demasiadamente rápido. Uma avaliação de um número maior de impurezas, com mais precisão, contribuiria para um melhor correlacionamento dos efeitos destas na estrutura e hábito dos cristais crescidos.

De qualquer forma, ficaram demonstradas neste trabalho, a aplicabilidade e a eficiência do método de crescimento a partir de solução em ebulição, que sugere apresentar ainda muitos outros aspectos atrativos a serem estudados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- C1} SIGEL, R., *Laser Interaction with Hatter*, Nuclear Fusion, 22, 5 (1982) pp. 665-669
- C2) SASAKI, T., *Growth of Large KDP Crystals for Laser Fusion Experiments*, J. Crystal Growth 99 (1990) pp. 820-826
- C3) GARBAN-LABAUNE, C., et al, *Effect of Laser Wavelength and Pulse Duration on Laser-Light Absorption and Back Reflection*, Phys. Rev. Lett., 48, 15 (1982) pp.1018-1021
- C4D NASSAU, K., *The Growth of Crystals from the Boiling Solution*, J. Crystal Growth 15 (1972) pp. 171-173
- C5> KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc. (1976) pp. 413-416
- C6!> SHUVALOV, L. A., ed. by, *Modern Crystallography IV - Physical Properties of Crystals*, Springer Verlag (1981) pp.225-229
- C73 KOECHNER, W., *Solid State Engineering* - Vol. I, Springer Verlag (1976) pp. 491-531
- C8) ECKARDT, R.C.; MASUDA, H., FAN, Y.X. & BYER, R.L., *Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of KDP, KD\*P, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiIO<sub>3</sub>, MgO: LiNbO<sub>3</sub> and KTP Measured by Phase-Matched Second-Harmonic Generation*, IEEE J. Quantum Electr. 26, 5 (1990) pp. 922-933
- C9D YARIV, A., ed. by, *Introduction to Nonlinear Optics - Second Harmonic Generation*, in Quantum Electronics, 2-Ed., 407-437
- C10) YOKOTANI, A. et al, *Growth and Characterisation of Deuterated L-Arginine Phosphate Monohydrate, a New Nonlinear Crystal for Efficient Harmonic Generation of Fusion Experiment Lasers*, J. Crystal Growth 99 (1990) pp.815-819
- C113 VERDAGUER, S. V., *Crecimiento Cristalino a partir de Disoluciones Hirvientes*, Tesis Doctorale, Madrid (1989)
- C125 FRANKEN, P.A.; HILL, A.E.; PETERS, C.W. and WEINREICH, G., *Generation of Optical Harmonics*, Phys. Rev. Letters, 7 (1961) pp.118-125
- C13D ELWELL, D. and SCHEEL, H. J., ed. by, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press (1975) pp.59-198
- C14> AREND, H., *Methods of Crystal Growth*, 2- Curso Nacional de Verão, São Carlos-SP (fev. 1990)

- C15D PAMPLIN, B.R. , ed. by, *Crystal Growth from. Aqueous Solution*,  
in: *Crystal Growth*, Pergamon Press (1975) pp. 557-575
- <l|p) NYVLT, J., *Nucleation*, in: *International School on Crystal  
Growth and Crystallographic Assesment of Industrial  
Materials*, Sitges-Spain, May 1990
- C173 GILMAN, J.J. , ed. by, *The Art and Science of Growing  
Crystals*, John Wiley & Sons, NY-EUA (1963)
- C18) TARJÄN, I. and MÄTRAI, M. , ed. by, *Lab. Manual on Crystal  
Growth* (1972) pp. 238-246
- C1EO HERNANDEZ, A.C., GALLO, N.J.H. e ANDREETA, J.P., *Teoria de  
Crescimento de Cristais*, 2- Curso Nacional de VerSo,  
São Carlos-SP (fev. 1990)
- C20D PETROV, T.G.; TREIVUS, E.B. and KASATKIN, A.P.. *Growing  
Crystals from Solution*, Consultant Bureau (1969) pp.1-26
- C21} STEPHAN, K., *Bubble Formation and Heat Transfer in Natural  
Convection Boiling*, *Heat Transfer in Boiling*, ed. by  
Hahne and Grigull, Academic Press (1977) pp. 3-18
- C22) KÖRNER, W. and PHOTIADIS, G. , *Pool Boiling Heat Transfer  
and Bubble Growth on Surfaces with Artificial Cavities  
for Bubble Generation*, *Heat Transfer in Boiling*, ed. by  
Hahne and Grigull, Academic Press (1977) pp. 77-83
- C233 TAKUBO, H. et al, *Relationships Between Supersaturation,  
Solution Velocity, Crystal Habit and Growth Rate in  
Crystallization of  $NH^H^PO^$* , *J. Crystal Growth* 67 (1984)  
pp. 217-216
- C24> JOSHI, M.S. and PAUL, B.K., *Effect of Supersaturation and  
Fluid Shear on the Habit and Homogeneity of Potassium  
Dihydrogen Phosphate Crystals*, *J. Crystal Growth* 22  
(1974) pp. 321-327
- C255 JANSSEN-VAN ROSMALEN, R. and BENEMA, P., *The Role of  
Hydrodynamics and Supersaturation in the Formation of  
Liquid Inclusions in KDP*, *J. Crystal Growth* 42 (1977)  
pp. 223-227
- C26D AQUILANO, D., *Crystal Growth Mechanisms*, *International School  
on Crystal Growth and Crystallographic Assesment of  
of Industrial Materials*, Sitges-Spain, May 1990
- C273 BROOKS, R.; HORTON, A.T. andTORGESEN, J.L., *Occlusion of  
Mother Liquor in Solution-Grown Crystals*, *J. Crystal  
Growth* 2 (1968) pp. 279-283

- C28) CHERNOV, A.A. & MALKIN, A.I., *Regular and Irregular Growth and Dissolution of  $\text{CaSO}_4$  ADP Faces Under Low Supersaturations*, J. Crystal Growth **92** (1988) pp.432-444
- C29} LOIACONO, G.M.; ZOLA, J.J. and KOSTECKY, G., *The Taper Effect in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Type Crystal*, J. Crystal Growth **58** (1982) pp. 495-499
- C30 RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R. et al, *Unstable Growth of ADP Crystals*, J. Crystal Growth **47** (1979) pp.518 -521
- C31) Y AN MING-SHAN et al, *Growth of High Optical Quality KDP Crystals*, Chin. Sc. Bull., **34**, 9 (1989) pp. 727-731
- C32) VERDAGUER, S.V. and RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R., *Crystal Growth of KDP from boiling Solution in the Presence of Impurities*, J.Crystal Growth **79**,1-3,pt.1(1986)pp.198-204
- C33} DAM, B.; BENEMA, P. and VAN ENCKEVORT, W.J.P., *The Mechanism of Tapering on KDP-Type Crystals*, J. Crystal Growth\* **74**, 1 (1986) pp. 118-128
- C34) I£ON,S. et al, *Doping Effect on the Crystalline Quality of  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  with Chromium: Analysis of the Lattice Distortion*, J. Crystal Growth **97** (1987) pp. 631-644
- C35D SHIMOMURA, O., *Seed Crystal in Growth of KDP Single Crystal for Optical Harmonic Generation*, Electr. Communic.Japan, part 2, **69**, 4 (1986) pp. 76-83
- C36) CHERNOV, A.A., ed. by, *Modern Crystallography III*, Springer Verlag (1984) pp. 353-381
- C37) RODRÍGUEZ-CLEMENTE,R. & VEINTEMILLAS, S., *KDP  $\text{CKH}_2\text{PO}_2$  Growth from Boiling Solutions*, Ferroelectrics,**56** (1984)pp.41-44
- C383 RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R. et al, *Crystal Growth from Boiling Solutions*, Prog. Crystal Growth and Charact. **17** (1988) pp. 1-40
- C393 GARSIDE, J., *Batch Crystallization*, International School on Crystal Growth and Crystallographic Assesment of Industrial Materials, Sitges-Spain, May 1990
- C403 DUTRA, C.V., *Espectrografia Óptica de Emissão*, in: Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas á. Geologia, Ed. E. Blücher (1984) pp. 147-148
- C41} MANUAL DE INSTRUÇÕES, *Eletrodo Ion-Seletiuo: Características Gerais e Técnicas de Medida*, Imbracrios, Ind. Bras. de Crios Ltda.
- C42) AMORÔS, J.L.; BUERGER, M.J. and AMORÔS, M.C., *The Laue*



*Method*, Academic Press (1975) pp. 95-146

- C433 DACHS, H., ed. by, *Neutron Diffraction*, Springer Verlag  
(1978) pp. 1-36
- C44} BACON, G.E., *Neutron Diffraction*, 3-ed., Clarendon Press,  
Oxford (1975)
- C453 DAM, B. and VAN ENCKEVORT, W.J.P., *In Situ Observation of  
Surface Phenomena on  $Ca_3(PO_4)_2$  and  $K_2HPO_4$  Potassium  
Dihydrogen Phosphate Crystals*, J. Crystal Growth 69  
(1984) pp. 306-316
- C463 VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; LEFAUCHEUX, F. and ROBERT, M.C.,  
*X-Ray Topographic Study of  $KH_2PO_4$  Crystals Grown from  
Boiling Solutions*, J. Crystal Growth 80 (1987) pp.289-297
- C47) JOSHI, M.S. and ANTONY, A.V., *Oriented Inclusions in Single  
Crystals of Potassium Dihydrogen Phosphate*, Kristall  
Tech. 14, 5 (1979) pp. 527-530
- C48> SANGWAL, K. ; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R. and VERDAGUER, S.V.,  
*Surface Micro topography Study of KDP Crystals Grown at  
the Boiling Point*, J. Crystal Growth 78 (1986)pp.144-154
- C49) VAN ENCKEVORT, W.J.P., et al, *Evidence for Spiral Growth of  
the Pyramidal Faces of KDP and ADP Single Crystals*, J.  
Crystal Growth 49 (1980) pp. 502-514
- C50D MAZZOCCHI, V.L., *Estudo das Fases  $\alpha$  e  $\beta$  do Quartzo com  
Difração Múltipla de Neutrons*, Dissertação de Mestrado,  
IPEN-SP (1984) pp. 65-66

# APÊNDICE A : ABSORÇÃO OPTICA

Figura 1: Espectro de Absorção optica do cristal de , KDP crescido pelo método 1.

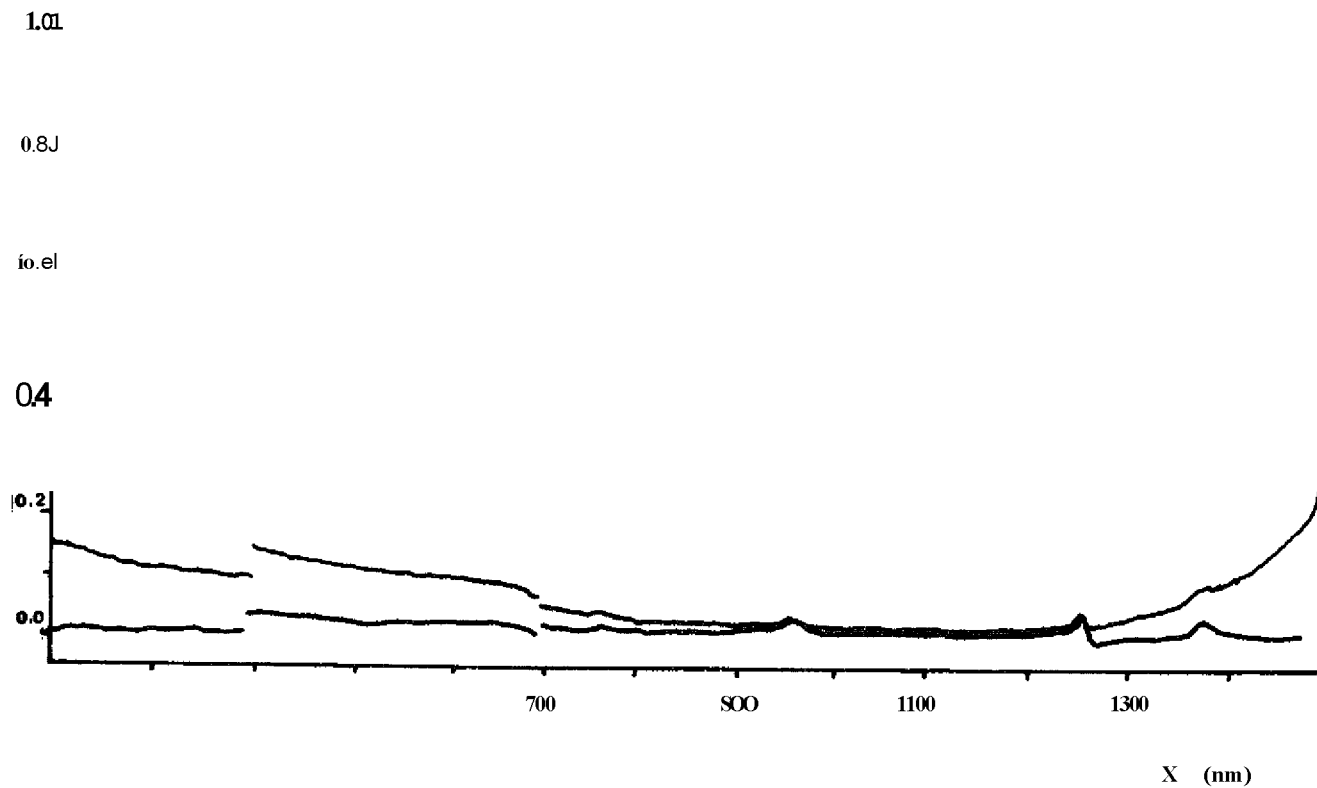
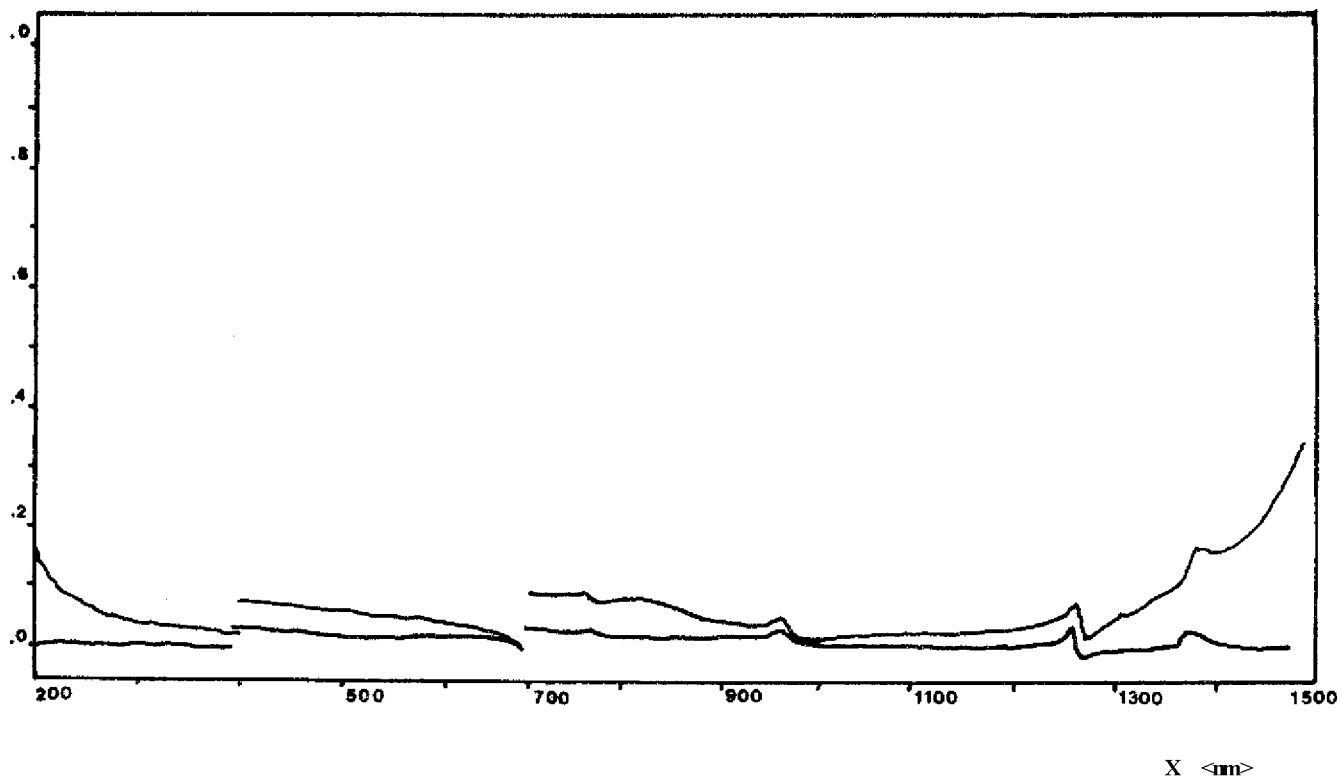


Figura 2: Espectro de Absorção óptica do cristal de KDP crescido pelo método 2.



## APÉNDICE B : DIFRAÇÃO DE NEUTRONS

gura i : Esquema de cinco círculos do goniostato do Difratômetro de Neutrons (IPEN/CNEN-SP) <sup>50</sup>

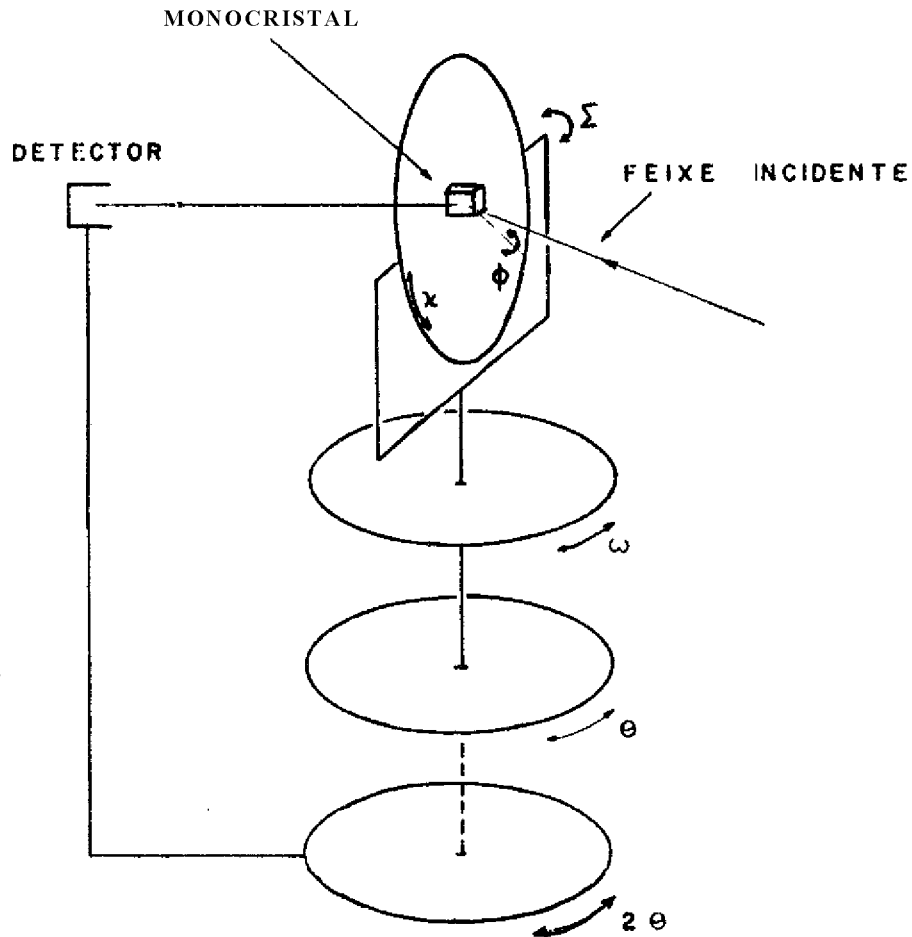
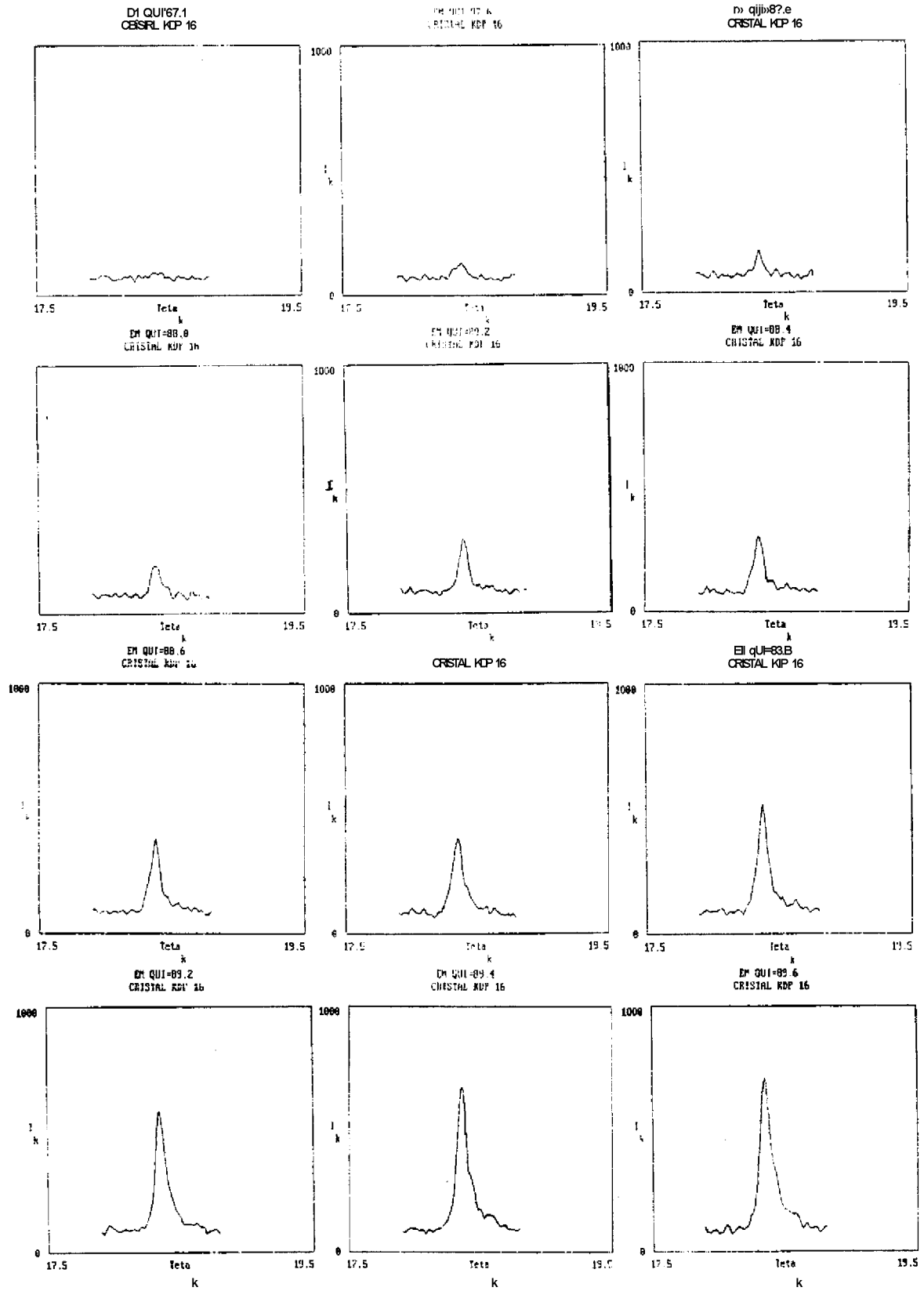


Figura 2 : Curvas de Difracao de Neutrons do cristal KDP  
 Reflexo <004>, para  $\lambda$  variando de 87,4 a 95,0.



En qui=87.8  
CRISTAL MCP 16

TU qui 000  
cristal MCP 16

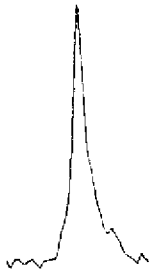
en uui90.z  
Un UMII KZ Ib

/

En QUI=90.4  
CRISTAL MCP 16

ii 3UI -50.6  
CRISTAL MCP 16

En qui=90.8  
CRISTAL Kii t ib



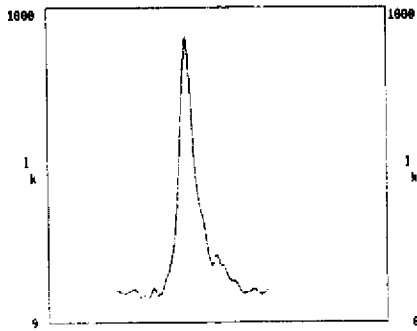
19.5 17.5

19.5 17.5

Di QUWI.i  
CRISTAL Kir 16

En QUII-31.2  
CRISTAL MCP 16

m nm=71.1  
CRISTAL MCP 16



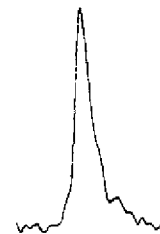
En 0111=91.6  
CRISTAL KM 16

in sin <sup>1</sup>1.3  
ci:Siα. Mr if

19.5 17.5

En WI=92.9  
CRISTAL MCP 16

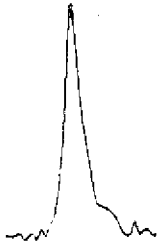
J



19.5 17.5

19.5 17.5

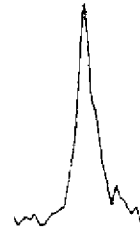
in qul>3Zz  
CRISTAL N° 16



En CUI=92A  
CRISTAL N° 16

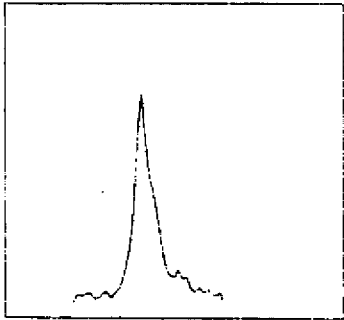
~ ot qu'z.b  
CRISTAL Nr 16

icos r



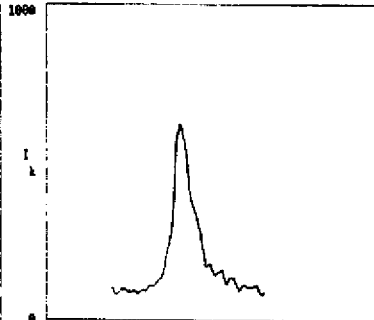
WS 175

En CUI=92.8  
CRISTAL N° 16



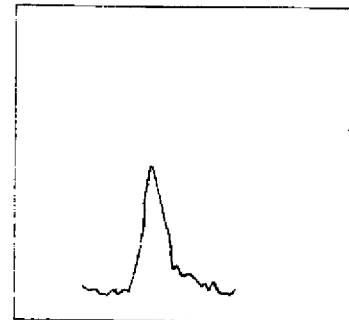
195

En CUI=938  
CRISTAL N° 16



175

En CUI=93.4  
CRISTAL N° 16



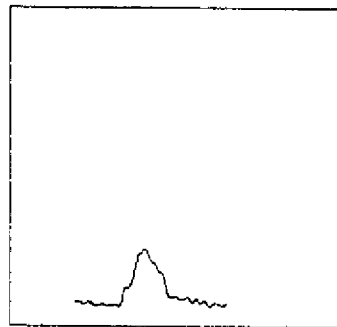
175

a <I=939  
CRISTAL N° 16



195

En CUI=912  
CRISTAL N° 16

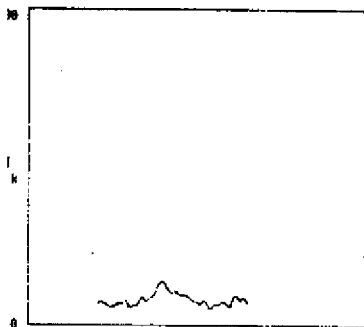


195

En CUI=91.6  
CRISTAL N° 16

175

En CUI=918  
CRISTAL N° 16



v7 qD=95a  
CRISTAL N° 16

**Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"**  
**Travessa Rn"400- Cabra Postal 11049 - Pinheiro»**  
**Telefona (PABX) 211-0011 - End. Telegráfico IPENUCLEAR**  
**Telex (11) 83S92 - IPEN - BR**  
**SÃO PAULO • Brasi**