

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

SERGIO PAULO MARCONDES

Puxamento de fibras cristalinas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ e o desenvolvimento de ponta cristalina para aplicação em termoterapia pontual a quente

São Carlos
2014

SERGIO PAULO MARCONDES

Puxamento de fibras cristalinas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ e o desenvolvimento de ponta cristalina para aplicação em termoterapia pontual a quente

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes.

**São Carlos
2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M321p Marcondes, Sergio Paulo
Puxamento de fibras cristalinas do sistema Al₂O₃-Nd₂O₃ e o desenvolvimento de ponta cristalina para aplicação em termoterapia pontual a quente / Sergio Paulo Marcondes; orientador Antonio Carlos Hernandes. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Fibras cristalinas . 2. LHPG. 3. Eutético. 4. Sistema Al₂O₃-Nd₂O₃ . 5. Termoterapia. 6. Ponta cristalina. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **SERGIO PAULO MARCONDES**.

Título da tese: "Puxamento de fibras cristalinas do sistema $Al_2O_3-Nd_2O_3$ e o desenvolvimento de ponta cristalina para aplicação em termoterapia pontual a quente".

Data da defesa: 30/05/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Antonio Carlos Hernandez (Orientador)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **Eduardo Antonelli**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP-São José dos Campos)

Aprovado

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Marcello Rubens Barsi Andreetta**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Alexandre Mesquita**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Rio Claro)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Dedico este trabalho a Jeová Jireh.

Ao meu pai Sebastião e a minha mãe Laurecí.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e em excelência a Deus, por ter me amparado, guardado, capacitado, pela Sua presença e graça em todos os momentos da minha vida, pelas, bênçãos e vitórias concedidas. *Is 41.10.*

Para que este trabalho fosse transformado em um sonho realizado, muitas pessoas tiveram papéis importantíssimos, orientando, incentivando, colaborando, apoiando, estando presentes dia a dia e certamente tem que serem lembradas neste momento.

Aos amados e queridos pais, por todo amor, compreensão, dedicação, orações e incansáveis apoios que me proporcionaram durante toda minha caminhada estudantil. À minha família, em especial meus irmãos Noêmia e Paulo Marcondes, por todo incentivo e auxílio, durante a minha vida estudantil.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela oportunidade, pela orientação, paciência, amizade, e confiança depositada no desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta (DEMA/UFSCar), pela amizade, companheirismo, pela co-orientação, pelas discussões científicas sobre os resultados deste trabalho.

Ao Prof. José Pedro Andreeta (IFSC/USP) e à Dra. Maria Ines Basso Bernardi (IFSC/USP), pelos ensinamentos, amizade, apoio e contribuições no desenvolvimento resultados deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC/USP) pelas medidas de absorção óptica e ao Prof. Dr. Javier Alcides Ellena (IFSC/USP) pelas medidas de difratometria de monocristais.

Aos amigos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, em especial ao João Elias, pelas discussões científicas sobre os resultados deste trabalho, pela ajudas durante as medias e pela amizade. À Érica Regina, secretária e aos técnicos: Geraldo Frigo, Luis Carashi, Cássio, Manoel, pelo auxílio, dedicação e pela amizade.

À CAPES-INCT, à Fundação de Física e Química e à ALACER biomédica, pelo auxílio financeiro.

“As coisas que olhos não viram, nem ouvidos ouviram, nem penetraram o coração do homem, são as que Deus preparou para os que o amam”.

(1 Coríntios 2.9)

RESUMO

MARCONDES, S. P. **Puxamento de fibras cristalinas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ e o desenvolvimento de ponta cristalina para aplicação em termoterapia pontual a quente.** 2014. 129p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A radiação laser tem sido amplamente utilizada em diversos dispositivos para aplicações tecnológicas. Uma área particularmente interessante que tem sido explorada para o desenvolvimento destes dispositivos é a medicina. Um campo da medicina que tem se beneficiado desse esforço é a termoterapia a laser. No entanto, algumas desvantagens do uso em larga escala desta tecnologia são devidas à falta de uniformidade da absorção da radiação pelo tecido humano. Uma maneira proposta de resolver esta problemática tem sido a utilização de um método fototérmico indireto para converter a energia da luz do laser em calor; por meio de uso de pontas de fibras ópticas revestidas. Contudo, o uso dessas pontas apresenta a desvantagem da limitada estabilidade química do revestimento. Neste trabalho, apresentamos os resultados do desenvolvimento de pontas cristalinas de NdAlO_3 altamente estáveis quimicamente em fibras monocristalinas de safira (Al_2O_3) obtidas diretamente a partir da fase líquida (fundida), fazendo-se uso da técnica *Laser-Heated Pedestal Growth* (LHPG). A metodologia desenvolvida permite a produção de pontas de diâmetros variados, o que possibilita definir a dimensão da região de aquecimento dentro dos limites de interação ponta cristalina/meio. Para o crescimento dos cristais no formato de fibras, chamados de fibras monocristalinas, usando-se a técnica LHPG, preparamos pedestais de Al_2O_3 puros e de composição NdAlO_3 , utilizando-se a técnica de extrusão a frio. Fibras monocristalinas de safira de 0,67 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, livres de poros ou trincas, com pontas cristalinas aproximadamente cônicas foram fabricadas em atmosfera aberta. Para avaliarmos a eficiência da conversão de luz em calor, as fibras foram bombeadas com luz de um laser de comprimento de onda 810 nm. Uma correspondência linear entre a potência do laser e a temperatura da ponta cristalina foi determinada em nossos sistemas e valores de até 250 °C podem ser alcançados; o que torna a ponta cristalina da fibra promissora para aplicações em termoterapia a laser e para a área de soldagem em micro(nano) eletrônica. Neste trabalho apresentamos também um estudo sistemático sobre o processo de puxamento de fibras do composto eutético $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$, através da técnica LHPG, com velocidades de puxamento variando entre 0,08 - 0,92 mm / min. As fibras eutéticas foram fabricadas com sucesso, livres de poros ou trincas. A microestrutura analisada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi denominada como do tipo regular, presente em todas as amostras. Apesar da sua complexidade, a microestrutura desse composto foi controlada e a relação entre o espaçamento médio entre as fases e a velocidade de puxamento $\lambda^2 v = \text{constante} = (8,2 \pm 0,3) \mu\text{m}^3 / \text{s}$ foi mantida em todo o intervalo das velocidades de puxamento utilizadas. Devido às propriedades mecânicas e ópticas das fases eutéticas individuais, este composto apresenta-se como candidato com enorme potencial para aplicações dentro da ciência e engenharia de materiais. Ao nosso conhecimento, este trabalho parece ser o primeiro relato sobre a microestrutura eutética do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Palavras chaves: Fibras cristalinas, Eutético, LHPG, Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, Termoterapia, Ponta cristalina.

ABSTRACT

MARCONDES, S.P. **Crystal fibers pulling from the Al₂O₃-Nd₂O₃ system and the development of crystal tip for application in punctual hot thermotherapy.** 2014. 129p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The laser radiation has been extensively used as devices for technological application, for which the medicine is a hot topic. In this field, the laser-induced thermotherapy is the primary beneficiary of the main researches and applications. However, the heterogeneity associated to the light absorption by the human tissue is major impediment preventing the large using of the thermotherapy. To solve this situation, an indirect photothermal method has been employed in order to convert laser radiation into heat by using coated optical fiber tips. Nevertheless, the limited chemical stability of the coating is a crucial problem associated to the large scale application of these coated tips. In the present work, we prepared crystal tips of NdAlO₃, chemically stable, coupled in the Al₂O₃ (sapphire) crystal fiber, being both obtained by the laser-heated pedestal growth technique (LHPG), providing the production of tips with different diameters. Also, the cold extrusion technique was employed to produce the Al₂O₃ e NdAlO₃ pedestals. Besides, the Al₂O₃ crystal fibers with 0.67 mm in diameter and 200 mm in length, free of cracks and pores, were successfully produced in an air atmosphere. In order to account the efficiency of the light-to-heat conversion, the fibers were pumped with laser light centered at 810 nm. Finally, linear correspondence between laser power and crystal tip temperature was determined in our systems, making them appropriated to the laser-induced thermotherapy applications and welding in micro- and nano-electronics. Furthermore, we presented a profound investigation about the pulling process of NdAlO₃-NdAl₁₁O₁₈ eutectic fibers obtained by LHPG technique. These eutectics were successfully pulled free of cracks and pores. Using scanning electron microscopy (SEM), we were capable of identifying the regular microstructure of our eutectics. Changes in the microstructure were observed in the eutectic fibers pulled using fiber pulling rates from 0.08 to 0.92 mm / min. Despite the complexity of their microstructures, the relation $\lambda^2 V = 8.3 \pm 0.2 \mu\text{m}^3 / \text{s} = \text{constant}$, defined by Jackson and Hunt, applied very well for this system. Owing to the mechanical and optical properties of the eutectic phases, these compounds present huge potential for applications in the materials science and engineering related fields. To our knowledge, this work seems to be the first report on the eutectic microstructure of the Al₂O₃-Nd₂O₃ binary system.

Keywords: Crystal fibers, Eutectic, LHPG, Al₂O₃-Nd₂O₃ System, Thermotherapy, Crystal tip.

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (COUTURES, 1985)..... 29
- Figura 2.2:** Desenho esquemático da estrutura cristalina da safira: **a)** em perspectiva 3D; vista normal ao plano ac e **c)** vista normal ao plano ab, onde a = b e c são os eixos cristalográficos da célula hexagonal. As esferas amarelas denotam o átomo de Al, enquanto que o íons O^{2-} localizam nos vértices dos poliedros (cor azul). (Ficha cristalográfica ICSD 10425)..... 31
- Figura 2.3:** Representação esquemática dos níveis de energia do íon Nd^{3+} . A linha vermelha descreve a absorção e as verdes descrevem as emissões..... 32
- Figura 2.4:** Estrutura perovskita cúbica ABO_3 : **a)** mostrando sua cela unitária, com destaque para o octaedro BO_6 e **b)** vista dos octaedros BO_6 em torno do cátion A..... 34
- Figura 2.5:** Vista da perovskita NdAlO_3 ao longo: **a)** da direção [001], enfatizando o ângulo $\gamma_3 = 120^\circ$ da cela trigonal e **b)** da direção [100], da cela romboédrica $\text{R}\bar{3}\text{c}$ 35
- Figura 2.6:** Figura ilustrativa das distorções estruturais da perovskita NdAlO_3 na fase romboédrica $\text{R}\bar{3}\text{c}$, em relação a estrutura cúbica ideal, ilustra na Figura 2.4..... 36
- Figura 2.7:** Desenho esquemático de uma estrutura cristalina do tipo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$: **a)** em perspectiva 3D; **b)** vista normal ao plano ac e **c)** vista normal ao plano ab, onde a = b e c são os eixos cristalográficos da cela hexagonal. As esferas amarelas denotam o átomo de Al, enquanto que o íons O^{2-} localizam nos vértices dos poliedros (cor azul). (Ficha cristalográfica ICSD 173713)..... 42
- Figura 2.8:** Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} onde é apresentada a relaxação multifônon: um íon Nd^{3+} isolado no nível superior $\text{R} ({}^4\text{F}_{3/2})$ decai através da interação com o material hospedeiro, produzindo fônons (TANAKA et al., 1993). 44
- Figura 3.1:** Fotografia da câmara de crescimento; destacando o Sistema de focalização: A - Reflaxicon, B - Espelho plano, C - Espelho esférico, D - Camera CCD. 48
- Figura 3.2:** Representação esquemática da focalização do feixe de luz do laser de CO_2 por meio de um sistema óptico; adaptado de Marcello R. B. Andreetta (ANDREETA, 2001). 49
- Figura 3.3:** Desenho esquemático do processo de crescimento de fibras monocristalinas pela técnica LHPG (ANDREETA et al., 2010). 50
- Figura 3.4:** Desenho esquemático dos principais componentes da técnica LHPG: (a) Laser de CO_2 , (b) Laser de He-Ne, (c) Divisor de feixe de ZnSe, (d) Janela de ZnSe, (e) Câmara de crescimento, (f) Sistema de focalização, (g e h) Sistema de puxamento da fibra e elevação do nutriente respectivamente, (i) fototransistor, (j) Sistema de controle e estabilização da potência do laser de CO_2 , (k) Esquema da zona fundida, (l) Sistema de refrigeração do laser de CO_2 , (m e n) Fontes de RF e alimentação respectivamente (HERNANDES, 2001)..... 51

Figura 3.5: Foto da interface gráfica do sistema LHPG, para obtenção de fibras com diâmetros constantes.....	53
Figura 3.6: Desenho esquemático do puxamento da fibra monocristalina; adaptado de (FEIGELSON, 1986).....	54
Figura 3.7: Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de solidificação, J_{cond} , J_{rad} e o $J_{rad,conv}$ são, respectivamente, os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o consecutivo (ANDREETA et al., 2010).....	56
Figura 3.8: Esquema representando o processo de crescimento evidenciando o ângulo de molhamento da fibra monocristalina.	57
Figura 4.1: Desenho esquemático em corte do extrusor utilizado para produção de pedestais (ANDREETA, 2001).....	59
Figura 4.2: Representação esquemática do processo de produção das fibras de safira: a) em diagrama de blocos e b) no equipamento LHPG.....	61
Figura 4.3: Representação esquemática do processo de produção das fibras de NdAlO ₃ : a) em diagrama de blocos e b) no equipamento LHPG.....	62
Figura 4.4: Representação esquemática do processo de produção das pontas deNdAlO ₃ em fibras de safira: a) em diagrama de blocos e b) no equipamento LHPG.....	63
Figura 4.5: Imagem do suporte de vidro utilizado para o acoplamento das fibras para polimento.	64
Figura 4.6: Acoplador óptico, utilizado para o acoplamento do laser de bombeio - fibra com ponta cristalina: a) Desenho esquemático ressaltando as lentes utilizadas para convergir o feixe do laser na ponta da fibra e b) fotografia do acoplador.....	70
Figura 5.1: Curva termogravimétrica de composição do composto Nd(OH) ₃	72
Figura 5.2: Fotografia do pedestal preparado pelo processo de extrusão a frio.....	73
Figura 5.3: Imagem por MEV dos pedestais preparados com pós da mistura Al ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃ , por extrusão a frio.....	73
Figura 5.4: Imagem da zona fundida durante o crescimento da fibra monocristalina.	74
Figura 5.5: Representação esquemática da medida de temperatura ao longo da zona fundida durante o processo de crescimento das fibras monocristalinas.	74
Figura 5.6: Fotografia da fibra monocristalina: a) de safira e b) de NdAlO ₃	75
Figura 5.7: Difratoograma de raios X do pó de fibras de safira, crescidas por LHPG.	76
Figura 5.8: Orientação cristalográfica da fibra monocristalina de safira usada para caracterização da qualidade estrutural: a e b são os parâmetros da cela unitária e a* e b* são os parâmetros da cela unitária no espaço recíproco.	77

Figura 5.9: Difratoograma de raios X do pó de fibras de NdAlO ₃ , crescidas por LHPG.	78
Figura 5.10: Orientação cristalográfica da fibra monocristalina de NdAlO ₃ pura usada para caracterização da qualidade estrutural: a e b são os parâmetros da cela unitária e a^* e b^* são os parâmetros da cela unitária no espaço recíproco.	79
Figura 5.11: Espectro de EDS da fibra monocristalina de NdAlO ₃ . Insete: imagem por MEV da fibra utilizada na análise.	81
Figura 5.12: Espectro microRaman não polarizado a temperatura ambiente da fibra de NdAlO ₃ . A linha preta denota a amostra sem tratamento térmico. A linha azul denota a amostra tratada termicamente a 1400 °C. O insete representa a ampliação da região no intervalo de 320-480 cm ⁻¹ . Ambos os espectros foram normalizados em torno do pico 166 cm ⁻¹	82
Figura 5.13: Deconvolução do espectro Raman da fibra de NdAlO ₃ . Círculos denotam dados experimentais, linha vermelha espectro calculado pelas curvas Lorentzianas, os números denotam os picos deconvoluidos pelo ajuste: a) amostra sem tratamento térmico e b) amostra tratada termicamente a 1400 °C, após processo de crescimento.	83
Figura 5.14: Vibrações livres ativas no Raman no octaedro AlO ₆	85
Figura 5.15: Em: a) Espectro de Absorção no UV-vis da fibra de NdAlO ₃ e b) Diagrama de níveis de energia para as transições eletrônicas do íon Nd ³⁺ na fibra de NdAlO ₃	87
Figura 5.16: Fotografias da fibra monocristalina de safira com sua ponta cristalina de composto NdAlO ₃ , crescida pela técnica LHPG.	89
Figura 5.17: Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de aquecimento da ponta cristalina, em ar atmosférico.	90
Figura 5.18: Distribuição de energia na ponta da fibra.	91
Figura 5.19: Relação entre a potência nominal e a potência real do laser de diodo.	91
Figura 5.20: Em: a) Representação esquemática da curva de aquecimento e b) modelo empregado na determinação da temperatura de saturação da ponta cristalina. A linha vermelha ilustra o ajuste pela função Pulso, enquanto a linha azul foi obtida diretamente pela integração numérica da função Pulso ajustada, a título de completeza.	92
Figura 5.21: Curvas de aquecimento em função do tempo com suas respectivas derivadas para potência do laser de bombeio entre 0 a 10 W, medidas em ar atmosférico.	95
Figura 5.22: Medida da evolução da temperatura da ponta cristalina em função da potência do laser de bombeio e do respectivo tempo de aquecimento, realizada em ar atmosférico.	96
Figura 5. 23: Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de aquecimento da ponta cristalina, realizada em clara de ovo.	97
Figura 5.24: Medida da evolução da temperatura da ponta cristalina em função da potência do laser de bombeio, realizada em clara de ovo.	98

Figura 5.25: Efeito do aquecimento produzido pelas pontas cristalinas a 60 °C.	99
Figura 5.26: Visualização do aquecimento pontual produzido pela ponta cristalina a 60 °C.	99
Figura 5.27: Em: a) Fotografia de uma fibra eutética de NdAlO ₃ -NdAl ₁₁ O ₁₈ crescida pela técnica LHPG; b) Micrografia por MEV da interface semente/fibra policristalina, com formação plano-convexa e c) Micrografia por MEV da fibra eutética livre de poros e micro trincas.	101
Figura 5.28: Difratoograma das fibras eutéticas NdAlO ₃ -NdAl ₁₁ O ₃ crescidas por LHPG. Os círculos laranja denotam a fase NdAlO ₃ , e os losângulos azuis denotam a fase NdAl ₁₁ O ₃ . Os índices dos planos foram indexados de acordo com as fichas, JCPDS n° 76-1336 e n° 48-1609, respectivamente.	102
Figura 5.29: Imagem obtida por MEV da secção longitudinal paralela à direção de crescimento da fibra eutética de NdAl ₁₁ O ₁₈ - NdAlO ₃ , crescida velocidade de puxamento igual a 28 mm/h.	103
Figura 5.30: Espectro de EDS da fibra eutética NdAlO ₃ -NdAl ₁₁ O ₁₈ medido respectivamente na: a) fase NdAlO ₃ (área branca) e b) fase NdAl ₁₁ O ₁₈ (área preta).	104
Figura 5.31: Espectro microRaman não polarizado de primeira ordem, em temperatura ambiente, para as fases NdAl ₁₁ O ₁₈ (linha verde) e NdAlO ₃ (linha azul). Linha preta denota a superposição de ambos os espectros. O inserte ilustra os detalhes das bandas medidas na faixa de número de onda entre 325 e 475 cm ⁻¹ . Comprimento de onda incidente igual a 632,8 nm.	107
Figura 5.32: Padrões microestruturais das fibras eutéticas de NdAlO ₃ -NdAl ₁₁ O ₁₈ com diferente velocidades de puxamento: a) 0,08 mm/ min (Eut1); b) 0,17 mm/ min (Eut2); c) 0,47 mm/ min (Eut3) e d) 0,92 mm/ min (Eut4). O padrão fibroso foi obtido somente para Eut 3 e Eut4.	108
Figura 5.33: Dependência do espaçamento médio entre as fases NdAlO ₃ e NdAl ₁₁ O ₁₈ sobre as velocidades de puxamento, obedecendo a relação de eutéticos: $\lambda^2 v = C = (8,2 \pm 0,3) \mu\text{m}^3/\text{s}$ de acordo com Jackson-Hunt.	109

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Pontos característicos do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (COUTURES, 1985).	30
Tabela 2.2: Posições atômicas na perovskita cúbica (Ficha cristalográfica ICSD 249018). ..	34
Tabela 2.3: Posições atômicas na perovskita romboédrica (Ficha cristalográfica ICSD 249018).....	36
Tabela 2.4: Trabalhos sobre a determinação da estrutura cristalina do NdAlO_3	37
Tabela 2.5: Trabalhos sobre o crescimento de cristais do composto NdAlO_3	38
Tabela 2.6: Aplicações da termoterapia a laser.	45
Tabela 5.1: Dados obtidos pelo experimento de difração de monocristal e detalhes da fibra de safira	77
Tabela 5.2: Parâmetros estruturais e distâncias interatômicas obtidas pelo software SPuDs (<i>Structure Prediction Diagnostic Software</i>) (LUFASO et al., 2001).....	79
Tabela 5.3: Resultados de difração de monocristal da fibra de NdAlO_3	80
Tabela 5.4: Resultados das análises de composição química realizada em amostras das fibras de NdAlO_3	81
Tabela 5.5: Fônons observados para a fibra de NdAlO_3 com excitação de 632,8 nm: (A) sem tratamento térmico e (B) tratada termicamente à 1400 °C. NP: não permitido e RSO: Raman de segunda ordem.	84
Tabela 5.6: Parâmetros de crescimento das pontas de NdAlO_3 puro.....	89
Tabela 5.7: Parâmetros de crescimento das fibras eutéicas $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$	102
Tabela 5.8: Resultados da análise de composição química realizadas em amostras das fibras eutéicas, para a fase NdAlO_3 (área branca) e a fase $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (área preta).....	105

Sumário

1. Introdução	18
1.1. Motivação para escolha dos materiais em estudo.....	20
1.2. Objetivos do trabalho.....	20
1.3. Organização da tese	21
2. Revisão bibliográfica	23
2.1. Desenvolvimento da técnica LHPG	23
2.2. Fibras monocristalinas.....	24
2.3. Crescimento de fibras monocristalinas.....	25
2.4. Pontas em fibras monocristalinas	25
2.5. Materiais em estudo	27
2.5.1. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$	28
2.5.2. Safira.....	30
2.5.3. Composto NdAlO_3	32
2.5.4. Eutéticos.....	39
2.5.5. Compósito $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$	41
2.6. Relaxação multifônon.....	43
2.7. Termoterapia.....	45
3. A técnica LHPG	48
3.1. Descrição da técnica LHPG	48
3.1.1. Sistema de controle de diâmetro.....	52
3.2. Aspectos teóricos da técnica LHPG	54
3.2.1. Conservação de massa	54
3.2.2. Conservação de energia	56
3.2.3. Conservação de geometria da zona fundida.....	57
4. Materiais e métodos.....	59
4.1. Processamento dos pedestais.....	59
4.2. Crescimento das fibras	60
4.3. Fabricação das pontas cristalinas.....	63
4.4. Caracterização das fibras.....	64
4.5. Métodos de Caracterização.....	65
4.5.1. Difração de raios X.....	65
4.5.2. Difratomia de monocristais	66
4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura e análise composicional.....	66
4.5.4. Análise termogravimétrica.....	67

4.5.5. Análise da imagem da zona fundida	68
4.5.6. Microscopia óptica	68
4.5.7. Absorção óptica.....	68
4.5.8. Espectroscopia microRaman	69
4.5.9. Eficiência de aquecimento	70
5. Resultados e discussões	72
5.1. Processamento dos pedestais.....	72
5.2. Crescimento das fibras monocristalinas de safira e de NdAlO ₃ pura	74
5.3. Resultados da caracterização das fibras monocristalinas de safira	76
5.4. Resultados da caracterização das fibras monocristalinas de NdAlO ₃ puras.....	78
5.4.1. Considerações parciais	88
5.5. Resultados do crescimento e caracterização das fibras monocristalinas com corpo de safira e pontas cristalinas do composto NdAlO ₃	89
5.5.1. Considerações parciais	100
5.6. Resultados do crescimento e caracterização das fibras eutéticas de NdAlO ₃ -NdAl ₁₁ O ₁₈	101
5.6.1. Considerações parciais	110
6. Considerações finais	112
6.1. Continuidade da Pesquisa	113
Referências Bibliográficas	115
Apêndice A	125
Lei da conservação de energia	125
Referências	127
Apêndice B	128
Fichas ICSD	128

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Lasers são uma excelente fonte de energia para a elevação local de temperatura, e por este motivo vêm sendo sistematicamente estudados para a aplicação em medicina (GARG, 2013; H. JELÍNKOVÁ et al., 2013). O feixe do laser pode ser focalizado em fibras ópticas e conduzido para o interior ou nas vizinhanças da região a ser tratada, onde a energia dos fótons é convertida em calor pela absorção óptica dos tecidos iluminados (MENSEL et al., 2006). A radiação laser pode ser aplicada diretamente sobre o tecido para gerar efeitos térmicos, entretanto as características de absorção dos tecidos, em geral, não são uniformes. Este fato pode acarretar, mesmo em situações de irradiação com baixa intensidade, em um superaquecimento indesejado resultando em queimaduras e perfurações. Por outro lado, em casos de fraca absorção, a energia do laser pode não ser suficiente para que se atinja a temperatura desejada tornando o tratamento inócuo.

Para esses casos um método fototérmico indireto tem sido proposto. Este método consiste na conversão da energia do laser em calor, antes dele atingir o tecido, por meio de revestimentos nas pontas das fibras ópticas (TONG et al., 2002). A técnica baseada no método fototérmico indireto consiste na utilização de fibras ópticas convencionais em cuja ponta se encontra uma fibra monocristalina de aluminatos de ítrio dopadas com íons de neodímio ($\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - Nd:YAG). Esse tipo de conversor tem sido denominado de “*crystal fiber tip*”. O íon dopante na ponta da fibra monocristalina converte a energia do feixe da luz laser em calor por meio de relaxação multifônon (EGOROV et al., 1995) com elevada eficiência, promovendo o aquecimento da ponta de forma controlada, tornando possível o seu uso em termoterapia a laser com elevada estabilidade física e química (TONG et al., 2002).

Um composto adequado para ser utilizado como guia óptico para o laser de bombeio até a ponta (região a ser aquecida) é a fibra de safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Fibras de safira são atrativas tecnologicamente, devido suas excelentes propriedades mecânicas, químicas e ópticas (MERBERG et al., 1993). Desta forma, é desejável seu uso nos processos de termoterapia a laser. Entretanto, a introdução de elevadas concentrações de íons Nd^{3+} em cristais de Al_2O_3 é difícil, devido ao desvio da estequiometria que acontece durante o processo de crescimento de cristais (SOBOLEVA et al., 2003).

Uma solução proposta neste trabalho de doutorado para viabilizar a utilização da safira como “*crystal fiber tip*” é colocar compostos ricos em neodímio na ponta da fibra de safira por meio da utilização do composto NdAlO_3 .

A ênfase do trabalho é, portanto, o desenvolvimento e a produção de pontas cristalinas do composto NdAlO_3 em fibras monocristalinas de safira. Análise dos resultados do processo de bombeio das pontas, através da excitação do laser de diodo, possibilitou-nos detectar que o aquecimento da ponta é feita de forma controlada, tornando possível o seu uso em termoterapia a laser. Na segunda parte do trabalho, descrevemos a produção de fibra eutéticas do composto $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$. Materiais eutéticos são formados por duas fases sólidas, obtidas a partir de uma fase líquida. Estes materiais apresentam uma microestrutura na escala micrométrica cujas características são controladas pelas condições de solidificação (ANDREETA, 2002). O eutético $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (80 mol% de Al_2O_3 e 20 mol% de Nd_2O_3) aqui investigado é promissor para várias aplicações dentro da ciência e engenharia de materiais, devido à sua alta estabilidade termomecânica oriunda das propriedades de suas fases individuais. Até o momento, este parece ser o primeiro relato da produção deste eutético.

Optamos por utilizar a técnica de preparação de monocristais por fusão a laser, conhecida como *Laser-Heated Pedestal Growth* (LHPG) (ANDREETA et al., 2010), para o crescimento dos materiais descritos anteriormente. A técnica LHPG, é uma das mais versáteis para a fabricação de fibras monocristalinas oxidas, pois possibilita a solidificação direcional de compostos com elevado ponto de fusão (>1800 °C), que são obtidos *in situ*, diretamente da zona fundida; além do baixo custo operacional e menor risco de contaminação, pois não utiliza cadinhos, se comparado aos processos convencionais de produção de monocristais, como por exemplo, o Czochralski (CZ) e o Micro-pulling down (μ -PD) (ANDREETA, 1999; RUDOLPH et al., 1999).

Nesta tese são apresentados resultados relacionados ao estudo sistemático da produção de fibras utilizando-se a técnica LHPG com ênfase em:

a) Fibras monocristalinas de safira com pontas preparadas por meio de um composto com elevada concentração de íons Nd^{3+} , de modo a obter a máxima eficiência de aquecimento da ponta cristalina. Realizamos ensaios de aquecimento localizado em meio não aquoso, para a definição da “janela de temperatura” em que a ponta poderá ser utilizada;

b) Fibras eutéticas de $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ com microestrutura controlada, incluindo a identificação de suas fases, propriedades estruturais e ópticas. Frisando que, relatamos os primeiros resultados sobre a influência da velocidade de puxamento em relação à microestrutura das fibras obtidas, para o composto eutético aqui apresentado, verificando a validade da relação de Jackson-Hunt (HUNT et al., 1966).

1.1. Motivação para escolha dos materiais em estudo

Conversores foto térmicos vem sendo usados com sucesso em cirurgias a laser. Um conversor típico utiliza uma capa de metal instalada na ponta da fibra, no entanto, os conversores utilizados atualmente em sua maioria são facilmente danificados durante a operação, devido ao não casamento dos coeficientes de expansão térmica linear, além da desvantagem da corrosão química. Outros conversores, como uma ponta de carbono, também têm limitações com o desgaste quando do aquecimento em ar e são muito frágeis, impedindo delas serem usadas repetidamente em termoterapia a laser (TONG et al., 2002). Visando resolver estes problemas propusemos neste projeto de doutorado, um novo tipo de conversor fototérmico com maior estabilidade física e química, utilizando materiais biocompatíveis à base de óxido de alumínio; no qual, a energia de um laser será convertida em calor, promovendo o aquecimento da ponta da fibra a temperatura desejada e de forma controlada, tornando-se um dispositivo promissor e versátil dentro da termoterapia a laser.

1.2. Objetivos do trabalho

Os objetivos principais desta tese foram:

- 1) Desenvolver e produzir um novo tipo de conversor foto térmico através da fabricação de pontas cristalinas, com elevada concentração de íons Nd^{3+} , em fibras monocristalinas de safira, por meio da utilização do composto NdAlO_3 , para serem utilizados dentro da termoterapia pontual a quente, feita com raio laser, para aplicações em medicina;
- 2) Realizar ensaios de aquecimento localizado, para a definição da “janela de temperatura” que a ponta poderá ser utilizada dentro da termoterapia a laser.

Estes serão acompanhados dos seguintes objetivos secundários:

- 3) Produção de fibras eutéticas do composto $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$;
- 4) Estudo da influência da velocidade de puxamento em relação à microestrutura das fibras obtidas e verificação da validade da relação de Jackson-Hunt.

1.3. Organização da tese

Esta tese é organizada em seis capítulos, onde são apresentados as atividades experimentais e os principais resultados obtidos durante a realização deste trabalho.

O capítulo 2 faz uma apresentação dos materiais selecionados para estudo mediante a exposição de uma breve revisão bibliográfica sobre as suas propriedades físico-químicas relevantes, o seu processamento e resultados publicados na literatura; com isto, estabelecem-se similaridades e diferenças entre as pesquisas de outros autores e o desenvolvimento da nossa pesquisa.

O capítulo 3 descreve a técnica LHPG e os aspectos fenomenológicos envolvidos no crescimento cristalino por esta técnica.

No capítulo 4 é descrita a metodologia experimental desde a preparação dos pedestais, crescimento das fibras, produção das pontas cristalinas até as técnicas de caracterização das fibras obtidas.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos na preparação dos pedestais, sobre o crescimento e caracterização das fibras monocristalinas de safira e de NdAlO_3 puras, das pontas cristalinas de NdAlO_3 em fibras monocristalinas de safira, e das fibras eutéticas do composto $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$, junto com as suas respectivas análises.

Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas às conclusões finais deste trabalho e propostas de continuidade do trabalho realizado. Neste capítulo incluem-se também as referências bibliográficas.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

2.1. Desenvolvimento da técnica LHPG

Os primeiros experimentos de crescimento pedestal foram reportados em 1962. Nestes experimentos o autor usou um forno de lâmpadas com espelhos elipsoidais. Posteriormente em 1969 e 1970 foi usado com sucesso um feixe laser para aquecimento em experimentos de zona flutuante convencional. Baseado nestes experimentos, J. S. Haggerty em 1972 desenvolveu pela primeira vez, um sistema de zona flutuante com aquecimento via quatro feixes de laser. Ele usou um laser de CO₂ de 200 W de potência juntamente com um refletor esférico, especialmente designado para a preparação de fibras monocristalinas. No início dos anos 70, Burrus e Stone (1975), usaram o método de zona flutuante ligeiramente modificado, e para o aquecimento foi usado um sistema de dois feixes de laser de CO₂ com potência de 34 - 45 W, similar ao método usado por Haggerty (1972). Até 1980, os sistemas baseados no método de zona flutuante com aquecimento a laser usavam dois ou quatro feixes lasers que eram focalizados por um número similar de espelhos sobre o material a ser fundido, provocando um aquecimento não uniforme. Em 1984, Feigelson e Fejer, incorporaram ao sistema de focagem um novo componente óptico conhecido como Reflexicon (EDMONDS, 1973) que consiste de um cone interno envolvido por um grande cone coaxial que converte o feixe cilíndrico do laser em uma casca cilíndrica (ANDREETA, 2001; FEIGELSON, 1985; RUDOLPH et al., 1999). A partir de então a técnica de zona flutuante com aquecimento a laser tornou-se uma das mais utilizadas na preparação de fibras monocristalinas.

Esta nova versão da técnica de zona flutuante por aquecimento a laser tornou-se conhecido como crescimento pedestal por fusão a laser (*Laser-Heated Pedestal Growth*) ou simplesmente LHPG. Nesta técnica, a fase líquida se mantém presa entre duas regiões sólidas (pedestal e semente) por tensão superficial. O pedestal fornece material para a fase líquida, mantendo a zona fundida com volume constante (ANDREETA et al., 2010). A partir da implantação da técnica LHPG em nosso grupo de pesquisa, o Brasil tornou-se o quinto país no mundo a fazer uso deste importante processo. Atualmente esta técnica trabalha com controle automático de diâmetro (ANDREETA et al., 2002). Este sistema foi o utilizado neste trabalho.

2.2. Fibras monocristalinas

Os primeiros estudos realizados em fibras monocristalinas datam de 1950 onde se evidenciou a compreensão da relação entre o seu comportamento de crescimento, perfeição cristalina e a elevada resistência mecânica. No início dos anos 1970 houve um avanço nas pesquisas relacionadas às fibras monocristalinas, conseqüente da descoberta das excelentes propriedades mecânicas das fibras de safira. Tais propriedades favorecem as fibras como agentes reforçadores em componentes estruturais. Em 1975, Burrus e Stone (BURRUS et al., 1975) prepararam com sucesso as primeiras fibras ópticas monocristalinas para aplicação laser. No final dos anos 1970 foi discutido as potencialidades de aplicações ópticas para as fibras monocristalinas. Em 1981, iniciaram-se na Universidade de Stanford os primeiros estudos para explorar estas potencialidades. Aplicações óticas de fibras monocristalinas têm recebido muita atenção devido a sua geometria. A geometria das fibras induz o confinamento óptico do feixe mesmo com uma modesta potência da radiação de bombeamento além de possibilitar um acoplamento compatível com as fibras ópticas vítreas, que são normalmente utilizadas como veículos de transporte de sinais ópticos (muito utilizadas em telecomunicações a partir da década de 70).

As pesquisas direcionadas na preparação de fibras monocristalinas de diversos compostos óxidos e de suas soluções sólidas vêm se destacando, e se justificam devido às potencialidades destes monocristais como candidatos a serem utilizados para uma variedade de aplicações tecnológicas tais como, ópticas, eletrônicas, magnéticas, estruturais, em guias de onda, em dispositivos compactos do estado sólido, sensores, telecomunicações etc. Usualmente a denominação de fibra monocristalina é dada a qualquer cristal cujo formato é alongado com diâmetro na região de 10^{-3} a 10^{-6} m, constituído de um só grão cristalino orientado na mesma direção. As fibras monocristalinas dispensam qualquer tipo de usinagem ou corte, pois sua forma final após crescimento é adequada à utilização direta (ANDREETA et al., 2002, 2010; RUDOLPH et al., 1999).

2.3. Crescimento de fibras monocristalinas

As fibras monocristalinas podem ser produzidas por várias técnicas, que incluem métodos de fusão, crescimento da fase de vapor e solução. Para a preparação de fibras com diâmetros muito uniforme ao longo de seu comprimento e que são alinhados ao longo de uma direção cristalográfica específica, métodos de crescimento por fusão são particularmente atraentes. Existem vários tipos de técnicas de crescimento por fusão as quais têm sido utilizadas para o crescimento de fibras, incluindo o método de crescimento edge-defined film growth (EFG), micro-pulling-down (μ -PD) e o processo de zona flutuante (ZF) (ANDREETA, 1999; RUDOLPH et al., 1999).

Uma variação do método de zona flutuante conhecido como crescimento de pedestal por fusão a laser - LHPG, caracterizado por não necessitar de cadinho, onde o aquecimento é realizado por meio de um laser de CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), tem-se revelado até agora ser o mais versátil dos métodos mencionados.

O aquecimento a laser fornece uma fonte de calor limpa e que pode ser focalizada diretamente para a amostra com um feixe que é compatível com as dimensões da fibra que variam de μm para mm (ANDREETA et al., 2010). Nos últimos anos a técnica LHPG vem se destacando como uma das técnicas mais versáteis para crescer fibras monocristalinas de qualidade produzidas com diâmetro uniforme. Esta técnica foi utilizada em nossos experimentos de crescimentos das fibras monocristalinas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho e será descrita com mais detalhes no capítulo 3 a seguir.

2.4. Pontas em fibras monocristalinas

O início da medicina a laser foi marcado pelo desenvolvimento de novos tipos de laser com inovação também nos comprimentos de onda e regimes de potência. Atualmente o desenvolvimento está atribuído a aplicadores e as condições de aplicações; especialmente no projeto de pontas de fibras monocristalinas, que permitem modificar de forma significativa os efeitos da interação laser-tecido e possibilitar novas indicações de tratamento médicos que não são possíveis de outra forma (STOCK et al., 2012).

O sistema de aquecimento por meio de interação direta laser-tecido é de difícil controle, pois os diversos tecidos possuem diferentes absorções ópticas, ou seja, para certa região do tecido, a potência do laser pode ser adequada, para outra não. O aquecimento com as pontas que estão sendo desenvolvidas pode evitar estes problemas por se tratar de um aquecimento por condução e, portanto, muito mais localizado, evitando danos nos tecidos vizinhos ao tecido a ser tratado. Com esse dispositivo em mãos, por exemplo, um médico, conhecendo a potência do laser, poderá controlar a temperatura que sai da ponta da fibra e interage com o tecido a ser tratado.

As fibras ópticas são comumente utilizadas para guiar a energia do feixe de laser, o que permite fácil manuseio com a instalação de conversores no final de uma das pontas denominado de “*crystal fiber tip*”. Pontas cristalinas dopadas com íons Nd^{3+} , em fibras monocristalinas oxidas possibilitam a realização da interação laser-tecido de forma indireta (MENSEL et al., 2006; TONG et al., 2002). O íon Nd^{3+} tem sido selecionado como destaque por sua favorável característica espectral e sua compatibilidade com cristais de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Ambos os estudos teóricos e resultados experimentais mostram que em cristais de Nd:YAG, quando a concentração de Nd^{3+} excede os 5% at, a relaxação multifônon, é o mecanismo dominante, de modo que quase toda energia óptica de bombeio do laser é absorvida pelos íons Nd^{3+} e é convertida em energia térmica, o que faz aumentar a temperatura na ponta da fibra e dessa maneira é aquecida à temperatura desejada (TONG et al., 2002).

A literatura especializada mostra que a utilização de fibras monocristalinas como *crystal fiber tip* em alguns trabalhos publicados. Dois destes trabalhos utilizam as pontas como micro soldador para componentes eletrônicos (HERRINGER et al., 1998; PHOMSAKHA et al., 1996). Porém a maioria dos trabalhos publicados refere-se ao uso das pontas para aplicações dentro da medicina a laser. Exemplo destas são as pontas de fibras cristalinas dopadas com Nd^{3+} (TONG et al., 2002) e com Cr^{3+} (ANDERSSON-ENGELS et al., 2002), usadas em tratamentos de tumores malignos por termoterapia a laser. Podemos relatar também, outros exemplos de aplicações das pontas de fibras cristalinas, na medicina a laser.

Não obstante, o desenvolvimento das pontas de fibras cristalinas proporcionou impacto no progresso da odontologia a laser e dentro deste enfoque destacam-se aplicações tais como: remoção de bolsas periodontais, terapia peri-implantite, clareamento e desinfecção de implantes, dentre outros (STOCK et al., 2008).

As propriedades das pontas cristalinas desenvolvidas para aplicações médicas incluem biocompatibilidade, resistência ao impacto térmico e mecânico e estabilidade físico-química (SHAMBAT et al., 2012; TONG et al., 2002). Pontas de fibras cristalinas podem ser usadas como sensores de elevada temperatura (>1500 °C). Estes sensores são atrativos para o uso em condições adversas, como as altas temperaturas e ambientes corrosivos, devido à sua resistência mecânica e química (GRATTAN et al., 2001; PARK et al., 2011).

Neste projeto fabricou-se pontas cristalinas do composto NdAlO_3 em fibras monocristalinas de safira, através da técnica LHPG, para serem usadas como conversor fototérmico, por meio de relaxação multifônon, visando sua aplicação em termoterapia pontual a quente, feita com raio laser. Nesta pesquisa, as pontas cristalinas produzidas geram calor devido à ação da radiação laser de maneira mais eficiente, aproveitando-se das propriedades da safira e do neodímio. Por ser um produto que permitirá realizar tratamentos em termoterapia a laser de abrangência pontual e, portanto mais precisa, ainda não conseguimos delimitar as suas aplicações, ressaltando que micro cauterizações podem ser a principal função para qual irão servir as pontas cristalinas, além do tratamento de pequenos tumores.

2.5. Materiais em estudo

Materiais óxidos constituem uma das mais fascinantes classes de sólidos inorgânicos e apresentam uma ampla variedade de estruturas cristalográficas que incluem as perovskitas. O largo intervalo de propriedades é notável, existindo óxidos com propriedades ópticas, mecânicas e elétricas (Al_2O_3 , LaNiO_3 , por exemplo), óxidos com potencial de uso em circuitos supercondutores de alta temperatura ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, por exemplo), propriedades micro-ondas dielétricas (Nb_2O_5 , BaTiO_3 , por exemplo), dispositivos luminescentes (NdAlO_3 , ZnO , Eu_2O_3 , por exemplo) etc.

Nesta seção apresentaremos os compostos que foram estudados neste trabalho. Especificadamente, foram escolhidos os compostos Al_2O_3 e NdAlO_3 como principais materiais para a realização deste trabalho. A escolha do Al_2O_3 , além dos interesses tecnológicos, está relacionada à experiência do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC em preparar fibras deste material através da técnica LHPG e que suas propriedades físico-químicas necessárias para o estudo do processo de crescimento de fibras monocristalinas, são bem estabelecidas na literatura. A escolha do NdAlO_3 é devido, as suas propriedades tecnológicas, oriundas de sua estrutura cristalina, a fusão congruente deste composto e a inexistência de dados na literatura deste material no formato de fibras monocristalinas crescidas pela técnica LHPG, foram os motivos que levaram a fazer tal escolha.

2.5.1. Sistema Al_2O_3 - Nd_2O_3

Estudos iniciais do sistema Al_2O_3 - Nd_2O_3 realizados por Toropov e Kiseleva em 1961 (TOPOROV et al., 1961), reportaram a formação do composto NdAlO_3 com ponto de fusão em $2070\text{ }^\circ\text{C}$ e a existência de dois pontos eutéticos: um em $1750\text{ }^\circ\text{C}$ e 80 mol% de Al_2O_3 e outro em $1800\text{ }^\circ\text{C}$ e 25 mol% de Al_2O_3 . Posteriormente em 1966 Godina e Koehler (GODINA et al., 1966), reportaram a formação do composto $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ com fusão incongruente em $1920\text{ }^\circ\text{C}$. O diagrama de fase para o sistema binário Al_2O_3 - Nd_2O_3 publicado em 1961 por Toropov e Kiseleva foi em 1977 examinado por Mizuno e colaboradores (MIZUNO et al., 1977).

Entretanto havia algumas discrepâncias nos resultados destes estudos no que diz respeito ao ponto de fusão de formação do composto NdAlO_3 e nas temperaturas e composições dos dois eutéticos observados. O diagrama de fases Al_2O_3 - Nd_2O_3 foi mais tarde reexaminado por Coutures (COUTURES, 1985), que não observou variação no ponto de fusão do NdAlO_3 . A curva *liquidus* reportada por ambos os estudos (MIZUNO et al., 1977; TOPOROV et al., 1961) são assimétricas em torno de 50% da composição, com uma descendência mais acentuada de um lado do que do outro. Coutures (1985) reporta que o diagrama de fases do sistema binário Al_2O_3 - Nd_2O_3 é dividido em porções ricas em Al_2O_3 e Nd_2O_3 .

O limite no centro do domínio da composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ sendo a perovskita NdAlO_3 com ponto de fusão em $2090\text{ }^\circ\text{C}$. Coutures reportou também outros dois compostos: o $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$, um composto do tipo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ que cristaliza no sistema hexagonal, com fusão peritética em $1900\text{ }^\circ\text{C}$ e o composto monoclinico $\text{Nd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ com fusão incongruente em $1905\text{ }^\circ\text{C}$ (SAAL et al., 2008; WU et al., 1992). O diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ está ilustrado na Figura 2.1.

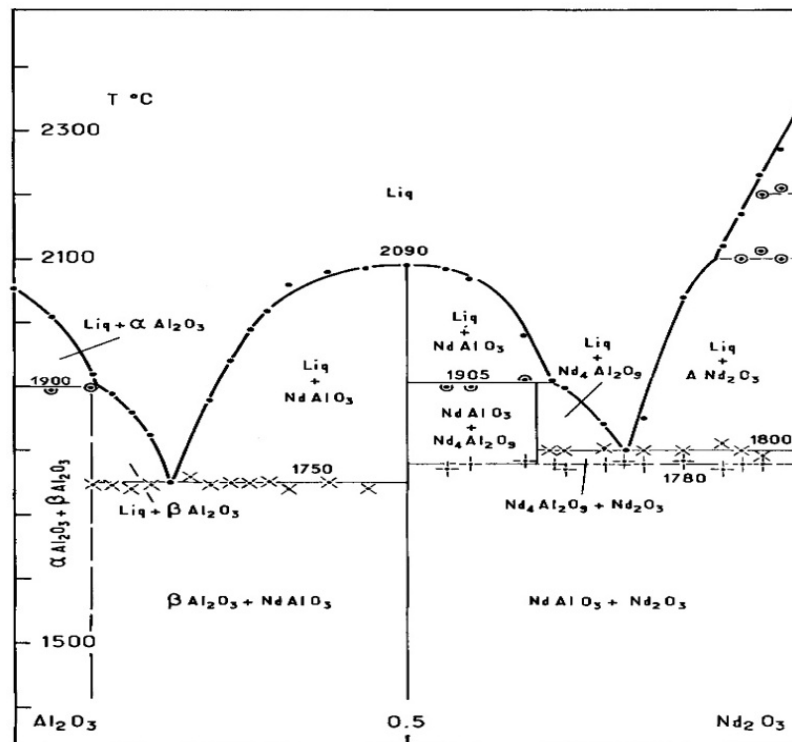


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (COUTURES, 1985).

O diagrama de fases descrito por Coutures (1985) é aceito devido à técnica (*splatcooling*) que ele utilizou, e que permitiu a investigação dos três compostos, além de prever uma *liquidus* que concorda com os estudos anteriormente reportados (SAAL et al., 2008). Os compostos do diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ e suas respectivas temperaturas de formação, segundo as atribuições de Coutures são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Pontos característicos do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (COUTURES, 1985).

Ponto	Reação	Tipo	Composição (mol%)		Temperatura (°C)
			Al_2O_3	Nd_2O_3	
1	Líquido \leftrightarrow NdAlO_3	Fusão congruente	50	50	2090
2	Líquido \leftrightarrow $\text{Nd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	Fusão incongruente	31	69	1905
3	Líquido \leftrightarrow $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$	Fusão peritética	90	10	1900
4	Líquido \leftrightarrow $\text{Nd}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	Eutético	25	75	1800
5	Líquido \leftrightarrow $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18} + \text{NdAlO}_3$	Eutético	80	20	1750

Este sistema é importante para o processamento e estudo das propriedades de vários compostos multicomponentes. A mistura dos óxidos deste sistema são materiais promissores para diversas aplicações óticas, eletrônicas, estruturais e magnéticas (VASYLECHKO et al., 2013).

2.5.2. Safira

A fibra monocristalina que será utilizada para guiar a luz do laser até a ponta cristalina será de safira. A safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que é a forma monocristalina da alumina (Al_2O_3) possui uma estrutura cristalina hexagonal com $a = b = 4,754 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$ e grupo espacial $R\bar{3}c$. A estrutura cristalina da safira é do tipo Corundum, ocorre pelo empacotamento hexagonal dos íons oxigênio, com os íons alumínio preenchendo dois terços dos sítios octaédricos (KONDO et al., 2008).

A Figura 2.2 ilustra a estrutura cristalina da safira.

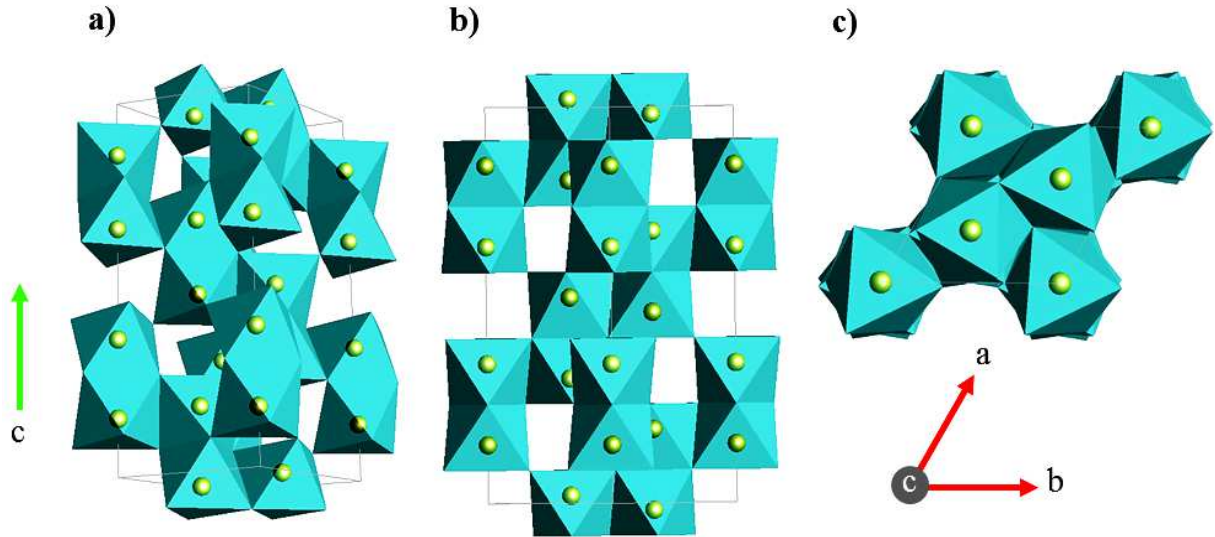


Figura 2.2: Desenho esquemático da estrutura cristalina da safira: **a)** em perspectiva 3D; vista normal ao plano ac e **c)** vista normal ao plano ab, onde $a = b$ e c são os eixos cristalográficos da célula hexagonal. As esferas amarelas denotam o átomo de Al, enquanto que o íons O^{2-} localizam nos vértices dos poliedros (cor azul). (Ficha cristalográfica ICSD 10425).

Fibras monocristalinas de safira têm larga aplicação em diversas áreas, tais como Silicon-on-Safira (SOS) para dispositivos de RF e lasers, ferramentas de corte, guia óptico, devido ao seu alto ponto de fusão ($2053\text{ }^{\circ}\text{C}$), elevada dureza (classificação 9 na escala de Mohs), resistência à flexão, condutividade térmica, elevada estabilidade química e excelentes propriedades ópticas, mecânicas e elétricas, além de uma janela de alta transparência do ultravioleta ao infravermelho. As últimas tendências do mercado tem se inspirado na aplicação de cristais de safira, como substratos para dispositivos de diodo emissor de luz (LED) (FANG et al., 2013; MERBERG et al., 1993).

Somada as vantagens acima elencadas é também um composto biocompatível e pode ser usado em contato direto com o tecido biológico, possibilitando a interação laser-tecido, além de serem extremamente duráveis. Estas propriedades as tornam uma excelente escolha para determinadas aplicações como sensores de alta temperatura e como transmissores de energia para a medicina a laser (MERBERG et al., 1993). Desta forma, é desejável seu uso nos processos de termoterapia a laser.

Fibras de Safira tem sido produzidas por várias técnicas de crescimento de cristais, tais como: EFG, μ -PD, Cz, LHPG (ANDREETA, 1999; RUDOLPH et al., 1999). Entre os métodos disponíveis, o LHPG é o mais promissor para o desenvolvimento de fibras de safira de elevada qualidade óptica. Este método permite o crescimento de apenas uma fibra por vez, de modo que a comercialização é difícil. No entanto, ele é o único método de crescimento para produzir rotineiramente fibras de safira com perdas (propriedades ópticas/mecânicas) próximas dos valores teóricos.

2.5.3. Composto NdAlO₃

Dentre os íons de elementos de terras raras (TR), e que pertencem a classe dos Lantanídeos na tabela periódica compreendidos entre o Lantânio (La) e o Lutécio (Lu) juntamente com os elementos Escândio (Sc) e o Ítrio (Y), o íon Neodímio (Nd³⁺) passou a ser um dos mais estudados. Particularmente um material sólido (cristal ou vidro) contendo Nd³⁺, quando bombeado por um laser de diodo (BARNES et al., 1990) na região do espectro entre 780 e 840 nm, dependendo da rede hospedeira, apresenta emissões em torno de 900, 1060, 1340 e 1850 nm, resultantes das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (estado fundamental), ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ respectivamente, conforme ilustrado na Figura 2.3, sendo a emissão gerada em 1060 nm a mais intensa.

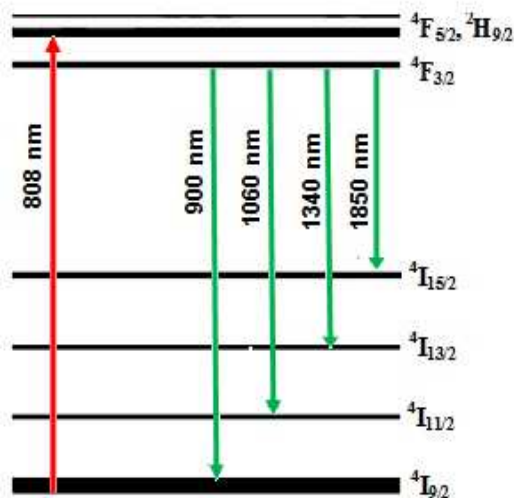


Figura 2.3: Representação esquemática dos níveis de energia do íon Nd³⁺. A linha vermelha descreve a absorção e as verdes descrevem as emissões.

A preparação de compostos a base de Nd^{3+} como cristal estequiométrico e/ou como dopante, é por sua vez motivada pelas vantagens deste íon ter sua principal emissão laser em torno de 1060 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Somado ao fato de ter uma de sua principal absorção próximo do nível emissor (${}^4\text{F}_{3/2}$), e esta ser ressonante com a emissão dos lasers de diodo, o Nd^{3+} é um íon que tem sido amplamente explorado do ponto de vista tecnológico em pesquisas científicas (Ex.: espectroscopia óptica), industriais (Ex.: laser de alta potência para cortes preciso em metalurgia), aplicações médicas e odontológicas (Ex.: lasers para remoção de tecidos duros) (WESLEY, 2011; YANG et al., 2010).

O aluminato de neodímio (NdAlO_3) tem despertado um interesse especial na forma de nano pós, filmes finos e cerâmica. Tem sido investigado como um material adequado para aplicações devido ao seu potencial de uso em circuitos supercondutores de alta temperatura (RAO, 1997), propriedades micro-ondas dielétricas (HUANG et al., 2003), células de combustível de óxido sólido (BRUGNONI et al., 1995), dispositivos luminescentes (MACIEL et al., 2008; STREK et al., 2012; VASYLECHKO et al., 2013), etc.

Outros exemplos de aplicações do composto NdAlO_3 podem ser vistos em algumas patentes tais como: núcleo cerâmico adequado para uso na fundição e solidificação direcional de materiais de superligas avançadas; componente de material compósito cerâmico, o qual consiste de um corpo solidificado unidirecionalmente contendo duas ou mais fases, que são formadas a partir de óxidos metálicos e uma matriz contendo um oxido fosforescente; revestimento de barreira térmica. Estas patentes estão respectivamente citadas segundo as referências (DAROLIA et al., 2011; HUSEBY et al., 1979; SAKATA et al., 2006).

O NdAlO_3 igualmente com outros aluminatos de terras raras, tais como PrAlO_3 e LaAlO_3 , adotam estrutura perovskita romboédrica distorcida com grupo espacial $R\bar{3}c$ em temperatura ambiente, com $a = b = 5,3259 \text{ \AA}$ e $c = 12,9558 \text{ \AA}$ (PALACIOS et al., 2003; VASYLECHKO et al., 2013).

A estrutura cristalina do NdAlO_3 deriva de uma perovskita cúbica com grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}m$, cuja fórmula geral é a ABO_3 onde o raio iônico do cátion A é maior do que o do cátion B, sendo $\text{A} = \text{Nd}^{3+}$ e $\text{B} = \text{Al}^{3+}$. Os cátions A formam uma cela unitária cúbica simples, os cátions B localizam-se no centro desta cela e os ânions O^{2-} no centro da face do cubo, formam octaedros de coordenação BO_6 , conforme ilustra a Figura 2.4. As posições equivalentes dos átomos são mostradas na Tabela 2.2.

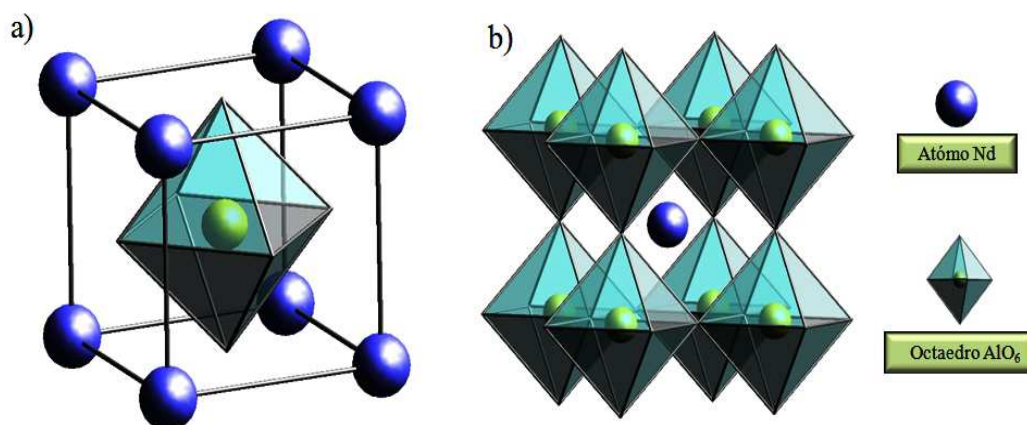


Figura 2.4: Estrutura perovskita cúbica ABO_3 : **a)** mostrando sua cela unitária, com destaque para o octaedro BO_6 e **b)** vista dos octaedros BO_6 em torno do cátion A.

Tabela 2.2: Posições atômicas na perovskita cúbica (Ficha cristalográfica ICSD 249018).

Sítio	Localização	Coordenadas
Nd^{3+}	(1a)	(0, 0, 0)
Al^{3+}	(1a)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
O^{2-}	(3b)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0); ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$); (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

A estrutura cristalina do composto NdAlO_3 foi estudada utilizando difração de raios X e de nêutrons pelo método do pó e difratometria de monocristais (Tabela 2.4). Através destes estudos foi demonstrado que, à temperatura ambiente, o composto possui a estrutura cristalina romboédrica $R\bar{3}c$, ilustrada na Figura 2.5.

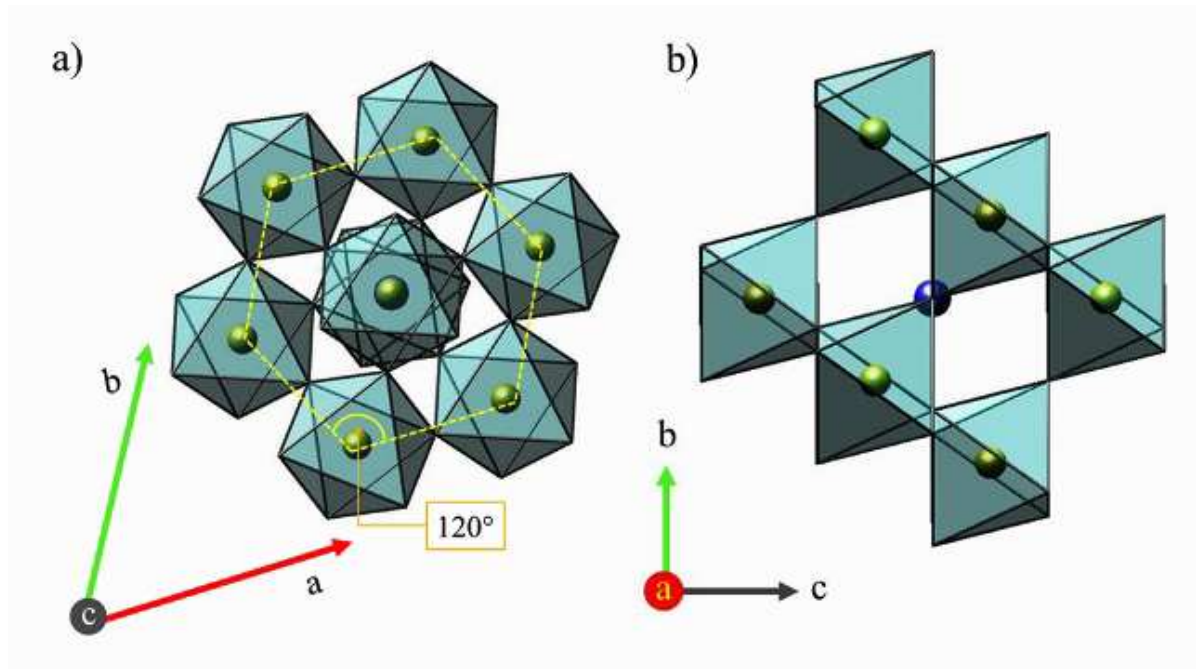


Figura 2.5: Vista da perovskita NdAlO_3 ao longo: **a)** da direção $[001]$, enfatizando o ângulo $\gamma_3 = 120^\circ$ da cela trigonal e **b)** da direção $[100]$, da cela romboédrica $R\bar{3}c$.

O octaedro BO_6 é rotacionado por 10° em torno de um dos eixos ternários da célula cúbica unitária, e desta forma a simetria é romboédrica $R\bar{3}c$ (Figura 2.6) (PALACIOS et al., 2003; VASYLECHKO et al., 2013). A Tabela 2.3 nos mostra as posições equivalentes dos átomos segundo a estrutura perovskita romboédrica distorcida

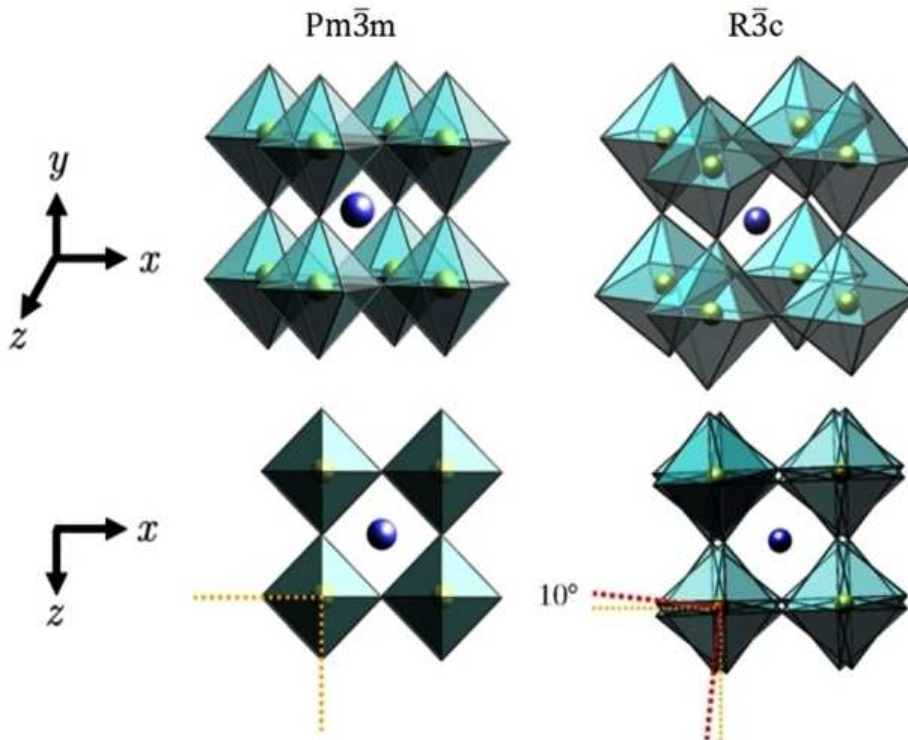


Figura 2.6: Figura ilustrativa das distorções estruturais da perovskita NdAlO_3 na fase romboédrica $R\bar{3}c$, em relação a estrutura cúbica ideal, ilustra na Figura 2.4.

Tabela 2.3: Posições atômicas na perovskita romboédrica (Ficha cristalográfica ICSD 249018).

Sítio	Localização	Coordenadas
Nd^{3+}	6a	$(0, 0, \frac{1}{4}); (0, 0, \frac{3}{4})$
Al^{3+}	6b	$(0, 0, 0); (0, 0, \frac{1}{2})$
O^{2-}	18e	$(x, 0, \frac{1}{4}); (0, x, \frac{1}{4}); (\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4})$ $(\bar{x}, 0, \frac{3}{4}); (0, \bar{x}, \frac{3}{4}); (x, x, \frac{3}{4})$

A Tabela 2.4 relata alguns trabalhos onde podemos encontrar dados sobre a estrutura cristalina do NdAlO₃.

Tabela 2.4: Trabalhos sobre a determinação da estrutura cristalina do NdAlO₃.

Autor/fonte	Estrutura/Grupo espacial
(GELLER et al., 1956)	Perovskita romboédrica, $D_{3d}^5-R\bar{3}m$
(MAREZIO et al., 1972)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$
(ROULT et al., 1983)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$
(COUTURES, 1985)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$
(HOWARD et al., 2000)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$
(PALACIOS et al., 2003)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$
(Ficha cristalográfica ICDS 249018, 2006)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$
(VASYLECHKO et al., 2013)	Perovskita romboédrica, $R\bar{3}c$

A maior motivação para a preparação e o estudo de cristais puros de NdAlO₃ advém do potencial para serem utilizados como substratos para supercondutores óxidos de alta temperatura (MIYAZAWA et al., 1993), aplicações magnéticas (PALACIOS et al., 2003), assim como ganho de eficiência luminescente (SZYSIAK et al., 2011).

Apesar das propriedades promissoras do NdAlO_3 , poucos trabalhos foram publicados sobre o crescimento de cristais assim como sobre a sua investigação espectroscópica. Na Tabela 2.5, apresentamos alguns destes trabalhos destacando as características dos cristais e as respectivas técnicas de crescimento utilizadas. Em comum, os cristais relatados, exibem coloração violeta, que se atribui às características de absorção do íon Nd^{3+} . A maioria destes trabalhos reportam, o estudo destes cristais de NdAlO_3 , para uso como substrato para supercondutores de alta temperatura.

Tabela 2.5: Trabalhos sobre o crescimento de cristais do composto NdAlO_3 .

Autor/fonte	Técnica de crescimento	Características dos cristais
(MIYAZAWA et al., 1993)	Czochralski	Transparentes, violeta, cilíndricos com 23 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento.
(TANAKA et al., 1993)	Zona flutuante	Transparentes, violeta, cilíndricos com 5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento.
(FAHEY et al., 1993)	Vertical gradient-freeze –VGF	Transparentes, violeta, cilíndricos com 5 mm de diâmetro e 6 mm de comprimento.
(SHISHIDO et al., 2008)	Fluxo	Transparentes, violeta, cúbicos com dimensões de 0,3 – 0,6 mm .

Por definição, cristais de NdAlO_3 pertencem à classe de cristais autoativados, os quais são caracterizados por alto ganho laser, com base em uma elevada concentração de neodímio. Nestes cristais, os íons Nd^{3+} não são introduzidos como dopantes em uma matriz hospedeira; ao invés disso eles constituem a rede cristalina a qual permite elevadas concentrações de Nd^{3+} , sem afetar a qualidade óptica do material (MATHUR et al., 2002).

Este fato somado as propriedades promissoras deste composto, principalmente no que se diz respeito às qualidades espectroscópicas ainda pouco investigadas, motivou o estudo deste composto; prevendo ser este promissor para obter a máxima eficiência de aquecimento, dentro da técnica de termoterapia a laser. Assim neste trabalho serão apresentados resultados da confecção de pontas cristalinas do composto NdAlO_3 em fibras monocristalinas de safira, através da técnica LHPG, que serão utilizadas como “*crystal fiber tip*”.

Para a realização do estudo do referido composto, crescemos por LHPG, cristais no formato de fibras. Parâmetros otimizados foram determinados e fibras de alta qualidade estrutural e óptica foram obtidas. Até o presente momento, não temos conhecimento de que alguma informação foi encontrada sobre o crescimento de cristais de NdAlO_3 no formato de fibra, por meio da técnica LHPG, sendo os primeiros resultados são os que mostramos neste trabalho.

2.5.4. Eutéticos

Materiais eutéticos são formados por duas fases sólidas, obtidas a partir de uma fase líquida. Estes materiais apresentam uma microestrutura na escala micrométrica cujas características são controladas pelas condições de solidificação, grande estabilidade microestrutural até próximo às suas temperaturas eutéticas, excelentes propriedades mecânicas, inerentes ao reduzido espaçamento interfase, microestruturas homogêneas, ausência de porosidade, forte ligação interfaces, estabilidade térmica e alta resistência ao choque térmico. No entanto, o fator mais importante em materiais eutéticos é a possibilidade de controle da microestrutura (ANDREETA, 2002; CARVALHO et al., 2013; ORERA et al., 2012).

Estas propriedades tornam estes materiais candidatos promissores para possíveis aplicações funcionais tais como óptica, eletrônica e na produção de energia. O campo de aplicações funcionais dos materiais eutéticos pode ser ampliado com a adição de terras raras no sistema eutético (OLIETE et al., 2011; ZHU et al., 2011).

A solidificação direcional é uma das técnicas que foi mais utilizada, e ainda o é, para a produção de compostos eutéticos, que desta forma são obtidos *in situ*, diretamente da zona fundida. Várias técnicas de solidificação direcional foram desenvolvidas para preparar compostos óxidos eutéticos, tais como os métodos: zona flutuante aquecida a laser (LFZ), micro-pulling-down (μ -PD), bridgman e crescimento pedestal por fusão a laser (LHPG) (CARVALHO et al., 2013; MAH et al., 2008; MESA et al., 2013; PAWLAK et al., 2008; SGURA et al., 2012). A técnica LHPG, foi utilizada para a fabricação das fibras eutéticas, uma vez que é uma ferramenta ideal para a solidificação direcional de compostos com elevado ponto de fusão (> 1800 °C); além do baixo custo operacional, ser aproximadamente duas ordens de grandeza menor se comparado aos processos convencionais, como por exemplo, o Cz o μ -PD. Esta técnica foi utilizada pela primeira vez na preparação de compostos eutéticos em 1996, por Penã e colaboradores (PEÑA et al., 1996), da Universidade de Zaragoza, Espanha.

Os materiais eutéticos começaram a ser produzidos mais efetivamente no final da década de 1960. Sua principal propriedade é a resistência mecânica a elevadas temperaturas, e sua principal aplicação é no formato de fibras, onde podem ser utilizados como reforços em matrizes metálicas, vítreas ou cerâmicas estruturais. Nesta mesma década, Jackson e Hunt (HUNT et al., 1966) realizaram vários estudos em materiais eutéticos. Eles classificaram os eutéticos de acordo com sua microestrutura em três grupos principais: eutéticos com estrutura regular (lamelar ou fibrosa), eutéticos com estrutura irregular, e os eutéticos com ambas as estruturas onde cada fase cresce facetada (ANDREETA, 2002; STUBICAN et al., 1981). Jackson e Hunt foram os autores de uma lei que relaciona o espaçamento médio entre as fases (λ) e a velocidade de puxamento (v), dada pela relação $\lambda^2 v = \text{constante}$ (HUNT et al., 1966).

2.5.5. Compósito $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$

Compósitos eutéticos óxidos à base de alumina com elementos de terras raras têm atraído a atenção dos pesquisadores devido à sua alta estabilidade microestrutural em temperaturas elevadas (≥ 1800 °C), baixa porosidade, excelentes propriedades termomecânicas, excelente resistência a oxidação e corrosão. Tem atraído um interesse significativo como um dos candidatos mais promissores para materiais estruturais, com potencial para aplicações em elevada temperatura, atmosfera oxidante, durante um longo período de tempo (ZHANG et al., 2011). Entre os eutéticos baseados em Al_2O_3 , os compósitos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (em que TR representa os elementos de terras raras) são sistemas eutéticos especiais, devido à sua elevada estabilidade estrutural, a temperaturas elevadas. Estes materiais são considerados de grande potencialidade como reforço para a porcelana dentária, potenciais aplicações funcionais nas áreas de eletromecânica, sistema de geração termofotovoltaico, fabricação de pás para turbinas e para dispositivos ópticos modernos, assim como cristais fotônicos (KOŁODZIEJAK et al., 2006; NAKAGAWA et al., 2005; ORERA et al., 2012; SGURA et al., 2012).

Até o presente, uma série de estudos de sistemas eutéticos binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ foi realizada (LAIDOUNE et al., 2010; MEDEIROS et al., 2007; NAKAGAWA et al., 2005; OLIETE et al., 2011; SGURA et al., 2012; ZHENG et al., 2013). É importante revelar qual é a forma de crescimento dos compósitos eutéticos à base de Al_2O_3 , que cresce de forma facetada irregular, mas cujo mecanismo ainda não é bem compreendido (SU et al., 2011).

Dados experimentais sobre a microestrutura eutética e as características de solidificação destes eutéticos óxidos ainda são limitados. Por exemplo, para $TR = Nd^{3+}$, estudos sobre a microestrutura eutética formada em uma combinação com Al_2O_3 , não foi previamente relatado. A inexistência de estudos na literatura sobre, a solidificação direcional de um sistema eutético binário $Al_2O_3-Nd_2O_3$, a dependência da microestrutura eutética com a velocidade de puxamento e as suas propriedades físicas fazem deste composto um campo ainda vasto a ser explorado do ponto de vista da ciência dos materiais.

Para uma mistura dos compostos Al_2O_3 e Nd_2O_3 , o diagrama de fases deste sistema descrito por Coutures em 1985 (Figura 2.1), demonstra que é possível obter um material com estrutura eutética que envolve $NdAlO_3$ na sua composição. Este eutético de composição 80 mol% de Al_2O_3 e 20 mol% de Nd_2O_3 corresponde, em $1750\text{ }^\circ\text{C}$, ao ponto formado pelas fases $NdAlO_3$ e $NdAl_{11}O_{18}$. Estas fases são respectivamente uma perovskita aluminato de neodímio a qual cristaliza no sistema romboédrico, grupo espacial $R\bar{3}c$ (VASYLECHKO et al., 2013) e uma hexaluminato de neodímio, um composto do tipo β -alumina que cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/mmc$ (ANTIC-FIDANCEV et al., 1977). A Figura 2.7 ilustra esquematicamente a estrutura cristalina do $NdAl_{11}O_{18}$.

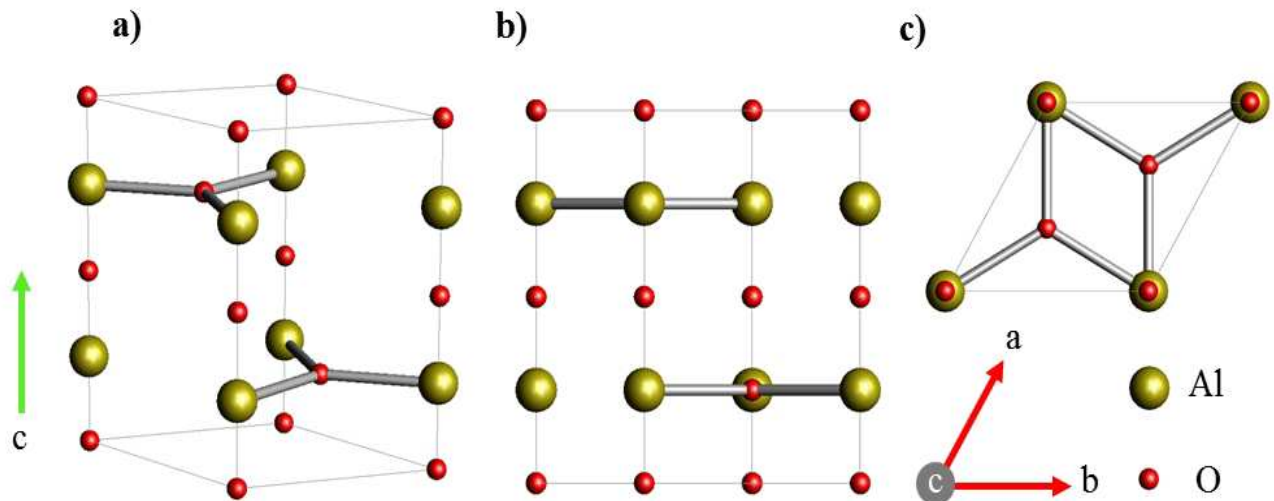


Figura 2.7: Desenho esquemático de uma estrutura cristalina do tipo β - Al_2O_3 : a) em perspectiva 3D; b) vista normal ao plano ac e c) vista normal ao plano ab, onde $a = b$ e c são os eixos cristalográficos da cela hexagonal. As esferas amarelas denotam o átomo de Al, enquanto que os íons O^{2-} localizam nos vértices dos poliedros (cor azul). (Ficha cristalográfica ICSD 173713).

Neste trabalho, o composto eutético $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ recém-fabricado é apresentado. Até se sabe, este é o primeiro relato da produção deste eutético. O presente trabalho descreve um estudo sistemático desta composição eutética, incluindo a identificação de suas fases, propriedades estruturais e ópticas. Relatamos os primeiros resultados sobre a influência da velocidade de puxamento em relação à microestrutura das fibras obtidas, verificando a validade da relação de Jackson-Hunt (HUNT et al., 1966).

2.6. Relaxação multifônon

O íon Nd^{3+} apresenta numerosos níveis de energia com alta probabilidade de absorção, dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia que pode proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas vezes ocorre na região do visível. As transições do íon Nd^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico e podem ser calculadas semi-empiricamente através da teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962). Entretanto, a abordagem desta teoria não é o objetivo deste trabalho.

As interações dipolo-dipolo entre um átomo excitado e outro átomo no estado fundamental, conduzem a uma desexcitação não radiativa dos níveis excitados para níveis de menor energia, transferindo uma parte da energia para a rede na forma de fônons (CRUZ, 2008; MAIA, 2006). Isto se deve a diferença de energia entre os níveis dos átomos vizinhos serem da ordem da energia de fônon do cristal (matriz hospedeira), podendo ocorrer simultaneamente à participação de vários fônons no processo (EGOROV et al., 1995; MAIA, 2006).

Quando sob excitação (luz laser na região do UV, do visível ou mesmo do IV), vários níveis absorvem energia; no entanto devido à proximidade entre os níveis de energia, os íons podem retornar ao nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ através da relaxação multifônon, Figura 2.8. Esse retorno é acompanhado pela geração de calor no material (DE CAMARGO et al., 2008).

A teoria de relaxação multifônon para os íons terras raras é muito complexa e foi inicialmente estudada por Kiel (KIEL, 1964) e posteriormente por Riseberg e Moos (L. A. RISEBERG. et al., 1968). A relaxação multifônon é um fenômeno de relaxação de energia, que surge das interações entre os níveis de energia dos íons terras raras e os fônons (modos vibracionais) do cristal hospedeiro, resultando em uma taxa de relaxação não radiativa através da emissão ou absorção de fônons (EGOROV et al., 1995; TANAKA et al., 1993; WESLEY, 2011).

Vários estudos mostraram que a taxa de relaxação multifônon (W_{mf}) dos íons terras raras em alguns cristais hospedeiros, exibe uma dependência aproximadamente exponencial com o gap de energia (ΔE) e o nível imediatamente inferior de baixa energia, que pode ser descrita pela seguinte equação:

$$W_{mf} = W_o e^{\alpha \Delta E} \quad (2.1)$$

As constantes W_o e α são características do cristal hospedeiro e da força de interação íon-rede. Onde $\Delta E = p_i \hbar \omega_i$, sendo p_i o número de fônons e w_i a máxima energia de fônon do material. Quando a diferença do gap de energia entre o estado excitado e o próximo estado de menor energia for maior que a máxima energia do fônon no cristal, a emissão simultânea de vários fônons é requerida para conservar a energia da transição. Este processo é conhecido como relaxação multifônon (S. A. EGOROV et al., 1995; WESLEY Q. S., 2011).

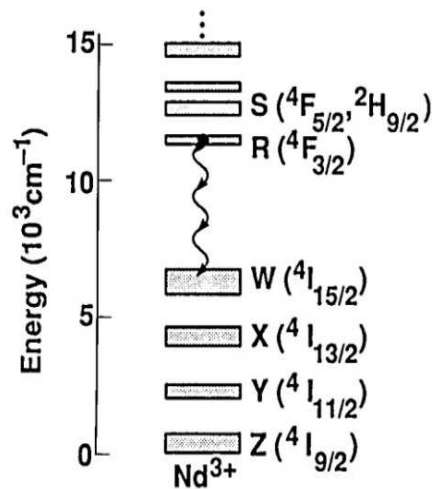


Figura 2.8: Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} onde é apresentada a relaxação multifônon: um íon Nd^{3+} isolado no nível superior R (${}^4F_{3/2}$) decai através da interação com o material hospedeiro, produzindo fônons (TANAKA et al., 1993).

2.7. Termoterapia

Termoterapia é a utilização de variações de temperatura para fins terapêuticos. Este procedimento vem sendo utilizado desde os tempos antigos, onde Egípcios, Romanos, Gregos e outros povos da antiguidade a utilizavam para tratamento de vários tipos de doenças, por exemplo, amenizar problemas reumáticos (SANTOS, 2010). Mas, como qualquer tipo de tratamento que tem sua origem datada de muitos anos, a evolução e melhora são uma consequência. Sendo assim, falar em termoterapia, hoje, é pensar em aparelhos bem sofisticados.

A Termoterapia a laser, notória a partir da década de 90, utiliza a radiação emitida por um raio laser para fazer uma interação com os tecidos vivos. O contato é direto, realizado por meio de uma fibra óptica, que serve de intermediário entre a radiação e o tecido humano, sendo o local por onde passa a radiação. Em termoterapia a laser, os gradientes de temperatura gerado no tecido são grandes por causa da penetração limitada de luz laser (TONG et al., 2002). A termoterapia a laser tem sido investigada e utilizada na medicina a laser, como um método minimamente invasivo para o tratamento de diferentes tipos de tumores/câncer, sem a necessidade de remoção cirúrgica, malformações vasculares, etc (MENSEL et al., 2006). A Tabela 2.6 apresenta algumas destas aplicações e embora estas já vem sendo utilizadas desde os anos 1990, relata-se exemplos mais recentes segundo a literatura especializada.

Tabela 2.6: Aplicações da termoterapia a laser.

Autor/fonte	Orgão
(HARALDSDOTTIR et al., 2011)	Mama
(CARPENTIER et al., 2011)	Cérebro
(CHEN et al., 2012)	Fígado
(BETROUNI et al., 2013)	Próstata
(GALEA et al., 2013)	Sistema vascular

A termoterapia a laser é uma técnica atrativa como método de destruição local, de tecidos afetados, uma vez que permite o controle exato do tamanho da lesão e, mais importante, proporciona uma única fonte de antígenos tumorais para a indução de imunidade antitumoral (HARALDSDOTTIR et al., 2011).

Idealmente o objetivo desta técnica é para permitir a total morte celular patológica e especialmente para minimizar os danos aos tecidos saudáveis em torno dos órgãos vitais. Vantagens com essa técnica incluem um mínimo de trauma, menos do que a remoção cirúrgica padrão e, possivelmente, a indução de uma resposta imune favorável.

Porém, a extensão dos danos no tecido tratado com o procedimento a laser é principalmente dependente do tempo de irradiação. Interação térmica laser-tecido (dentro de um intervalo de temperatura entre 60 °C a 80 °C) provoca uma mudança estrutural no tecido devido à desnaturação de proteínas (CHEN et al., 2012; HARALDSDOTTIR et al., 2011).

Mesmo que o tratamento já tenha evoluído expressivamente, a busca por sua eficiência prossegue através do aprimoramento de seus componentes ou do desenvolvimento de novos materiais ou dispositivos. Exemplo disso foi a pesquisa realizada neste projeto de doutorado com o desenvolvimento e a produção das pontas cristalinas de NdAlO₃ em fibras monocristalinas de safira.

Capítulo 3

A técnica LHPG

3. A técnica LHPG

3.1. Descrição da técnica LHPG

A técnica *Laser-Heated Pedestal Growth* - LHPG é basicamente uma miniatura do método zona flutuante em que a fonte de aquecimento é um laser contínuo de CO₂ (Synrad, modelo 57-1; MPB Technologies), operando em um comprimento de onda de 10,6 μm continuamente com potência nominal controlada de 0 - 125 W. A cavidade do laser é refrigerada a água durante todo o processo de crescimento, através de um circuito fechado com controle termostático, que mantém a temperatura da água em $(19.0 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ para que a potência do laser permaneça estável, mantendo constante o tamanho da sua cavidade. Um feixe de laser de He-Ne, propagando-se paralelo ao do CO₂, é usado como guia no alinhamento óptico do sistema. Os feixes dos lasers penetram na câmara de crescimento, Figura 3.1, construída em aço inox e com possibilidade de controle da atmosfera, através de uma janela de ZnSe e propagam-se diretamente para o sistema de focalização fixado dentro da câmara. Este tipo de sistema, composto por um Reflaxicon, um espelho esférico e um espelho plano, faz com que o topo do pedestal, seja aquecido uniformemente, gerando uma zona fundida também uniforme. O pedestal pode ser constituído de material na forma poli ou monocristalina (ANDREETA, 2001; ANDREETA et al., 2010).



Figura 3.1: Fotografia da câmara de crescimento; destacando o Sistema de focalização: A - Reflaxicon, B - Espelho plano, C - Espelho esférico, D - Camera CCD.

A Figura 3.2 ilustra o sistema de focalização do laser de CO₂.

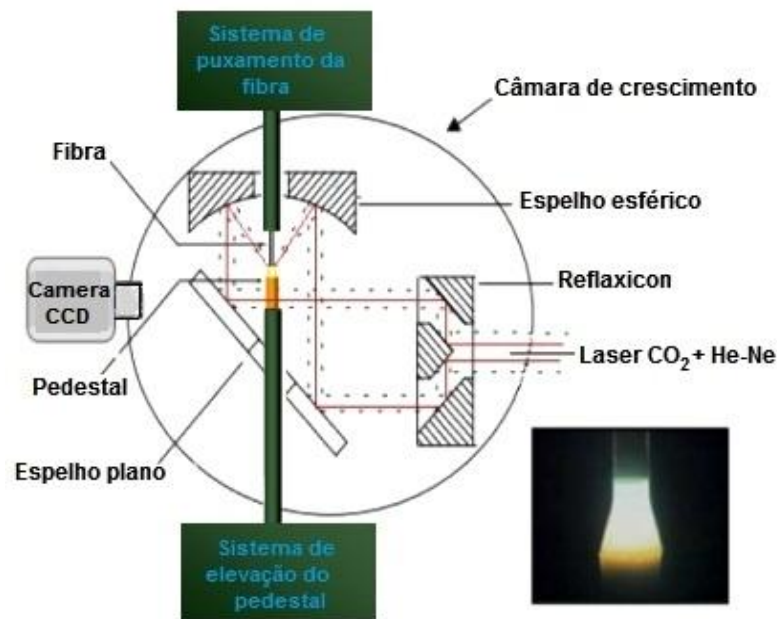


Figura 3.2: Representação esquemática da focalização do feixe de luz do laser de CO₂ por meio de um sistema óptico; adaptado de Marcello R. B. Andreetta (ANDREETA, 2001).

O processo de crescimento inicia-se basicamente com quatro etapas no interior da câmara de crescimento, conforme ilustrado na Figura 3.3. A primeira etapa a ser executada é o alinhamento mecânico da semente com o pedestal, centralizados no eixo óptico do feixe de laser. Posteriormente, este é aquecido até que uma região fundida seja formada no topo do pedestal, pelo aumento gradativo da potência do laser. Na etapa seguinte a semente toca na fase líquida e uma zona fundida é formada. Finalmente, quando o volume da fase líquida constante é encontrado (condição de equilíbrio mecânico e térmico estável), inicia-se o processo de puxamento com velocidades entre pedestal (v_p) e fibra (v_f) que podem ser iguais ou não, dependendo do diâmetro final da fibra desejado (ANDREETA, 2001; ANDREETA et al., 2010). O sistema de puxamento será acionado, e o crescimento se dará com controle automático de diâmetro, através de um software desenvolvido em nossos laboratórios (ANDREETA et al., 2002).

Esta técnica também permite a preparação de monocristais orientados, desde que se inicie o processo com uma semente previamente orientada. As velocidades de puxamento variam aproximadamente de 0,016 - 6 mm/ min. Tal sistema pode produzir fibras de 0,15 - 1,5 mm de diâmetro e comprimento de até 200 mm.

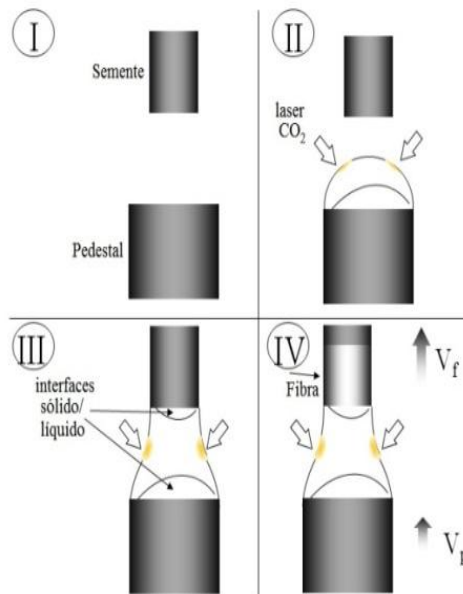


Figura 3.3: Desenho esquemático do processo de crescimento de fibras monocristalinas pela técnica LHPG (ANDREETA et al., 2010).

Variações das velocidades de puxamento durante o processo de crescimento são prejudiciais à qualidade das fibras obtidas. Estas variações podem ser ocasionadas pelo sistema mecânico de puxamento e pelos motores acoplados a este. Os motores (Reliance electric, modelo E586) acoplados aos dois sistemas de translação milimétrico do nosso equipamento, são retroalimentados. Eles estão fixados fora da mesa óptica. Nesta mesa se encontra montado todo o sistema de crescimento, para não transmitir vibrações, e estão ligados aos sistemas de translação milimétricos via correia dentada (ANDREETA, 1996b).

Algumas das vantagens da utilização da técnica LHPG são; o crescimento de cristais pode ser efetuado em altas velocidades de solidificação, 60 vezes maiores que as técnicas convencionais como a técnica CZ, por exemplo, devido ao alto gradiente térmico axial na interface sólido-líquido ($10^3 - 10^4$ °C/ cm), que pode levar ao aumento da incorporação do dopante e a formação de compostos metaestáveis potencialmente interessantes, a não utilização de cadinhos, a possibilidade de crescimento de materiais de alto ponto de fusão (>2000 °C), a visualização da forma da interface sólido-líquido durante o processo de solidificação de materiais transparentes e a pequena quantidade de compostos necessária para a realização de um experimento. Além disso, composto com fusão congruente e incongruente podem ser crescidos, e a composição da fibra pode ser controlada pela composição dos reagentes de partida.

Uma das características da técnica LHPG é a multidopagem em um único experimento. A principal vantagem deste procedimento é a rapidez com que novos materiais podem ser preparados ou, ainda, a facilidade de se estudar a influência de diferentes dopantes na mesma matriz cristalina. Por outro lado existem algumas desvantagens tais como: o material a ser produzido deve absorver a radiação do laser de CO₂, a dificuldade de crescer fibras a partir de materiais que sofram decomposição na fusão, os diâmetros das fibras estão limitados a ≈ 2 mm, com diâmetros maiores o elevado gradiente de temperatura pode criar tensões e trincas (ANDREETA, 2001; ANDREETA et al., 2010; HERNANDES, 2001). Uma representação esquemática dos componentes do equipamento LHPG, utilizado neste trabalho, pode ser visto na Figura 3.4.

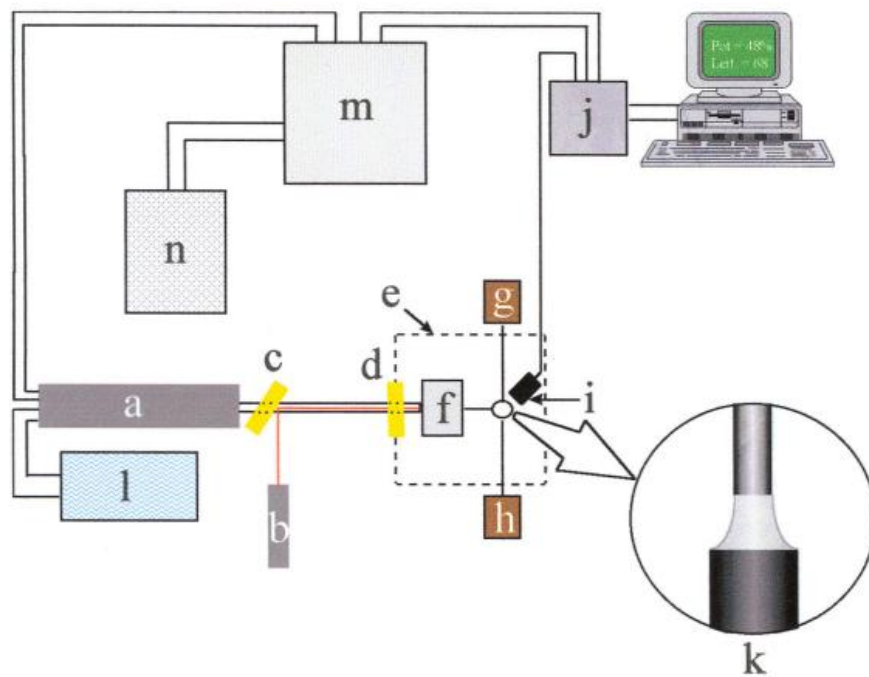


Figura 3.4: Desenho esquemático dos principais componentes da técnica LHPG: (a) Laser de CO₂, (b) Laser de He-Ne, (c) Divisor de feixe de ZnSe, (d) Janela de ZnSe, (e) Câmara de crescimento, (f) Sistema de focalização, (g e h) Sistema de puxamento da fibra e elevação do nutriente respectivamente, (i) fototransistor, (j) Sistema de controle e estabilização da potência do laser de CO₂, (k) Esquema da zona fundida, (l) Sistema de refrigeração do laser de CO₂, (m e n) Fontes de RF e alimentação respectivamente (HERNANDES, 2001).

3.1.1. Sistema de controle de diâmetro

A principal fonte de geração de defeitos superficiais e de flutuações de diâmetro é devido principalmente à instabilidade do processo de crescimento, o que conseqüentemente está relacionado à instabilidade da potência do laser de CO₂. Para aumentar a estabilidade do processo, é necessário que se faça um controle da temperatura de crescimento da zona fundida, devido à alta temperatura na qual o sistema opera (≈ 2000 °C), além das dificuldades introduzidas no alinhamento mecânico e uma limitação quanto ao diâmetro mínimo possível, por influência do mesmo. A fim de aprimorar este controle, um sistema simplificado de visão artificial foi desenvolvido e implantado no laboratório de fibras.

O sistema é constituído por: uma placa para aquisição de imagens (Interactive Technology, modelo MVLITE), cuja velocidade de captura é de aproximadamente 0,4 s entre duas imagens, um software que acopla os drivers da placa que controlam o laser, motor de puxamento, e drivers da placa de aquisição. O ambiente utilizado para o desenvolvimento deste software é o programa Borland Delphi 2.0. A imagem capturada é em tons de cinza, com dimensões de 460 x 380 pixels, onde os pixels podem assumir valores de 0 a 255, (preto e o branco, respectivamente).

A altura da zona fundida é medida em uma área constituída por três colunas consecutivas da imagem (colunas que possuem cada uma, 1 pixel de espessura e 354 pixels de comprimento - linhas), dentro desta área os valores dos pixels são determinados, e assim, pixels com um valor pré-definido são contados. Como o material fundido possui coloração perto do branco, devido à emissão de corpo negro em temperaturas acima de 1800 °C, e a fibra coloração cinza/negra, podemos selecionar o valor do pixel a fim de contar apenas os pixels entre as interfaces de fusão e cristalização. Controlando o número de pixels entre as interfaces estaremos controlando a altura da zona fundida. De maneira análoga, porém operando com linhas, podemos medir o diâmetro da fibra logo nas vizinhanças da interface de cristalização, ainda dentro da zona fundida. Para que possamos obter o máximo de estabilidade no processo de crescimento, duas estratégias devem atuar simultaneamente; o controle da altura da zona fundida e o controle do diâmetro da fibra durante o processo de crescimento da mesma (ANDREETA, 2001; ANDREETA et al., 2002).

A estratégia via controle da altura da zona fundida durante o crescimento visa estabilizar o processo, através da alteração da potência do laser de CO₂, o que acaba por controlar a temperatura do processo diretamente. As interfaces de fusão e cristalização recuam e avançam quase que instantaneamente a um aumento ou decréscimo de potência do laser, respectivamente. Atuando simultaneamente ao controle da altura da zona fundida, o controle do diâmetro da fibra é realizado através da retroalimentação do motor que controla a velocidade de puxamento da fibra. Quando o sistema detecta uma diminuição no diâmetro da fibra, este provoca uma diminuição da velocidade de puxamento e vice versa. O controle apenas da altura da zona fundida deveria, em um caso ideal, ser suficiente para se, obter fibras com diâmetro constante. Entretanto pode haver variação na densidade dos pedestais, o que leva a uma pequena variação no volume da zona fundida, que resultaria em uma alteração no diâmetro da fibra. Assim, uma alteração na velocidade de puxamento é necessária para aumentar ou diminuir o consumo de material da zona fundida (ANDREETA, 2001; ANDREETA et al., 2010). A Figura 3.5 ilustra a interface gráfica do software de controle.



Figura 3.5: Foto da interface gráfica do sistema LHPG, para obtenção de fibras com diâmetros constantes.

3.2. Aspectos teóricos da técnica LHPG

3.2.1. Conservação de massa

Para o crescimento estável da fibra é necessário que o volume e o comprimento da zona fundida sejam constantes. Para isso é exigido que a quantidade de massa, que se funde na interface de fusão, seja igual à quantidade de massa que se solidifica na interface de solidificação. Consideraremos que a zona fundida faz parte da fibra para determinarmos uma relação entre o diâmetro da fibra e do pedestal. Chamemos a altura da fibra como dx_F e altura do pedestal como dx_P , conforme ilustrado na Figura 3.6.

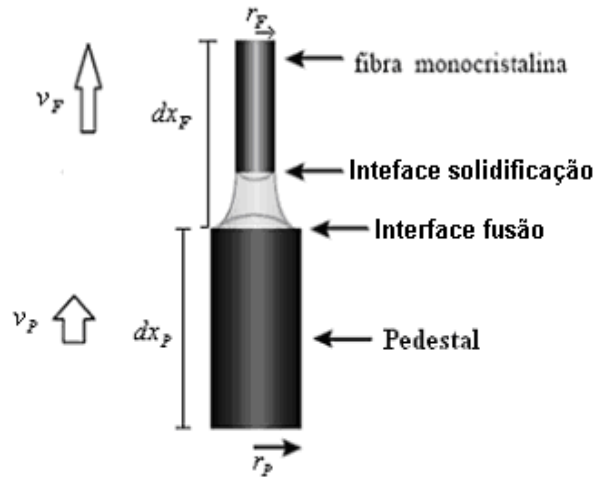


Figura 3.6: Desenho esquemático do puxamento da fibra monocristalina; adaptado de (FEIGELSON, 1986).

A densidade do pedestal é ρ_P e para a fibra é ρ_F . Portanto, em um intervalo de tempo dt e para pedestais e fibras cilíndricos, aplicaremos o princípio da conservação de massa ao sistema, dada por:

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{dm_P}{dt} \rightarrow \rho_F \cdot \frac{dV_F}{dt} = \rho_P \cdot \frac{dV_P}{dt} \quad (3.1)$$

Onde dV_F e dV_P são as variações de volume da fibra e do pedestal.

Respectivamente, para um intervalo de tempo dt , e m_F é a massa da fibra e m_P é a massa do pedestal. Desta forma, como temos um volume cilíndrico, a equação (3.1) pode ser transformada em:

$$\rho_F \cdot \pi \cdot r_F^2 \cdot \frac{dx_F}{dt} = \rho_P \cdot \pi \cdot r_P^2 \cdot \frac{dx_P}{dt} \rightarrow \rho_F \cdot r_F^2 \cdot v_F = \rho_P \cdot r_P^2 \cdot v_P \quad (3.2)$$

onde r_P e r_F são os raios do pedestal e da fibra. Rearranjando a equação (3.2), terem-se:

$$\frac{r_F}{r_P} = \sqrt{\frac{\rho_P \cdot v_P}{\rho_F \cdot v_F}} \quad (3.3)$$

Na prática, o raio do pedestal, r_P , e a velocidade do pedestal, v_P , serão mantidos constantes em todos os nossos experimentos. Sendo assim, para controlar o raio r_F da fibra teremos que controlar a sua velocidade de puxamento v_F .

Considerando-se que o pedestal ao aproximar-se da interface de fusão adquira uma densidade similar à densidade da fibra ($\rho_P \approx \rho_F$), esta relação pode ser escrita de acordo com a equação (3.4), da seguinte forma:

$$r_F = r_P \sqrt{\frac{v_P}{v_F}} \quad (3.4)$$

O raio da fibra sofrerá alterações caso ocorram perturbações na velocidade de puxamento, acarretando em uma flutuação no diâmetro da fibra, ou no raio do pedestal. No entanto, outros fatores, como a máxima tensão térmica que o material pode suportar o valor do coeficiente de dilatação térmica, podem impedir que o diâmetro calculado seja obtido experimentalmente (ANDREETA, 1999; ANDREETA et al., 2010; FEIGELSON, 1986).

3.2.2. Conservação de energia

Em solidificação a partir da técnica de fusão, o parâmetro de controle fundamental está associado aos fluxos de calor. Uma representação esquemática dos vários fluxos de calor existentes durante o processo pode ser visto na Figura 3.7. A energia fornecida pelo laser de CO_2 é utilizada para a fusão do material, conduzida através da fibra e pedestal, irradiada para o ambiente devido à emissão do material e, ainda, perdida por convecção para o gás existente dentro da câmara de crescimento. Somando a este balanço energético tem-se o calor de solidificação na interface sólido/líquido (ANDREETA, 1999; ANDREETA et al., 2010).

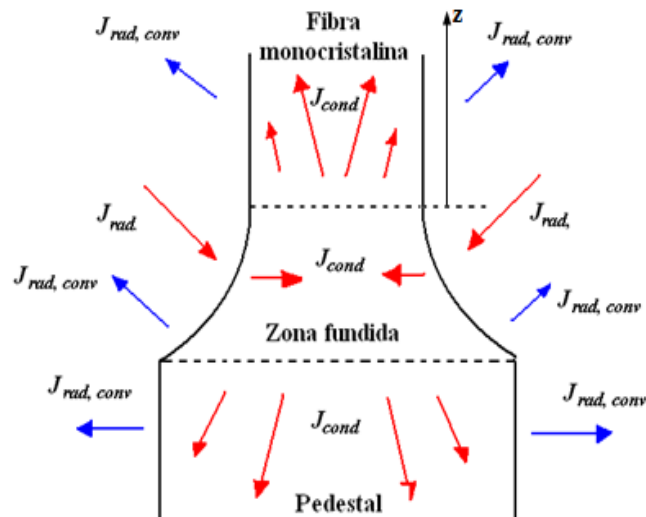


Figura 3.7: Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de solidificação, J_{cond} , J_{rad} e $J_{rad,conv}$ são, respectivamente, os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o consecutivo (ANDREETA et al., 2010).

Através lei de conservação de energia pode-se estimar alguns parâmetros de grande interesse para a obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade, tais como o comprimento característico da uma fibra, z , o gradiente de temperatura axial, medido a partir da interface fibra-líquido, dT/dz , o gradiente de temperatura axial máximo, que a fibra suporta sem o aparecimento de trincas, $dT/dz|_{Max}$, o gradiente de temperatura radial da fibra dT/dr , e a taxa de resfriamento máximo dT/dt (ANDREETA, 1996a).

3.2.3. Conservação de geometria da zona fundida

A estabilidade da forma geométrica da fibra esta fortemente relacionada com a forma da zona fundida do cristal. A forma da zona é caracterizada pelo ângulo ϕ (ângulo de molhamento) o qual é o ângulo formado entre a tangente da zona fundida com o eixo de crescimento da fibra. Qualquer desvio deste ângulo, $\phi - \phi_0$, produz instabilidade no diâmetro da fibra. A flutuação temporal do raio da fibra, r_f , é descrita pela relação segundo a equação 3.5. Na Figura 3.8 é ilustrada a forma da zona fundida para a técnica LHPG.

$$\frac{d_f}{d_t} \cong V_c \operatorname{tg}^{\phi} (\phi - \phi_0) \quad (3.5)$$

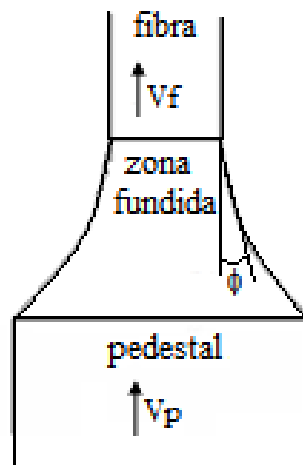


Figura 3.8: Esquema representando o processo de crescimento evidenciando o ângulo de molhamento da fibra monocristalina.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4. Materiais e métodos

4.1. Processamento dos pedestais

Os pedestais, materiais fontes, para o processo de puxamento das fibras monocristalinas oxidas foram produzidos através processo de extrusão a frio. Uma das vantagens do processo de extrusão é a obtenção de pedestais em formato cilíndrico, que é a geometria ideal para a preparação de fibras utilizando o sistema de reflexicon.

Para este processo, a mistura estequiométrica dos óxidos precursores, previamente secos, foi homogeneizada manualmente em um almofariz de ágata. A esta mistura foi adicionado gradativamente, uma solução aquosa de álcool polivinílico - PVAI (1 g / 10 ml de H₂O) até que a mesma adquirisse forma uniforme e bastante maleável. Quando atingimos esta condição, realizamos o processo de extrusão a frio do material. A massa cerâmica assim obtida foi acondicionada em um extrusor, Figura 4.1, que consiste de uma prensa manual em um corpo em aço inoxidável com pontas removíveis onde se pode alterar o diâmetro final do pedestal, para conformação e compactação (ANDREETA, 2001).

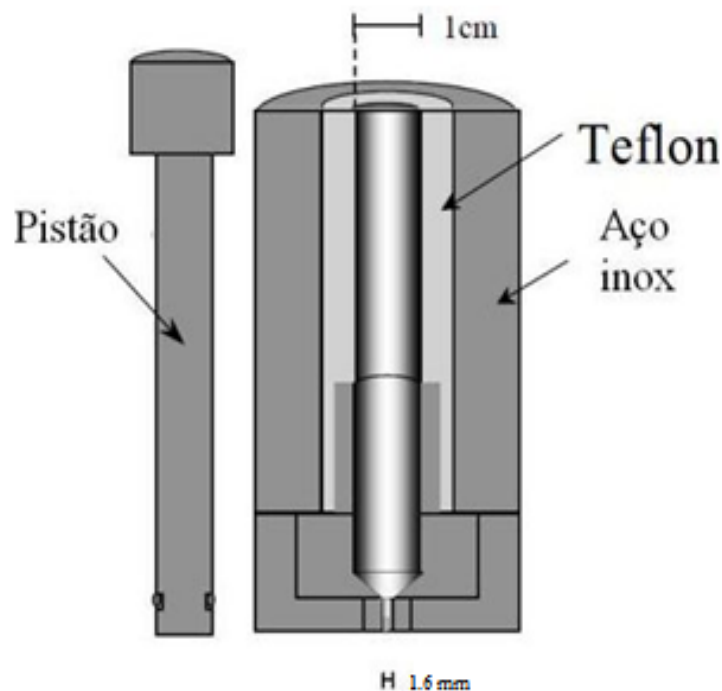


Figura 4.1: Desenho esquemático em corte do extrusor utilizado para produção de pedestais (ANDREETA, 2001).

Na etapa seguinte, o pistão é introduzido até que o O-ring atue como selante na parte superior. Esta etapa é importante uma vez que a presença de bolhas de ar pode afetar consideravelmente a qualidade do pedestal. Um baixo grau de compactação do pedestal e, conseqüentemente um grande número de poros, levará a uma instabilidade na zona fundida, gerando oscilação na vertical. Esta instabilidade impede o crescimento das fibras, pois altera a velocidade da interface de solidificação tornando impossível o controle do processo de crescimento (ALMEIDA SILVA, 2005). Após este procedimento o pistão desce e pressiona levemente a massa, provocando a extrusão do material. Esta etapa é importante para aumentar a compactação das partículas do pó. O pedestal assim obtido é cortado manualmente e colocado sobre fendas em forma de U para secagem, mantidos em temperatura ambiente, adquirindo assim, rigidez suficiente para serem manuseados.

Quando os pedestais são submetidos ao puxamento, três processos (síntese, sinterização e fusão) ocorrem de forma sequencial. À medida que o material aproxima-se da zona fundida, ocorre a reação química do composto devido à elevada temperatura em que está submetido e, finalmente, a sinterização do material cerâmico, pouco antes de sua fusão. Todos estes processos ocorrem *in situ*, dessa maneira não é necessário nenhum tratamento térmico no pedestal, anterior ao puxamento, o que diminui o tempo total de preparação das fibras (ALMEIDA SILVA, 2005; ANDREETA, 2001).

4.2. Crescimento das fibras

Utilizando-se dos pedestais de Al_2O_3 e de $NdAlO_3$, foram crescidas respectivamente, fibras monocristalinas de safira e de $NdAlO_3$ puras com sucesso pela técnica LHPG.

Para o crescimento das fibras de safira utilizou-se como semente uma fibra monocristalina de safira (Stanford University), orientada no eixo c, obtendo-se desta forma um crescimento orientado. Estas fibras foram usadas como sementes para a fabricação das pontas cristalinas.

A Figura 4.2 ilustra a representação dos procedimentos para a produção das fibras monocristalinas de safira.

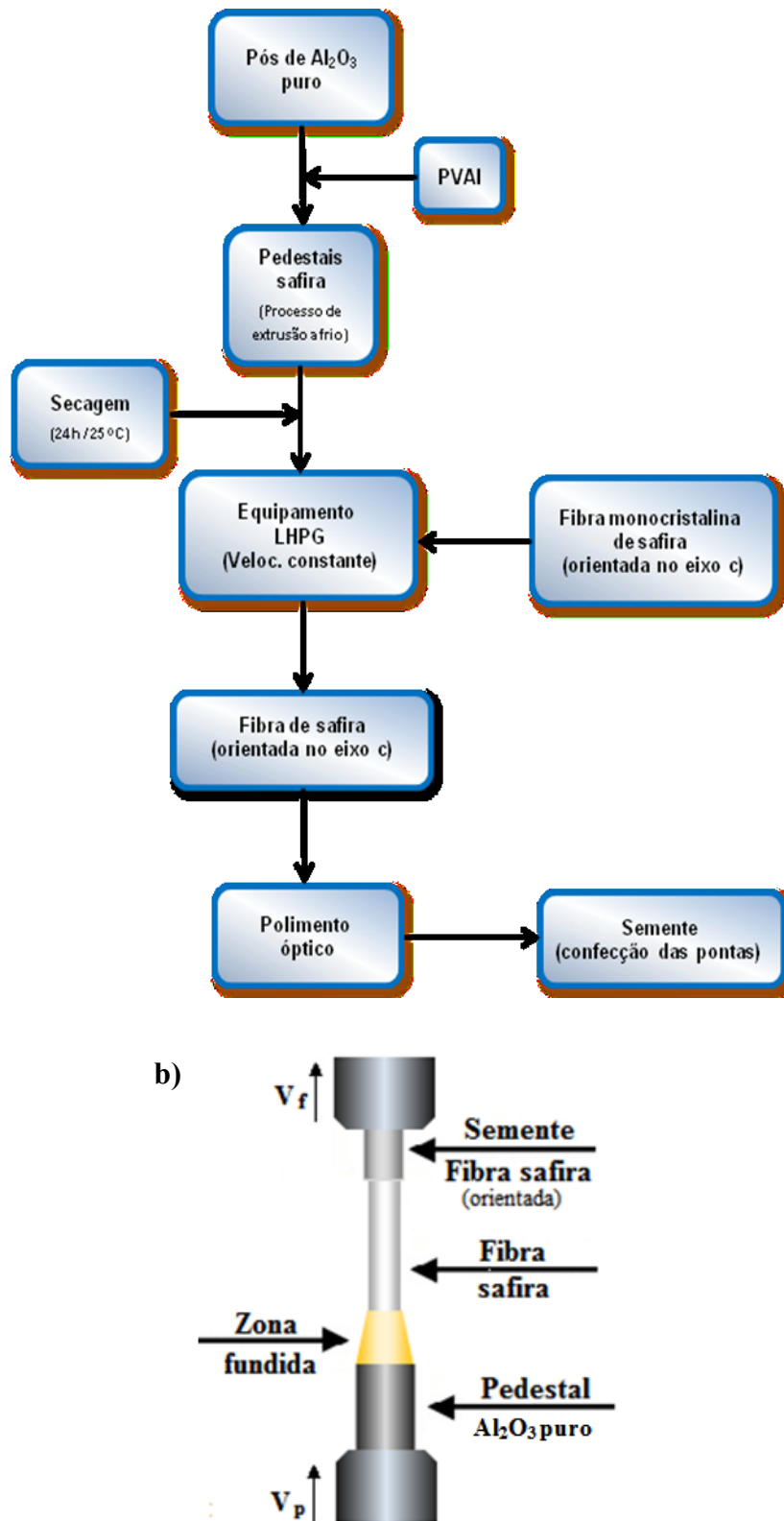


Figura 4.2: Representação esquemática do processo de produção das fibras de safira: a) em diagrama de blocos e b) no equipamento LHPG.

Para o crescimento das fibras de NdAlO_3 utilizou-se como semente parte do próprio pedestal de NdAlO_3 . As fibras de NdAlO_3 produzidas foram utilizadas para verificar a aplicabilidade deste composto como “*crystal fiber tip*” e sua eficiência em termoterapia a laser. A Figura 4.3 ilustra a representação dos procedimentos para a produção das fibras de NdAlO_3 .

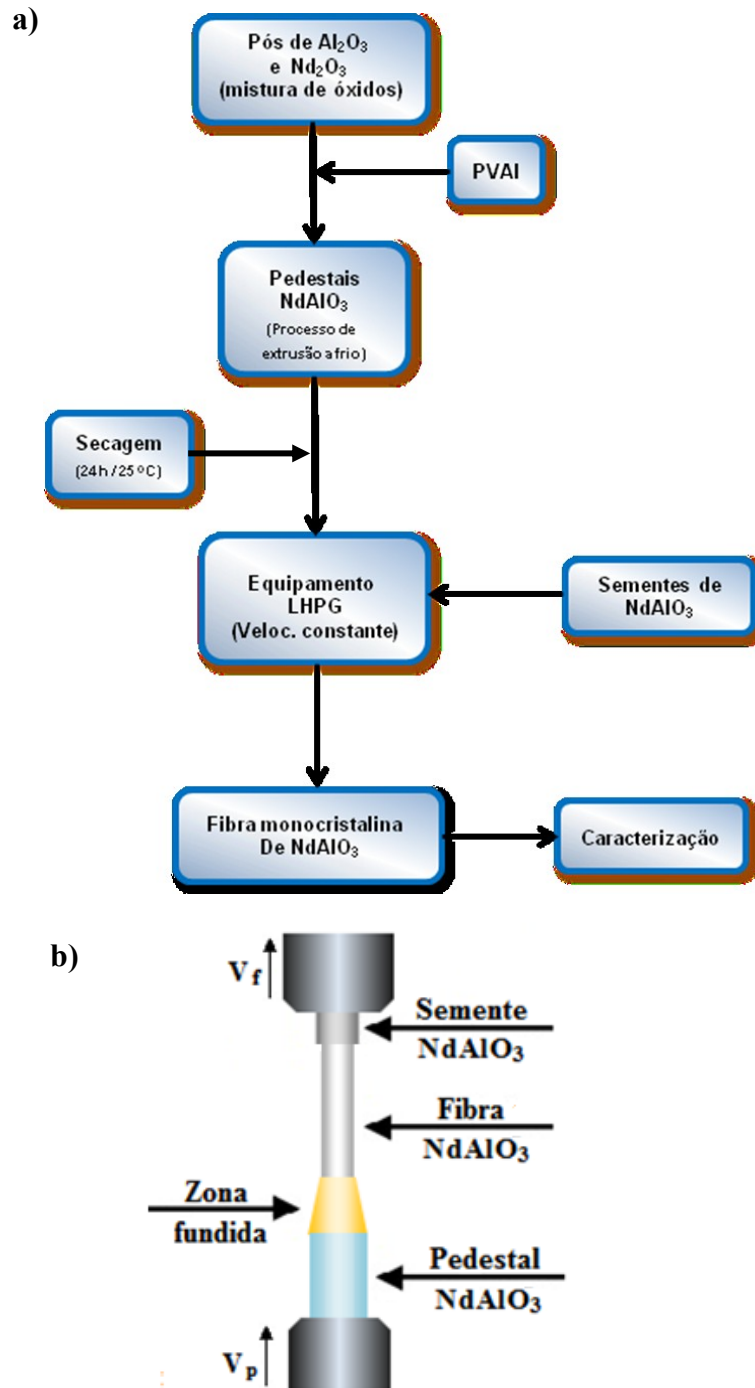


Figura 4.3: Representação esquemática do processo de produção das fibras de NdAlO_3 : a) em diagrama de blocos e b) no equipamento LHPG.

4.3. Fabricação das pontas cristalinas

Com a fibra de safira pronta, trocou-se o pedestal de Al_2O_3 puro pelo pedestal de NdAlO_3 . Após a fixação do pedestal no LHPG, e atingida às condições de estabilidade termomecânica entre pedestal e semente, iniciou-se o processo de crescimento (fabricação) da ponta. No final do processo obteve-se fibras, transparentes e livres de trincas, com corpo de safira e ponta aproximadamente cônica do composto NdAlO_3 . A Figura 4.4 ilustra a representação em diagrama de blocos dos procedimentos para a fabricação das pontas nas fibras de safira.

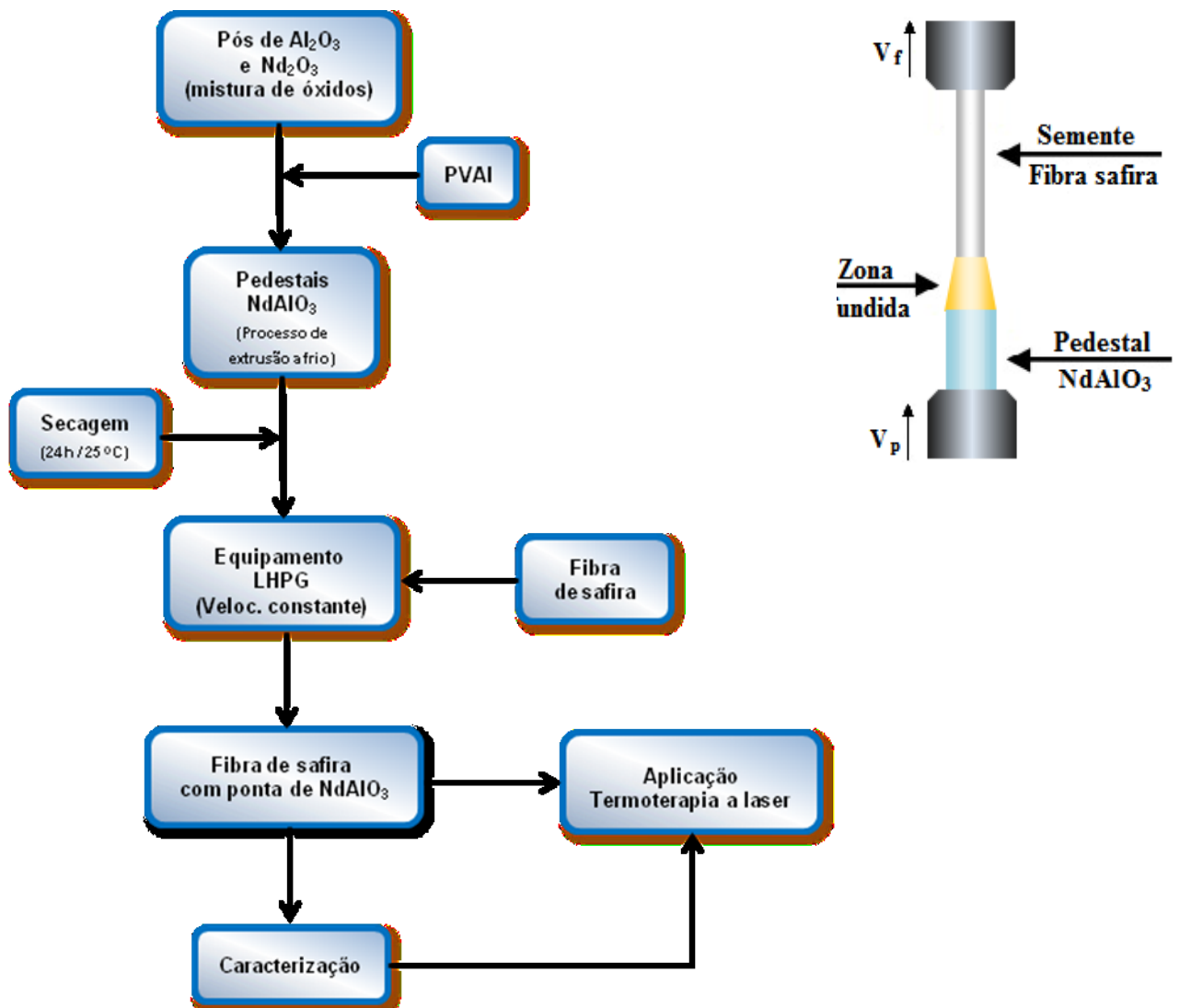


Figura 4.4: Representação esquemática do processo de produção das pontas de NdAlO_3 em fibras de safira: a) em diagrama de blocos e b) no equipamento LHPG.

4.4. Caracterização das fibras

Depois de realizado o processo de crescimento das fibras, estas foram submetidas a alguns processamentos para realização das medidas experimentais deste trabalho. Para as medidas de difração de raios X, três a cinco fibras (dependendo das dimensões) foram limpas, secas e trituradas em um almofariz de ágata. Para a realização das medidas de microscopia óptica e eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva, absorção óptica e espectroscopia Raman, as fibras foram acopladas em um suporte de vidro com uma fenda em U, utilizando cola de secagem rápida, conforme ilustra a Figura 4.5.

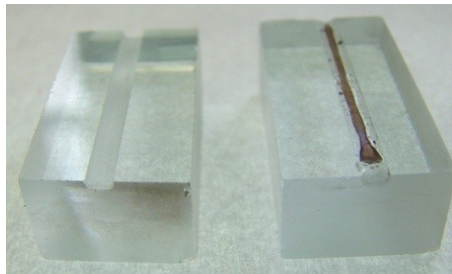


Figura 4.5: Imagem do suporte de vidro utilizado para o acoplamento das fibras para polimento.

As fibras foram polidas, na direção longitudinal, utilizando abrasivo de alumina com diferentes granulações em uma matriz de ferro fundido, no final do processo de polimento utilizou-se pó de alumina com granulação de 3 μm e uma matriz de cera fina, o resultado final foi de um polimento com qualidade óptica e superfícies planas e lisas.

Na caracterização das fibras produzidas, a formação da fase desejada foi identificada por meio de difratometria de raios X (DRX). A inspeção inicial da qualidade estrutural das fibras foi realizada por microscopia óptica (MO). A composição química e a superfície das fibras foram analisadas através do uso de um microscópio eletrônico de varredura com canhão com emissão por efeito de campo (MEV-FEG), acoplado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para estas medidas as fibras foram recobertas com filme de carbono para garantir a condutividade elétrica. A verificação e confirmação da fase observada por DRX foi realizada por espectroscopia de microRaman. E a técnica de espectroscopia de absorção óptica foi utilizada para identificar as bandas de absorção do íon Nd^{3+} na matriz cristalina NdAlO_3 ; estas medidas nos fornecem informações sobre as intensidades e posições das transições dos níveis de energia do Nd^{3+} .

4.5. Métodos de Caracterização

4.5.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X para a caracterização de materiais cristalinos baseia-se na interferência dos raios X incidentes sobre a amostra a ser analisada. Cada plano cristalográfico da amostra reflete parte dos raios incidentes e transmite a outra a parte. A interferência construtiva, dada pela lei de Bragg (equação 4.1), entre os raios difratados da origem aos picos no padrão de difração:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

Onde n é a ordem de reflexão, λ o comprimento de onda dos raios X monocromático, d_{hkl} o espaçamento interplanar do cristal, hkl são índices de Miller do plano cristalino e θ é o ângulo de difração de Bragg. O sistema de medidas consiste basicamente por uma fonte monocromática de raios X, incidindo sob a amostra, e um detector para coletar os raios difratados. A partir destes dados é possível realizar a identificação das fases presentes comparando-se seu perfil de difração com outros perfis em bancos de dados. O padrão de difração de raios X de uma substância define a sua estrutura cristalina. Entre as técnicas para se obter dados de difração de raios X, a mais simples é o método do pó, que se entende por uma massa de diminutos cristais orientados aleatoriamente (ALMEIDA SILVA, 2005; PADILHA et al., 1985).

Os padrões de difração de raios X das amostras, foram obtidos no modo step-scan em um difratômetro Rigaku Rotaflex RU-200B, com radiação $\text{CuK}\alpha$ em um intervalo de varredura 2θ variando entre 20° e 100° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 3 s. Este difratômetro pertence ao Grupo de Cristalografia do IFSC-USP. Os padrões de difração de raios X foram comparados com os dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe and NIST*), base de dados internacional de difração.

4.5.2. Difratometria de monocristais

A técnica de difratometria de monocristais foi usada para determinar a orientação cristalográfica das fibras monocristalinas dos compostos Al_2O_3 e NdAlO_3 e dos respectivos parâmetros de célula. Por se tratar de um método mais preciso na determinação dos parâmetros de rede em cristais que crescem com orientação preferencial. Para a realização destas medidas as fibras foram lapidadas ao longo da direção de crescimento, até obter diâmetro compatível ao diâmetro do feixe de raios X incidente sobre as amostras, em torno de 0,3 mm.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius com quatro graus de liberdade, utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$ (55 Kv, 33 mA) que é monocromatizada em um cristal de grafite, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Este equipamento possui uma câmara CCD (*Charge-coupled Device*) de 95 mm como detector. As células unitárias dos cristais foram indexadas com 322 reflexões, com qualidade R média entre 0,2 a 0,3. Para o refinamento dos parâmetros de cela, foi utilizado o programa SPuDS (LUFASO et al., 2001). Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Javier Alcides Ellena do grupo de Cristalografia do IFSC-USP.

4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura e análise composicional

A Microscopia eletrônica de varredura está fundamentada na formação de imagens resultante da focalização progressiva por meio de lentes eletromagnéticas de um feixe de elétrons, sobre a amostra a ser estudada, gerando uma variedade de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados). Esta técnica permite a formação de imagens: de alta resolução, com detalhes topográficos, formadas pelos elétrons secundários (SE – *Secondary electrons*) e de imagens com contraste de tons de cinza, devido às diferenças de peso atômico, formada pelos elétrons retroespalhados (BSE – *Back scattered electrons*).

A análise composicional das fibras foi realizada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva, que determina a proporção dos elementos químicos presentes na amostra. Quando o feixe de elétrons é incidido sobre a amostra, excitando seus átomos, estes retornam ao seu estado fundamental emitindo fótons de energias característica de cada elemento químico. Desta maneira, a radiação é identificada pela sua dispersão em energia e contada por um detector de raios X acoplado ao microscópio (ALMEIDA SILVA, 2005; PADILHA et al., 1985). O microscópio utilizado para estas técnicas de caracterização foi um Inspect F-50 da FEI, equipado com acessório EDS da EDAX. Este microscópio pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica - IFSC/SMM - USP.

4.5.4. Análise termogravimétrica

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância (ou material), ou de seus produtos de reação durante um programa de aquecimento. É monitorada em função do tempo ou temperatura, submetida a uma programação controlada, sob uma atmosfera específica. Neste trabalho foi utilizado o método da análise termogravimétrica (*Thermal Gravimetry Analysis* - TGA). A Termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permite determinar se a amostra sofre ganho ou perda de massa durante tratamentos térmicos (SKOOG et al., 1992). O equipamento utilizado para as análises de TG foi o Netzsch TG 209, medidas na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético (fluxo de 20 ml / min). Este equipamento pertence ao Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP.

4.5.5. Análise da imagem da zona fundida

O ângulo de molhamento (ϕ) da zona fundida com a fibra foi determinado a partir da análise da imagem da zona fundida, obtida por uma câmara CCD durante o processo de crescimento. As imagens foram analisadas com o software Image-Pro versão 4.1.0.

4.5.6. Microscopia óptica

A técnica de Microscopia óptica (MO) consiste na visualização de amostras com aumentos de até 2000x (limite de observação com a luz visível) através de uma combinação de lentes, denominadas ocular e objetiva, montadas em um aparato fechado denominado tubo ótico. Por meio desta técnica é possível avaliar a uniformidade do diâmetro, presença de trincas se há possíveis defeitos macroscópicos nas fibras obtidas. O MO utilizado foi um Olympus BX-51, com ampliação variando de 10x até 100x. Este MO pertence ao Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP.

4.5.7. Absorção óptica

Quando um feixe de radiação passa através de um meio material, pode ocorrer a absorção de uma parte desta radiação. A absorção óptica de um determinado material está relacionada com a razão entre as intensidades da luz incidente, I , a intensidade da luz transmitida, I_o , através de uma espessura x do material e do coeficiente de absorção ótica, α , relacionados segundo a lei de Beer-Lambert, através da equação (4.2) (ALMEIDA SILVA, 2005; PADILHA et al., 1985):

$$I = I_o e^{-\alpha x} \quad (4.2)$$

O coeficiente de absorção óptica por sua vez é definido como:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{I}{I_0} \quad (4.3)$$

O coeficiente de absorção óptica normaliza desta forma os dados obtidos em relação ao efeito da espessura da amostra. O seu significado físico é o da energia absorvida pela amostra, dimensionalmente descrito em $[\text{cm}^{-1}]$ (ALMEIDA SILVA, 2005; PADILHA et al., 1985). As medidas de absorção óptica no UV-vis foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrofotômetro V800 da Shimadzu, no intervalo de 190 - 1100 nm. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Máximo Siu Li e a doutoranda Juliana Mara, do Grupo de Fotônica do IFSC-USP.

4.5.8. Espectroscopia microRaman

A técnica de espectroscopia Raman usa uma fonte monocromática de luz incidente sobre uma amostra de interesse. Ao atingir a amostra a luz monocromática é espalhada em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência diferente da incidente; devido à interação da vibração das moléculas com os fótons incidentes.

Com o modo de vibração dos átomos é possível obter informações sobre a composição química da amostra a partir dessa diferença de energia. Se a espectroscopia Raman for combinada com um microscópio óptico, no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe monocromático incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela tem-se a Espectroscopia microRaman (ATKINS et al., 2002). As medidas foram realizadas por meio de um sistema microRaman confocal (WiTec-Alpha 300 A/R) equipado com microscópio óptico de 100x (N.A.:0,90; Nikon). Este equipamento pertence ao Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP.

Os espectros foram coletados em temperatura ambiente, com variação de frequência de 100 - 800 cm^{-1} , por meio da excitação da linha 632,8 nm de um laser He-Ne com potência de 35 mW e usando aumento de 20x. Com um sistema de aquisição de dados acoplado a um microcomputador coletamos os espectros.

4.5.9. Eficiência de aquecimento

Para os testes de aquecimento, as fibras monocristalinas com corpo de safira e ponta cristalina do composto NdAlO_3 foram acopladas em fibras ópticas convencionais, por meio de um acoplador óptico desenvolvido no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP, conforme ilustrado na Figura 4.6. Na sequência foram bombeadas com luz de um laser de diodo, de forma a avaliar a eficiência da conversão de luz em calor.

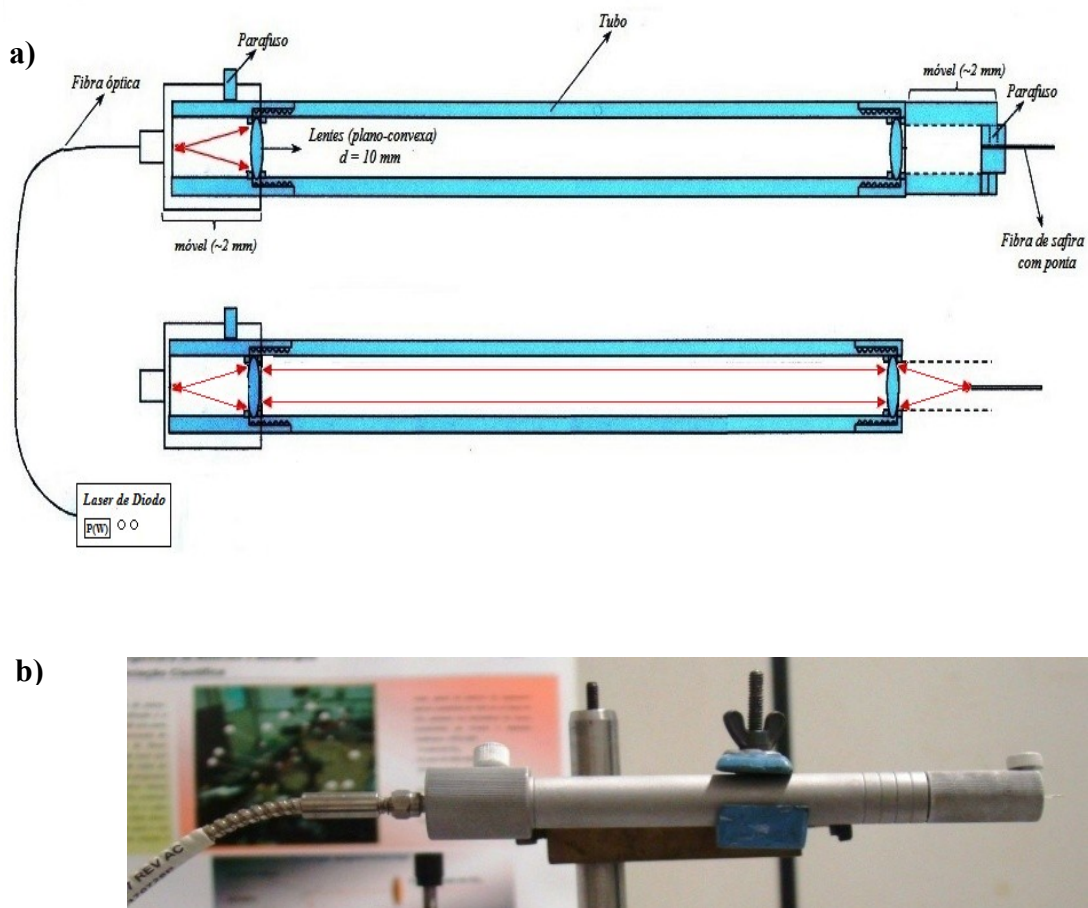


Figura 4.6: Acoplador óptico, utilizado para o acoplamento do laser de bombeio - fibra com ponta cristalina: **a)** Desenho esquemático ressaltando as lentes utilizadas para convergir o feixe do laser na ponta da fibra e **b)** fotografia do acoplador.

Quando o laser de bombeio é acoplado no acoplador óptico a partir da extremidade esquerda, a luz do laser propaga até atingir a fibra de safira na extremidade direita, onde a energia do laser de entrada é convertida em calor por meio da relaxação multifônon.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e discussões

5.1. Processamento dos pedestais

Através do processo de extrusão a frio, confeccionou-se os pedestais de Al_2O_3 puro, utilizados para a produção das fibras de safira, assim como os pedestais de composição NdAlO_3 utilizados para a produção das pontas e das fibras de NdAlO_3 . Os pedestais foram preparados a partir dos precursores: Al_2O_3 (Alfa Aesar, 99,98%) e Nd_2O_3 (Merck, 99,9%). O Nd_2O_3 absorve água a temperatura ambiente, formando o $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Portanto, antes de realizar a mistura estequiométrica para a formação do composto NdAlO_3 em estudo, o $\text{Nd}(\text{OH})_3$ foi tratado termicamente a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h. Esta temperatura foi escolhida após a realização de medida de TG, que permitiu determinar a temperatura da eliminação total da água. Na Figura 5.1 está ilustrada a medida realizada.

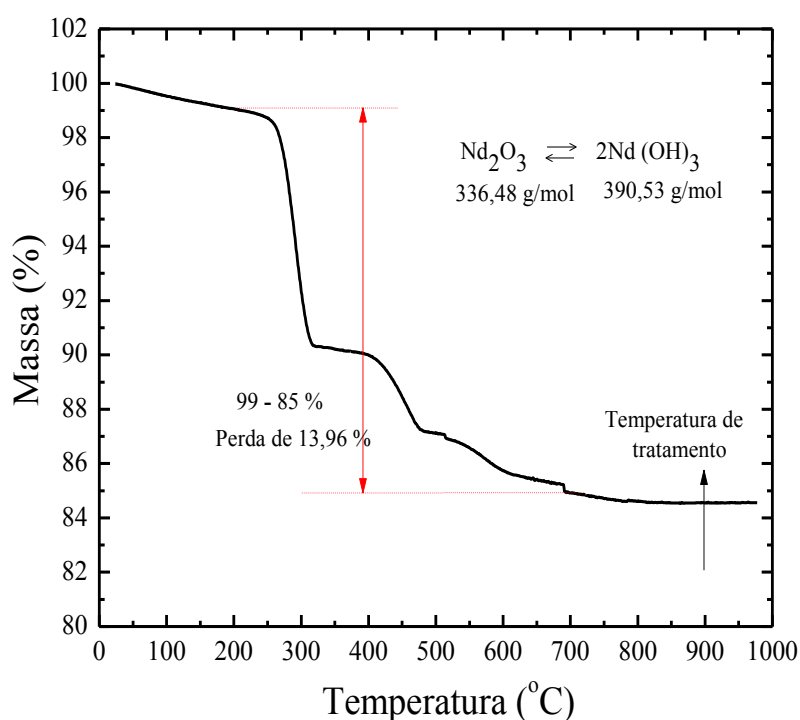
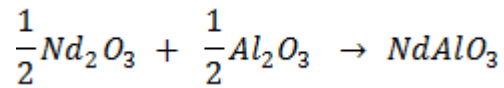


Figura 5.1: Curva termogravimétrica de composição do composto $\text{Nd}(\text{OH})_3$.

Imediatamente após o término do tratamento, o pó de Nd_2O_3 foi pesado e misturado ao óxido precursor Al_2O_3 , na proporção estequiométrica exata de cada óxido para a formação de 3g do composto NdAlO_3 .

A massa de cada óxido precursor, medida em uma balança de precisão de quatro dígitos (AG285 - Mettler Tolodo), foi de: $m_{Al} = 0,6977$ g e $m_{Nd} = 2,3025$ g, utilizando-se para o cálculo a seguinte reação estequiométrica:



No final do processo, foram produzidos pedestais em formato cilíndrico, com 1,6 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento. A Figura 5.2 ilustra os pedestais obtidos.

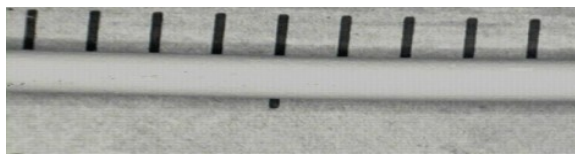


Figura 5.2: Fotografia do pedestal preparado pelo processo de extrusão a frio.

Na Figura 5.3 está ilustrada uma imagem obtida por MEV da seção dos pedestais. Pode ser notado que o grau de compactação dos pedestais produzidos por extrusão a frio, foi suficiente para garantir a estabilidade durante o processo de crescimento das respectivas fibras. Um baixo grau de compactação dos pedestais e, conseqüentemente, grande número de poros, provocaria uma oscilação vertical na zona fundida. Esta oscilação causaria uma alteração drástica na velocidade da interface de solidificação tornando impossível o controle do crescimento das fibras. Pedestais preparados por extrusão a frio (sem tratamento térmico) proporcionam obter fibras transparentes de ótima qualidade ótica e estrutural. A influência da preparação de pedestais no processo de crescimento foi estudada em trabalhos anteriores (ALMEIDA SILVA, 2005; ANDREETA, 2001).

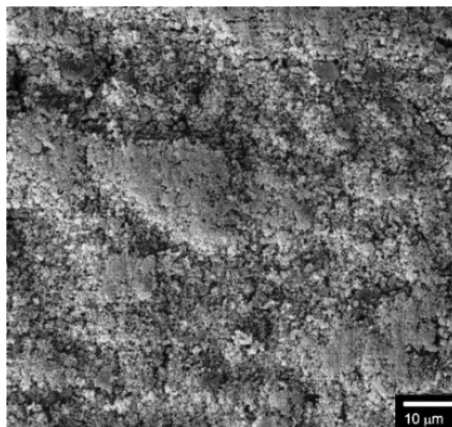


Figura 5.3: Imagem por MEV dos pedestais preparados com pós da mistura $Al_2O_3 + Nd_2O_3$, por extrusão a frio.

5.2. Crescimento das fibras monocristalinas de safira e de NdAlO₃ pura

Utilizando-se dos pedestais de Al₂O₃ e de NdAlO₃, foram puxadas respectivamente, fibras monocristalinas (aquelas que apresentam microestrutura, composição mais homogênea) de safira e de NdAlO₃ pura com sucesso, através da técnica LHPG no equipamento descrito no item 3.2, utilizando ar como atmosfera. As fibras foram puxadas a velocidade de 0,6 mm/min e os crescimentos foram estáveis. A razão da velocidade fibra/pedestal para todas as fibras foi mantida constante em todo o processo de puxamento, sendo igual a 1,6. Os ângulos de molhamento (ϕ) da zona fundida com a fibra, determinados a partir da análise da imagem das zonas fundida, conforme ilustrado na Figura 5.4, foram da ordem de 17° para a safira, e da ordem de 15° para o composto NdAlO₃.

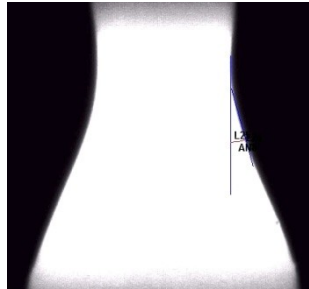


Figura 5.4: Imagem da zona fundida durante o crescimento da fibra monocristalina.

A distribuição de temperatura nas fibras ao longo do seu eixo axial, durante o processo de puxamento foi medida através de um pirômetro óptico (Minolta/Land Cyclops 152A, CE). As medidas foram realizadas deslocando-se manualmente o pirômetro na direção vertical, dentro do intervalo da altura da zona fundida, conforme ilustra a Figura 5.5. Para cada fibra a medida foi realizada 10 vezes. A média dos valores medidos foi de (2100 ± 100) °C para a fibra de safira e (2200 ± 100) °C para a fibra de NdAlO₃.

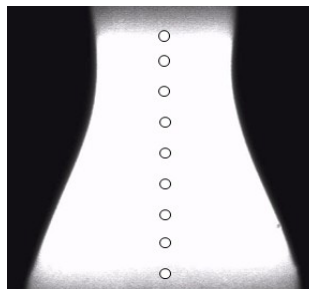


Figura 5.5: Representação esquemática da medida de temperatura ao longo da zona fundida durante o processo de crescimento das fibras monocristalinas.

A análise inicial por microscopia óptica mostra que as fibras obtidas são transparentes, livres de poros e trincas e não apresentam inclusões ou outras fases segregadas em todo o seu volume. As fibras foram obtidas com diâmetros entre 650 a 700 μm e comprimento entre 20 a 30 mm. Nas Figuras 5.6 (a) e (b) estão ilustradas as fotografias das fibras obtidas.

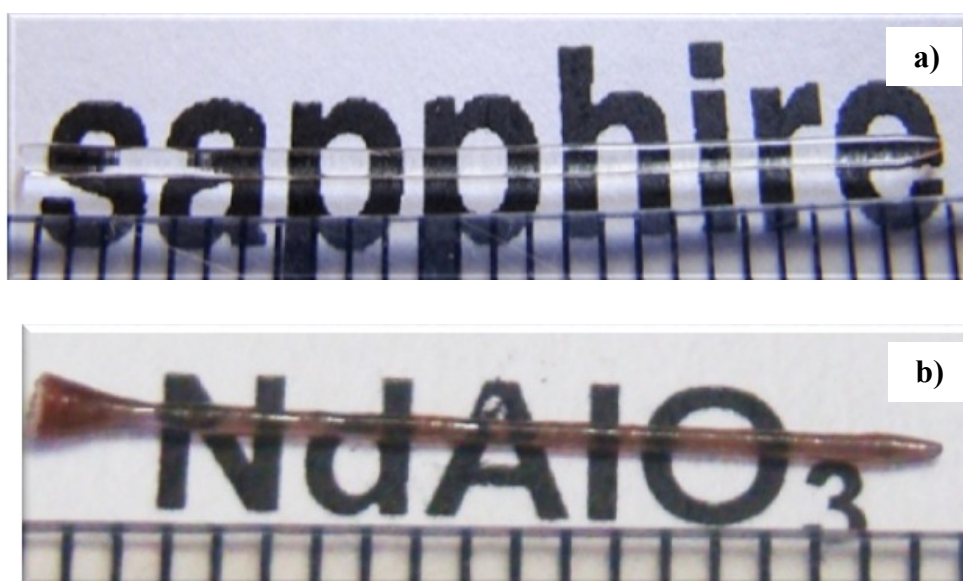


Figura 5.6: Fotografia da fibra monocristalina: **a)** de safira e **b)** de NdAlO_3 .

5.3. Resultados da caracterização das fibras monocristalinas de safira

Na Figura 5.7, está ilustrado o padrão de difração de raios X obtido para as amostras da fibra de safira. Os planos de reflexão foram indexados de acordo com a estrutura hexagonal que pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$ (KONDO et al., 2008), segundo a ficha ICSD nº 10425 (ver apêndice B). Esse difratograma confirma a cristalinidade da fibra e a formação da fase. Na Figura 5.8 está ilustrada a orientação cristalográfica da direção de crescimento da fibra. Na Tabela 5.1 está elencado um sumário dos dados experimentais da difração de monocristais com os parâmetros de rede observados para a fibra de safira.

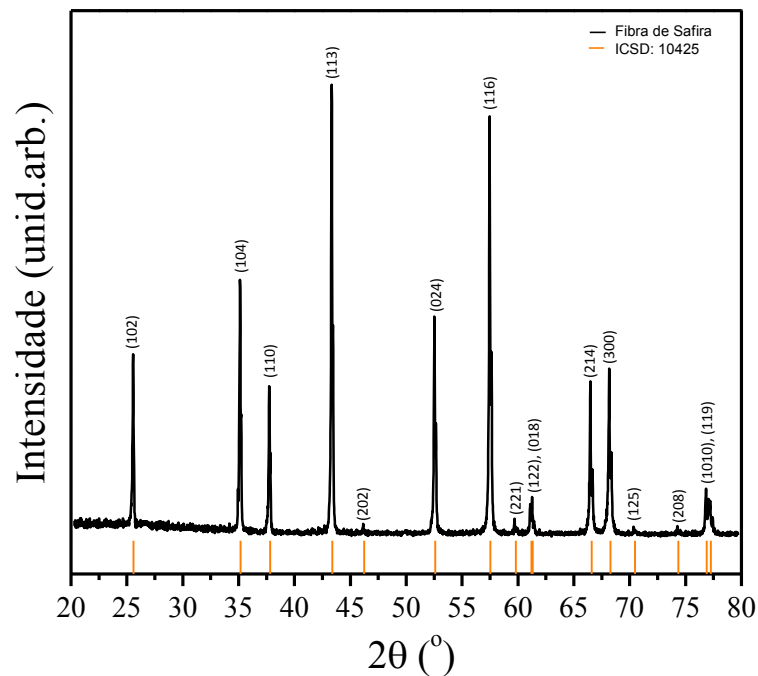


Figura 5.7: Difratograma de raios X do pó de fibras de safira, crescidas por LHPG.

A Figura 5.7 ilustra a orientação cristalográfica da direção de crescimento da fibra.

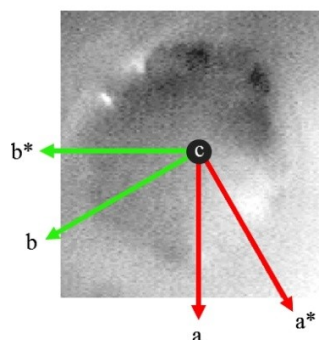


Figura 5.8: Orientação cristalográfica da fibra monocristalina de safira usada para caracterização da qualidade estrutural: a e b são os parâmetros da cela unitária e a* e b* são os parâmetros da cela unitária no espaço recíproco.

Um sumário dos parâmetros obtidos pelo experimento de difração de monocristal com os parâmetros de rede observados são elencados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Dados obtidos pelo experimento de difração de monocristal e detalhes da fibra de safira

Fórmula Química	Al ₂ O ₃
Grupo Espacial; Z	R $\bar{3}c$; 6
Volume da cela unitária (Å ³)	255,61
a (Å)	(4,762 ± 0,004)
b (Å)	(4,762 ± 0,004)
c (Å)	(13,004 ± 0,004)
α (°)	(90,040 ± 0,002)
β (°)	(90,040 ± 0,002)
γ (°)	(119,970 ± 0,004)
Comprimento de onda (Å)	0,71074
Mosaicidade	0,410
Reflexões únicas	86
R-Merge linear total	0,33
Direção de crescimento da fibra	[001]
Dimensões da fibra (mm ³)	0,2 x 0,2 x 6,5

Através destas medidas constatamos que as fibras monocristalinas de safira crescem preferencialmente na direção [001] (= c) do sistema hexagonal.

5.4. Resultados da caracterização das fibras monocristalinas de NdAlO_3 puras

A estrutura cristalina da fibra de NdAlO_3 foi investigada por difração de raios X. A Figura 5.9 ilustra o padrão obtido. Esse difratograma confirma a cristalinidade da fibra e a formação da fase. As fibras se cristalizaram no sistema romboédrico, grupo espacial $R\bar{3}c$, segundo a ficha ICSD nº 249018 (ver apêndice B). Os parâmetros de rede refinados e resumidos na Tabela 5.2, apresentam boa concordância com os resultados obtidos previamente para o composto NdAlO_3 (PALACIOS et al., 2003; VASYLECHKO et al., 2013). Os parâmetros foram calculados utilizando o software SPUDS (LUFASO et al., 2001).

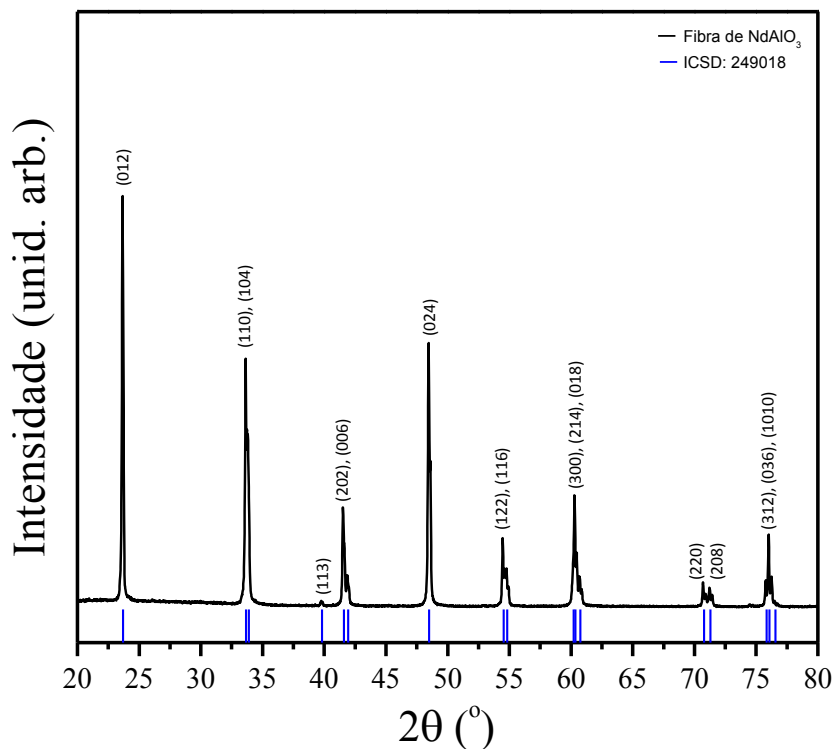


Figura 5.9: Difratograma de raios X do pó de fibras de NdAlO_3 , crescidas por LHPG.

Tabela 5.2: Parâmetros estruturais e distâncias interatômicas obtidas pelo software SPuDs (*Structure Prediction Diagnostic Software*) (LUFASO et al., 2001).

Fórmula Química	NdAlO ₃
Grupo Espacial; Z	R $\bar{3}c$; 6
Volume da cela unitária (Å ³)	316,2
Sistema de Tilt (Glazer)	a ⁻ a ⁻ a ⁻
Ângulo de Tilt, (°)	-7,19
Fator de Tolerância (Raio Iônico Shannon)	0,9757
a = b (Å)	5,2657
c (Å)	13,0005
α = β (°)	90
γ (°)	120
Nd (6a) (x; y; z)	(0; 0; 0,25)
Al (6b) (x; y; z)	(0; 0; 0)
O (18e) (x; y; z)	(0,4636; 0; 0,25)
Al(6b)-O(18e) (x2) (Å)	1,8765
Nd(6a)-O(18e) (x3) (Å)	2,4411
Nd(6a)-O(18e) (x3) (Å)	2,6537
Nd(6a)-O(18e) (x3) (Å)	2,8246
Ângulo Al(6b)-O(18e)-Al(6b) (°)	172,87

A Figura 5.10 ilustra a orientação cristalográfica da direção de crescimento da fibra.

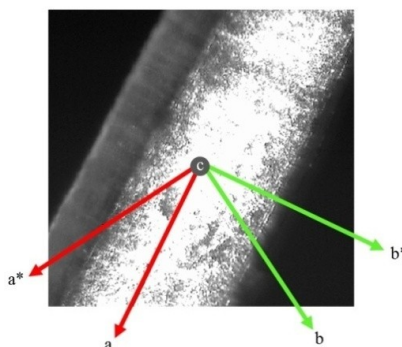


Figura 5.10: Orientação cristalográfica da fibra monocristalina de NdAlO₃ pura usada para caracterização da qualidade estrutural: a e b são os parâmetros da cela unitária e a* e b* são os parâmetros da cela unitária no espaço recíproco.

Um sumário dos parâmetros obtidos pelo experimento de difração de monocristal com os parâmetros de rede observados são elencados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados de difração de monocristal da fibra de NdAlO₃.

Fórmula Química	NdAlO ₃
Grupo Espacial; Z	R $\bar{3}c$; 6
Volume da Cella unitária (Å ³)	316,2
a (Å)	(5,3159 ± 0,0077)
b (Å)	(5,3159 ± 0,0077)
c (Å)	(12,9201 ± 0,0465)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
Comprimento de onda (Å)	0,71074
Mosaicidade	0,664
Reflexões únicas	423
R-Merge linear total	0,301
Direção de crescimento da fibra	[100]
Dimensões da fibra (mm ³)	0,3 x 0,3 x 9,0

Através destas medidas constatamos que as fibras monocristalinas de NdAlO₃ crescem preferencialmente na direção [100] (= a) do sistema romboédrico, quando puxadas a partir de sementes policristalinas (parte dos próprios pedestais), como é o nosso caso. Fases secundárias não foram detectadas nestas fibras monocristalinas.

A análise por EDS para a fibra de NdAlO_3 constatou a presença dos elementos Nd, Al e O, conforme verifica-se através da Figura 5.11. Através desta análise foi observada uma razão atômica Nd/Al de $(1,1 \pm 0,1)$ ao longo do cristal. Foram realizadas cinco medidas pontuais e uma por “linescan” em amostras da fibra ao longo da direção de crescimento. Os valores estão apresentados na Tabela 5.4.

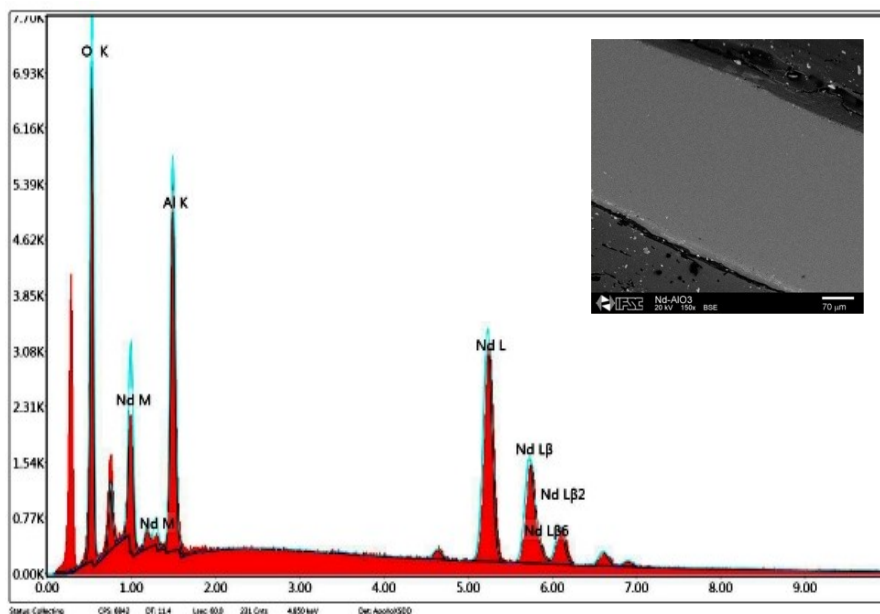


Figura 5.11: Espectro de EDS da fibra monocristalina de NdAlO_3 . Insete: imagem por MEV da fibra utilizada na análise.

Tabela 5.4: Resultados das análises de composição química realizada em amostras das fibras de NdAlO_3 .

Medidas	% Atm_Al	Erro (Al)	% Atm_Nd	Erro (Nd)
1	46,87	1,00	53,13	2,02
2	46,87	0,99	53,13	2,01
3	47,23	0,97	52,76	2,00
4	47,42	0,96	52,57	1,99
5	47,27	0,92	52,72	1,90
Média	47,13	0,97	52,86	1,98
Razão Nd/Al = $(1,1 \pm 0,1)$				

Depois de verificado que as fibras apresentam ótima qualidade estrutural, sendo esta propriedade um pré-requisito para outras aplicações das fibras, realizou-se a caracterização óptica através de medidas de espectroscopia microRaman. Foram realizados dois experimentos. Primeiro, o espectro microRaman da fibra sem tratamento térmico, após o processo de crescimento. Segundo, efetuou-se um tratamento térmico a 1400 °C por 15 min, em uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/ min em atmosfera de argônio com fluxo de 20 ml/ h. O objetivo do procedimento acima mencionado foi verificar efeitos de estresse na fibra.

Os espectros microRaman medidos são ilustrados na Figura 5.12. Estes espectros apresentam as bandas típicas correspondentes aos modos vibracionais do composto NdAlO_3 , no intervalo de 100 a 800 cm^{-1} , segundo H. Zent e colaboradores (ZHENG et al., 2003). No mínimo, sete bandas são observadas nestes espectros.

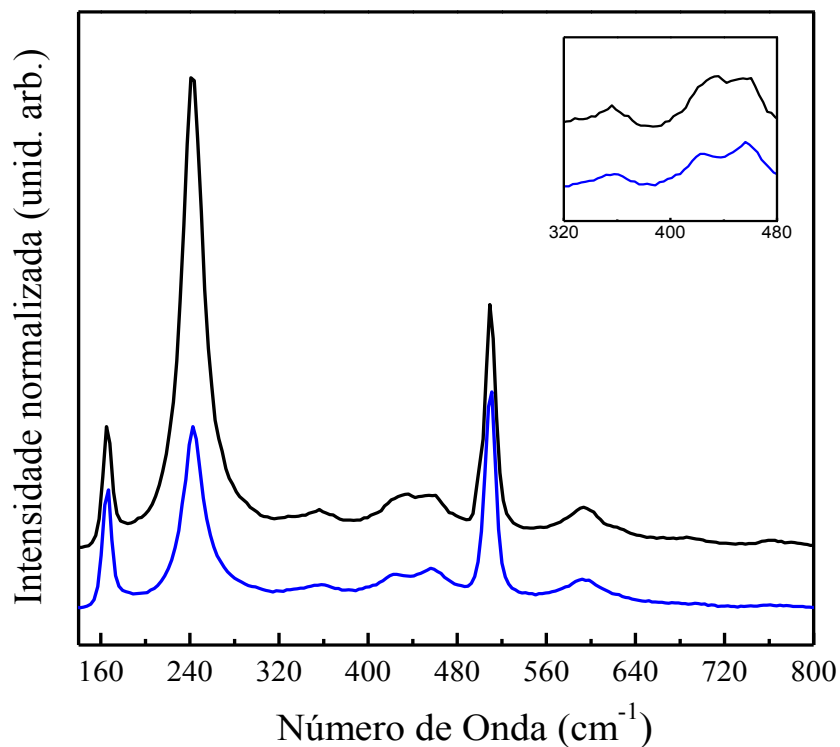


Figura 5.12: Espectro microRaman não polarizado a temperatura ambiente da fibra de NdAlO_3 . A linha preta denota a amostra sem tratamento térmico. A linha azul denota a amostra tratada termicamente a 1400 °C. O inserte representa a ampliação da região no intervalo de 320-480 cm^{-1} . Ambos os espectros foram normalizados em torno do pico 166 cm^{-1} .

Para uma correta determinação da posição dos fônons e suas larguras, foi realizado a deconvolução dos espectros, utilizando-se o software OriginPro 8, a partir de distribuições lorentzianas (LONG, 2002), expressas a seguir:

$$f(\omega; \Gamma, \omega_0, A) = \frac{A\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (5.1)$$

onde Γ é a largura-a-meia-altura, A é a amplitude, ω o número de onda e ω_0 é a posição da banda. A deconvolução do espectro da Figura 5.12 é ilustrada na Figura 5.13. A posição e a largura-a-meia-altura (FWHM) dos picos estão elencados na Tabela 5.5.

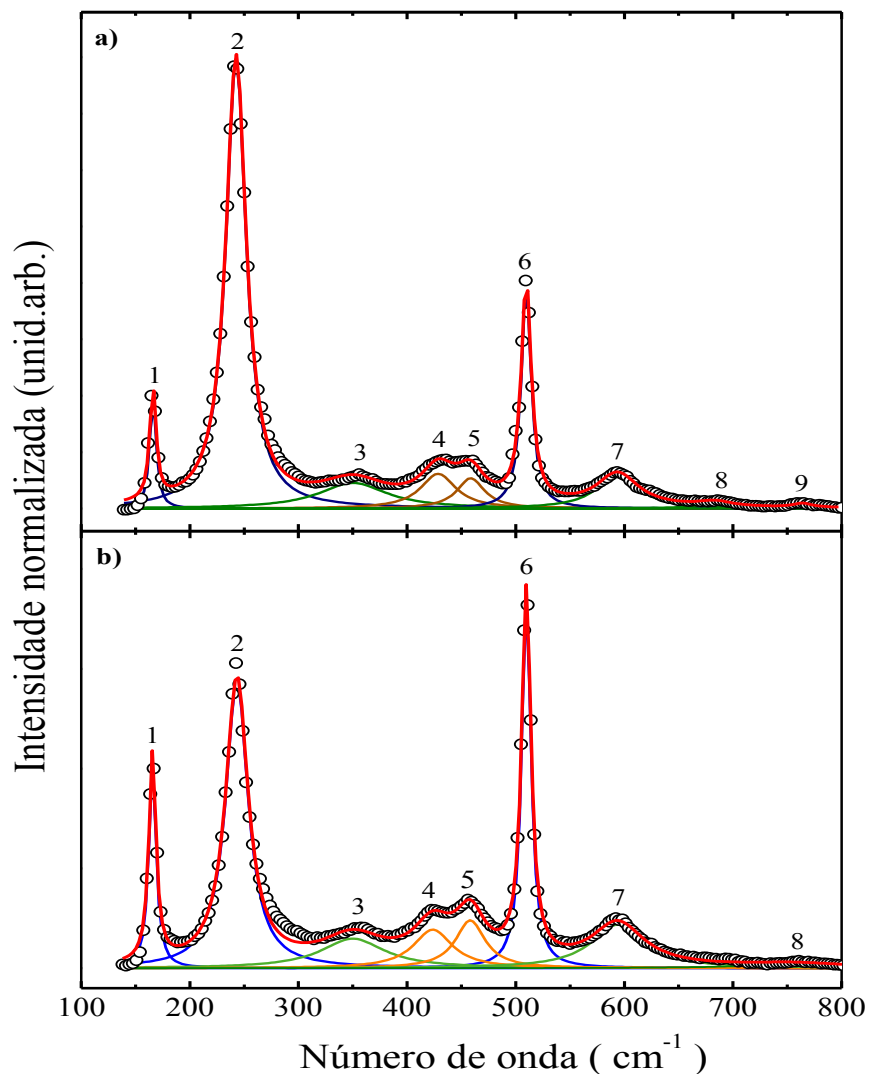


Figura 5.13: Deconvolução do espectro Raman da fibra de NdAlO_3 . Círculos denotam dados experimentais, linha vermelha espectro calculado pelas curvas Lorentzianas, os números denotam os picos deconvoluidos pelo ajuste: **a)** amostra sem tratamento térmico e **b)** amostra tratada termicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, após processo de crescimento.

Tabela 5.5: Fônons observados para a fibra de NdAlO₃ com excitação de 632,8 nm: (A) sem tratamento térmico e (B) tratada termicamente à 1400 °C. NP: não permitido e RSO: Raman de segunda ordem.

Pico (n.º)	FWHM / cm ⁻¹		ω_0 / cm ⁻¹ (exp.)		ω_0 / cm ⁻¹ (exp.) ¹	ω_0 / cm ⁻¹ (exp.) ^{2,3}	Atribuição	
	(A)	(B)	(A)	(B)			R $\bar{3}c$	R3c/ R $\bar{3}$
	-	-	-	-	-	50	E _g	E
1	7,1	7,9	166,0	165,7	163	166	E _g	E
2	22,8	24,9	242,6	243,3	241	239	A _{1g}	A ₁
3	76,8	71,8	350,1	350,0	-	-	NP	A ₁
4	39,2	43,5	428,6	423,6	-	-	NP	A ₁
5	31,0	33,1	458,6	458,1	-	-	NP	E
6	11,3	10,4	509,7	509,7	509	509	E _g	E
7	46,7	59,0	593,7	593,9	-	-	NP	NP
8	37,7	114,1	683,6	756,9	-	-	RSO	RSO
9	20,5	-	763,9	-	-	-	RSO	RSO

¹(ZHENG et al., 2003), ²(FINKMAN et al., 1973), ³(SCOTT, 1969).

Como o tempo de vida do fônon depende da largura do pico (BIRKEDAL et al., 2001), concluímos que o efeito do tratamento térmico não apresentou contribuições significativas nas propriedades vibracionais da fibra de NdAlO₃. Ainda, o aumento relativo das intensidades está relacionado ao aumento da cristalinidade deste cristal.

Foram observados, no entanto, um total de 9 fônons para a amostra da fibra sem tratamento térmico e 8 fônons para a amostra tratada termicamente a 1400 °C. Os picos n^{os} 1, 2 e 6 são atribuídos às vibrações com simetria E_g, A_{1g} e E_g, respectivamente, de acordo com as referência (SCOTT, 1969; FINKMAN; COHEN et al., 1973; ZHENG; CSETE DE GYÖRGYFALVA et al., 2003). A banda em 161 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo relacionado com o movimento de íons Nd³⁺ na direção do oxigênio. Devido a sua grande massa atômica, espera-se uma frequência mais baixa para tal vibração. A banda em 242,6 cm⁻¹ está associada à rotação do octaedro do oxigênio, mais precisamente torções.

A banda em $509,7 \text{ cm}^{-1}$ resulta principalmente da vibração interna do octaedro de oxigênio. Além disso, três picos extras $n^{\text{os}} 3, 4$ e 5 foram observados. No entanto, os mesmos não são relatados para composto NdAlO_3 na sua forma cerâmica (ZHENG et al., 2003) e cristal crescido pelo método de fluxo (SCOTT, 1969). De acordo com o modelo anteriormente reportado, os picos $n^{\text{os}} 3, 4$ e 5 podem ser atribuídos respectivamente a uma rotação em fase do octaedro AlO_6 em torno do eixo x , a uma rotação fora de fase do AlO_6 em torno do eixo x e a um estiramento fora de fase do AlO_6 no plano x_3 . O pico $n^{\text{o}} 7$ está relacionado ao modo E_g remanescente relativo às vibrações internas do octaedro do oxigênio. As representações destas vibrações estão ilustradas na Figura 5.14. E os picos $n^{\text{os}} 8$ e 9 devem estar relacionados à processos de espalhamento Raman de segunda ordem.

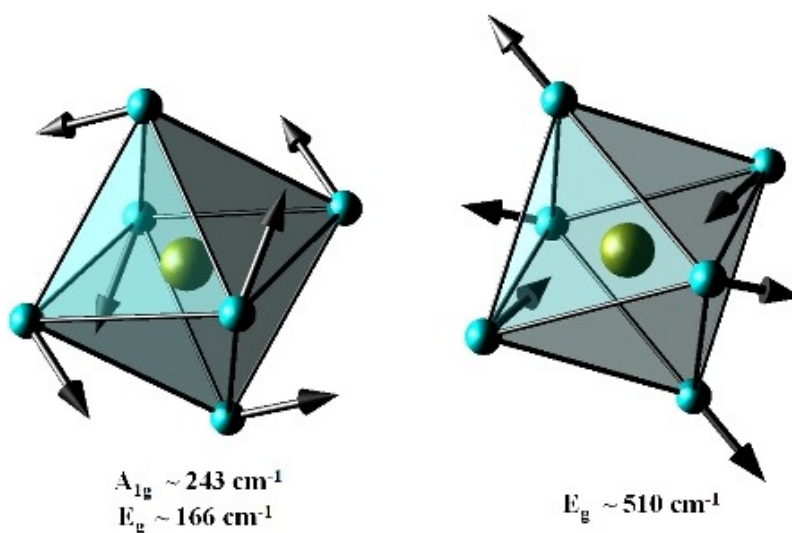


Figura 5.14: Vibrações livres ativas no Raman no octaedro AlO_6 .

Em geral, a espectroscopia Raman é tida como ferramenta fundamental para avaliar quebra de simetria local de estruturas perovskitas, uma vez que esta técnica se baseia na distribuição local dos sítios atômicos. Em particular, é sensível a perda local da simetria induzida por ocupação parcial de sítios atômicos (AYALA et al., 2002; RODRIGUES et al., 2013). As bandas extras observadas no espectro devem estar relacionadas à redução local da simetria $R\bar{3}c$, conforme fora observado para o sistema isoestrutural LaAlO_3 (SATHE et al., 2007).

Tal redução de simetria implicaria no aumento da quantidade de fônons observados. Sendo assim, podemos listar duas razões para a referida redução. Primeiro efeitos de estresse na fibra que acarretariam em rotações ortorrômbicas. Segundo a ocupação parcial de sítios. Como os espectros foram idênticos, eliminou-se a primeira opção.

Conforme os resultados da análise de EDS (Tabela 5.4), em que a porcentagem atômica de Nd^{3+} é em torno de 3% superior a do Al^{3+} , supõem-se que o íon Nd^{3+} ocupa parcialmente o sítio do íon Al^{3+} , além do seu próprio sítio. Esta pequena diferença deve induzir perda de elementos de simetria em alguns sítios, podendo ser o elemento de inversão i ou a perda do eixo de deslizamento $-c$ e a operação de reflexão.

No primeiro caso: $R\bar{3}c \rightarrow R3c$, no segundo caso: $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$. Portanto, a retirada de tais elementos induz a redução do grupo espacial do sistema cristalino, preservando os parâmetros de rede elencados na Tabela 5.3. Com base nesses grupos, efetuou-se a determinação dos sítios do Wyckoff para os subgrupos romboédricos com base nas relações grupo-subgrupo descritos na referência (KROUMOVA et al., 1998). A partir de tal determinação, realizou-se a análise do grupo fator, onde foi obtido o número de fônons esperados para a estrutura $R3c$ e $R\bar{3}$, que foram apresentados na Tabela 5.6. Para $R3c$, esperamos 13 fônons ativos no Raman e mais 13 no IR. Para $R\bar{3}$, esperamos 8 fônons ativos no Raman e 10 no IR.

De fato, tal aumento no número de fônons concorda com o espectro observado, entretanto esperava-se um número maior de modos tanto para $R3c$ quanto para $R\bar{3}$. O aumento dos números de modos pode ser explicado da seguinte forma: fônons extras podem ocorrer para um número de onda menor que 140 cm^{-1} e, além de que, pode ocorrer superposição de bandas, igualmente observado por A. Ayala e colaboradores (AYALA et al., 2002), combinando os resultados de EDS e Raman, concluíram que a ocupação parcial de sítios induziu uma quebra de simetria local da simetria da fibra monocristalina de NdAlO_3 .

O espectro de absorção no UV-vis, obtido a temperatura ambiente, da fibra de NdAlO_3 é apresentado na Figura 5.15. Os espectros foram convertidos para coeficiente de absorção conforme apresentado na equação 4.6.

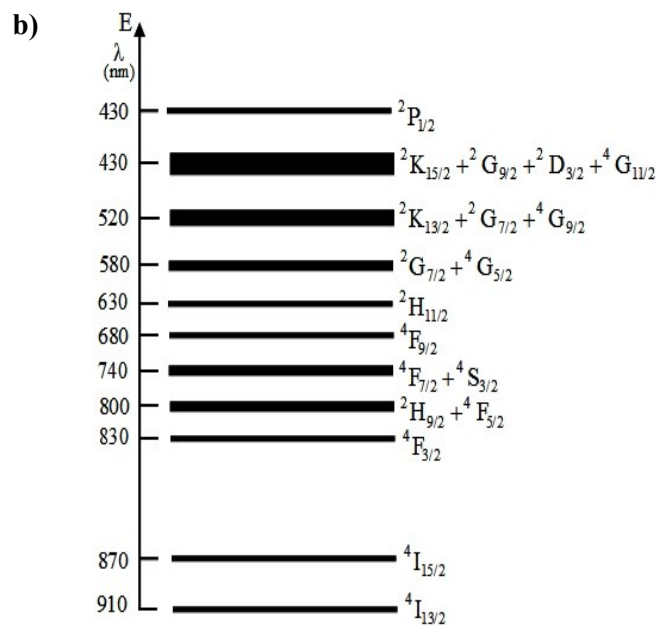
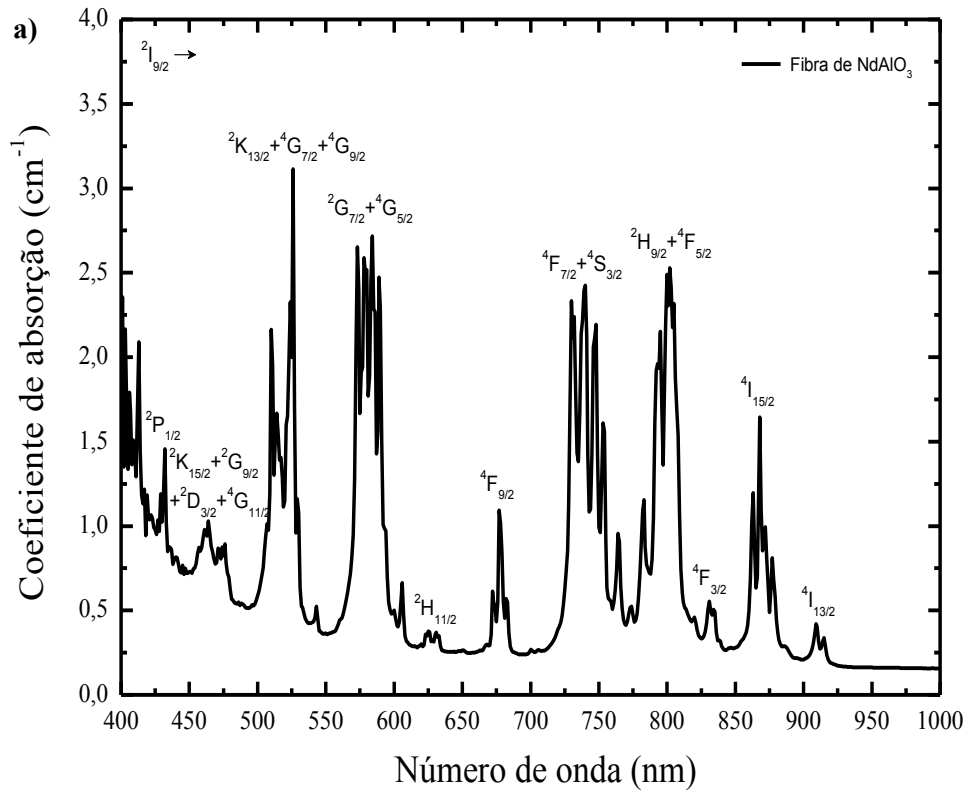


Figura 5.15: Em: a) Espectro de Absorção no UV-vis da fibra de NdAlO_3 e b) Diagrama de níveis de energia para as transições eletrônicas do íon Nd^{3+} na fibra de NdAlO_3 .

Foram identificadas as bandas de absorção características do íon Nd^{3+} neste cristal, correspondentes às transições do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para os níveis excitados. Estas transições são indicadas no diagrama de níveis de energia da Figura 5.15b. O espectro concorda com relação às posições das bandas dos espectros típicos do composto NdAlO_3 obtidos para outros materiais, como por exemplo os observados nas referências (MACIEL et al., 2008; MATHUR et al., 2002; STREK et al., 2012). Podemos observar que a largura das bandas de absorção pode ser uma característica vantajosa para este cristal, uma vez que este tem a possibilidade de ser bombeado com laser de diodo, devido ter sua principal absorção ($^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$) próxima do nível emissor ($^4\text{F}_{3/2}$) e esta ser ressonante com a emissão dos lasers de diodo, em torno de 808 - 810 nm.

5.4.1. Considerações parciais

A técnica de preparação de pedestais por extrusão a frio sem qualquer tratamento térmico prévio, além de ser de menor custo, possibilita a obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade, principalmente quando aliada à rapidez da técnica LHPG. A caracterização estrutural por difração de raios X mostrou que as fibras obtidas apresentam excelente qualidade cristalina, o que as torna propícias e promissoras para estudos de outras propriedades. A análise espectroscópica inicial da fibra de NdAlO_3 mostrou que este composto apresenta potencial para ser usado como matriz para lasers de diodo emitindo na região de 810 nm.

5.5. Resultados do crescimento e caracterização das fibras monocristalinas com corpo de safira e pontas cristalinas do composto NdAlO₃

A técnica LHPG foi utilizada para o crescimento das fibras monocristalinas de safira com pontas cristalinas de composto NdAlO₃ para conversão fototérmica, a partir dos pedestais, de Al₂O₃ puros e de NdAlO₃. Depois de crescidas, as fibras de safira, direcionalmente orientadas, foram utilizadas como sementes para o crescimento das pontas; como descrito no item (4.3.). No final do processo de crescimento obtivemos uma fibra monocristalina com corpo de safira com dimensões de 0,7 mm de diâmetro e 12-15 mm de comprimento, livres de poros ou trincas, e sua ponta aproximadamente cônica do composto NdAlO₃ com diâmetro médio de 0,2 mm e 2 mm de comprimento, conforme ilustra a Figura 5.16. Todas as pontas foram produzidas utilizando-se os mesmos procedimentos durante o processo de crescimento. A Tabela 5.6. lista sucintamente as amostras produzidas.

Tabela 5.6: Parâmetros de crescimento das pontas de NdAlO₃ puro

Amostras	Velocidade de puxamento (mm/ min)	Velocidade do pedestal (mm/ min)	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)
P1	0,6	0	2,0	0,20
P2	0,6	0	2,0	0,20
P3	0,6	0	1,8	0,23
P4	0,6	0	2,0	0,20
P5	0,6	0	1,8	0,22

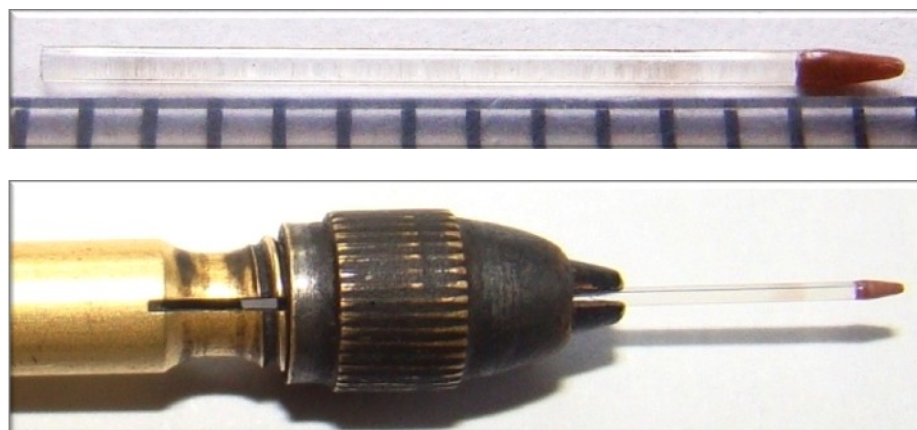


Figura 5.16: Fotografias da fibra monocristalina de safira com sua ponta cristalina de composto NdAlO₃, crescida pela técnica LHPG.

Na Figura 5.17, está ilustrado o sistema que foi utilizado para os testes de aquecimento da ponta térmica. Um laser de diodo com comprimento de onda de 810 nm foi utilizado como fonte de bombeio para corresponder a um dos picos de absorção mais intensos do Nd^{3+} em torno de 808 nm. Uma fibra óptica com diâmetro do núcleo de 1 mm e comprimento de 1,5 m foi utilizada para transmitir a energia de laser.

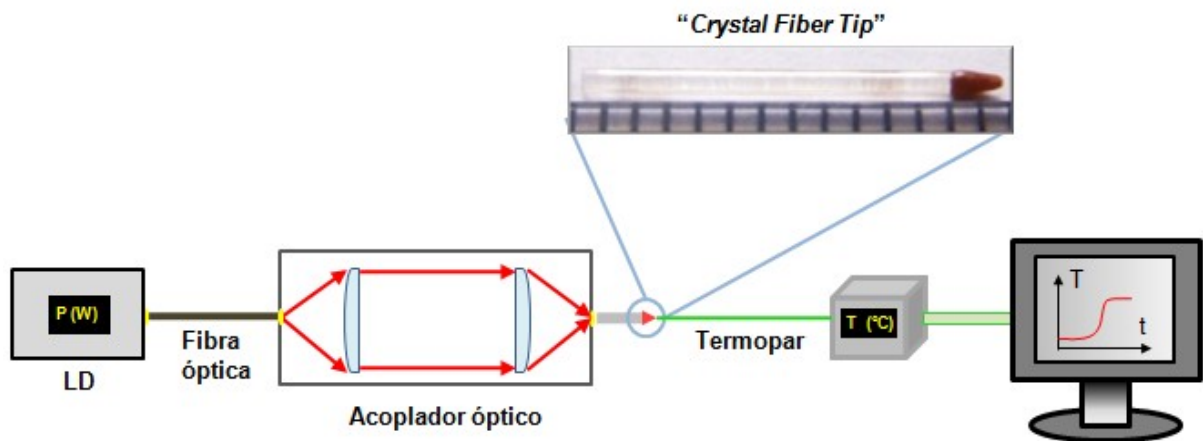


Figura 17: Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de aquecimento da ponta cristalina, em ar atmosférico.

Um termopar tipo K com ponta de dimensão de 0,2 mm de diâmetro foi usado para medir a temperatura da ponta térmica em função da variação da potência do laser de bombeio. A informação sobre a temperatura da ponta térmica da fibra detectada pelo termopar foi processada por um medidor de temperatura K740 da Keithley, gravada por um computador através de uma interface GPIB e um software de aquisição de temperatura em função do tempo, desenvolvido em nosso grupo de pesquisa pelo engenheiro Luis Carashi.

A razão da distribuição de energia na ponta da fibra é ilustrada na Figura 5.18. O feixe de laser incidente na fibra de safira está dividido em um feixe de reflexão E_r e o calor gerado pela absorção do feixe do laser na ponta térmica E_c . No entanto, a reflexão do feixe é muito pequena e pode ser desconsiderada.



Figura 5.18: Distribuição de energia na ponta da fibra.

A potência do laser de diodo, incidente na ponta térmica da fibra de safira foi estimada através da gravação da saída da fibra óptica, por meio de um *Low Power Thermal Sensors* (OPHIR; 10A-SH, 20 mW-10W, 0.2-20 μm). Na Figura 5.19 está ilustrada a relação entre a potência nominal e real; a partir desta relação estimou-se a calibração da curva potência \times temperatura. Um acoplador de fibra óptica ajustável (Figura 4.6) foi especialmente desenvolvido para ligar a fibra óptica do laser de diodo e a fibra de safira, corrigindo a perda da potência nominal, o que significa que a fibra pode fornecer mais que 98 % da energia do laser de entrada para a ponta, indicando que a eficiência da conversão fototérmica.

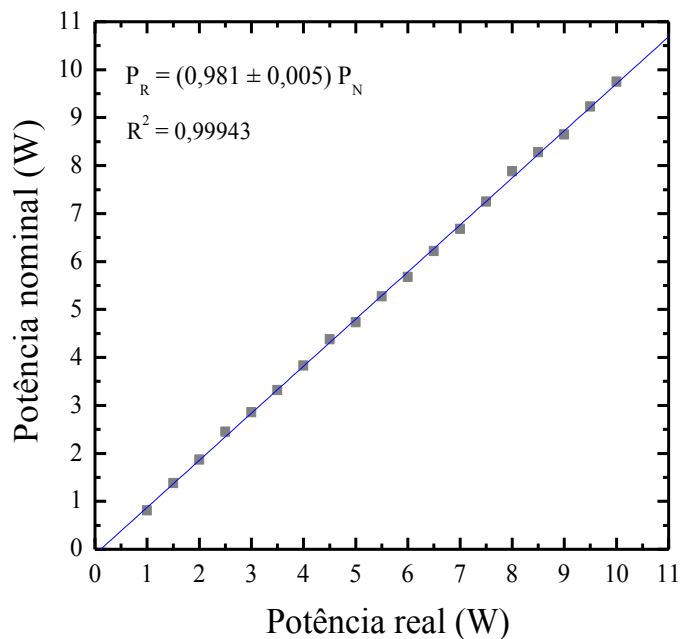


Figura 5.19: Relação entre a potência nominal e a potência real do laser de diodo.

A curva típica de aquecimento em função do tempo, $T = T(t)$, está ilustrada na Figura 5.20a, juntamente com a respectiva derivação numérica, Figura 5.20b. Basicamente, a curva de aquecimento é segmentada em três regiões: (I) equilíbrio térmico com o meio a 25 °C; (II) processo de aquecimento da ponta térmica e (III) região de saturação da temperatura de trabalho da ponta.

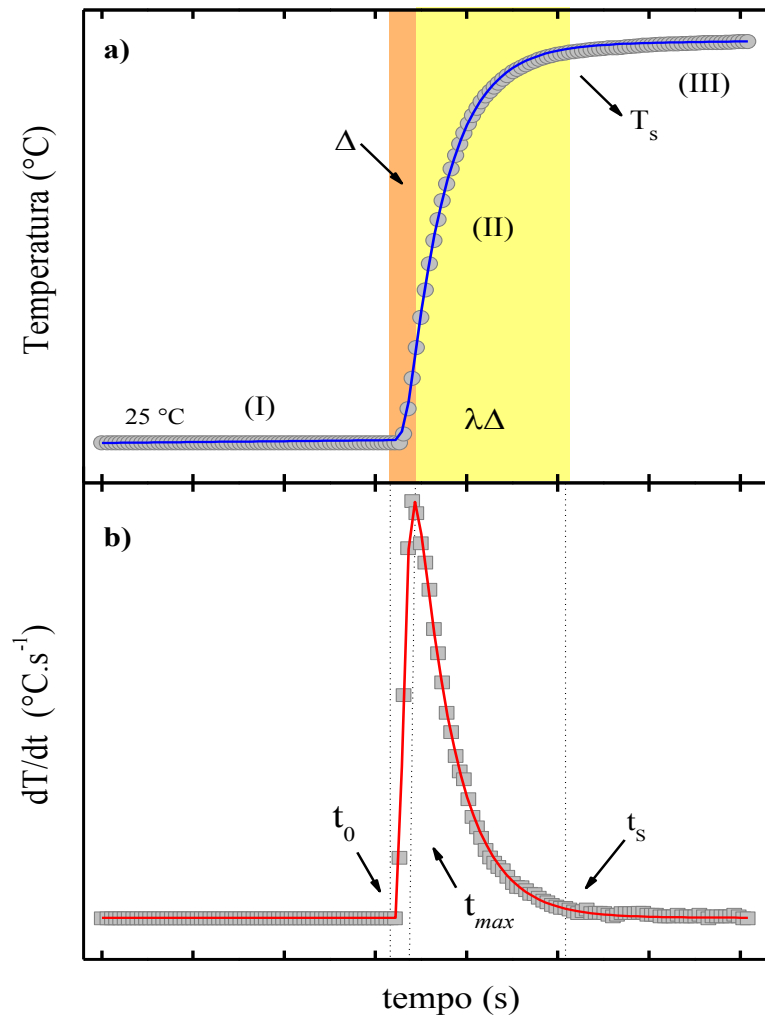


Figura 5.20: Em: **a)** Representação esquemática da curva de aquecimento e **b)** modelo empregado na determinação da temperatura de saturação da ponta cristalina. A linha vermelha ilustra o ajuste pela função Pulso, enquanto a linha azul foi obtida diretamente pela integração numérica da função Pulso ajustada, a título de completeza.

Em particular, a curva derivada $dT(t)/dt$, possui um comportamento condizente com a função Pulso, e pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$\frac{dT(t)}{dt} = c + A \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} \right)^p e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \quad (5.1)$$

Onde, c é o parâmetro de “offset”, sendo aproximadamente igual à zero; A representa um termo de amplitude; t_0 denota o instante inicial do aquecimento; τ_1 e τ_2 são dois parâmetros de largura da função Pulso. Na Figura 5.20b, p descreve um fator de potência do decaimento exponencial e t_{max} é o instante em que dT/dt possui valor máximo, é obtido através da equação 5.2:

$$t_{max} = t_0 + \tau_1 \ln \left(1 + p \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \quad (5.2)$$

a partir t_{max} definimos o parâmetro de resposta Δ , que é dado por:

$$\Delta = \tau_1 \ln \left(1 + p \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) = \text{tempo de aquecimento} \quad (5.3)$$

O parâmetro Δ deve ser interpretado como o tempo de resposta do sistema constituído pela ponta cristalina e o laser de diodo, referente ao acionamento da fonte do laser em uma potência arbitrária. Por outro lado, $(\lambda + 1) \Delta$ é um parâmetro fundamental na aplicação termoterápica da ponta cristalina, uma vez que este contabiliza o intervalo total entre o acionamento da fonte do laser e a saturação da temperatura da ponta para uma dada potência do laser. Igualmente, a temperatura de saturação T_S é primordial nessa aplicação e depende do valor da potência do laser, cuja correlação será discutida a seguir.

Para a determinação da temperatura de saturação T_s , bastaria realizar, *a priori*, um limite quando $t \rightarrow \infty$ na função $T(t)$. No entanto, tal metodologia mostrou-se impraticável para o presente propósito devido aos problemas de convergência numérica no processo de cálculo do limite assintótico. Um procedimento alternativo foi definido para a determinação de T_s : quando $t = t_{max}$, a curva derivada $dT(t)/dt$ assume um valor máximo, expresso por:

$$\frac{dT(t_{max})}{dt} = c + A \left(\frac{p\tau_2}{\tau_1 + p\tau_2} \right)^p \left(1 + p \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^{-\frac{\tau_1}{\tau_2}} \quad (5.4)$$

Posto isso, devemos definir um instante t_s que representa o início da saturação da temperatura na região (III) da Figura 5.20a. Tal instante será tido um fator de *cut off* expresso pela seguinte condição de contorno:

$$100 \frac{\frac{dT(t_s)}{dt}}{\frac{dT(t_{max})}{dt}} \approx 3,38\% \quad (5.5)$$

tal que,

$$t_s = t_{max} + \lambda\Delta = t_o + (\lambda + 1)\Delta \quad (5.6)$$

Logo, o fator λ deve ser interpretado como um parâmetro diretamente relacionado à condição de *cut off* na equação 5.5, sendo sempre maior que zero. Ou seja, seu valor mínimo é determinado a partir do instante no qual a razão percentual entre $dT(t_s)/dt$ e $dT(t_{max})/dt$ atingir aproximadamente 3,4 %. Para razões menores que 3,4 %, as temperaturas obtidas convergem para a temperatura de saturação em 3,4 %. Por outro lado, as temperaturas determinadas a partir de razões maiores que 3,4 % destoam enormemente entre si. O procedimento descrito anteriormente será empregado, portanto, na determinação da temperatura de saturação T_s da ponta térmica e o tempo $(\lambda + 1)\Delta$ em segundos.

Realizamos ensaio de aquecimento da ponta térmica da fibra em ar atmosférico e em clara de ovo, para a definição da “janela de temperatura” em que a ponta poderá ser utilizada. Medimos valores no intervalo da temperatura ambiente até temperaturas próximas a 260 °C, em função da potência do laser (0 - 10 W). As curvas de aquecimento obtidas neste intervalo de potência são apresentadas na Figura 5.21. Tais curvas foram obtidas em um intervalo de tempo de aproximadamente 40 s, sendo que o intervalo mínimo de aquisição entre dois pontos da curva foi de 0,3 s. Todas as medidas foram realizadas a partir da temperatura ambiente. Primeiramente, fixamos a potência do laser e na sequência o laser foi acionado, computando-se, assim, uma curva típica de aquecimento em função do tempo.

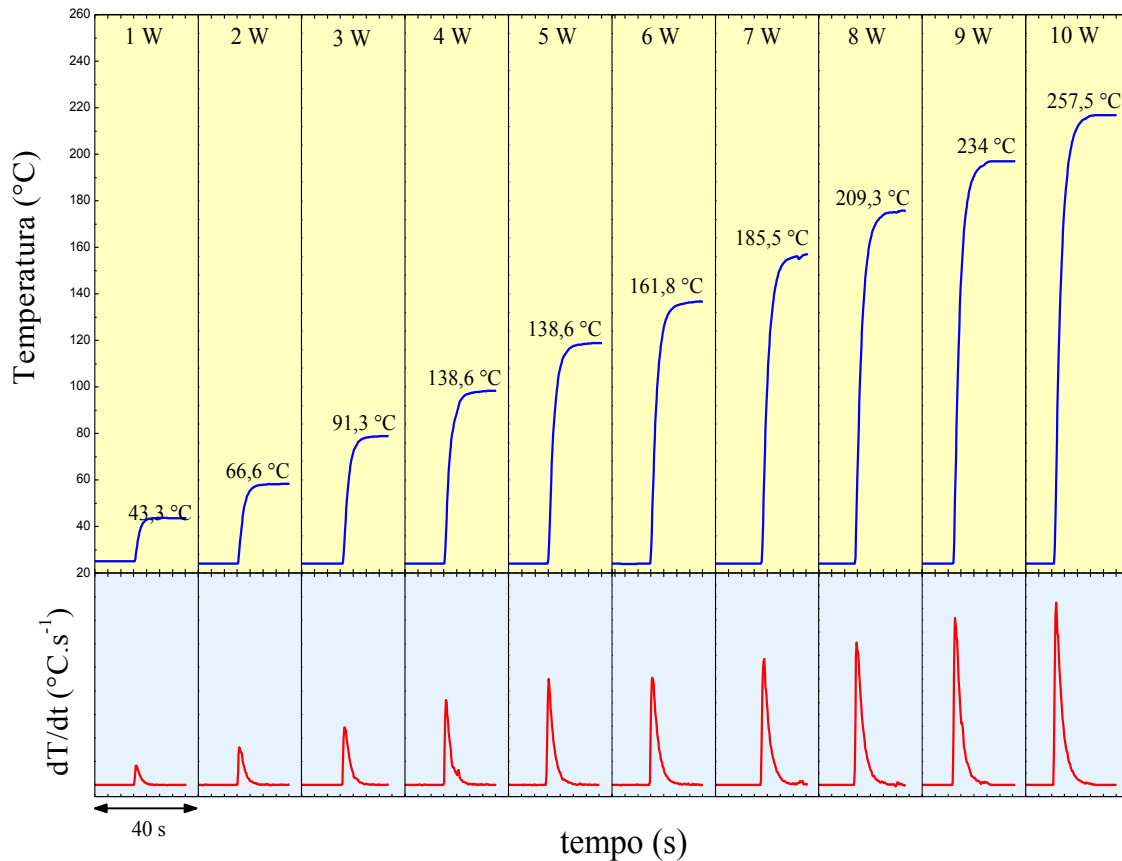


Figura 5.21: Curvas de aquecimento em função do tempo com suas respectivas derivadas para potência do laser de bombeio entre 0 a 10 W, medidas em ar atmosférico.

Com base no modelo apresentado anteriormente, determinamos a temperatura da saturação (T_s) e o respectivo tempo de aquecimento $(\lambda + 1) \Delta$ da ponta. Para cada um dos meios (ar atmosférico e clara de ovo), o ensaio foi repetido cinco vezes para cada ponto, para investigar a reprodutibilidade.

Inicialmente realizamos os ensaios de aquecimento em ar atmosférico. O termopar foi colocado em contato direto com a ponta, conforme ilustrado a Figura 5.17. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.22.

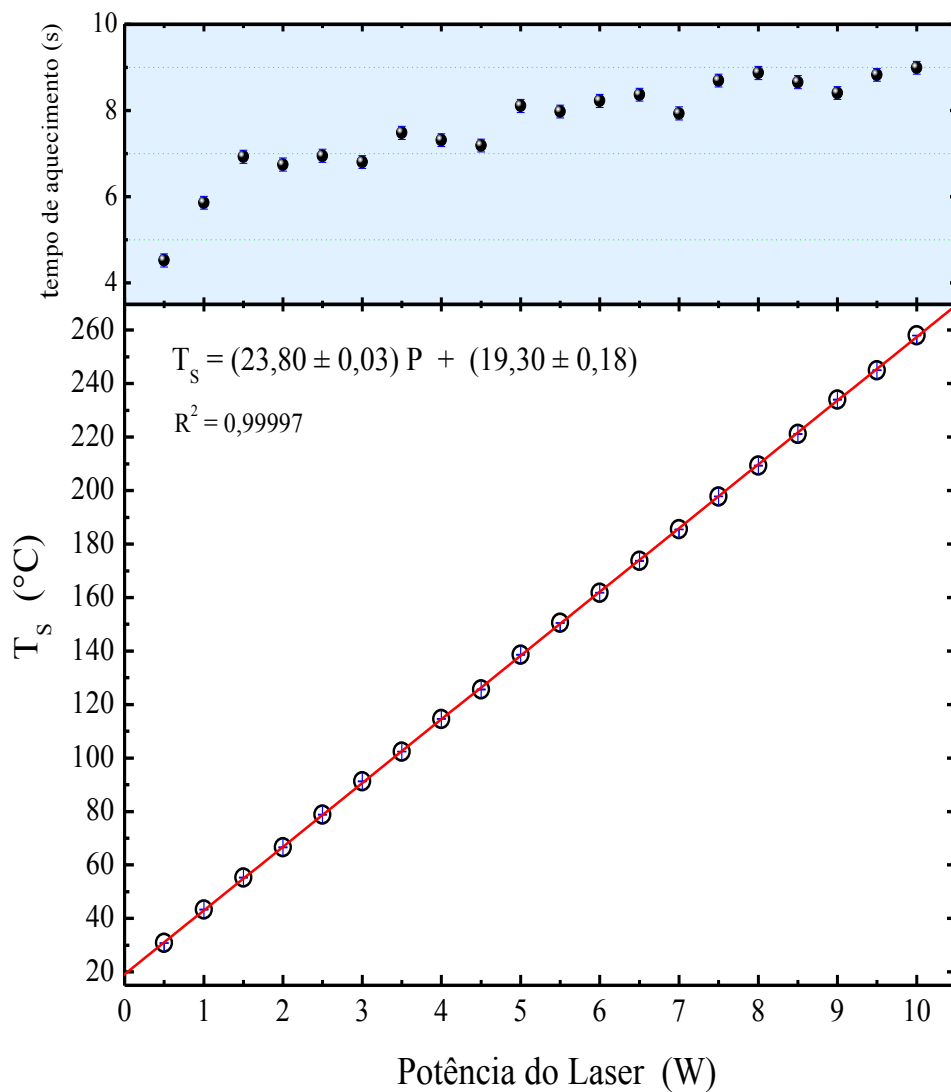


Figura 5.22: Medida da evolução da temperatura da ponta cristalina em função da potência do laser de bombeio e do respectivo tempo de aquecimento, realizada em ar atmosférico.

Posteriormente realizamos o ensaio de aquecimento em clara de ovo, meio que possui condutividade térmica semelhante à maioria dos tecidos biológicos, da ordem de $0,500 \text{ W / mK}$. A clara de ovo foi utilizada para dar um *feedback*, em relação ao campo de aquecimento produzido pela ponta e sua relação com a potência do laser do bombeio. A clara foi colocada em um recipiente de vidro com dimensões de 90 mm de diâmetro e 15 mm de profundidade. A ponta térmica da fibra foi colocada em contato com a clara. O termopar foi colocado, paralelo a ponta da fibra e distante de 1 mm. O sistema experimental utilizado para as medidas da temperatura da ponta está ilustrado na Figura 5.23.

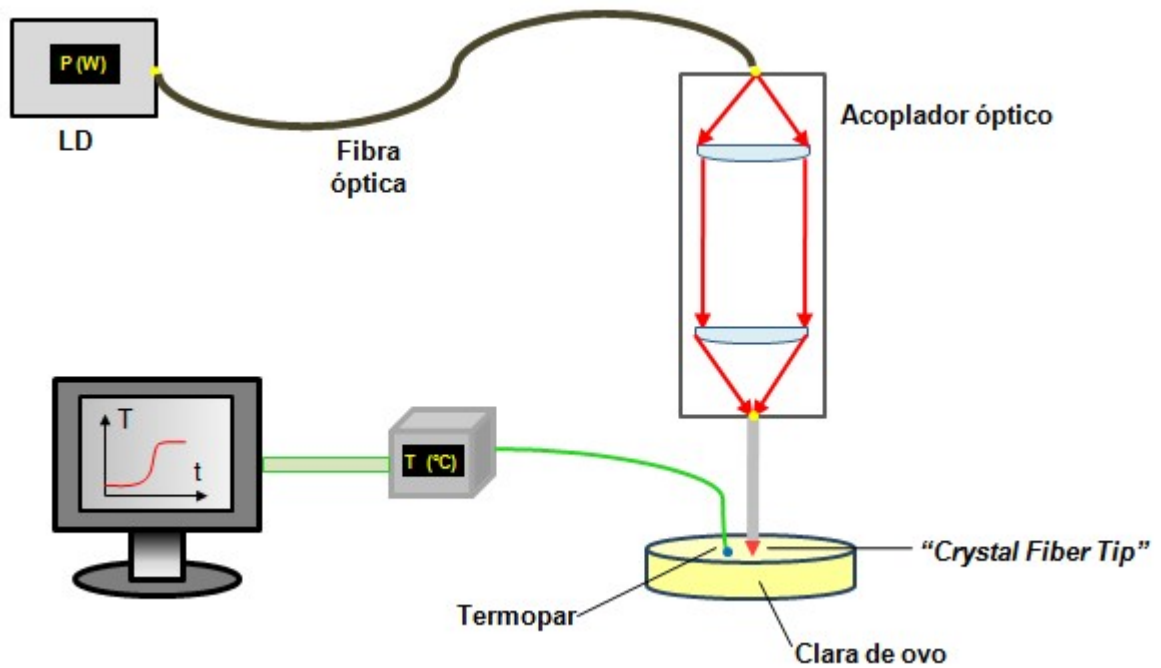


Figura5. 23: Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de aquecimento da ponta cristalina, realizada em clara de ovo.

Medimos valores de temperatura na ponta da fibra, no intervalo da temperatura ambiente até 80 °C, com variação da potência do laser de 0 - 6,0 W. O intervalo confiável para a aplicação em termoterapia laser é de 60 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 5.24.

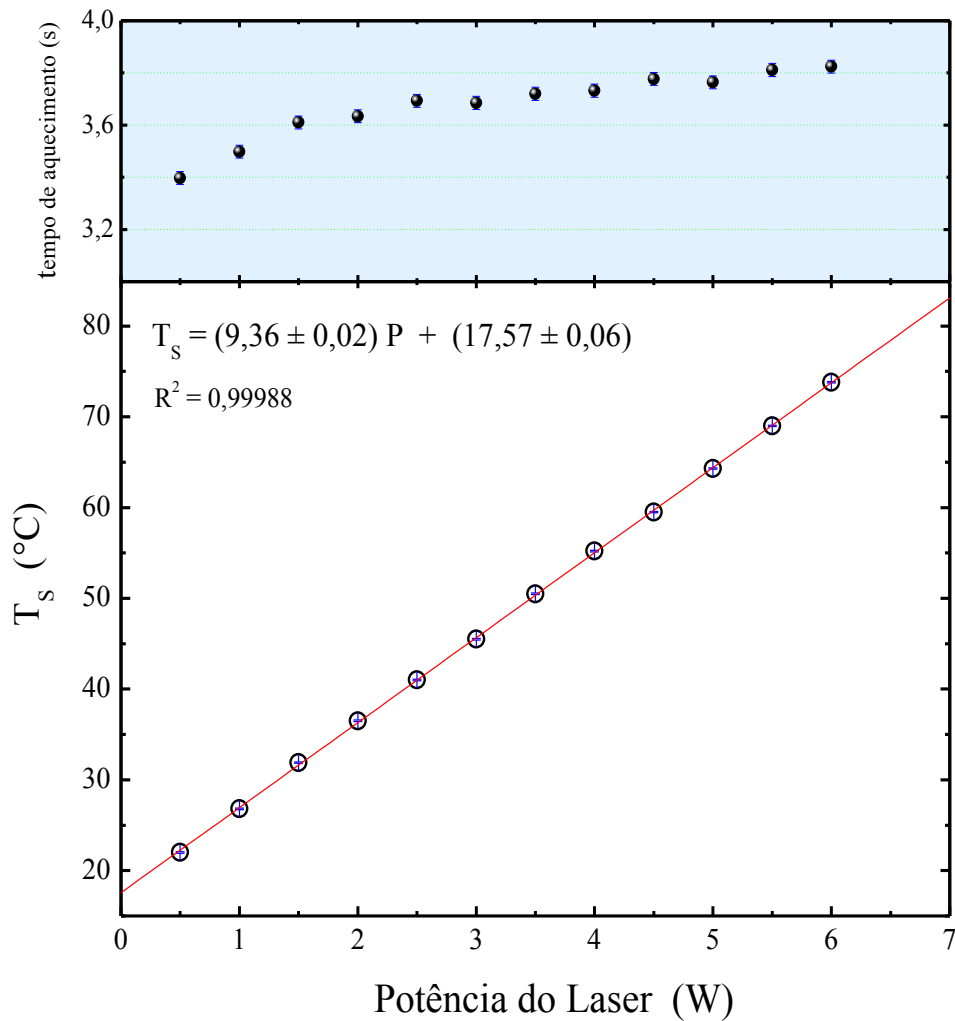


Figura 5.24: Medida da evolução da temperatura da ponta cristalina em função da potência do laser de bombeio, realizada em clara de ovo.

Os resultados experimentais mostram que, em um meio de precisão, o aumento da temperatura da ponta aumenta linearmente com o aumento da potência do laser de bombeio, o que indica que a temperatura pode ser controlada de forma linear pelo bombeamento da potência dentro do intervalo apresentado na Figura 5.24.

O uso da clara de ovo facilitou a visualização do campo de aquecimento produzido pela ponta e sua relação com a potência do laser de bombeio e permitiu definir qualitativamente o efeito de cada ponta produzida, Figura 5.25. O aquecimento da ponta térmica se dá de forma controlada, desta forma concluímos que a ponta é adequada para ser utilizada dentro da termoterapia pontual a quente, conforme ilustra a Figura 5.26.

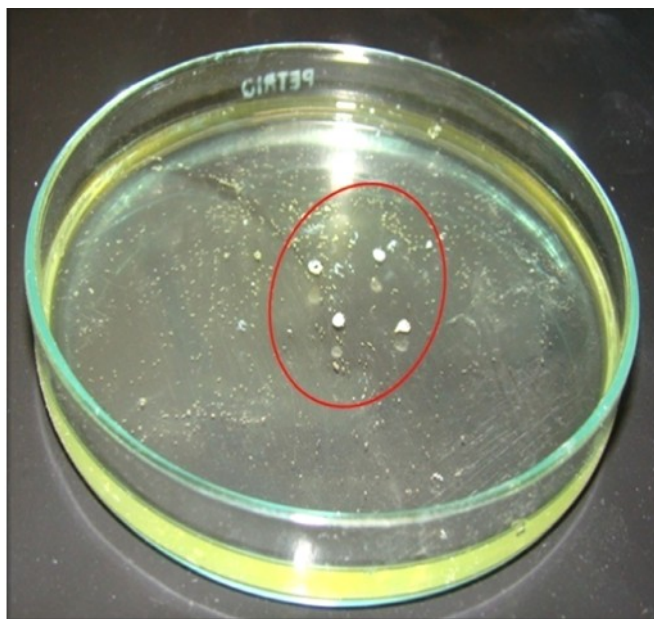


Figura 5.25: Efeito do aquecimento produzido pelas pontas cristalinas a 60 °C.

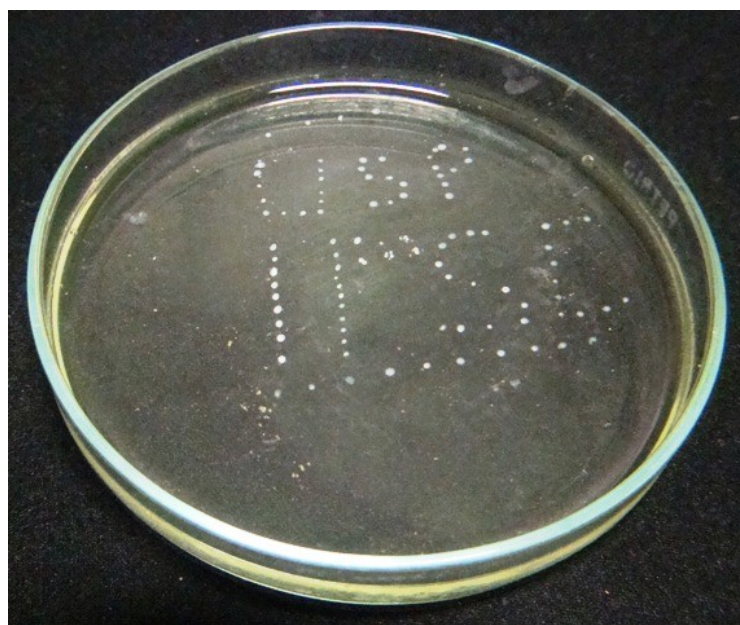


Figura 5.26: Visualização do aquecimento pontual produzido pela ponta cristalina a 60 °C.

Visando as aplicações médicas, as propriedades mais relevantes da ponta térmica da fibra incluem biocompatibilidade, resistência a choque térmico, estabilidades física e química. Dentro deste enfoque, realizou-se ensaio quanto à resistência a choques térmicos. Amostras das fibras de safira com as pontas térmicas foram aquecidas a temperaturas superiores a 250 °C em ar atmosférico e na sequência foram imersas em clara de ovo e em água a temperatura ambiente. Não observamos danos no testes realizados, indicando que elas podem ser esterilizadas de forma segura pela alta temperatura. Em outros testes realizados, as amostras foram imersas em meio corrosivo (ácido nítrico) por 12 h; e foram também submetidas a temperaturas de 1000 °C por 6 h. Nenhuma alteração foi encontrada, indicando alta estabilidade física e química. Sendo desta forma promissora para aplicações médicas.

5.5.1. Considerações parciais

Foi desenvolvido e fabricado uma ponta térmica de composição NdAlO_3 em fibra monocristalina de safira, para conversão fototérmica por meio de relaxação multifônon, para facilitar a termoterapia a laser. Os resultados experimentais mostram que o bombeio das pontas, através da excitação com o laser de diodo de 810 nm, pode gerar temperaturas suficientes para aplicação dentro da termoterapia a laser e também para micro(nano) soldagem em eletrônica.

5.6. Resultados do crescimento e caracterização das fibras eutéticas de $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Fibras eutéticas de $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ livres de poros e trincas, de coloração bege e opaca, com diâmetro variando entre 0,67 e 0,70 mm e comprimento de 30 mm, foram produzidas com sucesso através da técnica LHPG, conforme ilustra a Figura 5.27a. Além disso, as Figuras 5.27b e 5.27c ilustram as características morfológicas da interface semente/fibra e da fibra eutética conforme o crescimento, respectivamente. As velocidades de puxamento utilizadas foram de 0,08, 0,17, 0,47 e 0,92 mm/ min.

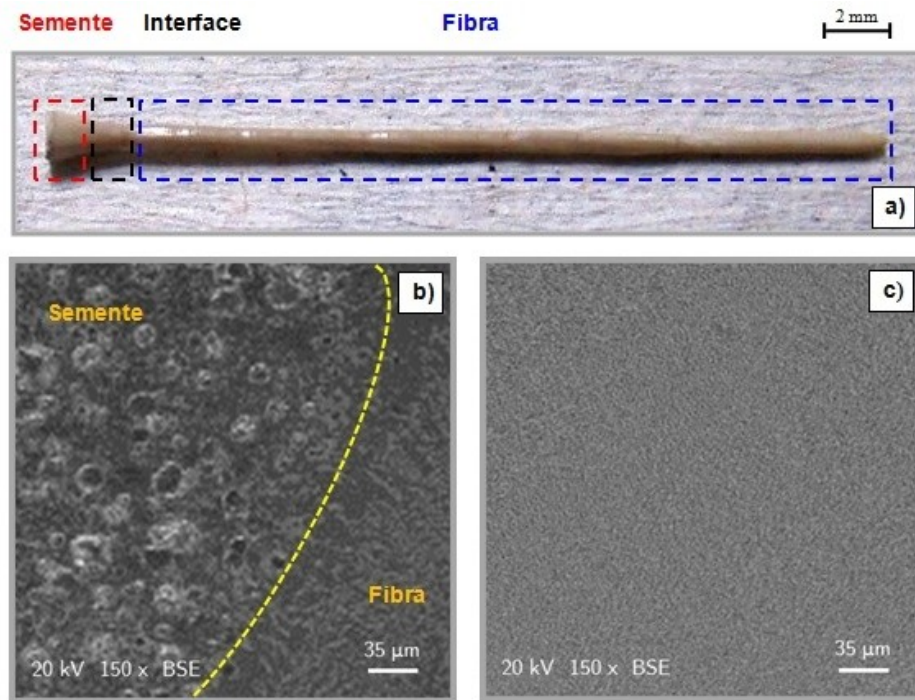


Figura 5.27: Em: **a)** Fotografia de uma fibra eutética de $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ crescida pela técnica LHPG; **b)** Micrografia por MEV da interface semente/fibra policristalina, com formação plano-convexa e **c)** Micrografia por MEV da fibra eutética livre de poros e micro trincas.

A semente apresentou um grande número de poros como consequência da etapa de extrusão a frio durante a sua fabricação, enquanto a fibra mostrou uma morfologia homogênea. A interface côncavo-convexa de semente/fibra também foi observada na Figura 5.28b. Foram crescidas um total de cinco unidades para cada amostra da fibra eutética. Todas as amostras foram crescidas utilizando-se os mesmos parâmetros, como pode ser visto na Tabela 5.7; onde o comprimento e o diâmetro são a média dos valores medidos.

Tabela 5.7: Parâmetros de crescimento das fibras eutéticas NdAlO₃-NdAl₁₁O₁₈

Amostras	Velocidade de puxamento (mm/ min)	Velocidade do pedestal (mm/ min)	Comprimento (±0,3 mm)	Diâmetro (±0,02 mm)
Eut1	0,08	0,05	30	0,70
Eut2	0,17	0,10	29,7	0,70
Eut3	0,47	0,30	30	0,68
Eut4	0,92	0,57	29,8	0,67

Na Figura 5.28, está ilustrado o padrão de difração de raios X obtido para as amostras da fibra eutética. Como pode se esperar, a análise, confirmou a presença das fases NdAlO₃ e NdAl₁₁O₁₈, de acordo as fichas JCPDS n° 76-1336 e n° 48-1609, respectivamente. A fase NdAlO₃ tem estrutura perovskita e cristaliza no sistema do romboédrico, grupo espacial R $\bar{3}c$ (VASYLECHKO; SHMANKO et al., 2013). A fase NdAl₁₁O₁₈ tem estrutura do tipo β -Al₂O₃ e cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial P₆₃/mmc (ELISABETH ANTIC-FIDANCEV; PAUL CARO, 1977).

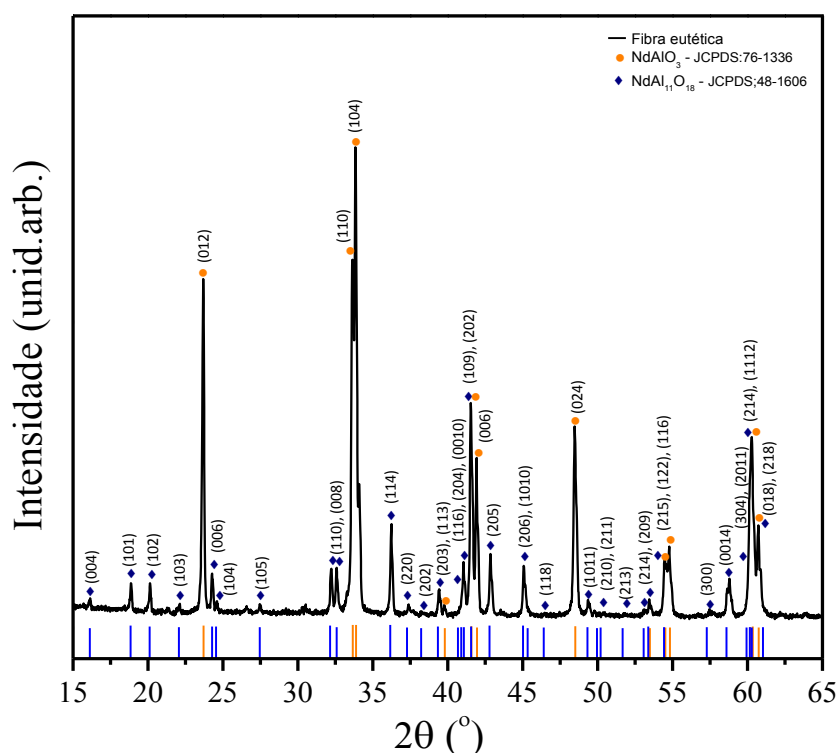


Figura 5.28: Difratograma das fibras eutéticas NdAlO₃-NdAl₁₁O₁₈ crescidas por LHPG. Os círculos laranja denotam a fase NdAlO₃, e os losângulos azuis denotam a fase NdAl₁₁O₁₈. Os índices dos planos foram indexados de acordo com as fichas, JCPDS n° 76-1336 e n° 48-1609, respectivamente.

Estas duas fases foram bem definidas e, claramente, formadas por uma matriz $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (área preta) com NdAlO_3 (área branca) em *bulk*, assim como foi confirmado pela imagem obtida por MEV na Figura 5.29 para a amostra nomeada de Eut2. Esse comportamento foi encontrado para todas as amostras investigadas.

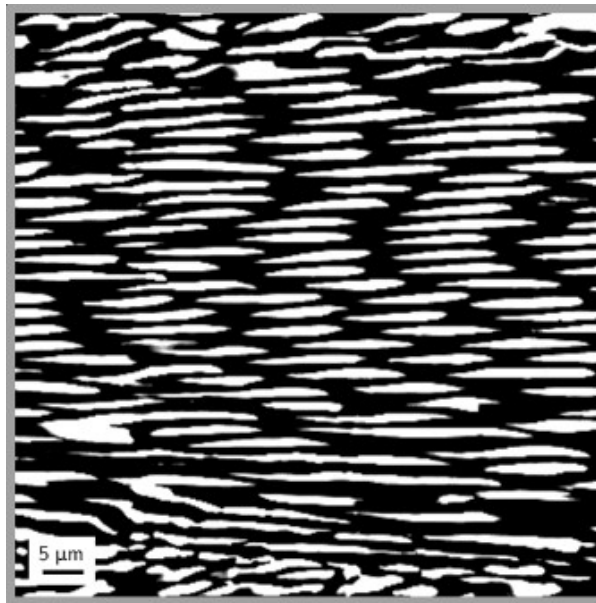


Figura 5.29: Imagem obtida por MEV da secção longitudinal paralela à direção de crescimento da fibra eutética de $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ - NdAlO_3 , crescida velocidade de puxamento igual a 28 mm/h.

A análise por EDS para a fibra eutética $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ constatou a presença dos elementos Nd, Al e O. De acordo com os espectros EDS, Figura 5.30a e 5.30b, a proporção atômica Nd/Al é $(0,98 \pm 0,05)$ para áreas brancas, enquanto que esta proporção é $(0,097 \pm 0,005)$ para áreas pretas da Eut2, assim como descrito na Tabela 5.8. Na verdade, esses valores também foram obtidos para Eut1, Eut3 e Eut4, indicando que a velocidade de puxamento implica somente no padrão fibroso das nossas fibras eutéticas, conforme discutido a seguir.

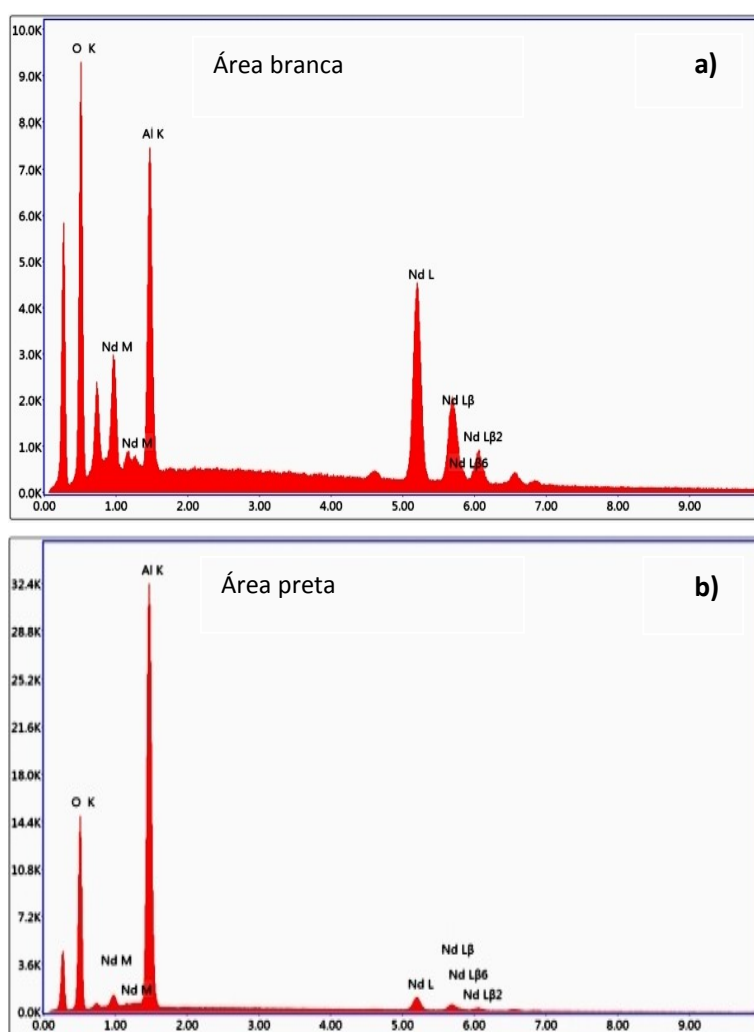


Figura 5.30: Espectro de EDS da fibra eutética $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ medido respectivamente na: **a)** fase NdAlO_3 (área branca) e **b)** fase $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (área preta).

Tabela 5.8: Resultados da análise de composição química realizadas em amostras das fibras eutéticas, para a fase NdAlO_3 (área branca) e a fase $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (área preta).

Região	% Atm_Al	Erro (Al)	% Atm_Nd	Erro (Nd)
Área branca				
1	50,52	1,82	49,48	0,82
2	50,54	1,80	49,46	0,83
3	50,58	1,84	49,42	0,86
4	50,61	1,85	49,39	0,88
5	50,62	1,88	49,38	0,90
Média	50,57	1,84	49,43	0,86
Razão Nd/Al = (0,98 ± 0,05)				
Área preta				
1	90,96	1,76	9,04	0,27
2	90,98	1,75	9,02	0,28
3	91,12	1,73	8,89	0,26
4	91,31	1,71	8,69	0,24
5	91,45	1,70	8,55	0,23
Média	91,17	1,73	8,84	0,26
Razão Nd/Al = (0,097 ± 0,005)				

O espectro microRaman na superfície polida da fibra eutética é apresentado na Figura 5.31. Foi mapeada a variação da intensidade da banda Raman centralizada em 166 cm^{-1} . De acordo com Scott (SCOTT, 1969), este modo E_g é atribuído à fase NdAlO_3 , sendo ausente no espectro microRaman da fase $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$. Para o NdAlO_3 , espera-se cinco modos Raman-ativos ($A_{1g} \oplus 4E_g$) para a rede $\bar{3}m$. Além da banda centrada em 166 cm^{-1} , observou-se duas linhas em $246\text{ (}A_{1g}\text{)}$ e $511\text{ cm}^{-1}\text{ (}E_g\text{)}$, associadas a estrutura associado à estrutura $R\bar{3}c$. Pode-se notar que uma degenerescência acidental ocorreu nestes últimos modos, conforme reportado por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 1994). Devido à nossa configuração experimental, não detectamos a banda de menor número de onda em $50\text{ cm}^{-1}\text{ (}E_g\text{)}$, que foi observado por Scott. Além disso, ficou claro o aparecimento de bandas proibidas nas faixas de número de onda de $300\text{ a }480\text{ cm}^{-1}$ e de $550\text{ para }620\text{ cm}^{-1}$. É possível que esses modos sejam consequentes da redução de simetria local no cristal induzida pela razão não estequiométrica Nd/Al na fase NdAlO_3 . No caso da $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$, há pelo menos cinco bandas Raman, centradas em $220, 262, 484, 625\text{ e }664\text{ cm}^{-1}$. Com efeito, Hao e colaboradores (HAO et al., 1976) relataram a ocorrência dessas bandas para a estrutura do tipo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Finalmente, deve-se notar que o espectro microRaman, denotado como $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ consiste em uma superposição dos espectros de NdAlO_3 e de $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$. Estes resultados mostraram que as fibras eutéticas apresentam as duas fases bem distintas, corroborando com os resultados de DRX

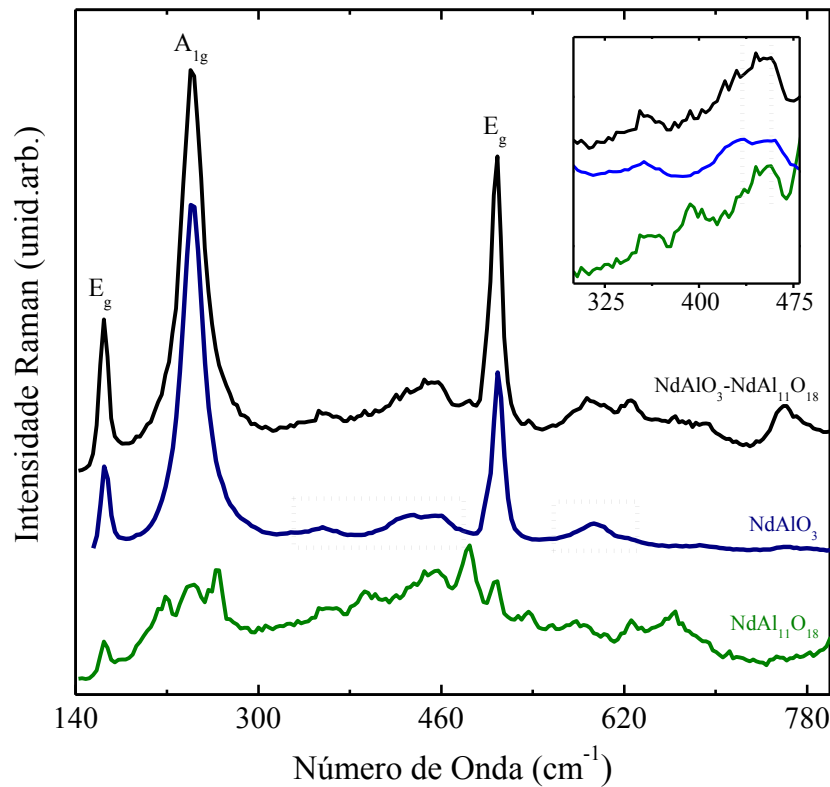


Figura 5.31: Espectro microRaman não polarizado de primeira ordem, em temperatura ambiente, para as fases NdAl₁₁O₁₈ (linha verde) e NdAlO₃ (linha azul). Linha preta denota a superposição de ambos os espectros. O inserte ilustra os detalhes das bandas medidas na faixa de número de onda entre 325 e 475 cm⁻¹. Comprimento de onda incidente igual a 632,8 nm.

A microestrutura das fibras puxadas, em todo intervalo de velocidade utilizado, foi a matriz NdAl₁₁O₁₈ envolvida com a NdAlO₃ que cresce com um padrão semelhante a uma “escrita chinesa” alongada, paralela à direção de puxamento, que tende a um padrão fibroso, conforme ilustrado na Figura 5.32. As Figuras 5.32c e 5.32d ilustram as microestruturas das fibras puxadas com velocidades de 0,47 e 0,92 mm/ min respectivamente, onde se evidencia a tendência ao padrão fibroso. Resultado similar foi observado recentemente por Pawlak e colaboradores (PAWLAK et al., 2008) para o eutético PrAl₁₁O₁₈-PrAlO₃ solidificado por meio da técnica μ -PD, onde fibras longas retas foram encontradas. Os autores também identificaram que microfibras podem estar crescendo com forma sinusoidal. Nos eutéticos Al₂O₃-LnAlO₃ (Ln = Sm, Gd), foi possível identificar uma variação na microestrutura, quando se aumenta a velocidade de puxamento, da “escrita chinesa” para um padrão fibroso ou colônias em forma de hastes misturado com a microestrutura de complexo regular (ANDREETA et al., 2002; SANGÜESA, 2010; YOSHIKAWA et al., 2000).

Este efeito ainda não foi detectado no caso dos eutéticos $\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}$ - LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) direcionalmente solidificados. A razão para isso pode estar no fato em que as variações das velocidades de puxamento empregadas no experimento, não foram o suficiente para causar esta transição, ou como reportado por Jackson (HUNT et al., 1966) na natureza das fases interface sólido/líquido.

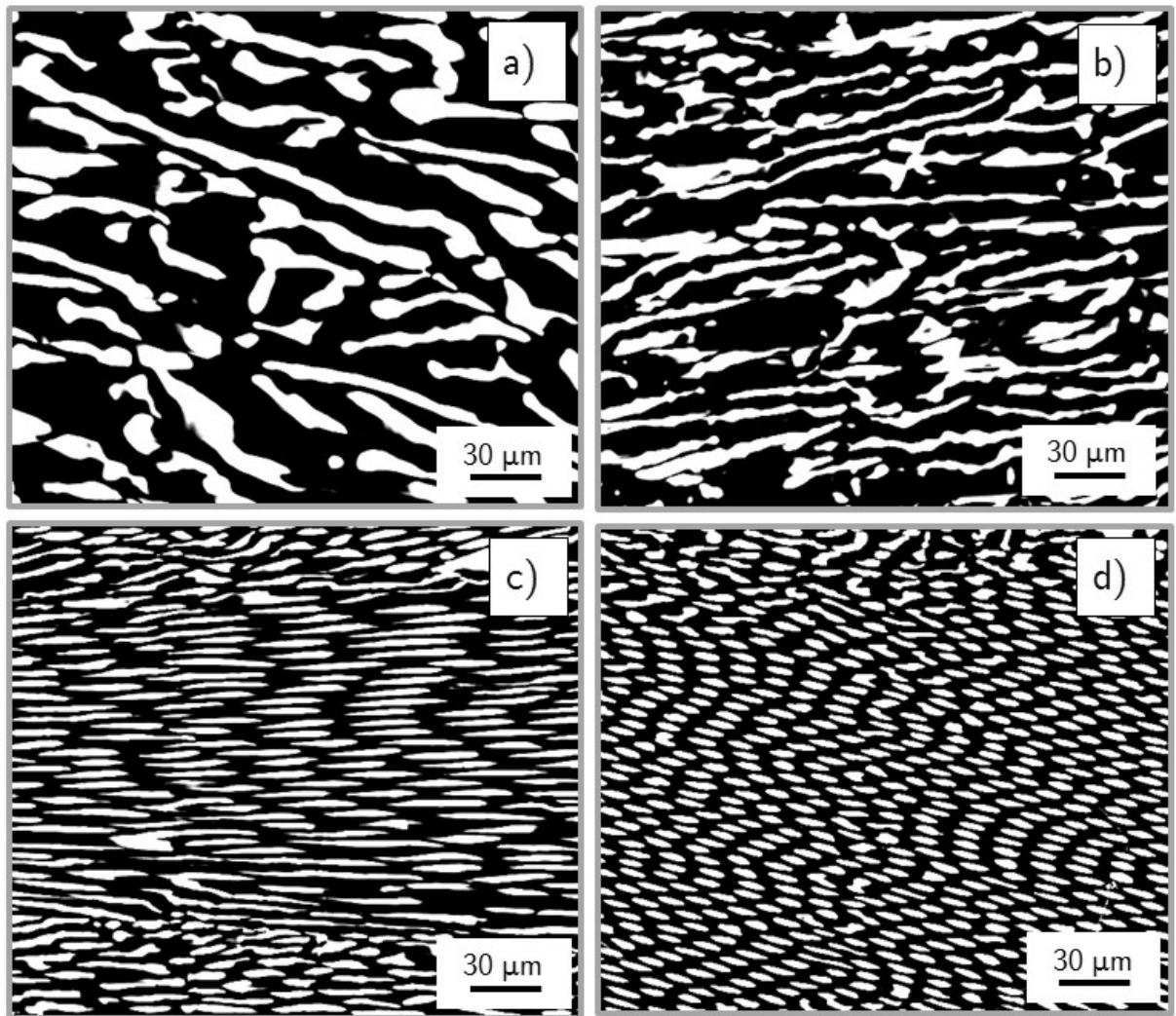


Figura 5.32: Padrões microestruturais das fibras eutéticas de NdAlO_3 - $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ com diferente velocidades de puxamento: **a)** 0,08 mm/ min (Eut1); **b)** 0,17 mm/ min (Eut2); **c)** 0,47 mm/ min (Eut3) e **d)** 0,92 mm/ min (Eut4). O padrão fibroso foi obtido somente para Eut 3 e Eut4.

Apesar da complexidade da microestrutura da fibra eutética, a dependência do espaçamento médio entre as fases eutéticas (λ , μm) sobre a velocidade de puxamento (V , $\mu\text{m/s}$), fitada para as fibras eutéticas de $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$, foi muito bem validada para a relação $\lambda^2 V = \text{constante}$, definida por Jackson-Hunt para microestruturas eutéticas (HUNT et al., 1966), assim como ilustrado na Figura 5.33. O valor da constante para essas condições experimentais foi determinado como $(8,2 \pm 0,3) \mu\text{m}^3/\text{s}$.

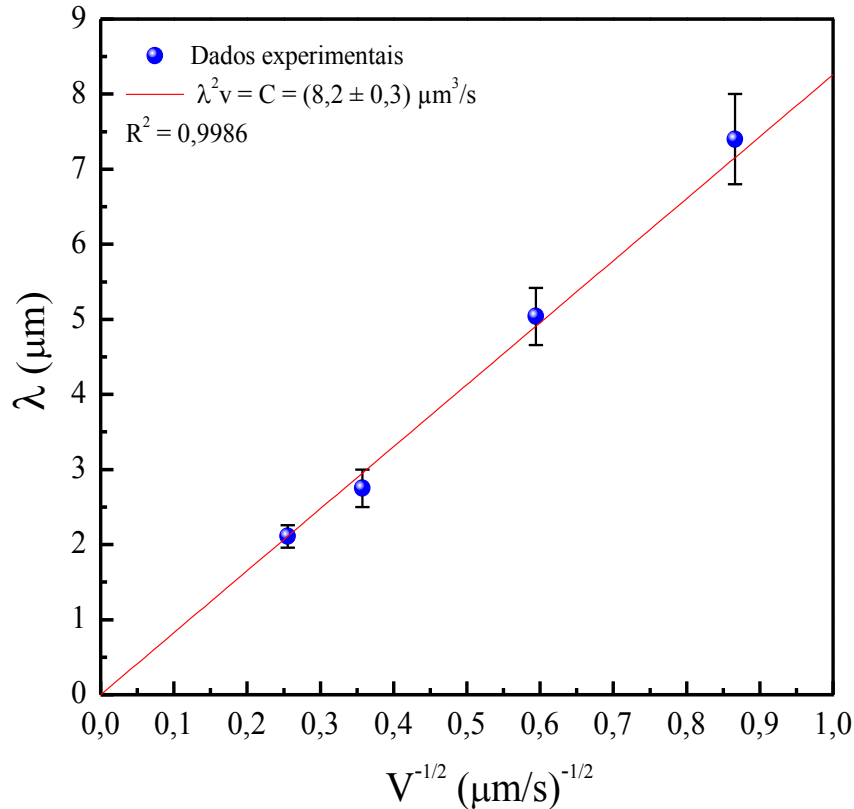


Figura 5.33: Dependência do espaçamento médio entre as fases NdAlO_3 e $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ sobre as velocidades de puxamento, obedecendo a relação de eutéticos: $\lambda^2 v = C = (8,2 \pm 0,3) \mu\text{m}^3/\text{s}$ de acordo com Jackson-Hunt.

A magnitude das velocidades de puxamento foi um fator determinante para a definição do espaçamento médio entre as fases. A velocidade de puxamento mais alta, como esperado produziu menor espaçamento entre as fases. As análises do espaçamento médio entre as fases mostraram que a relação de Jackson-Hunt, foi obedecida em todo o intervalo de velocidade de puxamento utilizado; desta forma é possível realizar o controle da microestrutura deste eutético.

5.6.1. Considerações parciais

Compósitos eutéticos de NdAlO_3 - $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ no formato de fibras foram produzidos através da técnica LHPG. Apesar da sua complexidade, a microestrutura desse compósito foi controlada e a relação de Jackson e Hunt foi mantida em todo o intervalo das velocidades de puxamento utilizadas. Devido às propriedades mecânicas e ópticas das fases eutéticas individuais, estes compostos apresentam-se como candidatos com enorme potencial para aplicações dentro da ciência e engenharia de materiais. Foram realizados testes de aquecimento com pontas deste compósito nas fibras de safira. Entretanto na interface NdAlO_3 - $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ com a safira ocorre dissipação da energia do laser de bombeio, devido esta ponta ser opaca, impossibilitando desta forma o uso deste compósito como conversor foto térmico.

Considerações finais

6. Considerações finais

Foi possível o desenvolvimento de um novo conversor fototérmico, por meio da produção de pontas cristalinas de composição NdAlO_3 em fibras monocristalinas de safira, com maior estabilidade física e química, através da técnica LHPG. A relação linear da temperatura gerada na ponta em função da variação do bombeamento do laser de diodo indica que a temperatura da ponta pode ser facilmente controlada pela potência óptica. Além disso, as pontas foram produzidas com elevada estabilidade física e química, desta forma, elas propiciam melhores propriedades do que suas contrapartes que são atualmente usadas, tornando-as muito mais adequadas para aplicações de termoterapia a laser. O aquecimento com as pontas que foram desenvolvidas por se tratar de um aquecimento muito mais localizado poderá evitar danos nos tecidos vizinhos ao tecido a ser tratado. Nossos resultados evidenciam que estas pontas são adequadas para serem utilizadas dentro da termoterapia pontual a quente, sendo promissoras para uma variedade de aplicações clínicas, tais como tratamento de pequenos tumores, neurocirurgia, desobstrução de aneurismas, malformações vasculares e dermatologia. O método LHPG possibilita produzir pontas com dimensões que podem ser inferiores a 0,2 mm em diâmetro, o que será adequado para alta precisão em operações de cirurgia microscópicas.

Fibras monocristalinas de NdAlO_3 foram produzidas pela primeira vez ao nosso conhecimento, através da técnica LHPG.. As fibras apresentaram alta qualidade estrutural e óptica. Além de mostrarem alta potencialidade de uso como matriz para laser de diodo com comprimento de onda entre 800-810 nm. Baseados nas análises de espectroscopia microRaman realizadas neste material, fomos capazes de atribuir os fônons Raman ativos medidos relacionados à estrutura desta fibra. Enquanto a cela unitária do cristal poderia ser atribuída a grupos espaciais de acordo com a difratometria de monocristais, a espectroscopia Raman ressonante combinada com as ferramentas de teoria de grupos nos permitiu propor uma redução na simetria, induzida pelo relação atômica não- estequiométrica Nd/Al (1,06/0,94).

Apresentamos um estudo sistemático sobre a solidificação direcional da produção de fibras eutéticas NdAlO_3 - $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ através da técnica LHPG. A possibilidade de variação na composição/estequiometria pode afetar o crescimento de ambas as fases eutéticas, o que poderia aumentar ainda mais a complexidade local destas microestruturas.

Foram observadas alterações na microestrutura das fibras eutéticas puxadas dentro do intervalo de 0,08 a 0,92 mm/ min. Apesar da complexidade da microestrutura, a relação $\lambda^2 V = C = (8,3 \pm 0,2) \mu\text{m}^3/\text{s}$, definida por Jackson e Hunt, foi muito bem aplicada para este sistema; possibilitando desta forma o controle da microestrutura. Também vale aqui ressaltar que o estudo sistemático do espaçamento entre as fases do eutético $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ através técnica LHPG é inédito.

6.1. Continuidade da Pesquisa

1. Melhorar sistema de acoplamento fibra óptica-fibra monocristalina, de forma a melhorar a eficiência do aquecimento da ponta;
2. Produzir protótipo do sistema de aquecimento para realizar ensaios com aplicação na termoterapia pontual a laser;
3. Efetuar puxamento das fibras eutéticas $\text{NdAlO}_3\text{-NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ em velocidades superiores a 0,92 mm/ min;
4. Realizar estudos para explorar as propriedades mecânicas deste eutético.

Referências bibliográficas

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA SILVA, R. **Crescimento e propriedades de fibras monocristalinas de niobatos e tantalatos preparados pela técnica LHPG.** (Tese de Doutorado). IFSC-USP, São Carlos. (2005).
- ANDERSSON-ENGELS, S.; RALSGARD, A.; SVENSSON, J.; JOHANSSON, T. **Tissue temperature measurements during interstitial laser therapy using Cr³⁺-doped crystals at the fiber tip.** Optical Society of America, (2002)
- ANDREETA, E. R. M. **Solidificação direcional de compostos eutéticos de óxidos refratários usando o método de fusão a laser.** (Tese de Doutorado). Interunidades_CEM - USP, São Carlos-SP. (2002).
- ANDREETA, E. R. M.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Laser heated pedestal growth of Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic fibers. **Journal of Crystal Growth**, v. 234, n. 4, p. 782–785, (2002a).
- ANDREETA, J. P. **Crescimento de cristais uma abordagem fenomenológica.** (Tese de Livre Docência). IFSC-USP, São Carlos-SP. (1996a).
- ANDREETA, J. P. **Cristalização: teoria e prática.** São Carlos-SP: IFSC-USP. (1999).
- ANDREETA, M. R. B. **Implantação da técnica de crescimento de cristais por fusão a laser e a preparação de fibras monocristalinas óxidas.** (Dissertação de Mestrado). IFSC-USP, São Carlos-SP. (1996b).
- ANDREETA, M. R. B. **Preparação de fibras monocristalinas dos compostos REAlO₃ e REVO₄ (RE=La, Gd e Y) através de um processo de fusão a laser microcontrolado.** (Tese de Doutorado). IFSC-USP, São Carlos-SP. (2001).
- ANDREETA, M. R. B.; CARASCHI, L. C.; HERNANDES, A. C. Automatic Diameter Control System Applied to the Laser Heated Pedestal Growth Technique. **Materials Research**, v. 6, n. 1, p. 107–110, (2002b).
- ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Laser-Heated Pedestal Growth of Oxide Fibers Springer Handbook of Crystal Growth. In: DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K.; PRASAD, V.; DUDLEY, M. (Eds.). Springer Handbook of Crystal Growth, Springer Berlin Heidelberg. (2010). p. 393–432.
- ANTIC-FIDANCEV, E.; CARO, P. Optical absorption spectrum of the b-alumina-neodymia phase. **C. R. Acad. Sc. Paris**, v. t.284, Sér, p. 471–474, (1977).
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química.** 7a. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC. (2002).v. 2

AYALA, A.; PASCHOAL, C.; GUEDES, I.; PARAGUASSU, W.; FREIRE, P.; MENDES FILHO, J.; MOREIRA, R.; et al. Disorder-induced symmetry lowering in the CsInMgF₆ pyrochlore crystal. **Physical Review B**, v. 66, n. 21, p. 214105, dez. (2002).

BARNES, N. P.; STORM, M. E.; CROSS, P. L.; SKOLAUT JR., M. W. Efficiency of Nd laser materials with laser diode pumping. **Quantum Electronics, IEEE Journal of**, v. 26, n. 3, p. 558–569, (1990).

BETROUNI, N.; NEVOUX, P.; LEROUX, B.; COLIN, P.; PUECH, P.; MORDON, S. An anatomically realistic and adaptable prostate phantom for laser thermotherapy treatment planning. **Medical Physics**, v. 40, n. 2, (2013).

BIRKEDAL, D.; LEOSON, K.; HVAM, J. M. Long lived coherence in self-assembled quantum dots. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 22, p. 227401, (2001).

BRUGNONI, C.; DUCATI, U.; CHEMELLI, C.; SCAGLIOTTI, M.; CHIODELLI, G. SOFC cathode/electrolyte interfaces. Part II: Study of NdAlO₃ diffusion barriers. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 3-4, p. 183–188, (1995).

BURRUS, C. A.; STONE, J. Single-crystal fiber optical devices: A Nd:YAG fiber laser. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 6, p. 318–320, (1975).

CARPENTIER, A.; MCNICHOLS, R. J.; STAFFORD, R. J.; GUICHARD, J.-P.; REIZINE, D.; DELALOGUE, S.; VICAUT, E.; et al. Laser thermal therapy: Real-time MRI-guided and computer-controlled procedures for metastatic brain tumors. **Lasers in Surgery and Medicine**, v. 43, n. 10, p. 943–950, (2011).

CARVALHO, R. G.; PIRES, M. S.; FERNANDES, A. J. S.; SILVA, R. F.; COSTA, F. M. Directionally solidified eutectic and off-eutectic mullite–zirconia fibres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 5, p. 953–963, (2013).

CHEN, N.; CHEN, S. F.; ZHU, H. F.; LIU, S. P.; CHEN, Z. Y.; PANG, F. F.; WANG, T. Y. In vivo experiments of laser thermotherapy on liver tissue with FBG temperature distribution sensor. In: FAN, X.; XIAO, H.; WANG, A. (Eds.). **Photonic Microdevices/Microstructures for Sensing Iv**. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering. (2012). v. 8376.

COUTURES, J. P. The Al₂O₃-Nd₂O₃ Phase Diagram. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 3, p. 105–107, (1985).

CRUZ, S. F. DE A. **Crescimento e caracterização de monocristais de BaY₂F₈:TR onde TR = Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺**. (Tese de Doutorado). IPEN-USP, São Paulo-SP. (2008).

DAROLIA, R.; FU, M.; GORMAN, M.; NAGARAJ, B. A. **Thermal barrier coating systems including a rare earth aluminate layer for improved resistance to CMAS infiltration and coated articles**, (2011).

DE CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O. Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons Terras Raras. **Quim. Nova**, v. 31, n. 8, p. 2083–2090, (2008).

EDMONDS, W. R. The Reflexicon, a New Reflective Optical Element, and Some Applications. **Applied Optics**, v. 12, n. 8, p. 1940–1945, (1973).

EGOROV, S. A.; SKINNER, J. L. On the theory of multiphonon relaxation rates in solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 4, p. 1533–1543, (1995).

FAHEY, R. E.; STRAUSS, A. J.; ANDERSON, A. C. Vertical gradient-freeze growth of aluminate crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, n. 1–4, Part 2, p. 672–679, (1993).

FANG, H. S.; PAN, Y. Y.; ZHENG, L. L.; ZHANG, Q. J.; WANG, S.; JIN, Z. L. To investigate interface shape and thermal stress during sapphire single crystal growth by the Cz method. **Journal of Crystal Growth**, v. 363, n. 0, p. 25–32, (2013).

FEIGELSON, R. S. Growth of fiber crystals. In: KALDIS, E. (Ed.). **Crystal Growth of Electronic Materials**. Amsterdam: Elsevier Science. (1985). p. 127.

FEIGELSON, R. S. Pulling optical fibers. **Journal of Crystal Growth**, v. 79, n. 1-3, Part 2, p. 669–680, (1986).

FINKMAN, E.; COHEN, E.; VAN UITERT, L. G. Electronic Raman Effect and Spectroscopic Studies of NdAlO₃. **Physical Review B**, v. 7, n. 7, p. 2899–2909, (1973).

GALEA, M.; CAUCHI, P.; KEMP, E. Diode laser thermotherapy for conjunctival vascular malformations. **Clinical & Experimental Ophthalmology**, v. 41, n. 3, p. 307–308, (2013).

GELLER, S.; BALA, V. B. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. II. Rare earth alluminates. **Acta Crystallographica**, v. 9, n. 12, p. 1019–1025, (1956).

GODINA, N. A.; KELLER, E. K. Formation conditions of lanthanum, praseodymium and neodymium aluminates. **Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.**, v. 1, p. 24–31, (1966).

GRATTAN, K. T. V.; ZHANG, Z. Y.; SUN, T.; SHEN, Y.; TONG, L. M.; DING, Z. Sapphire-ruby single-crystal fibre for application in high temperature optical fibre thermometers: Studies at temperatures up to 1500 °C. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 7, p. 981–986, (2001).

H. JELÍNKOVÁ, J. Š.; A. DOUPLIK, G. SAIKO, I. SCHELKANOVA, V. V. T.; MATSUURA, Y. Diagnostics, Therapy and Surgery. In: JELÍNKOVÁ, H. (Ed.). **Lasers for Medical Applications**. Oxford Cambridge Philadelphia New delhi: Woodhead Publishing Limited. (2013). p. 127–250.

HAO, C. H.; CHASE, L. L.; MAHAN, G. D. Raman scattering in β -alumina. **Physical Review B**, v. 13, n. 10, p. 4306–4313, (1976).

HARALDSDOTTIR, K. H.; IVARSSON, K.; JANSNER, K.; STENRAM, U.; TRANBERG, K. G. Changes in immunocompetent cells after interstitial laser thermotherapy of breast cancer. **Cancer Immunology Immunotherapy**, v. 60, n. 6, p. 847–856, (2011).

HERNANDES, A. C. **Tópicos em crescimento de cristais**. (Tese de Livre Docência). IFSC-USP, São Carlos-SP. (2001).

HERRINGER, J. H.; NICHOLAS, D. Fiber-Optic Contact Microsoldering Device. **Appl. Opt.**, v. 37, n. 36, p. 8426–8428, (1998).

HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; CHAKOUMAKOS, B. C. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 4, (2000).

HUANG, C.-L.; CHEN, Y.-C. Influence of V_2O_5 additions to $NdAlO_3$ ceramics on sintering temperature and microwave dielectric properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 1, p. 167–173, (2003).

HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Lamellar and rod eutectic growth. **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, v. 236, n. 8, p. 1129–1142, (1966).

HUSEBY, I. C.; KLUG, F. J. **Mixed oxide compound $NdAlO_3$ for casting advanced superalloy materials** (USA, Ed.) **General Electric Company USA**, (1979).

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, (1962).

KIEL, A. Multiphonon spontaneous emission in paramagnetic crystals. In: P. GRIVET AND N. BLOEMBERGEN (Ed.). **Quantum Electronics**. New York: Columbia University Press. (1964). v. 1p. 765.

KOŁODZIEJAK, K.; TURCZYŃSKI, S.; DIDUSZKO, R.; KLIMEK, L.; PAWLAK, D. A. $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$ - $TbScO_3$ eutectic self-organized microstructure for metamaterials and photonic crystals application. **Opto-Electronics Review**, v. 14, n. 3, p. 205–211, (2006).

KONDO, S.; TATEISHI, K.; ISHIZAWA, N. Structural Evolution of Corundum at High Temperatures. **Japanese journal of applied physics**, v. 47, n. 1, p. 616–619, (2008).

KROUMOVA, E.; PEREZ-MATO, J. M.; AROYO, M. I. WYCKSPLIT: a computer program for determination of the relations of Wyckoff positions for a group-subgroup pair. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, n. 4, p. 646, (1998).

L. A. RISEBERG.; H. W. MOOS. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. **Physical Review**, v. 174, n. 2, p. 429–438, (1968).

LAIDOUNE, A.; LEBBOU, K.; BAHLOUL, D.; SMADI, M.; ZEREG, M. Yttria stabilized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic crystal fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method. **Optical Materials**, v. 32, n. 7, p. 731–734, (2010).

LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. [s.l: s.n.].p. 624

LUFASO, M. W.; WOODWARD P. M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. **Acta Crystallogr B**, v. 57, p. 725–38, (2001).

MACIEL, G. S.; RAKOV, N.; ZANON, R. A. DE S.; FELLOWS, C. E.; GUIMARÃES, R. B.; RODRIGUES JR, J. J. Red photoluminescence in NdAlO_3 crystalline ceramic powders prepared by combustion synthesis. **Chemical Physics Letters**, v. 465, n. 4–6, p. 258–260, (2008).

MAH, T.; PARTHASARATHY, T. A.; MATSON, L. E. Processing and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Composite. In: **14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings**. John Wiley & Sons, Inc. (2008). p. 1617–1627.

MAIA, L. J. Q. **Síntese e caracterização de filmes finos do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ para aplicação como amplificadores ópticos planares**. (Tese de Doutorado). IFSC-USP/Université Joseph fourier-França, São Carlos-SP. (2006).

MAREZIO, M.; DERNIER, P. D.; REMEIKA, J. P. The crystal structures of orthorhombic SmAlO_3 and of trigonal NdAlO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 11–19, (1972).

MATHUR, S.; VEITH, M.; SHEN, H.; HÜFNER, S.; JILAVI, M. H. Structural and Optical Properties of NdAlO_3 Nanocrystals Embedded in an Al_2O_3 Matrix. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 2, p. 568–582, (2002).

MEDEIROS, I. S.; ANDREETA, E. R. M.; HERNANDES, A. C. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ eutectic fibers of high modulus of rupture produced by the laser heated pedestal growth technique. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 11, p. 3874–3877, (2007).

MENSEL, B.; WEIGEL, C.; HOSTEN, N. Laser-Induced Thermotherapy. **Recent Results in Cancer Research**, v. 167, p. 69–75, (2006).

MERBERG, G. N.; HARRINGTON, J. A. Optical and mechanical properties of single-crystal sapphire optical fibers. **Appl. Opt.**, v. 32, n. 18, p. 3201–3209, (1993).

MESA, M. C.; OLIVETE, P. B.; MERINO, R. I.; ORERA, V. M. Optical absorption and selective thermal emission in directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$ eutectics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13–14, p. 2587–2596, (2013).

MIYAZAWA, Y.; TOSHIMA, H.; MORITA, S. The growth of NdAlO₃ single crystals by Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, n. 1-4, Part 2, p. 668–671, (1993).

MIZUNO, M.; YAMADA, T.; NOGUCHI, T. Phase Diagram of the System Al₂O₃-Nd₂O₃ at High Temperatures. **Journal of the Ceramics Society of Japan**, v. 85, n. 2, p. 90–95, (1977).

NAKAGAWA, N.; OHTSUBO, H.; WAKU, Y.; YUGAMI, H. Thermal emission properties of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ eutectic ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 8, p. 1285–1291, jan. (2005).

OLIETE, P. B.; MESA, M. C.; MERINO, R. I.; ORERA, V. M. Processing, microstructure and optical properties of the directionally solidified Al₂O₃-EuAlO₃ eutectic rods. **Journal of Crystal Growth**, v. 360, n. 0, p. 123–126, (2011).

ORERA, V. M.; PEÑA, J. I.; OLIETE, P. B.; MERINO, R. I.; LARREA, A. Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods. **Journal of Crystal Growth**, v. 360, n. 0, p. 99–104, (2012).

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análise Microestrutural**. 1. ed. São Paulo: Editora Hemus. (1985).p. 190

PALACIOS, E.; BARTOLOMÉ, J.; LUIS, F.; SONNTAG, R. Nuclear polarization of Nd in the pseudocubic perovskite NdAlO₃ studied by neutron diffraction below 1 K. **Physical Review B**, v. 68, n. 22, p. 224425, (2003).

PARK, B.; PROVINE, J.; JUNG, I. W.; HOWE, R. T.; SOLGAARD, O. Photonic Crystal Fiber Tip Sensor for High-Temperature Measurement. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 11, p. 2643–2648, (2011).

PAWLAK, D. A.; KOLODZIEJAK, K.; ROZNIATOWSKI, K.; DIDUSZKO, R.; KACZKAN, M.; MALINOWSKI, M.; PIERSA, M.; et al. PrAlO₃-PrAl₁₁O₁₈ Eutectic: Its Microstructure and Spectroscopic Properties. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 4, p. 1243–1249, (2008).

PEÑA, J. I.; MERINO, R. I.; DE LA FUENTE, G. F.; ORERA, V. M. Aligned ZrO₂(c)-CaZrO₃ eutectics grown by the laser floating zone method: Electrical and optical properties. **Advanced Materials**, v. 8, n. 11, p. 909–912, (1996).

PHOMSAKHA, V.; DJEU, N. Fiber-optic high-temperature thermal source. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 8, p. 2987–2988, (1996).

RAO, M. R. High quality YBa₂Cu₃O_{7-x}/NdAlO₃/YBa₂Cu₃O_{7-x} trilayers on (100) MgO for microwave applications. **Thin Solid Films**, v. 306, n. 1, p. 141–146, (1997).

RODRIGUES, J. E. F. S.; MOREIRA, E.; BEZERRA, D. M.; MACIEL, A. P.; DE ARAUJO PASCHOAL, C. W. Ordering and phonons in Ba₃CaNb₂O₉ complex perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3298–3303, (2013).

ROULT, G.; PASTUSZAK, R.; MARCHAND, R.; LAURENT, Y. Affinement de la structure de NdAlO_3 par diffraction de neutrons selon la methode du temps de vol. **Acta Crystallographica Section C**, v. 39, n. 6, p. 673–675, (1983).

RUDOLPH, P.; FUKUDA, T. Fiber Crystal Growth From the Melt. **Crystal Research and Technology**, v. 34, n. 1, p. 3–40, (1999).

SAAL, J. E.; SHIN, D.; STEVENSON, A. J.; MESSING, G. L.; LIU, Z.-K. First-Principles Calculations and Thermodynamic Modeling of the Al_2O_3 – Nd_2O_3 System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 10, p. 3355–3361, (2008).

SAKATA, S.; WAKU, Y. **Ceramic composite material for optical conversion and use thereof**, (2006).

SANGÜESA, A. A. **Procesado por fusión zonal con láser y caracterización de fibras eutéicas de Al_2O_3 - SmAlO_3** . Zaragoza, Spain: Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, Universidad de Zaragoza. (2010).

SANTOS, F. B. M. **Desenvolvimento e avaliação de placa polimérica derivada de óleo de mamona para termoterapia**. (Tese de Doutorado) - Interunidades em Bioengenharia - USP, São Carlos-SP. (2010).

SATHE, V. G.; DUBEY, A. Broken symmetry in LaAlO_3 single crystal probed by resonant Raman spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 38, p. 382201, (2007).

SCOTT, J. F. Raman Study of Trigonal-Cubic Phase Transitions in Rare-Earth Aluminates. **Physical Review**, v. 183, n. 3, p. 823–825, (1969).

SGURA, R.; MEDEIROS, I. S.; CESAR, P. F.; CAMPOS, A. A.; HERNANDES, A. C. Porcelain monolayers and porcelain/alumina bilayers reinforced by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ fibers. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 5, n. 1, p. 110–115, (2012).

SHAMBAT, G.; RAJASEKHAR KOTHAPALLI, S.; KHURANA, A.; PROVINE, J.; SARMIENTO, T.; CHENG, K.; CHENG, Z.; et al. A photonic crystal cavity-optical fiber tip nanoparticle sensor for biomedical applications. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 21, p. -, (2012).

SHISHIDO, T.; OKADA, S.; KUDOU, K.; NAKAJIMA, K. Flux Growth of Perovskite-type Rare Earth Orthoaluminates at Atmospheric Pressure. **Pacific Science Review**, v. 10, n. 1, p. 45–48, (2008).

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**. 4th. ed. Fort Worth Saunders College Pub. (1992).p. 568–571

SOBOLEVA, L.; CHIRKIN, A. Y_2O_3 - Al_2O_3 - Nd_2O_3 phase diagram and the growth of $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals. **Crystallography Reports**, v. 48, n. 5, p. 883–887, (2003).

STOCK, K.; HIBST, R. Smart fiber tips for dental laser applications. **Medical Laser Application**, v. 23, n. 1, p. 6–13, (2008).

STOCK, K.; STEGMAYER, T.; GRASER, R.; FÖRSTER, W.; HIBST, R. Comparison of different focusing fiber tips for improved oral diode laser surgery. **Lasers in Surgery and Medicine**, v. 44, n. 10, p. 815–823, (2012).

STREK, W.; MARCINIAK, L.; HRENIAK, D.; LUKOWIAK, A. Anti-Stokes bright yellowish emission of NdAlO₃ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 2, p. 4305–4311, (2012).

STUBICAN, V. S.; BRADT, R. C. Eutectic Solidification in Ceramic Systems. **Annual Review of Materials Science**, v. 11, n. 1, p. 267–297, (1981).

SU, H.; ZHANG, J.; YU, J.; LIN, L.; FU, H. Directional solidification and microstructural development of Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic ceramic in situ composite under rapid growth conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 12, p. 4420–4425, (2011).

SZYŚIAK, A.; KLIMM, D.; GANSCHOW, S.; MIRKOWSKA, M.; DIDUSZKO, R.; LIPIŃSKA, L.; KWASNIEWSKI, A.; et al. The investigation of YAlO₃–NdAlO₃ system, synthesis and characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 35, p. 8615–8619, (2011).

TANAKA, I.; KOBASHI, M.; KOJIMA, H. Single crystal growth of pure and Y-substituted NdAlO₃ by the floating zone (FZ) method. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, n. 1-4, Part 2, p. 680–683, (1993).

TONG, L. M.; ZHU, D.; LUO, Q.; HONG, D. A laser pumped Nd³⁺-doped YAG fiber-optic thermal tip for laser thermotherapy. **Lasers in Surgery and Medicine**, v. 30, n. 1, p. 67–69, (2002).

TOPOROV, N. A.; KISELEVA, T. P. The Al₂O₃-Nd₂O₃ binary system and some data on the Al₂O₃-Nd₂O₃-SiO₂ system. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 6, n. 10, p. 1193–1196, (1961).

UMA GARG; GARG, M. K.; SINGH, M. Lasers in Medicine. **Journal Of Advance Researches In Biological Sciences (A Peer Reviewed Indexed Medical Journal)**, v. 5, n. 2, p. 177–180, (2013).

VASYLECHKO, L.; SHMANKO, H.; OHON, N.; PROTS, Y.; HOFFMANN, S.; UBIZSKII, S. Lattice crossover and phase transitions in NdAlO₃–GdAlO₃ system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, n. 0, p. 101–107, (2013).

WESLEY, Q. S. **Investigações de perdas por down-conversion e upconversion em materiais laser dopados com Nd³⁺ usando a técnica de lente térmica.** (Dissertação de Mestrado). Instituto de Física - UFAL, Maceió-AL. (2011).

WU, P.; PELTON, A. D. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 179, n. 1–2, p. 259–287, (1992).

YANG, J.; DALFSEN, K. VAN; WÖRHOFF, K.; AY, F.; POLLNAU, M. High-gain $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ channel waveguide amplifiers at 880 nm, 1060 nm, and 1330 nm. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 101, n. 1, p. 119–127, (2010).

YOSHIKAWA, A.; HASEGAWA, K.; LEE, J. H.; DURBIN, S. D.; EPELBAUM, B. M.; YOON, D. H.; FUKUDA, T.; et al. Phase identification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ (RE=Sm–Lu,Y) eutectics. **Journal of Crystal Growth**, v. 218, n. 1, p. 67–73, (2000).

ZHANG, J.; SU, H.; SONG, K.; LIU, L.; FU, H. Microstructure, growth mechanism and mechanical property of Al_2O_3 -based eutectic ceramic in situ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 7, p. 1191–1198, (2011).

ZHANG, Z. M.; CHOI, B. I.; FLIK, M. I.; ANDERSON, A. C. Infrared refractive indices of LaAlO_3 , LaGaO_3 , and NdGaO_3 . **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 11, n. 11, p. 2252–2257, nov. (1994).

ZHENG, H.; CSETE DE GYÖRGYFALVA, G. D. C.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I. M.; YARWOOD, J. Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO_3 -based microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 14, p. 2653–2659, (2003).

ZHENG, Y.; LI, H.; ZHOU, T.; ZHAO, J.; YANG, P. Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramic composites prepared by explosion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, n. 0, p. 475–480, (2013).

ZHU, X. S.; HARRINGTON, J. A.; LAUSTSEN, B. T.; DESHAZER, L. G. Single-crystal YAG fiber optics for the transmission of high energy laser energy. **Proc. of SPIE**, v. 7894, (2011).

¹ Referências elaboradas conforme NBR 6023/2002.

Anexos

Apêndice A

Lei da conservação de energia

No processo de crescimento de fibras monocristalinas, podemos considerar a transferência de calor durante a solidificação em uma dimensão como uma primeira aproximação. De uma maneira geral, para um sólido opaco, isotrópico, com interface plana e movendo-se com uma velocidade V , na direção z , a equação da transferência de calor pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} - 2P_t \frac{\partial \theta}{\partial Z} - 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})\theta = 2P_t \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (A_1)$$

Podemos reescrever esta equação de maneira a facilitar sua solução utilizando as seguintes mudanças de variáveis:

$$\theta = \frac{T - T_o}{T_i - T_o}; \quad Z = \frac{z}{r}; \quad \tau = \frac{V.t}{r} \quad (A_2)$$

em que T_i é a temperatura da interface de crescimento, T_o é a temperatura ambiente do crescimento, V é a velocidade de crescimento, r é o raio da fibra, e t é o tempo. Bi_{conv} e Bi_{rad} são os números de Biot convectivo e radiativo, respectivamente, e P_t é o número de Péclet (ANDREETA, 1996; ANDREETA et al., 2010).

Os números de Biot e Péclet podem ser expressos por (ANDREETA, 1996):

$$Bi_{conv} = h\alpha \quad (A_3)$$

$$Bi_{rad} \approx \frac{\varepsilon\sigma T_m^3}{K}\alpha \quad (A_5)$$

$$P_t = \frac{V_F \rho c_p \alpha}{2K} \quad (A_6)$$

Sendo h a constante de resfriamento, ρ a densidade do material, c_p o calor específico, K a condutividade do cristal, ε a emissividade, σ a constant de Steffan-Boltzmann e T_m a temperature de fusão do material. O número de Biot pode ser descrito como a relação entre o calor dissipado na superfície da fibra em comparação a condição de irradiação de calor da fibra, e o número de Pécler é a razão entre o fluxo de calor devido ao movimento da fibra e o conduzido axialmente. A solução da equação (A₁) para a temperatura em função da distância axial da zona fundida é dada por (ANDREETA, 1996; ANDREETA et al., 2010):

$$T(z) = T_0 + (T_i - T_0)e^{-\{[P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]^{\frac{1}{2}} - P_t\}\left(\frac{z}{r}\right)} \quad (A_7)$$

O gradiente de temperatura axial na interface sólido/líquido ($z=0$), que é um importante parâmetro macroscópico de controle do processo de crescimento de cristais, visto que quase a totalidade dos fenômenos físico-químicos ocorrem nesta região, pode ser obtido derivando-se a equação (A₇) em relação a z :

$$G'(0) \equiv \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = -(T_i - T_0) \{ [P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]^{\frac{1}{2}} - P_t \} \left(\frac{1}{r} \right) \quad (A_8)$$

É importante ressaltar a dependência explícita do gradiente de temperatura axial na interface de crescimento com o raio da fibra. Um mesmo material crescido com diferentes diâmetros estará, portanto, sujeito a diferentes gradientes de temperatura na interface sólido/líquido e, conseqüentemente, a diferentes velocidades reais de crescimento. A tensão térmica gerada por um elevado gradiente de temperatura é a principal causa de defeitos e trincas nas fibras monocristalinas. Assim, para que ocorra um crescimento estável, é necessário que se mantenha o diâmetro da fibra constante durante todo o processo de crescimento (ANDREETA, 1996; ANDREETA et al., 2010).

Referências ¹

ANDREETA, M. R. B. **Implantação da técnica de crescimento de cristais por fusão a laser e a preparação de fibras monocristalinas óxidas**. (Dissertação de Mestrado). IFSC-USP, São Carlos-SP. (1996).

ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Laser-Heated Pedestal Growth of Oxide Fibers Springer Handbook of Crystal Growth. In: DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K.; PRASAD, V.; DUDLEY, M. (Eds.). Springer Handbook of Crystal Growth, Springer Berlin Heidelberg. (2010). p. 393–432.

¹ Referências elaboradas conforme NBR 6023/2000.

Apêndice B

Fichas ICSD

Al₂O₃

ICSD Collection Code 10425

Reference	Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982) (1980) 36, p228-p230..
Author	Ishizawa, N.; Miyata, T.; Minato, I.; Marumo, F.; Iwai, S.I.
Name	Aluminium oxide
Formula	Al ₂ O ₃
Space group	R -3cH(167)
Crystal system	trigonal
Cell Parameters	a = 4.754(1) b = 4.754(1) c = 12.99(2)
Cell Angles	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$
Cell Volume	254.25 Å ³
Temperature	300 K
Wyckoff Seq.	e c
Axis Ratios	a/b = 1.0000 b/c = 0.3660 c/a = 2.7324
Calc. Dens.	4.00
Formula Units per Cell	6
Crystal Class	-3m
Laue Class	-3m

Param Atom	Lbl	OxState	Wyck symb	X	Y	Z	U	SOF
Al	1	+3.00	12c	0.0000	0.0000	0.1477		
O	1	-2.00	18e	0.3064	0.0000	0.2500		

NdAlO₃

ICSD Collection Code 249018

Reference	Journal of Solid State Chemistry (2006) 179, (11) p3445-p3455.
Author	Martin-Sedeno, M.C.; Marrero-Lopez, D.; Losilla, E.R.; Bruque, S.; Nunez, P.; Aranda, M.A.G.
Name	Aluminium neodymium oxide
Formula	Al Nd O ₃
Space group	R-3cH(167)
Crystal system	trigonal
Cell Parameters	a = 5.3259(6) b = 5.3259 c = 12.9558(24)
Cell Angles	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$
Cell Volume	318.26 Å ³
Temperature	300 K
Wyckoff Seq.	e b a
Axis Ratios	a/b = 1.0000 b/c = 0.4111 c/a = 2.4326
Calc. Dens.	6.86
Formula Units per Cell	6
Crystal Class	-3m
Laue Class	-3m

Param Atom	Lbl	OxState	Wyck symb	X	Y	Z	U	SOF
Nd	1	+3.00	6a	0.0000	0.0000	0.2500	0.00621	
Al	1	+3.00	6b	0.0000	0.0000	0.0000	0.00608	
O	1	-2.00	18e	0.4523	0.0000	0.2500	0.00874	

NdAl₁₁O₁₈

ICSD Collection Code 249018

Reference	Journal of Solid State Chemistry (2006) 179, (11) p3445-p3455.
Author	Martin-Sedeno, M.C.; Marrero-Lopez, D.; Losilla, E.R.; Bruque, S.; Nunez, P.; Aranda, M.A.G.
Name	Aluminium neodymium oxide
Formula	Al Nd O ₃
Space group	R-3cH(167)
Crystal system	trigonal
Cell Parameters	a = 5.3259(6) b = 5.3259 c = 12.9558(24)
Cell Angles	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$
Cell Volume	318.26 Å ³
Temperature	300 K
Wyckoff Seq.	e b a
Axis Ratios	a/b = 1.0000 b/c = 0.4111 c/a = 2.4326
Calc. Dens.	6.86
Formula Units per Cell	6
Crystal Class	-3m
Laue Class	-3m

Param Atom	Lbl	OxState	Wyck symb	X	Y	Z	U	SOF
Nd	1	+3.00	6a	0.0000	0.0000	0.2500	0.00621	
Al	1	+3.00	6b	0.0000	0.0000	0.0000	0.00608	
O	1	-2.00	18e	0.4523	0.0000	0.2500	0.00874	
