#### UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

> "Crescimento e Caracterização de Monoscristais de LiNbO<sub>3</sub> e suas Soluções Sólidas Óxidas"

Edson Salvador Octaviano



Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Física Aplic<u>a</u> da.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

RIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP F1S1CA

São Carlos - Outubro de 1987

 MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

 Edson Salvador Octaviano
 APRESENTADA

 AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI

 DADE DE SÃO PAULO, EM
 26
 DE
 agosto
 DE 198\_7.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José Pedro Andreeta Orientador Dr. Máximo Siu Li Dr. José Antonio Firas

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta, pela sua valiosa orient<u>a</u> ção neste trabalho.

Ao Cassio, Geraldo, Roberto e Gallo pelo apoio técnico.

Ao Bachega (DEMa), pelas medidas de concentração.

Ao João Frigo, pelo apoio técnico e amizade.

À Vera, pela datilografia e ao Guto pelos desenhos.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e de mais funcionários do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC-USP, que contribuíram para a realização do presente trabalho.

# ÍNDICE

| RESUMO   | i   |
|--|-----|
| ABSTRACT   | ii  |
| INTRODUÇÃO   | iii |
| C <b>APÍTULO I -</b> CONSIDERAÇÕES GERAIS              | 1   |
| 1. INTRODUÇÃO  | l   |
| 2. MECANISMO DE CRESCIMENTO PELO MÉTODO DE CZOCHRALSKI | 1   |
| 3. AQUECIMENTO INDUTIVO                                | 4   |
| 3.l. Introdução  | 4   |
| 3.2. Correntes de Foucault                             | 4   |
| $4.$ propriedades e estrutura cristalina do linbo $_3$ | 7   |
| 4.1. Propriedades do LiNbO3                            | 7   |
| 4.2. Estrutura Cristalina do LiNbO3                    | 8   |
| CAPÍTULO II - TRANSPORTE DE CALOR EM CRESCIMENTO DE    |     |
| CRISTAIS PELO MÉTODO DE CZOCHRALSKI                    | 10  |
| 1. TRANSPORTE DE CALOR - EQUAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE    |     |
| TEMPERATURA NO CRISTAL                                 | 10  |
| 2. EFEITOS DO FLUXO DE CALOR NA QUALIDADE DO CRISTAL . | 13  |
| 2.1. Introdução  | 13  |
| 2.2. Deslocações                                       | 13  |
| 2.2.1. Deslocações Originárias da Semente do           |     |
| Cristal  | 13  |
| 2.2.2. Deslocações Originárias de Inomogeneida         |     |
| des  | 14  |

|      | 2.2.3. Deslocações Causadas por Distorções Té <u>r</u> |    |
|------|--|----|
|      | micas  | 15 |
|      | 2.3. Tensões e Inclusões                               | 19 |
|      | 2.4. Convecção Irregular                               | 20 |
|      | 2.4.1. Crescimento Celular                             | 22 |
|      | 2.4.2. Estrias   | 24 |
|      | 2.5. Estabilidade do Diâmetro Cristalino               | 25 |
|      | 2.6. Efeito Global                                     | 28 |
| CAPÍ | TULO III - O COFFICIENTE DE SECRECAÇÃO                 | 26 |
| l.   | INTRODUÇÃO   | 29 |
| 2.   | A TEORIA DE BURTON, PRIM E SLICTHER                    | 30 |
| 3.   | A TEORIA DE TRAINOR E BARTLETT                         | 34 |
|      |  |    |
| CAPI | TTULO IV - TECNICAS EXPERIMENTAIS                      | 37 |
| 1.   | SÍNTESE DO LINDO3                                      | 37 |
| 2.   | MATERIAIS INICIAIS                                     | 39 |
| 3.   | DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO                               | 40 |
| 4.   | CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE LINDO3 PUROS (RESULTADOS    |    |
|      | INICIAIS)  | 43 |
| √ 5. | CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE LINDO3                      | 48 |
|      | 5.1. Orientação de Domínios de Dipolos Ferroelétri-    |    |
|      | cos em LiNbO3  | 49 |
|      | 5.2. Crescimento de Cristais de LiNbO3 com Orienta-    |    |
|      | ção de Domínios de Dipolos Ferroelétricos              | 53 |
| 6.   | CRESCIMENTO DE CRISTAIS DOPADOS                        | 56 |
|      | 6.1. Posição dos Íons Dopantes na Estrutura Crista-    |    |
|      | lina   | 60 |

FIGLIGITICA DO INSTITUTO DE HISICA E CULMICA DE SÃO CARLOS - 855 FISICA

| 7. CARACTERIZAÇÃO                        | 61 |
|--|----|
| 7.1. Ataque Químico                      | 61 |
| 7.2. Medidas da Concentração de Dopantes | 72 |
| 8. CORTE, LAPIDAÇÃO E POLIMENTO          | 77 |
| CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO       | 78 |
| BIBLIOGRAFIA                             | 82 |

.

.

-

.

#### RESUMO

i

A ênfase de todo o trabalho é relacionada com a preparação de soluções sólidas, concentrando-se na matriz de niobato de lítio,  $LiNbO_3$ , puro e suas soluções sólidas óxidas, onde obtemos monoscristais de  $LiNbO_3$  com  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Mg^{2+}$ .

Os monocristais de LiNbO<sub>3</sub> são obtidos pelo método de Czochralski (fusão) e a caracterização de suas propriedades está voltada para a análise da perfeição estrutural, da distribu<u>i</u> ção de dopantes na matriz cristalina, da orientação dos domínios de dipolos ferroelétricos e o estudo do comportamento do coeficiente de segregação efetivo com os parâmetros de crescimento, com a cinética de adsorção e com o efeito de facetamento.

#### ABSTRACT

The emphasis of all this work is related to the preparation of solid solutions, concentrating on lithium niobate singlecrystals,  $LiNbO_3$ , pure and its oxide solid solutions, where we can obtain  $LiNbO_3$  singlecrystals dopped with  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Mg^{2+}$ .

The LiNbO<sub>3</sub> singlecrystals are obtained by the Czochralski method (fusion) and the characterization of its properties is on the analysis of the structural perfection, of the distribution of the dopant in the crystal matrix, of the orientation of the domains ferroelectrics dipoles and the study of the effective segregation coefficient behaviour, with the growing parameters, with the adsortion kinetic and with the facet effect.

#### INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é o estudo do crescimento e caracterização de soluções sólidas, concentrando-se a parte experimental na matriz de LiNbO<sub>3</sub> e em suas soluções sólidas óxi das, devido ao crescimento de interesse desse material em dive<u>r</u> sas tecnologias como: lasers (1)(5), detectores óticos integrados (2)(5), dispositivos eletro-óticos (2)(3)(5), comunicações óticas (3)(5), memórias óticas (4)(5), etc.

Deve-se ainda considerar que as soluções sólidas possuem a versatilidade da otimização de suas propriedades para aplicações específicas através do controle da composição.

O LiNbO<sub>3</sub>, com propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, eletro-óticas, acusto-óticas e fotorrefrativas, tem um enorme espectro de aplicações tecnológicas não usuais em outros materiais e que ainda não foram completamente exploradas.

O Brasil apesar de possuir 80% das reservas de nióbio do mundo e já exportar o óxido de nióbio de alta pureza, ainda recentemente não possuia tecnologia para a preparação de monocristais, orientação de domínios de dipolos ferroelétricos, corte e polimento em LiNbO<sub>3</sub>, tecnologia esta que foi implantada no país pelo Grupo de Física dos Cristais do IFQSC e que apresent<u>a</u> remos neste trabalho.

iii

# CAPÍTULO I

# CONSIDERAÇÕES GERAIS

#### 1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar brevemente alguns aspectos teóricos-experimentais que são importantes para a compreensão dos processos empregados na obtenção da matriz cri<u>s</u> talina de LiNbO<sub>3</sub>.

#### 2. MECANISMO DE CRESCIMENTO PELO MÉTODO DE CZOCHRALSKI

Esta técnica foi introduzida por Czochralski em 1917, utilizando a condição de equilíbrio sólido-líquido.

A técnica consiste basicamente do seguinte: coloca-se o material a ser cristalizado em um cadinho e utilizando-se de algum processo de aquecimento leva-se esse material a fusão.

Além do sistema de aquecimento utiliza-se também um sistema de puxamento (crescimento) o que em conjunto forma o crescedor de cristal.

Neste sistema de puxamento utiliza-se uma haste (dedo-frio) na qual é presa uma amostra do cristal que se deseja obter (semente).

O sistema de puxamento faz com que a semente entre em contato com a fase fundida (melt).

A partir desse ponto tem início o crescimento. A semente inicialmente se funde, mas devido a retirada de calor através da semente (e do dedo-frio), procura-se o ponto de form<u>a</u> ção do menisco (início do cristal) e depois a obtenção do cristal.

Iniciado o crescimento, procura-se aumentar o tamanho do pescoço do cristal é ao mesmo tempo reduzir seu diâmetro, an tes de iniciar o crescimento do corpo do cristal. Esta técnica tem como finalidade eliminar as imperfeições provindas da semen te  $^{(6)}$ , sendo este processo executado manualmente, atuando-se nos controles de temperatura e velocidade de puxamento.

Quando se obtém o pescoço do cristal no tamanho desejado, inicia-se o processo de puxamento mecânico do cristal,que pode ser executado manualmente ou automaticamente.

Existem também certas restrições que a técnica impõe para a execução do processo de crescimento:

- O material a ser cristalizado deve fundir sem decomposições, a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do cadinho.
- 2. O material deve ter baixa pressão de vapor.
- 3. O material não deve reagir com o cadinho e nem com

a atmosfera da câmara durante os processos de fusão e crescimento.

- 4. Não deve haver transições de fase sólido-sólido ou transições de fase reconstrutivas (mudanças de estrutura) durante o processo de crescimento.
- 5. Para se obter cristais com boa perfeição estrutural, deve-se estabelecer uma combinação ideal entre velocidade de puxamento e gradiente térmico na região da interface e de preferência a semente ut<u>i</u> lizada deve ser perfeita, isto é, monocristalina, sem tensões e orientada.

Esta técnica, como todas as outras, apresenta vantagens e desvantagens. Entre as vantagens coloca-se a rapidez e o controle sobre o processo de crescimento (o cristal e a semente são visíveis durante todo o processo, o que permite um m<u>e</u> lhor controle das condições de crescimento). Entre as desvantagens, o que ocorre é que o cadinho pode atuar como fonte de co<u>n</u> taminação do cristal e a densidade de deslocações dos cristais obtidos por esse método são em geral mais altas do que as que se obtém por outros métodos (existem cristais que são crescidos por Czochralski e que no entanto, são livres de deslocações; por exemplo silício).

FISICA

#### 3. AQUECIMENTO INDUTIVO

### 3.1. Introdução

O aquecimento por RF (rádio-freqüência) é caracteriza do como sendo obtido diretamente da energia fornecida pelo campo eletromagnético. Neste trabalho iremos considerar apenas o aquecimento indutivo (existe também o aquecimento capacitivo) por ser o mais utilizado em técnicas de crescimento de cristais.

3.2. Correntes de Foucault

As correntes que um campo magnético variável induzem em um corpo metálico colocado na região de ação desse campo,são conhecidas como correntes de Foucault (ou correntes parasitas).

Consideremos uma barra condutora entre as peças polares de um eletroimã, como na Fig.l.l.



Fig. l.l - Representação da trajetória ( C ) de uma corrente de Foucault <sup>(7)</sup>.

Se a indução magnética B entre as peças polares estiver modificando-se com o tempo (o que ocorrerá, por exemplo, se a corrente no enrolamento do imã for uma corrente alternada), o fluxo através de qualquer espira fechada na barra estará também se alterando.

Por exemplo, o fluxo através da curva C, que aparece na figura, é igual ao produto da indução magnética B pela área  $A_c$  limitada pela curva, isto é,  $\oint = BA_c$ . Se B for variável, o fluxo será variável e haverá uma fem induzida sobre a curva C. Como a curva C é uma trajetória condutora, haverá uma corrente dada pelo quociente da força eletromotriz pela resistência da trajetória. Na Fig. 1.1 mostramos apenas uma entre as muitas trajetórias fechadas que conduzirão correntes quando o campo magnético for variável <sup>(7)</sup>.

Perdas por correntes parasitas ocorrem em qualquer ma

terial condutor de eletricidade colocado em um campo magnético variável e isto causa o chamado aquecimento indutivo, mesmo se este material não possuir propriedades magnéticas.

6

Tomando que a constituição desse corpo apresente uma certa resistência R, será dissipada uma potência P = RI<sup>2</sup>, onde I é a corrente de Foucault induzida no material e que por efe<u>i</u> to Joule aquecerá o material.

A fig. 1.2 apresenta a corrente de Foucault induzida em um corpo sob ação de um campo magnético variável.



Fig. 1.2. - Correntes de Foucault induzidas em um corpo (Faria <sup>(8)</sup>).

# ABUIUTECA DU BISTITUTU DE HISTA E PURMEN DE SAD CARLOR - THE

#### 4. PROPRIEDADES E ESTRUTURA CRISTALINA DO LINBO<sub>3</sub>

7

#### 4.1. Propriedades do LiNb0,

O LiNbO, é um cristal ferroelétrico, isto é, exibe um momento de dipolo elétrico mesmo na ausência de campo elétrico aplicado. Em alguns cristais, este momento de dipolo elé trico não muda pela aplicação de um campo elétrico abaixo de um valor crítico. Nestes cristais é observada uma mudança no momento de dipolo espontâneo quando eles são aquecidos. Estes cristais são denominados piroelétricos. O LiNb03 é piroelétrico a temperatura ambiente e possui uma alta temperatura de transição, isto é, para temperaturas acima da temperatura de transição a ferroeletricidade em geral desaparece <sup>(9)</sup>. Para o LiNb0<sub>3</sub> esta temperatura varia de 1050°C a 1200°C dependendo da razão Li/Nb <sup>(5)</sup>.

O LiNbO<sub>3</sub> também apresenta propriedades piezoelétr<u>i</u> cas (todo cristal em um estado ferroelétrico é também piezoelétrico), isto é, para uma tensão T aplicada no cristal produz-se uma variação elétrica e analogamente se tivermos um ca<u>m</u> po elétrico É aplicado ao cristal, este campo produzirá uma tensão mecânica no cristal.

O LiNbO<sub>3</sub> é também um cristal birrefringente, além de apresentar propriedades eletro-óticas e acusto-óticas, ou seja, é possível alterar os índices de refração do cristal pela aplicação de um campo elétrico ou de ondas acústicas.

O LiNbO<sub>3</sub> ainda apresenta propriedades fotorrefrativas (não-lineares), isto é, é possível alterar o índice de refração efetivo do LiNbO<sub>3</sub> pela variação da intensidade da luz aplicada no cristal (3).

4.2. Estrutura Cristalina do LiNb0<sub>3</sub>

O LiNb $0_3$  a temperatura ambiente pertence ao grupo espacial R3c e tem uma estrutura romboédrica com parâmetros <sup>(5)</sup>.

 $a_R = 5,494 \pm 0,002 \stackrel{\circ}{A} \qquad \alpha_R = 55,87 \stackrel{\circ}{\pm} 0,02 \stackrel{\circ}{A}$ 

A estrutura é mostrada na Fig. 1.3.



Fig. 1.3. - Estrutura do LiNb03 (Gmelins Handbuch (10)).

A estrutura do  $LiNb0_3$  também pode ser transformada de maneira a ser vista como uma estrutura hexagonal com parâmetros

$$a_{\mu} = 5,150 \pm 0,002 \stackrel{o}{A} \qquad c_{\mu} = 13,867 \pm 0,005 \stackrel{o}{A}$$

# CAPÍTULO II

# TRANSPORTE DE CALOR EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS PELO MÉTODO DE CZOCHRALSKI

# 1. TRANSPORTE DE CALOR - EQUAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATU-RA NO CRISTAL

No processo de crescimento de cristais pelo método de Czochralski, a dissipação do calor latente de solidificação é o fator controlador da velocidade de crescimento. Na Figura 2.1 temos um esquema do comportamento térmico de um típico pro cesso de crescimento por Czochralski.

Nesse método de crescimento, o calor gerado pelos elementos aquecedores (resistências, bobinas de RF) é conduzido do cadinho para a fase fundida. Ocorrem então perdas de calor através de várias formas: por condução através do cristal, da semente e do dedo frio (haste) que é considerado frequentemente como condutor do calor latente. Ocorrem ainda perdas de calor por radiação através da fase fundida e da superfície do cristal e por convecção gasosa.

Um tratamento completo sobre o processo de transferência de calor durante o crescimento é encontrado em Brice (12) e <sup>(13)</sup>, que também nos fornece a equação geral da distribuição de temperatura no cristal durante o processo de crescimento pelo método de Czochralski. Temos de Brice (12) e Pimputikar (14) que:

$$T = T_{A} + (T_{i} - T_{A}) \frac{(1 - hr^{2}/K_{s}a)}{\begin{pmatrix} 1 - ha \\ 2K_{s} \end{pmatrix}} \exp \left[-\left(\frac{2h}{K_{s}a}\right)^{1/2}z\right]$$
(2.1)

Onde:

T = temperatura no cristal

 $T_A =$  temperatura ambiente (na câmara de crescimento)  $T_i =$  temperatura de interface de crescimento h = coeficiente de troca de calor por convecção  $(Wm^{-2} \ ^0C^{-1})$ 

 $K_s = \text{condutividade termica do solido } (Wm^{-1} \circ C^{-1})$ 

r = distância radial a partir do eixo do cristal

z = distância vertical no cristal tomada a partir da interface de crescimento

a = raio do cristal



Fig. 2.1- Fenômenos térmicos em um processo de crescimento por Czochralski: (Andreeta (11)).

#### 2. EFEITOS DO FLUXO DE CALOR NA QUALIDADE DO CRISTAL

2.1. Introdução

Os efeitos do fluxo de calor na qualidade do cristal estão associados a defeitos governados pelo fluxo de calor, tais como densidade de deslocações, tensões, inclusões, grau de inomogeneidade, etc.

Esses defeitos são tolerados em maior ou menor grau dependendo da aplicação do material. Na prática não são obtidos materiais completamente livres desses e de outros defeitos, como vacâncias e impurezas atômicas.

2.2. Deslocações

Em cresciemnto de cristais pelo método de Czochralski, podemos citar três fontes principais de formação de deslocações:

2.2.1. Deslocações Originárias de Semente do Cristal

No crescimento pelo método de Czochralski, utilizamos uma semente para dar início ao crescimento. Essa semente, em geral, pode conter defeitos como deslocações e essas deslocações podem se propagar para o cristal em crescimento. Existem algumas técnicas que não permitem a propagação das desloca

ções para o cristal, como escolher uma face da semente para se iniciar o crescimento que não coincida com a face cortada pelas deslocações. Outra técnica é afinar a semente no início do crescimento através do aumento da temperatura da fase fundida. Tal processo inibe a propagação de deslocações para o cristal em crescimento (Pamplin (6)).

Existe ainda a possibilidade da utilização de sementes livres de deslocações (free-dislocations). No entanto, essas sementes exigem tratamento especial, pois são muito suscetíveis à formação de deslocações. Mudanças bruscas de temperatura e danos provocados por choques, corte e/ou polimento podem gerar deslocações em sementes inicialmente livres de desl<u>o</u> cações.

#### 2.2.2. Deslocações Originárias de Inomogeneidades

Podemos citar duas fontes como sendo as maiores responsáveis por deslocações originárias de inomogeneidades. A primeira é a inclusão de uma segunda fase cuja tensão provocada na rede cristalina pode ser suficiente para produzir deslocações (a possível causa dessa inclusão é a instabilidade da interface e que será discutida no item "Tensões e Inclusões").

A segunda fonte é o resultado de mudanças na concentração do soluto, que pode causar mudanças súbitas na rede cristalina. As tensões geradas por essas mudanças podem chegar

a gerar deslocações.

### 2.2.3. Deslocações Causadas por Distorções Térmicas

Os gradientes térmicos em um cristal são possivelme<u>n</u> te as maiores fontes geradoras de deslocações. O processo de geração de deslocações devido a gradientes térmicos está ligado a expansão térmica do material, que provoca mudanças nos p<u>a</u> râmetros de rede levando ao aparecimento de fileiras atômicas com mais átomos. Esses átomos extras geram tensões no cristal que produzem deslocações.

Convém ressaltar que deslocações podem se multiplicar e caminhar pelo cristal, aumentando o prejuízo na qualidade do material.

Billig <sup>(15)</sup> mostra que a densidade de deslocações devido ao gradiente térmico radial no cristal é dada por:

$$N_{\rm D} = \frac{\alpha \quad dT}{b \quad dr}$$
(2.2)

Onde:

 $\alpha$  = coeficiente de expansão (°C<sup>-1</sup>) b = vetor de Burger (mm) (módulo)  $\frac{dT}{dr}$  = módulo do gradiente térmico radial obtido a partir da equação (2.1)

> HIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE BAO CARLOS - URP FIBICA

Calculando o gradiente térmico radial da temperatura no cristal, pela diferenciação da equação (2.1), obtemos que:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{2h}{k_{g}} \frac{(T_{i} - T_{A})}{(1 - ha/2k_{s})} \left(\frac{r}{a}\right) \exp\left[-\left(\frac{2h}{ak_{s}}\right)^{1/2} z\right](2.3)$$

Tomando o módulo do gradiente, obtemos a expressão geral que nos dá a densidade de deslocações devido ao gradiente térmico radial de temperatura, pela combinação das equações (2.2) e (2.3).

$$N_{D} = \frac{2\alpha h}{bk_{s}} - \frac{(T_{i} - T_{A})}{(1 - ha/2k_{s})} \left(\frac{r}{a}\right) \exp\left[-\left(\frac{2h}{ak_{s}}\right)^{1/2}z\right] (2.4)$$

O gradiente é zero no eixo do cristal e aumenta com a distância r a partir do eixo do cristal. O maior valor do gradiente ocorre quando r = a e z = 0. Quando estudamos a formação da densidade de deslocações na interface do cristal (z + 0) obtemos que a densidade de deslocações é dada por:

$$N_{D} = \frac{2\alpha h}{bk_{s}} \frac{(T_{i} - T_{A})}{(1 - ha/2k_{s})} \left(\frac{r}{a}\right) . \qquad (2.5)$$

A densidade de deslocações aumenta quando estamos na periferia do cristal, isto é, r = a, obtemos a equação para a densidade de deslocações máxima, devido ao gradiente térmico radial.

$$N_{\rm D} = \frac{2^{\alpha}h}{b} \frac{(T_{\rm i} - T_{\rm A})}{(1 - ha/2k_{\rm s})}$$
 (2.6)

Ao longo do eixo longitudinal, nas regiões próximas ao centro do cristal Brice <sup>(12)</sup> mostra que é esperada uma de<u>n</u> sidade de deslocações devido ao gradiente térmico longitudinal proporcional ao quadrado do raio do cristal e ao próprio gradiente térmico longitudinal, dada por:

$$N_{D} \alpha a^{2} - \frac{dT}{dz}$$
(2.7)

Onde:

a = raio do cristal  

$$\frac{dT}{dz} = modulo do gradiente térmico longitudinal obti-
do a partir da equação (2.1)$$

Diferenciada a equação (2.1) em relação a z, temos:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -(T_{i} - T_{A}) \frac{(1 - \mathrm{h}r^{2}/\mathrm{k}_{s}a)}{(1 - \mathrm{h}a/2\mathrm{k}_{s})} \left(\frac{2\mathrm{h}}{\mathrm{k}_{s}a}\right)^{1/2} \times$$

$$\exp\left[-\left(\frac{2h}{k_{s}a}\right)^{1/2}z\right]$$
(2.8)

Combinando as equações (2.7) e (2.8), obtemos:

$$N_{D}\alpha \quad (T_{i}-T_{A}) \quad \frac{(1-hr^{2}/k_{s}a)}{(1-ha/2k_{s})} \quad \left(\frac{2ha^{3}}{k_{s}}\right)^{1/2} \times$$

$$\exp\left[-\left(\frac{2h}{k_{s}a}\right)^{1/2}z\right]$$
(2.9)

Novamente se considerarmos a formação de deslocações na interface de crecimento ( $z \neq 0$ ) obtemos uma densidade de deslocações da ordem de:

$$N_{D} \alpha (T_{i} - T_{A}) \frac{(1 - hr^{2}/k_{s}a)}{(1 - ha/2k_{s})} \left(\frac{2ha^{3}}{k_{s}}\right)^{1/2}$$
(2.10)

A relação (2.7) foi obtida experimentamente por Brice (13), em experimentos de crescimento de cristais de GaAs, com uma pressão atmosférica de arsênico constante. Verificouse que a densidade de deslocações varia com a mudança do valor da pressão atmosférica na câmara de crescimento. Esse fato é explicado em termos de movimento de deslocações ser variável com o número de vacâncias e a pressão atmosférica da câmara <u>go</u> vernam a concentração de vacâncias no cristal.

#### 2.3. Tensões e Inclusões

Podemos tomar como sendo quatro as principais fontes causadoras de tensões em cristais: gradientes térmicos no cri<u>s</u> tal, inomogeneidade do soluto, inclusões e formações de vacâncias. Como podemos observar pela análise das fontes geradoras de tensões, as tensões estão fortemente ligadas ao fluxo de c<u>a</u> lor no cristal.

Inclusões são provocadas pela instabilidade da inte<u>r</u> face durante o processo de crescimento causada por problemas ligados ao fluxo de calor na interface. Nesse caso pode ocorrer o fenômeno conhecido como subresfriamento constitucional, em que partes concentradas do soluto passam a ser incorporadas e resfriam-se no cristal, gerando inclusões e consequentemente tensões.

Outra fonte de inclusões provém de partículas sólidas que são incorporadas quando o cristal está em crescimento, devido a contaminação dos materiais iniciais e/ou do cadinho. Um refinamento dos materiais iniciais e do processo de limpeza e conservação do cadinho assim como a escolha adequada do mat<u>e</u> rial do cadinho para evitar reações químicas entre cadinho-m<u>a</u> teriais são suficientes para prevenir e evitar inclusões devido a esses motivos.

### 2.4. Convecção Irregular

Flutuações térmicas na fase fundida podem causar uma convecção térmica instável. A convecção ocorre na fase fundida com o líquido apresentando uma tendência a subir próximo as p<u>a</u> redes que estão mais aquecidas e a descer próximo a parte central da fase fundida, onde temos uma região mais fria.

A Fig. 2.2 mostra como pode ocorrer a convecção irregular, onde temos uma câmara de crescimento, típica de crescimentos pelo método de Czochralski, em que o fundido apresenta um gradiente térmico  $\Delta T_{\rm B}$  e mostra em quatro posições um dos possíveis movimentos de uma parcela de massa devido a esse gradiente.



Fig. 2.2.- Mecanismo da Convecção Irregular (Laudise (16)).

A convecção irregular pode provocar o crescimento de bandas (faixas) no cristal, paralelas à face de crescimento (perpendicular a direção do crescimento), como mostrado na Figura 2.3.a. Outro problema como subresfriamento constitucional pode levar ao aparecimento de bandas com configurações definidas como: crescimento celular (interface celular), crescimento dendritico e também facetas (Laudise <sup>(16)</sup>). No caso do cres cimento celular as bandas em geral se apresentam paralelas à direção de crescimento (perpendiculares à face de crescimento) como mostrado na Fig. 2.3.b. Como veremos a seguir, a morfologia das bandas no crescimento celular e em caso do surgimento de estrias pode se apresentar de uma forma mais complexa, que inclui a influência da taxa de rotação do cristal em crescimen to e outros parâmetros.

As bandas na ausência de impurezas ou dopantes podem ser formadas por mudanças na estequiometria da composição. Caso contrário, elas são formadas por impurezas, dopantes, inomo geneidades distribuídas regularmente, etc.



Fig. 2.3.- Causas e Morfologias das Bandas (Laudise <sup>(16)</sup>).

#### 2.4.1. Crescimento Celular

O crescimento celular adquiriu importância para o nos so trabalho, pois o mesmo está relacionado com o processo de orientação de domínios de dipolos ferroelétricos em cristais de LiNb $0_3$  dopados.

Além do subresfriamento constitucional o crescimento celular está associado ao fluxo de massa na fase fundida que e<u>s</u> tá sujeito às perturbações causadas pela agitação provocada pela rotação do cristal em crescimento sobre a fase fundida.

A morfologia da estrutura celular também está relacionada com o fluxo de massa na fase fundida (Cockayne (17)) e portanto, também relacionada com a taxa de rotação do cristal. De acordo com Cockayne (17), a altas taxas de rotação do cristal uma morfologia espiral do crescimento celular é apare<u>n</u> te. A baixas taxas de rotação uma morfologia radial é observada, sendo que entre esses dois casos uma variedade de estruturas complexas são possíveis. A influência da rotação no cresc<u>i</u> mento celular é explicada em termos da influência exercida sobre o fluxo de massa na fase fundida e na perturbação que a r<u>o</u> tação causa na camada de contorno na interface de crescimento sólido-líquido.

Em geral, o desaparecimento de estruturas celulares ocorre quando são usadas baixas taxas de crescimento, em geral ≤ 0,5 mm/h (Cockayne <sup>(17)</sup>),pois estas taxas permitem a cifusão do excesso de soluto pela interface.

Entretanto existem materiais em que apenas a redução na velocidade de crescimento não é suficiente para evitar o crescimento celular. O controle é feito com a variação de v<u>á</u> rios parâmetros, como a taxa de rotação, velocidade de crescimento, gradiente térmico, etc. Para o LiNb0<sub>3</sub> dopado com 0,3 % peso de Rádio (Rh), por exemplo, Kondo et alii <sup>(18)</sup>, encontraram o seguinte modelo na distribuição do dopante.



Fig. 2.4 - Modelo da Distribuição de Rh em LiNb0<sub>3</sub> com respeito às condi ções de crescimento (Δ), (⑤) e (0) indicam estrutura celular, estrias e distribuição homogênea respectivamente (Kondo et alii<sup>(18)</sup>).

O controle do gradiente de temperatura é feito através de ajustes na posição do cadinho de platina e do pós-aquecedor (after-heater).

#### 2.4.2. Estrias

As estrias, assim como o crescimento celular, também estão relacionadas com o processo de orientação de domínios de dipolos ferroelétricos em LiNb03. O aparecimento de estrias, assim como no crescimento celular, é caracterizado por regiões com uma alta concentração de dopantes, impurezas, etc., distri

buídas regularmente, provocando o aparecimento de multidomínios de dipolos ferroelétricos associados à sua estrutura (Niizeki

Estrias e crescimento celular são fenômenos que embora parecidos, diferenciam-se pela morfologia de sua estrutura e por suas fontes geradoras. O aparecimento de estrias ocorre quando existem flutuações na taxa de crescimento, que provocam uma segregação não-uniforme. Essas flutuações na taxa de cresc<u>i</u> mento podem ocorrer devido a flutuações e/ou oscilações na temperatura provindas da fase fundida e mais acentuadamente quando o eixo de simetria térmico do cristal e da fase fundida não estão alinhados com o eixo mecânico de rotação do cristal (Mullin (20)).

Um estudo mais completo sobre estrias, considerandose sua morfologia, controle, efeitos da taxa de rotação, efeitos da camada de contorno, efeitos térmicos, etc., pode ser encontrado em Carruthers e Witt <sup>(21)</sup>).

#### 2.5. Estabilidade do Diâmetro Cristalino

Durante o processo de crescimento de cristais, procura-se sempre manter o diâmetro cristalino constante, pois mudan ças no diâmetro podem causar mudanças na taxa de crescimento (e vice-versa), como veremos a seguir e provocar tensões e desloc<u>a</u> ções no cristal.

Através da análise do fluxo de calor no cristal,Brice <sup>(12)</sup> obtém a equação (2.11) que relaciona o raio crist<u>a</u> lino com os parâmetros envolvidos no crescimento, dada por:

$$a = \frac{(T_{i} - T_{A})^{2} 2 \text{ in } k_{s}}{\left[f \rho_{L} L + K_{L} (T_{B} - T_{i}) / \delta\right]^{2}}$$
(2.11)

Onde:

- f = taxa de crescimento
- $\rho_{\mu}$  = densidade da fase fundida
- L = calor latente de solidificação da fase fundida
- K<sub>1</sub> = condutividade térmica da fase fundida
- $T_{p}$  = temperatura do melt próximo ao cristal
- δ = espessura da camada de contorno
- Observação: As espessuras da camada de contorno são descritas de uma forma geral pela equação (2.12).

$$\delta = 1,61 \left(\frac{\kappa_{L}}{\rho_{L}C_{L}}\right)^{1/3} v^{1/6} w^{-1/2}$$
(2.12)

Onde: v = viscosidade cinemática da fase fundida (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

 $C_{L}$  = calor específico da fase fundida

w = velocidade de rotação (rad. s<sup>-1</sup>)

Obtemos da análise da equação (2.11) que o diâmetro cristalino pode variar em função de mudanças na taxa de crescimento f , nas temperaturas  $T_B \ e \ T_A$ , no coeficiente de transferência de calor h e no valor da espessura da camada de contorno  $\delta$ , que na prática estão sujeitos a variações.

A otimização do processo de estabilidade do diâmetro cristalino é obtida quando conseguimos minimizar a influência exercida pelos fatores expostos anteriormente, durante o proces so de crescimento. Por diferenciação da equação (2.11) Brice (12) mostra que isso é conseguido quando realizamos o crescimen to com o menor raio possível para o cristal, o menor valor permitido de T<sub>A</sub> e os máximos valores possíveis de h e 6.

Por outro lado, essas variações nos parâmetros de crescimento levam a um aumento no fluxo de calor através do cristal, consequentemente provocando um aumento na quantidade de tensões e deslocações.
#### 2.6. Efeito Global

Vimos que para obtermos bons cristais, encontramos si tuações conflitantes, como por exemplo, o aumento do fluxo de calor no sólido aumenta a densidade de deslocações, mas aumenta a estabilidade do diâmetro cristalino. O que se faz é procurar uma situação ótima, em que tenhamos um fluxo de calor que permi ta uma boa estabilidade do diâmetro do cristal, ao mesmo tempo que mantenha a densidade de deslocações a níveis aceitáveis, que permitam a utilização do cristal em suas aplicações tecnoló gicas. Existem vários métodos de controle do fluxo de calor na fase fundida e no cristal (veja por exemplo Brice (12) (pp. 299/ 300) em que o fluxo é controlado por vários tipos de isolações térmicas (cerâmicas, etc), de pos-aquecedores (platina, resistência elétrica, etc.), onde cada cristal apresenta características próprias de crescimento, que devem ser analisadas particu larmente para uma otimização do processo de preparação.

# CAPÍTULO III

## O COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo da concentração de <u>dopantes</u> na matriz cristalina é fundamental na caracterização das propriedades do cristal <u>dopado</u>, pois sua aplicação tecnológica depende da distribuição do <u>dopante</u> na matriz ser homogênea ou não (perfil de concentração) e da quantidade de <u>dopante</u> que foi incorporado ao cristal durante a fase de crescimento.

A determinação do perfil de concentração de uma sol<u>u</u> ção sólida pode ainda nos trazer várias informações a respeito do crescimento, das quais temos: flutuações térmicas no sistema de crescimento, reações químicas <u>do dopante</u> com componentes do sistema de crescimento, evaporação <u>do dopante</u> e mudança na cinética de crescimento.

Quando efetuamos um crescimento em condições de quase equilíbrio, obtemos um perfil de concentração na fase sólida que segue aproximadamente a curva do "sólidus" no diagrama de fase entre a matriz cristalina e o dopante. Diagramas como esse nos permitem ainda determinarmos o coeficiente de segreg<u>a</u> ção de equilíbrio, de grande importância para o estudo da concentração <u>de dopantes</u> em termos dos parâmetros de crescimento, e que definiremos a seguir.

2. A TEORIA DE BURTON, PRIM E SLICHTER

Na teoria de Burton, Prim e Slichter <sup>(22)</sup>, a incorpo ração de dopantes é tratada em termos do transporte de soluto na fase fundida que se deve à difusão e ao movimento do fluido (convecção), para o processo global de incorporação de dopantes durante o estado estacionário de cristalização.

Inicialmente definimos um coeficiente de segregação de equilíbrio  $K_0$ , dado por:

$$K_{0} = C_{s}^{0} / C_{L}^{0}$$
 (3.1)

Onde:

 $C_s^{\circ}$  = concentração de dopante na fase sólida (inicial)  $C_L^{\circ}$  = concentração de dopante na fase líquida (inicial)

e um coeficiente de segregação efetivo, K<sub>eff</sub>, dado por:

$$K_{eff} = C_s / C_L$$
 (3.2)

Onde:

 $C_s = concentração de dopante na fase sólida$  $<math>C_1 = concentração de dopante na fase líquida$ 

A conservação do átomo de soluto (dopante) na região fundida é expressa por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot (C\vec{\nabla} - D \vec{\nabla} C) \qquad (3.3)$$

Onde:

 $\vec{v}$  = vetor velocidade do fluido (cm/s)

- D = coeficiente de difusão do soluto  $(cm^2/s)$
- C = concentração de soluto

O tratamento é feito para um caso unidimensional, apropriado quando se supõe a concentração de impurezas constantes na direção radial e em um estado estacionário quando consideramos o fluido incompressível. A equação neste estado é dada por:

$$D = \frac{d^2 C}{dx^2} - V_x = 0 \qquad (3.4)$$

Onde  $V_x$  é a soma da velocidade de crescimento f com a componente da velocidade do fluxo na direção x (w). A direção x é a direção de crescimento e quando se considera w muito pe-

quena, uma vez que o fluido é considerado como estagnante na in terface, levamos em consideração a direção e o sentido das v<u>e</u> locidades, temos que:

$$V_{x} = \psi^{0} - f \qquad (3.5)$$

Ou seja:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{x}} = -\mathbf{f} \tag{3.6}$$

Temos então que:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} = 0$$
 (3.7)

As condições de contorno utilizadas são:

a)  $C = C_0$  em x = 0, sendo x medido a partir da interface e  $C_0$  é a concentração na interface sólido-líquido.

b)  $C = C_{L}$  para  $x = \delta$  ( $\delta$  = espessura da camada de contorno).

c) 
$$(C_0 - C_s)f = -D \xrightarrow{dC} para x = 0$$
  
dx

A solução da equação diferencial (3.7) sujeita às equações de contorno a), b) e c) nos dão a equação que representa a variação da concentração de dopantes em termos dos parâmetros de crescimento, expressa por:

$$K_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-f\delta/D}}$$
 (3.8)

Todo o tratamento exigido para a obtenção da equação (3.8) está expresso no trabalho de BPS (22), do qual reproduz<u>i</u> mos apenas os resultados mais importantes.

Na equação (3.8) o valor de (espessura da camada de contorno) é expresso por BPS (22) com base em um trabalho desenvolvido por Cochran (22) por :

$$\delta = A w \tag{3.9}$$

Onde:

A = constante que depende da constante de difusão e da viscosidade cinemática da fase fundida (para LiNbO<sub>3</sub>, A = 0,198)

w = taxa de rotação (rpm)

### 3. A TEORIA DE TRAINOR E BARTLETT

A teoria de Trainor e Bartlett (23) é desenvolvida de maneira a encontrar uma expressão para o coeficiente de segrega ção efetivo, levando em consideração o chamado "efeito de facetamento", ou seja, mostra uma relação entre o coeficiente de se gregação e a forma da interface, estando esta em uma forma face tada ou não-facetada.

Em vários materiais crescidos pelo método de Czochralski, observa-se uma variação radial da concentração no material obtido. Para o Te em InSb o coeficiente de segregação varia de  $\approx$  0,5 na região não-facetada para  $\approx$  4,0 na região f<u>a</u> cetada (Hartman <sup>(24)</sup> e Wilcox <sup>(25)</sup>). Grosseiramente, o "efeito de facetamento" é geralmente atribuído a adsorção de impurezas (dopantes) na região facetada ser maior que a quantidade de equilíbrio (Wilcox <sup>(25)</sup>).

Na Figura 3.1 vemos duas interfaces possíveis: Em <u>a</u> temos uma interface convexa, caracterizada por uma grande área plana, chamada de faceta. Devemos notar que é nessa área plana que a nucleação ocorre, difundindo-se então planos de crescime<u>n</u> to radiais. Em <u>b</u> temos uma interface concava, caracterizada por uma área curvada suavemente, a qual chamamos de interface não-facetada. A nucleação forma-se na borda e move-se em passos para dentro (Wilcox <sup>(25)</sup>).



Fig. 3.1 - Interface convexa <u>a</u> e concava <u>b</u> (Wilcox (25)).

Para explicar a diferença de concentração radial observada em muitos materiais que crescem com a região central da interface facetada e com as bordas apresentando uma interf<u>a</u> ce não-facetada, Trainor e Bartlett <sup>(23)</sup>, propuseram um modelo que combina o efeito da velocidade de crescimento lateral e a adsorção de impurezas e átomos hospedeiros.

Trainor e Bartlett encontraram uma expressão para o coeficiente de segregação da interface reescrita na forma apresentada a seguir por Hayakawa et al.<sup>(26)</sup>.

$$k = \frac{k_0}{1 - G(V_1)}$$
(3.10)

Sendo a função  $G(V_1)$  dada por:

$$G(V_{1}) = \frac{2(1 - k_{0} \tau_{s}/\tau_{1})}{1 + \left(1 + \frac{4D}{\tau_{i}V_{1}^{2}}\right)^{1/2}}$$
(3.11)

Onde:

k = coeficiente de segregação na região facetada k<sub>0</sub> = coeficiente de segregação na região não-facetada

V<sub>1</sub> = velocidade de crescimento lateral

D = coeficiente de difusão

 $\tau_i$  = tempo médio de permanência da impureza na in terface cristal/melt.

 $\tau_s$  = tempo médio de permanência do átomo hospedeiro na interface cristal/melt.

Esta teoria se verifica qualitativamente, e quantitativamente procura-se dados confiáveis para uma comparação, como pode ser visto em Hayakawa et al. <sup>(26)</sup>, que apresenta alguns valores típicos das constantes acima que estão sendo utilizados para se chegar a resultados quantitativos para o caso de Te em InSb.

# CAPÍTULO IV

#### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

1. SINTESE DO LINDO3

O LiNb0<sub>3</sub> é sintetizado de acordo com a seguinte re<u>a</u> ção:

$$Li_2 0 + Nb_2 0_5 + 2 LiNb0_3$$

Entretanto, se a reação for realizada com quantidades estequiométricas, ocorre o aparecimento de inomogeneidade na fase líquida, devido ao fato de o coeficiente de segregação de equilíbrio ser diferente da unidade, conforme pode ser con<u>s</u> tatado através do diagrama de fase mostrado na Fig. 4.1. Isso torna inconveniente o crescimento do cristal por fusão. Neste caso, para solidificação lenta a inomogeneidade é definida pela curva do "sólidus".



Fig. 4.1 - Diagrama de fase do sistema Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> x Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Svaasand et alii (27)).

A homogeneidade só pode ser alcançada se as concentrações de equilíbrio das fases sólido-líquido forem iguais,ou seja, para uma composição congruente onde temos o coeficiente de segregação de equilíbrio igual a unidade.

A composição congruente pode ser extraída do diagrama de fase da Fig. 4.1 e é usada por nós com 48,6 mol % de Li $_2$ CO $_3$  e 51,4 mol % de Nb $_2$ O $_5$ .

### 2. MATERIAIS INICIAIS

Em uma primeira etapa eliminamos o  $CO_2$  do  $Li_2CO_3$ . P<u>a</u> ra isso colocamos quantidades adequadas de  $Li_2CO_3$  e  $Nb_2O_5$  em um cadinho de platina. A seguir aquecemos a composição por aproximadamente 8 horas em uma estufa a uma temperatura de 900° C.

Este processo é realizado em atmosfera ambiente e permite a eliminação total de  $CO_2$ , deixando os compostos Li $_2O$  e Nb $_2O_5$  livres de componentes gasosos, que são prejudiciais ao processo de crescimento.

Dos materiais utilizados o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (opticamente puro) é fornecido pela Merck, cujo boletim de garantia dá a seguinte constituição (quanto às impurezas):

| Fe | - | 50 | ppb | Cu | -   | 5 | ppb                 |
|----|---|----|-----|----|-----|---|---------------------|
| V  | - | 10 | ppb | Ni | -   | 5 | ppb                 |
| Cr | - | 5  | ppb | Mn | -   | 5 | ppb                 |
| Co | - | 5  | ddd | (1 | ppb | = | 10 <sup>-7</sup> %) |

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, CBMM, e em análise de espectroscopia de massa realizada pela Battelle (USA) acusou a seguinte constituição:

| Ta | - | 200 | ppm |  | Ti | - | 1,5 | ppm |
|----|---|-----|-----|--|----|---|-----|-----|
| F  | - | 7   | ppm |  | Hf | - | 1,5 | ppm |
| K  | - | 5   | ppm |  | Na | - | 1   | ppm |
| Si | - | 3   | ppm |  | Al | - | 1   | ppm |
| S  | - | 3   | ppm |  | Cd | - | 1   | ppm |
| Cl | _ | 3   | ppm |  |    |   |     |     |

#### 3. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

Os nossos cristais de LiNbO3 foram crescidos pelo método de fusão (Czochralski), utilizando-se um sistema de crescimento de óxidos, AUTOX Crystal Growth System, fabricado pela Cambridge Instruments (Inglaterra) e um sistema gerador de RF nacional fabricado pela POLITRON.

O gerador de RF opera em uma freqüência de 100 KHz e com uma potência de entrada de 118 KVA, ao passo que o sistema AUTOX é projetado para que suas bobinas de indução operem em freqüência de 450 KHz. Para proporcionar um perfeito casamento de impedâncias entre o gerador de RF e o sistema AUTOX projetamos e construímos novas bobinas para o sistema.

Este equipamento possui um sistema automático de co<u>n</u> trole do diâmetro cristalino, operado através de um controle de ganho ou perda de massa durante o processo de solidific<u>a</u> ção. O equipamento também possui um sistema de programação de temperatura para os processos de aquecimento e resfriamento e

um sistema de programação pré-determinado das dimensões cristalinas.

Devido ao redimensionamento da bobina (para o casame<u>n</u> to de impedância entre o sistema AUTOX e o gerador de RF), não foi possível reutilizar todo o sistema de isolação térmica original do sistema AUTOX, constituído todo em cerâmica de zircônia.

Partiu-se então para a utilização de um sistema de isolação térmica com cerâmica de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), não tão boa quanto a zircônia como isolante térmico. Devido a isso, o esqu<u>e</u> ma utilizado por nós, Fig. 4.2, não permitia uma boa isolação térmica da câmara de crescimento.



Fig. 4.2 - Arranjo inicial utilizado em nosso processo de crescimento de LiNbO<sub>3</sub>.

Seguindo um esquema proposto por Zydzik (28), mostr<u>a</u> do na Fig. 4.3, projetamos e construímos uma nova câmara de crescimento, utilizando nessa câmara um refletor de platina na parte superior, com a finalidade de minimizar os gradientes de temperatura na fase sólida durante e após o crescimento. Na F<u>i</u> gura 4.4 temos um esquema dessa câmara.



Fig. 4.3 - Esquema proposto por Zydzik<sup>(28)</sup>.



Fig. 4.4 - Esquema atual utilizado no Sistema AUTOX.

4. CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE LINDO3 PUROS (RESULTADOS INICIAIS)

Foram realizadas várias experiências de crescimento utilizando a câmara da Fig. 4.2, mas todos os cristais obtidos, apesar de apresentarem bom tamanho e diâmetro constante apresen tavam trincas aparentes, a nosso ver causadas principalmente p<u>e</u> los gradientes térmicos na fase sólida durante os processos de crescimento e de resfriamento.

Vários crescimentos foram executados variando-se a al tura do cadinho na câmara, tentando-se obter um melhor perfil

de temperatura. No entanto, todos os cristais acabaram por apr<u>e</u> sentar defeitos aparentes.

As figuras 4.5 e 4.6 mostram dois dos cristais obt<u>i</u> dos e que apresentam defeitos. Seguem-se os dados respectivos a cada cristal.



Fig. 4.5 - Cristal de  $LiNbO_3$  crescido com a câmara da Fig. 4.2.

Dados de crescimento: Massa de  $Nb_2O_5$  - 900 g Massa de  $Li_2CO_3$  - 236,544 g Massa de MgO - 5,8 g Atmosfera de crescimento - Ar e  $O_2$ Massa do cristal - 137 g

| Pescoço                 | - | 4  | mm    |
|-------------------------|---|----|-------|
| Ombro                   |   | 10 | mm    |
| Diâmetro                | - | 25 | mm    |
| Taxa de resfriamento    | - | 10 | %∕h   |
| Taxa de rotação         | - | 25 | rpm   |
| Velocidade de puxamento | - | 5  | mm/hr |



Fig. 4.6 - Cristal de  $LiNbO_3$  crescido com o esquema da Figura 4.2.

| Dados de crescimento:                   |   |                |
|---|---|----------------|
| Massa de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | - | 900 g          |
| Massa de Li $_2$ CO $_3$                | - | 236,544 g      |
| Massa de MgO                            | - | 5 <b>,</b> 8 g |
| Atmosfera de crescimento                | - | Ar e $O_2$     |
| Massa do cristal                        | - | 127 g          |
| Pescoço                                 | - | 4 mm           |

| Ombro                   | - | 10 mm   |
|-------------------------|---|---------|
| Diâmetro                | - | 25 mm   |
| Taxa de resfriamento    | - | 10 %/h  |
| Taxa de rotação         | - | 25 rpm  |
| Velocidade de puxamento | - | 5 mm/hr |

Obs.: O óxido de magnésio (MgO) é introduzido como componente inibidor no aparecimento de desloc<u>a</u> ções e trincas <sup>(9)</sup>.

O passo seguinte foi o início da utilização de uma câmara de crescimento como a mostrada na Fig. 4.4, com um novo conjunto de peças de cerâmica e novos elementos de platina.

Na primeira experiência de crescimento com a nova câmara obtivemos o melhor cristal de  $LiNbO_3$  já crescido no laboratório até a ocasião, mostrado na Fig. 4.7, junto com o refletor e o suporte de platina. A seguir estão os dados de cre<u>s</u> cimento.



Fig. 4.7 - Cristal de LiNbO<sub>3</sub> crescido com a câmara da Fig. 4.4 e o refletor e o suporte de amostra feitos em platina.

Dados de crescimento:

| Massa de Nb $_2O_5$      | - | 900 g               |
|--------------------------|---|---------------------|
| Massa de $Li_2CO_3$      | - | 236,544 g           |
| Velocidade de puxamento  | - | 5 mm/hr             |
| Atmosfera de crescimento | - | Ar e O <sub>2</sub> |
| Massa do cristal         | - | 310 g               |
| Pescoço                  | - | 4 mm                |
| Ombro                    | - | 10 mm               |
| Diâmetro                 | - | 30 mm               |
| Comprimento              | - | 80 mm               |

HELIOTECA DO INSTITUTO DE FINICA E QUÍMICA DE SAD CARLOS : SUF FILICA

| Taxa | de | resfriamento | - | 10 | %∕h |
|------|----|--------------|---|----|-----|
| Taxa | de | rotação      | - | 25 | rpm |

#### 5. CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE LINDO<sub>3</sub>

No processo de crescimento, as medidas adotadas para o controle dos gradientes térmicos no cristal apresentadas nos itens 3 e 4 se mostraram muito satisfatórias.

Novos cristais foram crescidos, dopados e com orientação de domínios de dipolos ferroelétricos. De acordo com Sugh et al. <sup>(29)</sup> a melhor direção para o crescimento do LiNbO<sub>3</sub>, em razão de apresentar uma maior facilidade de crescimento e uma menor densidade de deslocações, é a direção [001]. A partir desses resultados começamos a crescer nossos cristais na direção [001], com excelentes resultados (facilidade na germinação, crescimento mais estável, etc).

Para se saber se o cristal está crescendo em uma determinada direção, um método rápido e prático (é possível visualizar no início do crescimento) é observar o número de are<u>s</u> tas preferenciais de crescimento que o cristal apresenta em sua superfície. Na Figura 4.8 vemos as principais direções de crescimento do LiNbO<sub>3</sub> e suas respectivas arestas.



- Fig. 4.8 Desenho das configurações das ares tas na superfície do LiNbO<sub>3</sub>. Vista superior: arestas no ombro do cris tal visualizados da semente. Vista Intermediária: cristais em perspec tiva. Vista inferior: secção reta normal à direção de puxamento (Yamada et al. (30)).
- 5.1. Orientação de Domínios de Dipolos Ferroelétricos em LiNbO<sub>3</sub>

Os monocristais de LiNbO<sub>3</sub> crescidos pelo método de Czochralski são obtidos na fase paraelétrica, uma vez que a temperatura de transição de fase (paraelétrica-ferroelétrica) é de 1210°C e a temperatura de fusão da composição congruente é de 1253°C. Este fato provoca durante o processo de crescime<u>n</u> to o aparecimento de uma estrutura de domínios de dipolos ferroelétricos orientados ao acaso e que modifica as característi

4 G

cas óticas, elétricas, acústicas, etc, do  $LiNbO_3$ , impossibilitando sua aplicação tecnológica.

A orientação de domínios do  $LiNbO_3$  pode ser realizada de diversas maneiras, mostradas por Nassau <sup>(31)</sup>, do qual usamos um esquema de orientação de domínios durante o crescimento baseado no mostrado na Fig. 4.9.



Fig. 4.9 - Aparato para orientação de domínios ferroelétricos proposto por Nassau (31).

No nosso processo de orientação utilizamos um sistema projetado e construído em nossos laboratórios e diferente do utilizado por Nassau <sup>(31)</sup>.

5 C

Em nosso sistema fizemos uso de um filtro de RF para cancelar a <u>fem</u> induzida no circuito elétrico para geração do campo de orientação. Foi possível então utilizar uma fonte de tensão de menor porte. No processo de orientação de domínios d<u>u</u> rante o crescimento, pode-se utilizar uma corrente elétrica variando de 0,5 a 2,0 mA/cm<sup>2</sup> aplicada ao longo do eixo c.

5:

A aplicação do campo elétrico tem início quando o cristal já está com o ombro formado, para não haver problemas de instabilidade de crescimento no início do processo.

Na Fig. 4.10 temos um esquema de nosso sistema de orientação e na Fig. 4.11 temos o esquema elétrico do filtro de RF.

Foi medido o sinal da fonte (RF) em um osciloscópio, acusando um sinal de alguns milivolts, o que mostra a eficiência do filtro. A montagem do filtro foi feita em uma caixa met<u>á</u> lica para servir como blindagem de RF e um miliamperímetro foi usado para medida da corrente de orientação.



Fig. 4.10 - Esquema do dispositivo de orientação de domínios utilizado em nossos labo ratórios.



Fig. 4.11 - Diagrama do filtro utilizado na orientação de domínios. Compõem-se de um filtro LC com  $f_0$ = 100 KHz (freqüência do forno de indução), um segundo filtro LC, ressonante em 220 Hz para ajudar a filtragem e um resistor em série com a fonte para limitar a ação danosa de possíveis transientes de correntes. A fo<u>n</u> te utilizada foi uma Keithley 246 (0 - 2900 V, I<sub>max</sub>= 10 mA).

# 5.2. Crescimento de Cristais de LiNbO<sub>3</sub> com Orientação dos Domínios de Dipolos Ferroelétricos

Foram efetuados vários crescimentos de monocristais de LiNbO<sub>3</sub> puros com orientação de domínios de dipolos ferro<u>e</u> létricos durante o crescimento.

A variante foi a mudança nos valores da densidade de corrente elétrica aplicada para a orientação dos domínios de

dipolos ferroelétricos.

Na Fig. 4.12 um cristal de LiNbO<sub>3</sub> obtido com o domínio de dipolos ferroelétricos orientados com uma densidade de corrente de l mA/cm<sup>2</sup> e na Fig. 4.13 um cristal de LiNbO<sub>3</sub>, orientado com uma densidade de 2 mA/cm<sup>2</sup>.

A confirmação da orientação dos domínios de dipolos ferroelétricos foi realizada utilizando-se técnicas de ataque químico e microscopia e estão descritas no item "Caracterização".



Fig. 4.12 - Cristal de  $LiNbO_3$  crescido com uma densidade de corrente de orientação de domínios de dipolos ferroelétricos de 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Dados do crescimento:

| Comprimento                              | -    | 65 mm                |
|--|------|----------------------|
| Diâmetro                                 | -    | 25 mm                |
| Massa                                    | -    | 165 gramas           |
| Pescoço                                  | -    | 4 mm                 |
| Ombro                                    | -    | 10 mm                |
| Velocidade de puxament                   | 0 -  | 5 mm/hr              |
| Taxa de rotação                          | -    | 25 rpm               |
| Direção de crescimento                   | - [  | 001]                 |
| Massa de Nb $_2O_5$                      | -    | 900 gramas           |
| Massa de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | -    | 236,544 gramas       |
| Atmosfera de crescimen                   | to - | Are O <sub>2</sub>   |
| Densidade de corrente                    | -    | l mA/cm <sup>2</sup> |
| Taxa de resfriamento                     | -    | 10 %/hr              |



Fig. 4.13 - LiNbO<sub>3</sub> com densidade de corrente de orientação de domínios ferroelétricos de 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Dados de crescimento:

| Comprimento              | -   | 70   | mm               |
|--------------------------|-----|------|------------------|
| Diâmetro                 | -   | 25   | mm               |
| Massa                    | -   | 195  | gramas           |
| Pescoço                  | -   | 5    | mm               |
| Ombro                    | -   | 10   | mm               |
| Velocidade de puxamento  | -   | 4    | nm/hr            |
| Taxa de rotação          | -   | 25   | rpm              |
| Direção de crescimento   | -   | [001 | ]                |
| Massa de Nb2O5           | -   | 900  | gramas           |
| Massa de $Li_2CO_3$      | -   | 236  | ,544 gramas      |
| Atmosfera de crescimente | 0 - | Ar   | e O <sub>2</sub> |
| Taxa de resfriamento     | -   | 10   | %/hr             |
| Densidade de corrente    | -   | 2    | mA/cm²           |

#### 6. Crescimento de Cristais Dopados

Seguindo o mesmo padrão de crescimento de cristais puros, foram crescidos cristais de LiNbO<sub>3</sub> dopados.

Foi crescido um monocristal de LiNbO<sub>3</sub> com MgO (sem orientação de domínios). Os cristais de LiNbO<sub>3</sub>: MgO dopados corretamente (em quantidade e distribuição na matriz) tem a versatilidade de otimizar a aplicação do LiNbO<sub>3</sub> como gerador de segundo harmônico (Bridenbaugh (32)).

Abaixo estão os dados referentes ao crescimento do

cristal de LiNbO3:MgO.

| Comprimento                              | -   | 60 mm               |
|--|-----|---------------------|
| Diâmetro                                 | -   | 35 mm               |
| Massa                                    | -   | 267,8 gramas        |
| Pescoço                                  | -   | 5 mm                |
| Ombro                                    | -   | 10 mm               |
| Velocidade de puxamento                  | -   | 4 mm/hr             |
| Taxa de rotação                          | -   | 25 rpm              |
| Direção de crescimento                   | -   | [001]               |
| Massa de Nb2O5                           | -   | 807,690 gramas      |
| Massa de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | -   | 212,188 gramas      |
| Massa de MgO                             | -   | 8,9349 gramas       |
| Atmosfera de cresciment                  | 0 - | Ar e O <sub>2</sub> |
| Taxa de resfriamento                     |     | 10 %/hr             |

Foi crescido um cristal de  $LiNbO_3$  dopado com  $CrO_3$ nos mesmos padrões habituais de crescimento de cristais puros.

Na Fig. 4.14 temos uma foto do cristal obtido, segui da dos dados de crescimento. Houve um desajuste no sistema automático de controle do diâmetro que causou uma variação no diâmetro do cristal, como pode ser observado. Tal desajuste foi sanado após o processo de crescimento.

2 ; 20

Fig. 4.14 - LiNbO<sub>3</sub> com CrO<sub>3</sub>.

Devido a variação do diâmetro cristalino durante o crescimento, o cristal tem três regiões distintas, que classificamos como regiões 1, 2 e 3 conforme o diagrama abaixo.



Fig. 4.15 - Diagrama do cristal de LiNbO<sub>3</sub> com  $CrO_3$  por regiões.

 $\operatorname{Cr}\grave{O}_3.$ 

4

| Comprimento total           | -   | 92 mm                   |
|-----------------------------|-----|-------------------------|
| Comprimento R. l            | -   | 27 mm                   |
| Comprimento R. 2            | -   | 30 mm                   |
| Comprimento R. 3            | -   | 35 mm                   |
| Diâmetro R. l               | -   | 31 mm                   |
| Diâmetro R. 2               | -   | 25 mm                   |
| Diâmetro R. 3               | -   | 33 mm                   |
| Massa                       | -   | 294 gramas              |
| Pescoço                     |     | 5 mm                    |
| Ombro                       | -   | 10 mm                   |
| Velocidade de puxamento     | -   | 4 mm/hr                 |
| Taxa de rotação             | -   | 30 rpm                  |
| Direção de crescimento      | -   | [001]                   |
| Massa de LiNbO <sub>3</sub> | -   | 666,57 gramas           |
| Massa de CrO <sub>3</sub>   | -   | 0,298 gramas            |
| Concentração inicial        | -   | 0,066 mol %             |
| Atmosfera de crescimento    | -   | Ar e O <sub>2</sub>     |
| Taxa de resfriamento        | -   | 10 %/hr                 |
| Densidade de corrente R. 1  | L – | l,l4 mA/cm²             |
| Densidade de corrente R. 2  | 2 - | $1,62 \text{ mA/cm}^2$  |
| Densidade de corrente R. 3  | 3 - | 1,00 mA/cm <sup>2</sup> |

com

•

.

Também foi crescido um cristal de LiNbO<sub>3</sub> com

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Abaixo estão os dados relativos ao crescimento.

| Dados de crescimento:                   |   |                        |
|---|---|------------------------|
| Comprimento                             | - | 90 mm                  |
| Diâmetro                                | - | 32 mm                  |
| Massa                                   | - | 338 gramas             |
| Pescoço                                 | - | 5 mm                   |
| Ombro                                   | - | 10 mm                  |
| Velocidade de puxamento                 | - | 5 mm/hr                |
| Taxa de rotação                         | - | 30 rpm                 |
| Direção de crescimento                  | - | [001]                  |
| Massa de LiNbO <sub>3</sub>             | - | 552 <b>,4</b> 0 gramas |
| Massa de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | - | 0,570 gramas           |
| Concentração inicial                    | - | 0,103 % peso           |
| Atmosfera de crescimento                | - | Ar e O <sub>2</sub>    |
| Taxa de resfriamento                    | - | 10 %/hr                |
| Densidade de corrente                   | - | l,4 mA/cm <sup>2</sup> |

### 6.1. Posições dos Ions Dopantes na Estrutura Cristalina

De acordo com o trabalho desenvolvido por Glass<sup>(33)</sup>, é encontrado experimentalmente que os ions de  $Cr^{3+}$  ocupam os sítios do Nb na estrutura do LiNbO<sub>3</sub>. Usando este resultado e comparando os valores dos raios iônicos dos outros dopantes, Fe<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, mostrados na Tabela I <sup>(34)</sup>, somos lev<u>a</u> dos a supor que o Fe<sup>3+</sup> ocupe os sítios do Nb e o Mg<sup>2+</sup> ocupe os

6 C

sítios do Li. No entanto, as posições que os ions ocu pam na rede do LiNbO $_3$  estão em estudo e resultados definitivos ainda não estão estabelecidos.

| Raio Iônico (Å) | Ion              |
|-----------------|------------------|
| 0,68            | Li <sup>1+</sup> |
| 0,66            | Mg <sup>2+</sup> |
| 0,63            | Cr <sup>3+</sup> |
| 0,64            | Fe <sup>3+</sup> |
| 0,69            | Nb <sup>5+</sup> |

TABELA I Raio Iônico x Ion

# 7. CARACTERIZAÇÃO

#### 7.1. Ataque Químico

A técnica de ataque químico é utilizada para revelação de defeitos estruturais. Para o caso do LiNbO<sub>3</sub> ela é bem descrita por Ohnishi <sup>(35)</sup>, que apresenta várias soluções para o ataque, entre eles sendo a mais eficiente a de HF:HNO<sub>3</sub> (1:2) a temperatura de 110°C, com tempo de ataque variando de 30 segundos a 30 minutos.

A Fig. 4.16 mostra a superfície de uma amostra de de LiNbO<sub>3</sub> (sem orientação de domínios) revelando as regiões de do



Fig. 4.16 - Típica superfície de LiNbO<sub>3</sub> apre sentando multidomínios (aumento 670 X). Os triângulos escuros ca racterizam as regiões de domínios negativos (etch hillocks) e uma região adjacente é caracteri zada por domínios positivos (etch pits). Neste ataque utilizamos uma solução de 20 ml de HF 40 ml de HNO<sub>3</sub> a 110°C por 10 mi nutos.

Neste processo de ataque químico, as regiões que apresentam domínios de dipolos ferroelétricos negativos são revel<u>a</u> das após um tempo de ataque que varia de 30 segundos a 5 minutos e as regiões que apresentam domínios de dipolos positivos após um tempo de ataque que varia de 10 minutos a 30 minutos.

No ataque químico, os defeitos estruturais do cris-

tal (deslocações) são revelados (Yamada <sup>(30)</sup>), permitindo a observação das regiões com diferentes orientações de domínios de dipolos ferroelétricos e a obtenção de dados a respeito da perfeição estrutural do cristal, através da obtenção da densidade de deslocações e visualização de linhas de deslocamento.

Quando analisamos os cristais de LiNbO<sub>3</sub> obtidos com orientação de domínios de dipolos durante o crescimento, observamos que apenas uma região muito pequena na borda do cristal apresenta domínios de dipolos com orientação contrária em relação ao resto do cristal.

Na Fig. 4.17 temos um esquema de como estão distribu $\underline{i}$  dos os domínios desorientados na borda do cristal.



Fig. 4.17 - Lâmina de LiNbO<sub>3</sub>, plano [001], apresentando borda com multido mínios de dipolo ferroelétri co (não está em escala real).

A região que apresenta multidomínios é muito peque-
na. Na Fig. 4.18 temos uma foto da região da borda do cristal (correspondendo à região 1 mostrada na Fig. 4.17) onde aparecem os multidomínios de dipolo. Vemos regiões com triângulos escuros (etch hillocks) caracterizando regiões com domínios de dipo los negativos e regiões lisas, não atacadas quimicamente, caracterizando regiões de dipolos positivos. A partir do canto d<u>i</u> reito vemos o início da região de domínios de dipolos positivo que se estende por todo o cristal.



Fig. 4.18 - Região da borda de uma lâmina de LiNbO<sub>3</sub>, plano [001], mostrando uma superfície com multidomínios.(Lâmina do cristal da Fig. 4.12, orientação de domínios fei ta com densidade de corrente de l mA/cm<sup>2</sup>). Tempo de ataque 10 mi nutos.

Para o cristal de  $LiNbO_3$  da Fig. 4.13, orientado com uma densidade de corrente de 2 mA/cm<sup>2</sup>, a orientação dos do

mínios seguiu o mesmo padrão do cristal orientado com uma densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup>, apenas que nas bordas houve uma diminuição na região que apresentava domínios negativos,c<u>o</u> mo era de se esperar, pois houve um aumento no valor da corre<u>n</u> te de orientação.

Entretanto, não podemos aumentar mais o valor da co<u>r</u> rente, pois podem ocorrer prejuízos em outras propriedades e na estrutura do cristal e devemos levar em consideração que uma orientação total dos domínios é impraticável, pois a região da borda do cristal está sujeita a problemas térmicos e mesmo a efeitos de borda na configuração do campo elétrico que não permitem a orientação total dos domínios de dipolo ferroelétr<u>i</u> co.

Pela análise da escala das fotos, podemos ver que a região com multidomínios é praticamente desprezível, o que pe<u>r</u> mite a utilização de praticamente todo o cristal na confecção de dispositivos e aplicações tecnológicas.

A análise da perfeição estrutural se faz através da contagem da densidade de deslocações. Os cristais crescidos p<u>e</u> lo método de fusão (Czochralski) são, em geral, os que aprese<u>n</u> tam maiores quantidades de defeitos. Dependendo do material que está sendo crescido, a densidade de deslocações pode variar muito, desde materiais livres de deslocações (free-dislocations) até  $\approx 10^5 - 10^6$  desl/cm<sup>2</sup> <sup>(36)</sup>, <sup>(37)</sup>, podendo inclus<u>i</u> ve chegar a  $\approx 10^{10}$  desl/cm<sup>2</sup> <sup>(36)</sup>. O uso de materiais ultrapu

ros e cuidados especiais durante o crescimento podem reduzir muito a densidade de deslocações para um mesmo material.

Para o LiNbO<sub>3</sub>, os melhores cristais apresentam uma densidade de deslocações de 10<sup>3</sup> a 10<sup>4</sup> desl/cm<sup>2</sup> (5)(19). Em nossos cristais de LiNbO<sub>3</sub> obtivemos nas regiões de borda (mais críticas e sujeitas a densidades de deslocações maiores, devido a problema de gradientes térmicos) densidades médias da ordem de 3,2 x 10<sup>5</sup> desl/cm<sup>2</sup> e na região central densidades da ordem de 2,5 x 10<sup>5</sup> desl/cm<sup>2</sup>.

O cristal de LiNbO<sub>3</sub>:MgO foi crescido sem orientação de domínios ferroelétricos, na ocasião não dispúnhamos do apar<u>a</u> to para a orientação.

Na Figura 4.19 mostramos uma foto do padrão dos mult<u>i</u> domínios em cristais com MgO, obtidos após um ataque de 10 minutos.



Fig. 4.19 - Padrão de multidomínios em LiNbO<sub>3</sub>: MgO. Tempo de ataque 10 minutos.

O cristal de  $LiNbO_3:CrO_3$ foi dividido em três regiões, como mostrado na Fig. 4.15. As regiões analisadas foram as regiões 2 e 3.

Em ambas as regiões examinadas a orientação dos domínios ferroelétricos não se deu por completo, sendo que as lâminas examinadas apresentam regiões de multidomínios em círculos concêntricos sobre a lâmina com domínios orientados.

Resultados idênticos foram obtidos por Niizeki (19) e Luh et al. (39), sendo que Niizeki (19) apresenta uma explicação para o padrão de orientação obtido. Segundo ele, este padrão de orientação obtido ocorre devido ao aparecimento do fen<u>o</u> meno de crescimento celular em que ocorre o aparecimento de regiões circulares concêntricas com uma concentração maior de dopantes. Nessas regiões de maior concentração é que aparecem os multidomínios.

Para se conseguir uma orientação completa dos domínios de dipolos ferroelétricos nos cristais onde ocorre crescimento celular, deve-se em princípio evitá-lo, pois apenas o aumento da densidade de corrente de orientação por si só não é su ficiente para sanar o problema de orientação e ainda ficaríamos com o problema de termos uma diferença de concentração concêntrica no cristal.

Na Fig. 4.20 temos uma imagem dos círculos concênțricos com multidomínios (escuros) e das regiões orientadas (claras).

°€ 7

Na Fig. 4.21 temos a ampliação de uma região de fro<u>n</u> teira entre uma região de domínios positivos e uma região com domínios negativos em LiNbO<sub>3</sub>:  $Cr^{3+}$ .



Fig. 4.20 - Regiões com multidomínios (escuras) e com domínios positivos orientados (claras) devido a crescimento celular em LiNbO<sub>3</sub> dopado com CrO<sub>3</sub>. Plano [001]. Tempo de ataque 10 minutos.



Fig. 4.21 - Região de fronteira entre uma região de domínios negativos (triângulos escuros) e uma re gião com domínios positivos (adjacente). Tempo de ataque 10 minutos.

O cristal de LiNbO<sub>3</sub> com  $Fe_2O_3$  que foi crescido com uma densidade de corrente de orientação de 1,4 mA/cm<sup>2</sup> mostra-se completamente orientado apresentando apenas algumas "ilhas" de domínios negativos nas regiões de borda. Na Fig. 4.22 temos uma parte do cristal próximo à borda onde temos uma dessas ilhas em comparação à região adjacente completamente orientada.

Na Fig. 4.23 temos uma vista ampliada do padrão de do mínios negativos para cristais de LiNbO<sub>3</sub> dopados com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na região final (inferior) do cristal uma série de in clusões no cristal, como a apresentada na Fig. 4.24. Estas in-

clusões estão distribuídas uniformemente na região final do cristal.

Foi feita uma análise com RX para descobrir a compos<u>i</u> ção dessas inclusões, mas devido a baixa densidade de inclusões não foi obtido nenhum resultado.

A análise dos componentes da fase fundida leva-nos a supor que as inclusões sejam aglomerados de material dopante  $(Fe_2O_3)$ , incorporados ao cristal pelo processo de subresfriame<u>n</u> to constitucional.

Esta hipótese é baseada no fato de que em nenhum outro crescimento apareceram inclusões desse tipo (crescimento de cristais puros e com outros dopantes) e também devido ao fato de que estas inclusões apareceram na parte final do cristal,que estava próximo ao fundo do cadinho, que é uma região com gradientes térmicos mais acentuados, que podem levar a instabilid<u>a</u> de na interface e consequentemente ao aparecimento do fenômeno de subresfriamento constitucional.



Fig. 4.22 - Região próxima à borda do cristal de LiNbO<sub>3</sub> com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em que aparece uma ilha de domínios neg<u>a</u> tivos (triângulos escuros) e a r<u>e</u> gião de domínios positivos (adjacente). Plano [001]. Tempo de ataque 10 minutos.



Fig. 4.23 - Padrão de multidomínios em LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plano [001]. Tempo de ataque 10 minutos



Fig. 4.24 - Inclusão observada na região final do cristal de LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plano [001]. Tempo de ataque 10 minutos.

### 7.2. Medidas da Concentração de Dopantes

O estudo da concentração de dopantes na matriz crist<u>a</u> lina é fundamental na caracterização do cristal, pois sua aplicação tecnológica depende da distribuição do dopante na matriz ser homogênea ou não (perfil de concentração) e da quantidade de dopante que foi incorporado ao cristal durante a fase de crescimento.

A determinação do perfil de concentração de uma solução sólida nos traz informações a respeito dos parâmetros envol vidos no sistema de crescimento. Entre outras podemos obter informações a respeito de flutuações térmicas, do sistema de cre<u>s</u> cimento, reações químicas do dopante com componentes do sistema de crescimento, perdas do dopante por evaporação, mudanças na cinética de crescimento, etc.

As técnicas utilizadas para medida da concentração de dopantes foram:espectrofotometria por absorção atômica (EAA) e titulação química (EDTA).

Nas medidas da concentração de dopantes, temos encon trado dificuldades para obter uma solução que permita uma boa dissolução do  $LiNbO_3$  para que possamos fazer as medidas pelos métodos disponíveis, o que nos permitiria resultados mais confiáveis.

Foram executados processos para dissolução do LiNbO dopado por "fusão ácida", descrita abaixo e também a dissolução do material, após a moagem, em uma solução de HF:HNO<sub>3</sub>(1:1) a 100°C.

Em todos os cristais examinados  $(\text{LiNbO}_3)$  com MgO, CrO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as amostras foram retiradas da região central do cristal.

Para os cristais com MgO e  $CrO_3$  a dissolução foi feita por fusão ácida, as medidas feitas por EDTA e EAA respectivamente. Para o cristal com  $Fe_2O_3$  a dissol<u>u</u> ção foi feita em uma solução de HF:HNO<sub>3</sub> (1:1) a 100°C, após a moagem da amostra e a medida da concentração foi feita por EAA.

Os resultados obtidos estão expostos na Tabela II e

expressos em termos das concentrações iniciais e finais e do coeficiente de segregação efetivo.

O procedimento experimental para a dissolução do LiNbO $_3$  por fusão ácida é descrito abaixo.

- Corte de pequenas amostras nas regiões a serem me didas.
- 2. Pesagem das amostras.
- 3. Moagem.
- 4. Ataque com pirossulfato de potássio  $(K_2S_2O_7)$ .
- 5. Fusão ácida a  $400^{\circ}$ C.
- 6. Dissolução da massa em meio clorídrico.
- 7. Filtração.
- 8. Condicionamento do pH da solução (9,5 10,0) com hidróxido de amônia.
- 9. Nova filtração e titulação com EDTA ou análise por EAA.

LiNbO<sub>3</sub>:MgO  $\chi_i = 3,67 \text{ mol}\% \text{ de MgO}$  $\chi_m = 5,36 \text{ mol}$ % de MgO  $k_{eff} = 1,46$ LiNbO<sub>3</sub>:CrO<sub>3</sub> Região 2  $x_i = 0,0232$ % peso de Cr  $\chi_{m} = 0,025$ % peso de Cr  $k_{eff} = 1,08$ Região 3  $x_i = 0,0232$ % peso de Cr X \_ = 0,032% peso de Cr  $k_{eff} = 1,38$  $\overline{k}_{eff} = 1,23$  $LiNbO_3:Fe_2O_3$  $\chi_i = 0,072$ % peso de Fe  $X_m = 0,093$ % peso de Fe  $k_{eff} = 1,28$ 

 $x_i$  = concentração inicial

 $\chi_{m}$  = concentração medida

Nota: as equações para o cálculo de concentração do dopante são:

$$x_{dop} = \frac{m_{dop}}{m_{LiNb0_3}} \quad \frac{M_{LiNb0_3} \times 100}{M_{dop}} \quad mol$$

$$x_{dop} = \frac{m_{dop} \times 100}{m_{dop} + m_{LiNb0_3}} peso\%$$

e a equação que determina a quantidade de CO<sub>2</sub> que se perde por evaporação no processo é:

$$m_{C0_2} = \frac{M_{C0_2}}{M_{Li_2C0_3}} m_{Li_2C0_3}$$

#### 8. CORTE, LAPIDAÇÃO E POLIMENTO

Os cristais de LiNbO<sub>3</sub> foram cortados utilizando-se uma serra especial com disco de diamante com lubrificação a água e baixa velocidade de corte para evitar a introdução de tensões e defeitos macroscópicos nos cristais.

As lâminas são, então, submetidas ao processo de lap<u>i</u> dação, utilizando-se equipamento convencional existente no Lab<u>o</u> ratório de Ótica do DFCM, com matriz de latão e abrasivo de SiC nºs 1500 e 2000.

O processo de polimento é realizado em duas etapas utilizando-se para o pré-polimento uma matriz de piche e óxido de cério como abrasivo. O polimento final é realizado em uma m<u>a</u> triz de cera endurecida com breu e parafina em equipamento convencional para polimento existente no laboratório do Grupo de Ótica do DFCM, com o mesmo abrasivo que é usado no processo de pré-polimento.

# CAPÍTULO V

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Como pode ser observado, os resultados obtidos são muito bons, pois podemos concluir com o apresentado que já dominamos as técnicas de crescimento, orientação de domínios de dipolos ferroelétricos, corte e polimento de LiNbO<sub>3</sub>.

Para os cristais dopados podemos considerar excelentes os resultados obtidos para os cristais de LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois conseguimos cristais com orientação praticamente total dos domínios de dipolos ferroelétricos e uma distribuição hom<u>o</u> gênea de dopante na matriz.

Nos cristais de  $LiNbO_3$  com  $CrO_3$  os resultados mostram que embora não tenhamos conseguido a orientação t<u>o</u> tal dos domínios de dipolos ferroelétricos e uma distribuição homogênea do dopante na matriz cristalina, esses resultados são difíceis de serem obtidos para cristais com  $CrO_3$ , pois como foi mostrado no Capítulo II, o aparecimento do fenômeno de crescimento celular dificulta a obtenção desses resultados.

O cristal de LiNbO<sub>3</sub> com MgO foi crescido sem o aparato para a orientação de domínios de dipolos ferroelétr<u>i</u> cos e a caracterização a que foi submetido serviu para nos dar informações quanto à morfologia dos domínios.

Na área de caracterização, as análises de orientação de domínios é feita rotineiramente, juntamente com a análise da perfeição estrutural.

As densidades de deslocações obtidas em nossos cristais, embora não estejam na faixa ideal, estão dentro do esperado para cristais obtidos pelo método de fusão.

Na área de medida de concentração de dopantes, as m<u>e</u> didas feitas por EAA apresentam os melhores resultados. Dados da literatura (Rauber <sup>(5)</sup>) nos dão os seguintes valores para o coeficiente de segregação efetivo:

> LiNbO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> +  $k_{eff} = 2,0$  e 1,1 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> +  $k_{eff} = 0,7$  e 0,9 LiNbO<sub>3</sub>:Mg<sup>2+</sup> +  $k_{eff} = 1,3$  e 1,0

Devemos considerar que os valores para o k<sub>eff</sub> são obtidos usando diferentes parâmetros de crescimento e as diferenças obtidas não devem ser surpreendentes.

Os valores de k<sub>eff</sub> obtidos pelo emprego da equação de BPS para os nossos materiais estão na Tabela III. Foram us<u>a</u> dos os seguintes valores para o coeficiente de segregação de <u>e</u> quilíbrio, k<sub>o</sub>, obtidos da literatura:

7 g

Mg0 + 
$$k_0 = 1,3$$
 (40)  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $k_0 = 5,0$  (38)

 $Fe_2O_3 \rightarrow n$ ão existe um valor para  $k_0$  na l<u>i</u>teratura

#### TABELA III

Valores de  $k_{eff}$  obtidos pelo uso da equação de BPS para os nossos materiais.

|                                      | k <sub>eff</sub> |
|--------------------------------------|------------------|
| LiNbO <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> | 3,82             |
| LiNbO <sub>3</sub> :Mg <sup>2+</sup> | 1,27             |

Comparando os resultados da literatura e os calculados teoricamente com os resultados obtidos experimentalmente vemos que: no caso do  $LiNbO_3:Cr^{3+}$  os valores preditos pela teoria estão longe dos resultados experimentais e da literatura. Neste caso a explicação provém do fato de que durante o crescimento a aplicação do campo elétrico para orientação dos domínios de dipolos ferroelétricos influi na segregação do do pante <sup>(38)</sup>. Os valores experimentais e da literatura estão na

> BULICHECA BO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USF BULICHECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USF

mesma faixa.

No caso do LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> não foi possível calcular o  $k_{eff}$  teoricamente, pois não conhecemos o valor do coeficiente de segregação de equilíbrio  $k_0$ . Na análise dos resultados experimentais e da literatura os resultados estão próximos.Ne<u>s</u> te caso também devemos considerar o efeito do campo elétrico aplicado no valor do  $k_{eff}$ .

Para o  $LiNbO_3:MgO$  tanto os valores da literatura teóricos e experimentais estão na mesma faixa. No  $LiNbO_3:MgO$ obtido em laboratório não foi aplicado o campo elétrico de orientação, mas em ocasiões em que o mesmo for aplicado devemos considerá-lo.

Em todos os casos devemos considerar ainda o erro experimental na medida da concentração do dopante. Em EAA o erro padrão é de 20% na faixa de ppm  $^{(41)}$ . Devemos acrescentar a isso que ainda encontramos alguma áificuldade para dissolver o LiNbO<sub>3</sub> e fazer a análise.

Neste trabalho encontramos o campo elétrico como um dos principais fatores atuante na segregação de dopantes. Em um próximo trabalho buscaremos encontrar, em uma abordagem or<u>i</u> ginal, uma relação funcional que explique a influência do campo elétrico no coeficiente de segregação efetivo.

### BIBLIOGRAFIA

- KAMINSKII, Alexander A. <u>Laser Crystals</u> Springer Series, Spring-Verlag (1981).
- TAYLOR, Henry F. Integrated Optics Aplications for Ferroeletrics Materials - Ferroeletrics, vol 50 (1983).
- 3. LEONBERGER, F.J. LiNbO<sub>3</sub> Guided-Wave Interferometric Modulators - Ferroeletrics, vol. 50 (1983).
- SMYTH, D.M. <u>Defects and Transport in LiNbO</u><sub>3</sub> Ferroeletrics, vol. 50 (1983).
- 5. RAUBER, A. Chemistry and Physics of LiNbO<sub>3</sub> Current Topics in Materials Science, North-Holland, vol.1 (1978)
- PAMPLIN, Brian R. (editor) <u>Crystal Growth</u> Pergamon Press, vol.16, p. 295 (1980).
- 7. TIPPLER, P.A. Física 2 2ª edição, ed. Guanabara (1982)
- FARIA JR, R.N. <u>Purificação e Crescimento de LiF em Forno</u> <u>de Aquecimento por Indução com Controle Eletrônico</u> <u>de</u> <u>Temperatura</u>. Tese de Mestrado, IPEN, São Paulo (1985).

8.2

- 9. KITTEL, Charles <u>Introdução à Física do Estado Sólido</u>. C<u>a</u> pítulos 13 e 15, Ed. Guanabara, 5ª edição.
- 10. <u>GMELING HANDBUCH</u> Vol.B4 nº 49, p.16, Verlag (1973).
- 11. ANDREETA, José Pedro Crescimento e Caracterização de Soluções Sólidas Óxidas. Tese de Doutoramento, IFQSC (1984).
- 12. BRICE, J.C. Controlling Heat Transport During a Crystal Pulling. Acta Eletrônica, 16-4 (1973), pp.291-301.
  - 13. BRICE, J.C. <u>An analysis of factors affecting deslocations</u> <u>densities in pulled crystals of galliumarsenide</u>. J. Cry<u>s</u> tal Growth, 7 (1970), pp.9/12.

  - 15. BILLIG, E. Some Defects in Crystals Grown from the Melt. Proc.Royal Soc., A-235 (1956), pp.37-55.
  - 16. LAUDISE, R.A. <u>The Growth of Single Crystals</u>. Prentice-Hall (1970), Cap. 5.
  - 17. COCKAYNE, B. Crystal Growth and Characterization. (1975), North-Holland P. Comp., Amsterdan.

18. KONDO, S. et al. - J. Crystal Growul 26 (1974), p.323.

- 19. NIIZEKI, N. Crystal Growth and Characterization. (1975), North-Holland Publis. Company, Amsterdan.
- 20. MULLIN, J.B. Crystal Growth and Characterization. (1975), North-Holland P. Comp., Amsterdan.
- 21. CARRUTHERS, J.R. e WITT, A.F. <u>Crystal Growth and Charac-</u> terization. North-Holland P. Comp., Amsterdan (1975).
- 22. BURTON, J.A., PRIM, R.C., SLICTCHER, W.P. The Journal of Chemical Physics (1953), vol.21, nº 11, p.1987.
- 23. TRAI R, A. e BARTLETT, B.E. Solid-State Electronis, 961), vol.2, p.106.
- 24. HARTMAN, P. (Editor) Crystal Growth: An Introduction. North-Holland Publis. C mpany (1973), p.232.
- 25. WILCOX, W.R. (Editor) Fractional Solidification. (1967), vol.1.
- 26. HAYAKAMA, Y. et al.- Journal of Crystal Growth. (1985),. nº 73, p.4°.

2010 - 20

- 27. SVAASAND, L.O. et al. Growth and Properties of LiNb<sub>3</sub>O.
  J.Crystal Growth, vol.22, p.230 (1974).
- 28. ZYDZIK, G. <u>The Growth of LiNbO<sub>3</sub> Crystals Using an Auto-</u> <u>mated Puller</u>. Mat. Res. Bull. vol.10 (1975).
- 29. SUGH, K. et al. <u>An X-Ray Topographic Study on Lithium</u> <u>Niobate Single Crystal</u>. J. Crystal Growth, 18 (1973), pp.159-166.
- 30. YAMADA, T. et al. <u>Growth Ridges, Etched Hillocks</u> and <u>Crystal Structure of Lithium Niobate</u>. Japanese Journal of Applied Physics, vol.6, nº 3, março (1967).
- 31. NASSAU, K. et al. <u>Ferroelectric Lithium Niobate 2</u> <u>Preparation of Single Domain Crystals</u>. J. Phys. Chem. Solids, vol.27 (1966).
- 32. BRIDENBAUGH, P.M. Factors Affecting the Growth of LiNbO<sub>3</sub> Useful for Nonlinear Optical Applications. J. Crystal Growth, 19 (1973).
- 33. GLASS, A.M. The Journal of Chemical Physics (1969), vol.50, nº 4, p.1501.
- 34. HANDBOOK of Chemistry and Physics, 65ª edição, p. F-165,

CRE PRESS (1985).

- 35. OHNISHI, N. e IIZUKA, T. <u>Etching Study of Microdomains</u> <u>in LiNbO<sub>3</sub> Single Crystals</u>. Journal of Applied Physics vol.46, nº 3, março (1975).
- 36. CRAWFORD, J.H. (Editor) Point Defects in Solids. Vol. 2, Cap.6, Plenum Press, N.York (1975).
- 37. FRIEDEL, J. Dislocations. Cap.8, Pergamon Press (1964).
- 38. RÄUBER, A. e FEISST, A. J. Crystal Growth 63 (1983), p.337.
- 39. LUH, Y.S. et al. Journal of Crystal Growth (1986), nº 78, p.135.
  - 40. CARRUTHERS, J.R. et al. J. Applied Physics, vol.42, nº 5, (1973).
  - 41. MÜLLER-VOGT, G. e WENDL, W. Mat. Res. Bull., vol.15, p.1461 (1980).