

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Caracterização de Monocristais de
Niobato de Lítio (LiNbO_3) Dopados
Com Óxido de Cromo (CrO_3) e Com
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)

Valmor Roberto Mastelaro

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Quí-
mica de São Carlos para o-
btenção do título de MES-
TRE EM FÍSICA APLICADA

Orientador: Prof. Dr. Ireno Denicoló



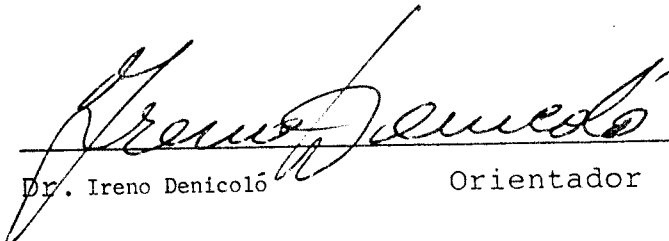
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

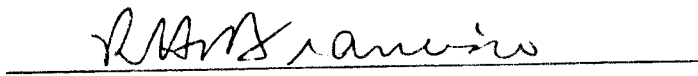
São Carlos - São Paulo

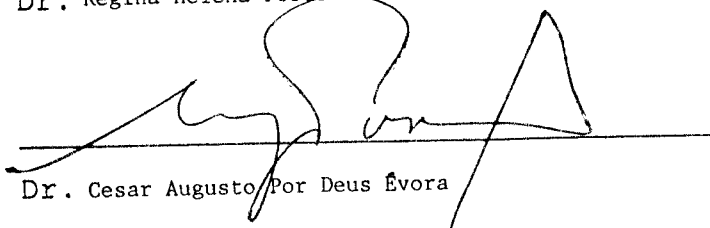
1988

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Valmor Roberto Mastelaro APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 12 DE setembro DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:


Dr. Ireno Denicoló Orientador


Dr. Regina Helena Porto-Francisco


Dr. Cesar Augusto Por Deus Évora

DEDICO ESTE TRABALHO A

SOLANGE E TODA MINHA FAMÍLIA

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Ireneo Denicoló pela orientação, apoio, confiança e amizade demonstrada.

A Prof.ª Maria C. Terrile pelas sugestões, discussões, incentivos e auxílio nas medidas de RPE e pela amizade

Ao Prof. Jaime Frejlich, Paulo Acioly, e em especial ao Paulo Magno pelo inestimável apoio, sugestões, discussões, e auxílio nas medidas utilizando a técnica holográfica e pela amizade

Ao Prof. Otaciro R. Nascimento e ao Ladislau M. Neto pelo apoio e auxílio nas medidas de RPE e pela amizade

Aos profs. Máximo S. Liu, José P. Andreetta e Heraldo Gallo pelas sugestões e pela amizade

Aos amigos do grupo de materiais cristalinos, Víctor Hugo, Airton, Antônio Carlos, Marcos, Odílio e Edson pelo apoio e amizade

Ao técnico Geraldo J.M. Frigo pelo inestimável apoio e pela amizade

Aos técnicos Roberto Bueno e Cássio pelo auxílio na preparação e caracterização das amostras e pela amizade

Aos engenheiros eletrônicos Vitor Bertucci e L.F. Matheo e aos técnicos Roberto Fukuhara e Cláudio pelo apoio e amizade

Ao João Frigo pelo crescimento dos cristais e pela amizade

Ao Samuel Alvarez pelos excelentes desenhos

Ao Valdir pelo auxílio no centro de computação

A Regina Célia pelo apoio e amizade

A todos os colegas, professores e funcionários do

DFCM que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado

Ao Sr. Bacheega do Dema-UFSCAR pelas medidas de concentração por EAA

Aos amigos do tempo da graduação, e em especial ao pessoal da república, João, Brás, Pepo, Carlos e Amorim pelo apoio e amizade demonstrados durante minha vida em São Carlos.

A Solange, minha companheira, nos bons e maus momentos, pelo estímulo, apoio, compreensão e carinho

A minha família, especialmente a minha mãe, pelo apoio, estímulo e confiança durante toda minha vida

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro ao longo deste trabalho

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	x
CAPÍTULO 1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS	1
1- Tópicos em Crescimento de Cristais do LiNbO_3	1
1.1- Introdução	1
1.2- Convecção irregular	1
1.3- Crescimento celular	2
2- Estrutura Cristalina do LiNbO_3	3
2.2- Classificação	5
2.3- A cela unitária hexagonal	5
2.4- Expansão térmica no LiNbO_3	7
3- Domínios de dipólos ferroelétricos no LiNbO_3	8
3.1- Monocristais com monodomínios ferroelétricos	8
3.2- Observação de domínios ferroelétricos	9
3.3- Observação de picos ("Hillocks") e depressões ("Pits")	10
4- Incorporação de Dopantes na Matriz do LiNbO_3	11
CAPÍTULO II- INTRODUÇÃO TEÓRICA A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	13
1- Introdução	13
2- O Fenômeno de Ressonância Eletrônica	13
3- Espectros de RPE	13
3.1- O Hamiltoniano	13
3.2- Estudo da variação dos parâmetros de campo cristalino com a temperatura	18

4- O hamiltoniano de spin efetivo para o Cr^{3+} e para o Fe^{3+} no $LiNbO_3$	20
5- Transições proibidas	21
CAPÍTULO III- CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DOS CRISTAIS DE $LiNbO_3$	
DOPADOS COM CrO_3 e Fe_2O_3	22
1- Efeito Fotorrefrativo	22
2- A Técnica Holográfica	26
2.1- Introdução	26
2.2- Princípios de operação	26
2.3- Eficiência de difração	30
2.4- Montagem experimental	34
3- Caracterização dos cristais de $LiNbO_3$ dopados através de Espectroscopia ótica	35
3.1- Escolha dos dopantes	36
3.2- Monocristais de $LiNbO_3$ dopados com Fe_2O_3 (óxido de ferro)	37
3.3- Monocristais dopados com CrO_3 (óxido de cromo)	40
3.4- Absorção ótica devido a centros OH^- em cristais de $LiNbO_3$ dopados	42
CAPÍTULO IV- MATERIAIS E MÉTODOS	
1- Crescimento dos Cristais de $LiNbO_3$ Dopados com Cromo e Ferro	43
2- Ataque Químico Preferencial	43
3- Ressonância Paramagnética Eletrônica	44
4- Absorção ótica no Visível e no Infravermelho Próximo ...	46
5- Tratamentos Térmicos em Cristais Dopados com Ferro	46
6- Medidas de Eficiência de Difração - Técnica Holográfica	47

CAPITULO V- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	50
1- Crescimento de cristais dopados com Cromo e Ferro	50
1.1- Crescimento de cristais dopados com CrO_3 (óxido de cromo)	50
1.1.1- Crescimento celular no LiNbO_3	50
1.2- Crescimento de cristais dopados com Fe_2O_3	51
2- Ataque Químico Preferencial	52
2.1- Cristais dopados com cromo	52
2.2- Cristais dopados com ferro	55
3- Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE	56
3.1- Cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$	57
3.1.1- Solução do hamiltoniano de spin efetivo	59
3.1.2- Medidas experimentais de g e D	60
3.1.3- Variação angular	61
3.1.4- Variação do parâmetro de campo cristalino D com a temperatura	63
3.2- Cristais de LiNbO_3 dopados com Fe^{3+}	65
3.2.1- Solução do hamiltoniano de spin efetivo	67
3.2.2- Valores experimentais de g, D e B_4^0 a temperatura ambiente	68
3.2.3- Variação angular do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$	70
3.2.4- Variação dos parâmetros D e B_4 com a temperatura ...	71
3.2.5- Efeitos de tratamentos térmicos sobre os espectros de RPE	73
3.2.5.1- Tratamento térmico em atmosfera ambiente	74
3.2.5.2- Tratamento térmico em atmosfera de argônio	75
3.2.5.3- Tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio .	75
3.2.5.4- Tratamento térmico em vácuo	75
3.2.6- Medidas de Concentração Relativa dos íons Fe^{3+}	75

4- Resultados obtidos por espectroscopia ótica na região do visível e infravermelho próximo	77
4.1- Região do espectro visível	77
4.1.1- Espectros de cristais sem tratamento térmico	77
4.1.2- Cristal dopado com óxido de cromo - $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$	78
4.1.3- Cristal dopado com óxido de ferro - $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$	79
4.1.4- Efeito de tratamentos térmicos sobre os espectros de absorção ótica	80
4.1.4.1- Tratamento térmico em atmosfera ambiente	81
4.1.4.2- Tratamento térmico em atmosfera de argônio	82
4.1.4.3- Tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio .	83
4.1.4.4- Tratamento térmico em vácuo	84
4.1.4.5- Cálculo da concentração relativa de íons Fe^{2+} através da equação de Smakula	85
4.2- Espectros de absorção ótica na região do infravermelho próximo	87
4.2.1- Espectros de cristais puros, dopados com cromo e ferro não tratados	88
4.2.2- Espectros de cristais submetidos a tratamentos térmicos	90
4.2.2.1- Tratamento térmico em atmosfera ambiente	90
4.2.2.2- Tratamento térmico em atmosfera de argônio	91
4.2.2.3- Tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio .	92
4.2.2.4- Tratamento térmico em vácuo	93
5- Medidas com a Técnica Holográfica	93
5.1- Apagamento de hologramas por luz de mercúrio e por aquecimento do cristal	103
CAPÍTULO VI- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO	104

6.1- Discussão e correlação entre os resultados experimen- tais	104
6.2- Conclusão	112
- Referências Bibliográficas	115

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1- Esquema de convecção irregular	2
Figura 2- a) Posições dos átomos de Li e Nb na fase para - elétrica e b) na fase ferroelétrica	4
Figura 3- Cella unitária hexagonal do LiNbO_3 . a) posi- ções dos átomos de lítio e nióbio na cela , e b) distâncias entre estes átomos	6
Figura 4- Variação com a temperatura dos parâmetros de cela a_H e c_H em cristais de LiNbO_3	8
Figura 5- Domínios ferroelétricos sobre a face $[001]$ do LiNbO_3 , a) Pits sobre a superfície positiva, e b) Hillocks sobre a superfície negativa de domínios	10

CAPÍTULO II

Figura 6- Diagrama de níveis de energia	14
---	----

CAPÍTULO III

Figura 7- Campo elétrico interno E, resultante da migração dos elétrons	23
Figura 8- Variação da birrefringência para um cristal de LiNbO_3 puro	24
Figura 9- Descrição esquemática do padrão de interferência de duas ondas planas	27
Figura 10- Esquema de distribuição de cargas em cristal de LiNbO_3 antes da exposição à luz	28
Figura 11- Esquema completo de gravação de um holograma ...	29
Figura 12- Esquema mostrando a diferença de fase entre a modulação do índice e o padrão de interferência de luz incidente	32
Figura 13- Medida da eficiência de difração em um cristal de LiNbO_3 , durante a gravação de um holograma ..	34

Figura 14- Esquema experimental básico para a gravação e reconstrução de hologramas	35
Figura 15- Eficiência de difração durante a escrita (linha sólida) e leitura (linha tracejada) de um holograma em cristais de LiNbO_3 puro e dopado com várias impurezas	37
Figura 16- Banda de absorção ótica do íon Fe^{2+} no LiNbO_3 a temperatura ambiente	39
Figura 17- Espectro de absorção do íon Cr^{3+} no LiNbO_3 em temperatura ambiente	40
CAPÍTULO IV	
Figura 18- Suporte de amostras para altas temperaturas	45
Figura 19- Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de eficiência de difração (escrita e leitura de hologramas)	48
CAPÍTULO V	
Figura 20- Crescimento celular em forma de anéis concentricos no plano (00.1)	51
Figura 21- Fotografia de um monocristal $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, após 10 minutos de ataque da solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1)	53
Figura 22- Fotografia do LiNbO_3 , após ataque de 15 minutos pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1)	53
Figura 23- Fotografia mostrando uma região de domínios negativos do $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, após 15 minutos de ataque pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1)	54
Figura 24- Região de multidomínios (escura) e Monodomínios (clara)	55

Figura 25- Fotografia do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, após 10 minutos de ataque pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1)	55
Figura 26- Fotografia da região central de uma amostra do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, após 10 minutos de ataque pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1)	56
Figura 27- (a)- $H//c$ e em (b) $H\perp c$	57
Figura 28- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, com $H//c$, a temperatura ambiente	58
Figura 29- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, com $H\perp c$, a temperatura ambiente	58
Figura 30- Diagrama de níveis de energia para o íon Cr^{3+} no $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$	61
Figura 31- Variação angular para o íon Cr^{3+} no $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$..	62
Figura 32- Variação do parâmetro D com a temperatura para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$	64
Figura 33- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, com $H//c$, a temperatura ambiente	66
Figura 34- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, com $H\perp c$, a temperatura ambiente	66
Figura 35- Diagrama de níveis de energia para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ com $H//c$	70
Figura 36- Variação angular para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ à temperatura ambiente	71
Figura 37- Variação do parâmetro de campo cristalino D com a temperatura	72
Figura 38- Variação do parâmetro de campo cristalino B_2^0 com a temperatura	72
Figura 39- Espectro de RPE para o LiNbO_3 , indicando a	

transição tomada como referência na análise da variação da concentração dos íons Fe^{3+} . A intensi- dade é indicada por S	74
Figura 40- Espectros de absorção no visível para o $LiNbO_3$ puro e dopados com cromo e ferro	77
Figura 41- Espectro de absorção no visível para o $LiNbO_3:Cr$	78
Figura 42- Espectro de absorção no visível para o $LiNbO_3:Fe$	80
Figura 43- Espectro no visível mostrando a variação da ban- da de absorção do Fe^{2+} no $LiNbO_3:Fe$ após trata- mento térmico em atmosfera ambiente	81
Figura 44- Espectro no visível mostrando a variação da ban- da de absorção do Fe^{2+} no $LiNbO_3:Fe$ quando tra- tado em atmosfera de argônio	82
Figura 45- Espectro no visível para um cristal de $LiNbO_3:Fe$ tratado em atmosfera rica em oxigênio comparado com um cristal não tratado	83
Figura 46- Espectro ótico para o $LiNbO_3:Fe$ tratado em vá- cuo por 2 horas à $600^{\circ}C$	84
Figura 47- Espectro de absorção ótica no infravermelho pró- ximo, devido a centros OH^- no $LiNbO_3$ puro	88
Figura 48- Espectros de absorção no infravermelho próximo devido a centros OH^- . a) $LiNbO_3:Cr$ e b) $LiNbO_3:Fe$	89
Figura 49- Espectro de absorção ótica no infravermelho pró- ximo devido centros OH^-	92
Figura 50- Variação temporal da eficiência de difração du- rante o processo de escrita e apagamento de um holograma	95
Figura 51- Variação temporal da eficiência de difração du- rante o processo de escrita e apagamento de um	

holograma no cristal tratado em atmosfera rica em oxigênio	98
Figura 52- Variação temporal da eficiência de difração durante o processo de escrita e apagamento de um holograma no cristal tratado em atmosfera de argônio	99
Figura 53- Variação temporal da eficiência de difração holográfica durante o processo de escrita e apagamento de um holograma no cristal número 2	102

TABELAS

Tabela I- Posições interatômicas para o LiNbO_3 à 24°C e valores dos parâmetros de cela a_H e c_H	7
Tabela II- Comparação entre os raios iônicos do nióbio, do lítio, cromo e do ferro	11
Tabela III- Relação das amostras, dados sobre os tratamen- tos térmicos e as espessuras das amostras	47
Tabela IV- Coeficientes de absorção ótica para os cristais tratados em diversas atmosferas	85
Tabela V- Variação do coeficiente de absorção em 3510 cm^{-1} em cristais tratados em atmosfera ambiente	91
Tabela VI- Variação do coeficiente de absorção em 3510 cm^{-1} em cristais tratados em atmosfera de argônio ..	93
Tabela VII- Variação do coeficiente de absorção ótica em 3510 cm^{-1} em cristais tratados em vácuo	93
Tabela VIII- Variação da eficiência de difração durante o processo de escrita de um holograma no LiNbO_3 dopado com ferro sem tratamento térmico	95
Tabela IX- Variação da eficiência de difração durante o processo de escrita de um holograma no cristal tratado em atmosfera de oxigênio	97
Tabela X- Variação da eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma no cristal tra- tado em argônio	99
Tabela XI- Eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma no cristal número 2	101
Tabela XII- Comparação de resultados obtidos por RPE, com os da literatura	105
Tabela XIII- Concentração relativa de íons Fe^{2+} e Fe^{3+}	

antes e após tratamento térmico	108
Tabela XIV- Concentração relativa de íons Fe^{3+} antes após tratamento térmico em atmosfera de argônio ..	109

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo principal a caracterização dos monocristais de niobato de lítio (LiNbO_3) dopados com óxido de cromo (CrO_3) e com óxido de ferro (Fe_2O_3), crescidos no Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP. Para isso, utilizamos as seguintes técnicas: Ataque Químico Preferencial, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Absorção Ótica no Visível e Infravermelho Próximo e a Técnica Holográfica.

Através da técnica de ataque químico preferencial os domínios ferroelétricos destes cristais foram observados. Os possíveis sítios que os íons Cr^{3+} e os íons Fe^{3+} ocupam na rede do LiNbO_3 foram estudados por RPE, e os resultados obtidos indicam que o íon Cr^{3+} ocupa preferencialmente as vacâncias estruturais, enquanto os íons Fe^{3+} ocupam o sítio do nióbio ou do lítio. O efeito de tratamentos térmicos em atmosferas redutoras e oxidantes sobre a concentração dos íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e dos centros OH^- , foram estudados através das técnicas de RPE, absorção ótica no visível e no infravermelho. Através da técnica holográfica, foram observadas altas eficiências de difração holográficas em cristais dopados com ferro. Foram feitas também medidas da variação temporal desta eficiência em cristais tratados e não tratados termicamente, e em alguns casos o efeito de acoplamento de ondas foi observado.

ABSTRACT

The present work shows the characterization of the lithium niobate (LiNbO_3) doped with chromium oxide and iron oxide. Those crystals were grown in the Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFQSC - USP São Carlos. Several experimental techniques were applied like Preferential Chemical Etching, Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Near Infrared and Visible Optical Absorption and the Holographic Technique.

Through the preferential chemical etching we observed the ferroelectric domains. The probable Cr^{3+} and Fe^{3+} ion site were studied with EPR, it shows the Cr^{3+} ions fill possibly structural vacancies, while the Fe^{3+} ions possibly take place on Li^{+} or Nb^{5+} substitutionally. The thermal treatment effects at reducing and oxidizing atmospheres under several Fe^{3+} , Fe^{2+} and OH^- concentration were studied through EPR, visible and near infrared optical absorption. By using the holographic technique we observed holographic diffraction highly efficient in iron doped crystals. Also were made time dependence efficiency of thermally treated and non treated samples, and in some cases we observed wave coupling effect.

INTRODUÇÃO

Os monocristais de niobato de lítio (LiNbO_3) puros ou dopados exibem várias propriedades físicas que implicam em aplicações tecnológicas. Portanto, muitos esforços tem sido dedicados à caracterização destes cristais. O LiNbO_3 é um material dielétrico, que não existe na natureza, sendo ferroelétrico (abaixo de T_c), isto é, exibe um momento de dipólo elétrico, mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado.

Este material é caracterizado por exibir grandes coeficientes piroelétrico, piezoelétrico, acusto-ótico, eletro-ótico e também por ser naturalmente birrefringente. Além disso, exibe o efeito fotovoltaico, que causa a migração de cargas dentro do cristal, e que em combinação com o efeito eletro-ótico linear do material, pode produzir o efeito fotorrefrativo (variação do índice de refração induzido óticamente).

As dopagens de monocristais de LiNbO_3 tem despertado grande interesse por várias razões. Uma delas é conhecer o comportamento dos íons dopantes na matriz do LiNbO_3 , ou seja, em que sítio da rede estes íons são incorporados. Um outra, seria estudar as diversas propriedades que são evidenciadas quando os cristais de LiNbO_3 são dopados, principalmente os cristais dopados com óxido de ferro (Fe_2O_3), onde o efeito fotorrefrativo é evidenciado. Das aplicações mais importantes relacionadas com este efeito, podemos citar a holografia, memórias óticas e integrados óticos.

O presente trabalho tem por objetivo fundamental caracterizar os monocristais de LiNbO_3 dopados com cromo e com ferro, que são crescidos no Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFQSC - USP São Carlos. Usamos para tanto, várias

técnicas experimentais para medir e determinar algumas propriedades destes cristais tais, como: posição dos íons dopantes na rede cristalina do LiNbO_3 ; observação da orientação dos domínios ferroelétricos, efeitos de tratamentos térmicos redutores e oxidantes sobre a concentração dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , e da impureza OH^- . Adicionalmente, estudamos o efeito fotorrefrativo através da técnica holográfica, medindo a eficiência de difração holográfica dos cristais dopados com ferro. Medimos também, a variação temporal desta eficiência, inclusive em cristais tratados termicamente, bem como o efeito da temperatura no apagamento de hologramas gravados nestes cristais.

Este trabalho foi sub-dividido da seguinte forma:

Capítulo I - Apresenta as características gerais do LiNbO_3 , com alguns tópicos de crescimento de cristais, estrutura cristalina, domínios de dipolos ferroelétricos e sobre a incorporação de dopantes na matrix do LiNbO_3 .

Capítulo II- Apresenta de uma forma compacta, os aspectos teóricos fundamentais da técnica de RPE utilizada neste trabalho.

Capítulo III- Contém uma introdução teórica do efeito fotorrefrativo e da técnica holográfica, bem como, as principais características óticas dos cristais dopados com cromo e com ferro

Capítulo IV- Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados, a preparação das amostras, tratamentos térmicos, etc.

Capítulo V- Neste capítulo são apresentados sem discussão, os resultados experimentais obtidos.

Capítulo VI- Apresenta uma análise dos resultados experimentais, a correlação entre os vários resultados, discussão, e finalmente apresentamos nossas conclusões.

CAPÍTULO I

CARACTERÍSTICAS GERAIS

1- Tópicos em Crescimento de Cristais de LiNbO_3

1.1- Introdução

Os tópicos em crescimento de cristais que apresentaremos a seguir, são baseados no trabalho recentemente apresentado por Octaviano[1] em sua dissertação de mestrado. A apresentação destes tópicos se faz necessário para melhor compreender alguns resultados experimentais que foram obtidos.

1.2- 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 das paredes do cadinho, que estão mais aquecidas, e a descer próximo da região central da fase fundida, que é a região mais fria.

A Figura (1) mostra como pode ocorrer a convecção irregular. Temos uma câmara de crescimento pelo método Czochralski, em que o fundente apresenta um gradiente térmico ΔT_B e mostra em quatro posições, um dos possíveis movimentos de uma parcela de massa devido a este gradiente (volumes V_1 , V_2 , etc).

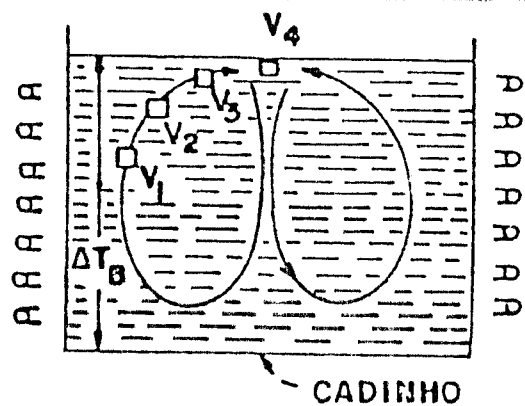


Figura 1- Esquema de convecção irregular [2].

A convecção irregular pode provocar o crescimento de bandas (faixas) no cristal paralelas à face de crescimento. Outro problema, o superresfriamento constitucional ("Constitutional Super-Cooling") pode levar ao aparecimento de bandas com configurações como: crescimento celular, crescimento dendrítico e também facetas[2]. No caso de crescimento celular, as bandas apresentam-se perpendiculares à direção de crescimento.

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, ou inhomogeneidades distribuídas regularmente[2].

1.3- Crescimento celular

O crescimento celular adquiriu importância em nosso trabalho, pois em alguns casos o processo de orientação dos dipolos ferroelétricos está relacionado com o crescimento celular do cristal. Este efeito foi principalmente observado nos cristais dopados com cromo[3].

Além do superresfriamento constitucional, o

crescimento celular está associado ao fluxo de massa na fase fundida do material, que está sujeita às perturbações causadas pela rotação do cristal em crescimento sobre a fase fundida, e sua morfologia também está relacionada com a taxa de rotação do cristal. Espera-se uma morfologia em espiral a altas taxas de rotação do cristal, enquanto que a baixas taxas de rotação, espera-se uma morfologia radial.

A influência da rotação do cristal no crescimento celular, é explicada pela influência exercida pela perturbação desta rotação sobre o fluxo de massa na fase fundida, ou mais especificamente na perturbação observada na camada de contorno (interface de crescimento sólido-líquido).

Para se evitar o aparecimento destas estruturas durante o crescimento do cristal, muitos parâmetros como a taxa de rotação, velocidade de crescimento, gradiente térmico, etc, devem ser rigorosamente controlados[3].

2- Estrutura Cristalina do LiNbO_3

Os monocristais de LiNbO_3 exibem uma transição de fase estrutural a uma temperatura que varia de 1150°C à 1210°C (temperatura de Curie - T_c). Em temperaturas abaixo de T_c ou seja, na fase ferroelétrica do material, sua estrutura consiste de camadas planares de oxigênio em uma configuração hexagonal compacta distorcida[4]. Estes octaédros (ver figura 2), são $1/3$ preenchidos por átomos de nióbio, $1/3$ por átomos de lítio e $1/3$ são vacâncias estruturais. Na direção $+\vec{c}$ (eixo de crescimento do cristal) teríamos a seguinte ordem: átomos de nióbio, vacâncias estruturais e átomos de lítio.

Na fase paraelétrica do LiNbO_3 (acima de T_c), os

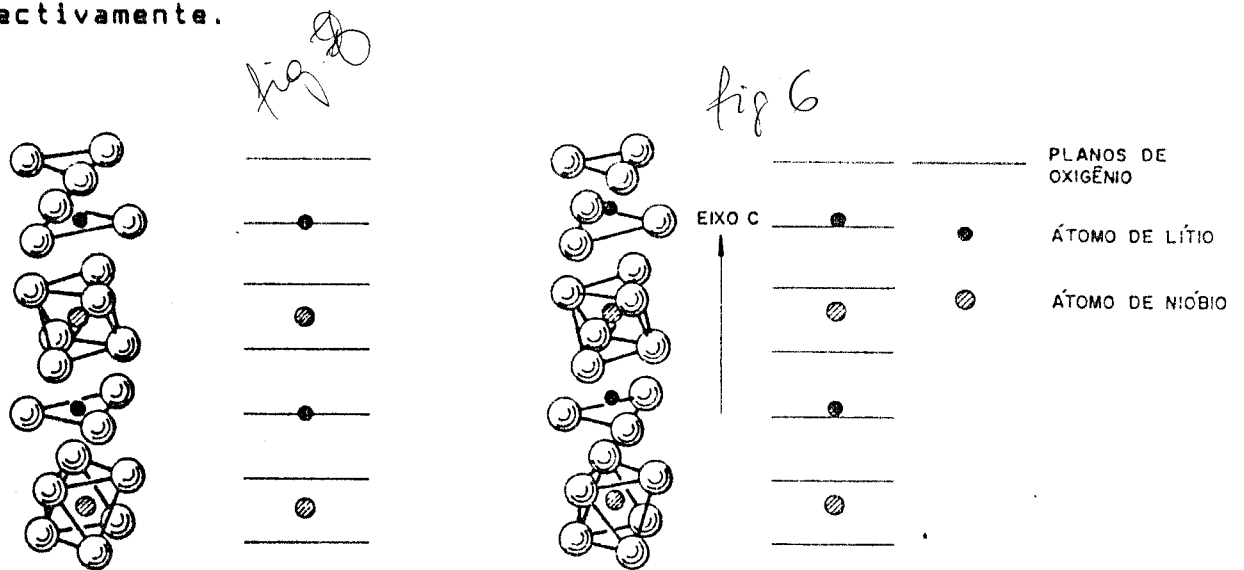
átomos de lítio estão contidos em um plano formado por átomos de oxigênio, enquanto que os átomos de nióbio estão situados entre planos de oxigênio. Estas posições fazem da fase paraelétrica uma fase não polar, pois neste a estrutura é centro-simétrica.

Quando a temperatura decresce abaixo de T_c , os átomos de lítio e de nióbio movem-se para novas posições, deslocando-se na direção do eixo c do cristal. Os respectivos deslocamentos são:

$$\text{átomo de lítio} = 0,71 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad \text{átomo de nióbio} = 0,26 \text{ \AA}$$

Estas novas posições dos átomos de lítio e nióbio faz com que o cristal exiba uma polarização espontânea a temperaturas abaixo da temperatura de Curie do cristal. Assim o LiNbO_3 é classificado como cristal ferroelétrico de deslocamento[4]. Neste caso, a estrutura não é mais centro-simétrica.

As posições dos átomos nas fases paraelétrica e ferroelétrica são mostradas nas Figuras (2a) e (2b) respectivamente.



Paraelétrica

(a)

Ferroelétrica

(b)

Figura 2- a) Posições dos átomos de Li e Nb na fase paraelétrica e b) na fase ferroelétrica.

Devido à alta temperatura de transição de fase do LiNbO_3 (> 1150 °C), somente aspectos relevantes à fase ferroelétrica são considerados.

2.2- Classificação

A fase ferroelétrica dos cristais de LiNbO_3 , exibe um eixo de simetria de rotação de ordem 3 em torno do eixo c de crescimento do cristal, sendo o LiNbO_3 , membro do sistema cristalino trigonal. Adicionalmente exibe também uma simetria de espelhos que são separados por um ângulo de 60° e intersectam-se formando o eixo de simetria de rotação de ordem três. Estas operações de simetria classificam então o LiNbO_3 como membro do grupo pontual $3m$ (C_{6v} na notação de Schonflies) e ao grupo espacial $R3c$.

No sistema trigonal duas diferentes celas unitárias podem ser escolhidas: Hexagonal ou Romboédrica. A cela unitária hexagonal no LiNbO_3 contém seis moléculas por cela unitária, enquanto a cela unitária romboédrica convencional contém duas moléculas por cela unitária. Por ser a mais simples, somente a cela unitária hexagonal será descrita.

2.3- A cela unitária hexagonal

A Figura 3 mostra uma cela unitária hexagonal do LiNbO_3 [4].

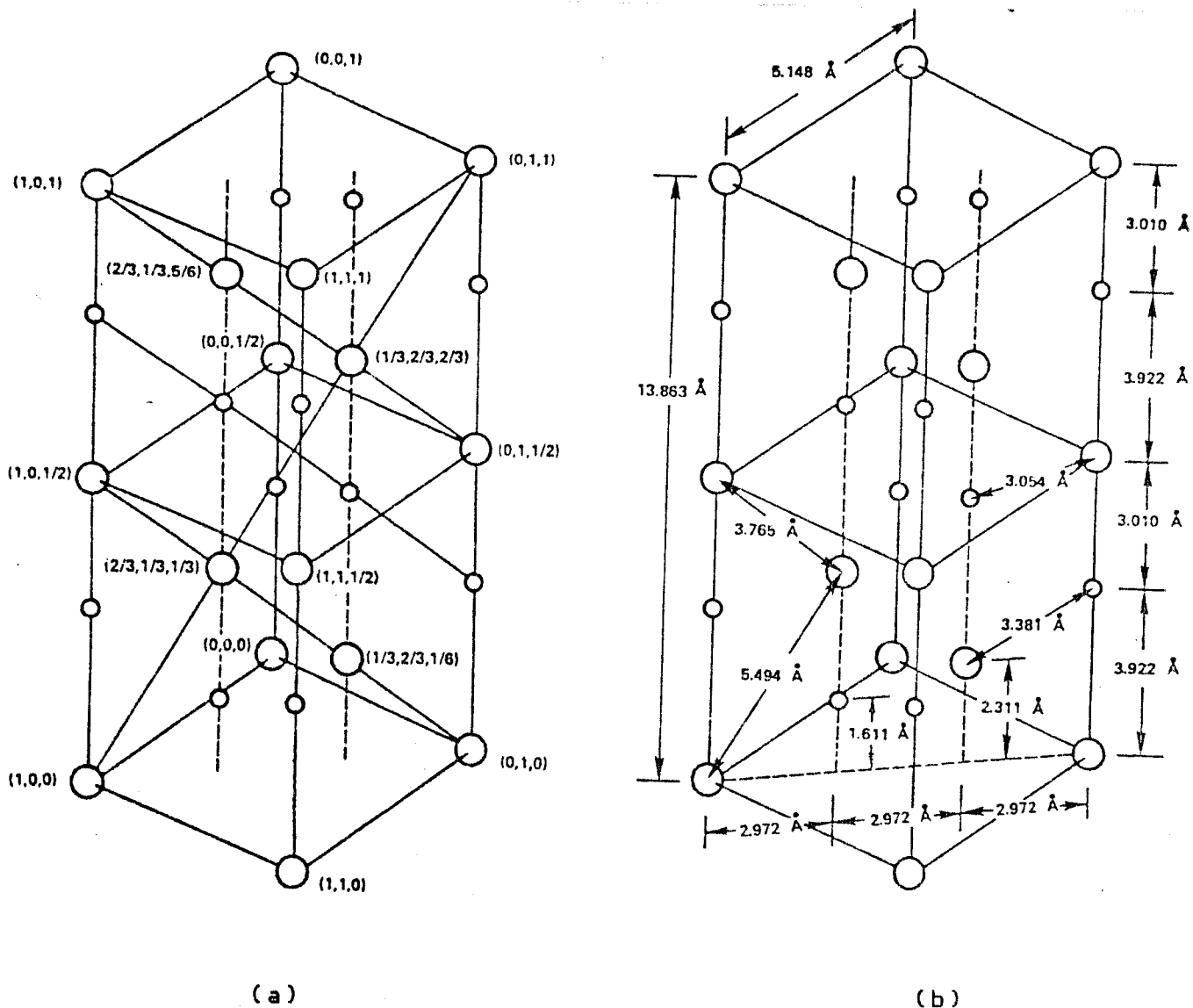


Figura 3- Cella unitária hexagonal do LiNbO_3 . a) posições dos átomos de lítio e níobio na célula, e b) distâncias entre estes átomos [4].

Nesta célula, o eixo cristalino c é definido como o eixo em torno do qual o cristal exibe sua simetria de rotação de ordem 3. Assume-se o sentido $+c$ do eixo, como sendo o sentido da direção de crescimento $+z$. A tabela I apresenta as distâncias interatômicas para o LiNbO_3 à 24°C , bem como o valor dos parâmetros de célula a_H e c_H [5].

Parâmetros de rede hexagonais : $a_H = 5,148 \text{ \AA}$

$c_H = 13,863 \text{ \AA}$

	em \AA		
Nb-Nb	3,765 ± (0)		O-O
Li-Li	3,765 ± (0)		2,719 ± (4)
Nb-O	1,889 ± (3) ✓		2,801 ± (1)
	2,112 ± (4) ✓		2,840 ± (1)
			2,879 ± (4)
			3,042 ± (2)
			3,362 ± (4)
Nb-Li	3,010 ± (31)		
	3,054 ± (7)	Li-O	2,068 ± (11) ✓
	3,381 ± (15)		2,238 ± (23) ✓
	3,922 ± (31)		
		em Graus	
O-Nb-O	80,1 ± (2)	O-Li-O	74,8 ± (9)
	88,7 ± (1)		81,0 ± (3)
	90,5 ± (1)		89,8 ± (4)
	99,3 ± (2)		108,7 ± (9)
Valor médio	89,6	Valor Médio	88,6

* Desvio corresponde ao último algarismo significativo.

Tabela I- Distâncias interatômicas para o LiNbO_3 à 24°C e valores dos parâmetros de cela a_H e c_H [5].

2.4- Expansão térmica no LiNbO_3

As características da expansão térmica dos parâmetros de rede do LiNbO_3 foram parcialmente explicados em termos de sua estrutura cristalina por Megaw[5]. Sugii[6] observou um aumento aproximadamente linear para o parâmetro de rede a_H com a temperatura. Para o parâmetro c_H observou-se um aumento para temperaturas entre 0°C e 600°C e uma contração de c_H em temperaturas entre 600 e 1000°C . A Figura (4) mostra a variação obtida por Sugii.

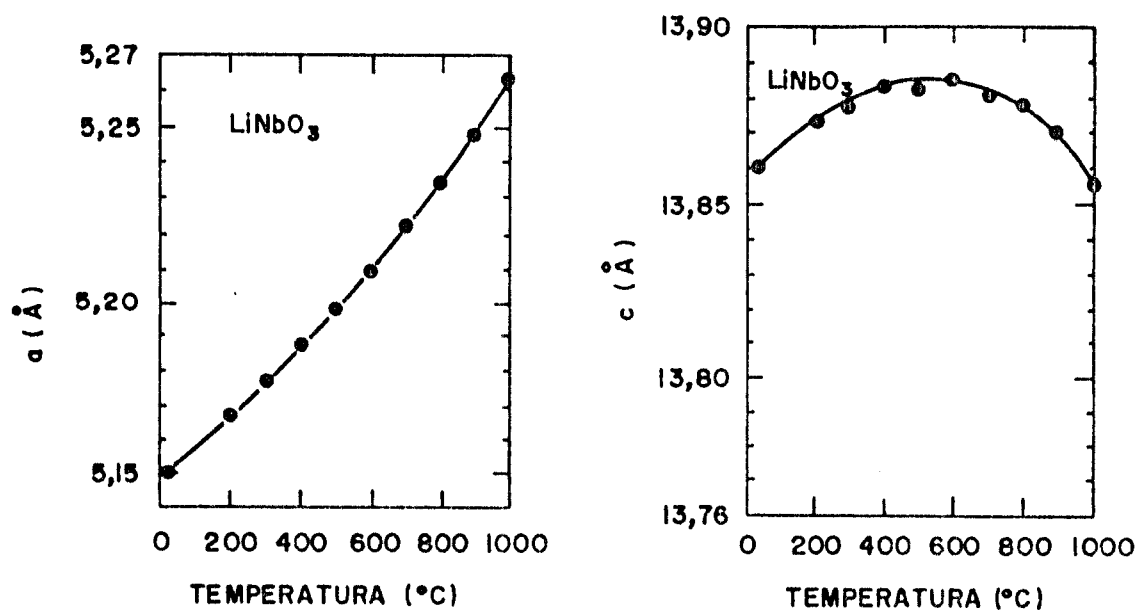


Figura 4- Variação com a temperatura dos parâmetros de cela a_H e c_H em cristais de LiNbO_3 .

3- Domínios de Dipólos Ferroelétricos no LiNbO_3

3.1- Monocristais com monodomínios ferroelétricos

Os monocristais de LiNbO_3 puros ou dopados crescidos pelo método de Czochralski são obtidos na fase paraelétrica, uma vez que a temperatura de fusão do material congruente é de aproximadamente 1250°C e a de transição de fase entre 1150°C e 1210°C .

Este fato, provoca durante o processo de crescimento do cristal, o aparecimento de uma estrutura de domínios de dipólos ferroelétricos orientados ao acaso. Na maioria das aplicações destes cristais, é absolutamente necessário trabalhar com cristais monodomínios; sendo portanto, a orientação de domínios, um passo importante na preparação dos cristais.

Em 1965, Nassau e outros[7] apresentaram os primeiros

resultados sobre a estrutura de domínios ferroelétricos do LiNbO_3 ; e a possibilidade de estudar estas estruturas através da técnica de Ataque Químico Preferencial. As duas técnicas descritas por Nassau foram:

1- O cristal é polarizado após o seu crescimento, a uma temperatura maior que sua temperatura de transição de fase estrutural, aplicando um campo elétrico sobre o cristal na direção c.

2- A outra maneira seria de aplicar este campo elétrico ao longo do eixo c do cristal durante seu crescimento.

Segundo Nassau [7], uma corrente de aproximadamente $2\text{mA}/\text{cm}^2$ é suficiente para se obter cristais orientados. O segundo método, é atualmente o mais utilizado, onde cristais totalmente monodomínios foram obtidos.

3.2- Observação de domínios ferroelétricos

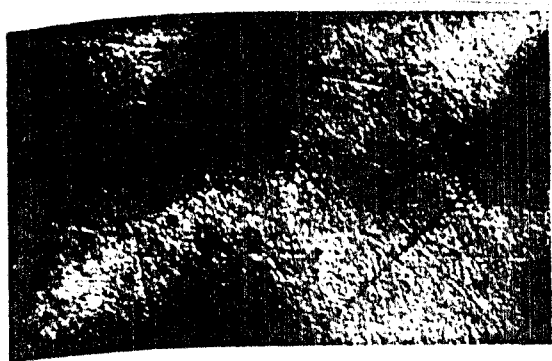
O método de Ataque Químico Preferencial para caracterizar os domínios ferroelétricos, foi utilizado em cristais de LiNbO_3 por Nassau[7], Niezeki[8] e Ohnishi[9]. Várias soluções de ataque foram utilizadas, porém a que apresentou melhores resultados foi uma mistura de ácido fluorídrico(HF) e ácido nítrico(HNO_3) em uma proporção 1:2, à temperatura de ebulição da mistura (110°C). O tempo de ataque pode variar de segundos a vários minutos, dependendo do que se pretende observar. Utilizando-se esta técnica, domínios positivos e negativos são observados[9].

As respectivas velocidades de ataque para domínios positivos e negativos são extremamente diferentes, sendo que a superfície negativa é atacada mais rapidamente[9].

Cristais crescidos sem campo aplicado, apresentam uma estrutura de multidomínios que pode variar dependendo da direção de crescimento, estequiometria, pureza e parâmetros de crescimento do cristal.

3.3- Observação de picos ("Hillocks") e depressões ("Pits")

Uma maneira de diferenciar regiões de domínios positivos e negativos é através da observação de picos ("hillocks") e depressões ("pits") sobre estas superfícies. Os picos (aparentemente em forma de pirâmides triangulares) são observados sobre a superfície de domínios negativos, enquanto que as depressões (em forma hexagonal) são observados sobre a região de domínios positivos [8,9]. A densidade média destes dois tipos de defeitos é da ordem de $10^4/\text{cm}^2$ à $10^5/\text{cm}^2$, sendo que as depressões são normalmente mais difíceis de serem observados. A Figura (5), abaixo, mostra uma região de domínios positivos e negativos observada por Ohnishi [9].



(a)



(b)

Figura 5- Domínios ferroelétricos sobre a face [001] do LiNbO_3 .
a) Depressões sobre a superfície positiva, e b) Picos sobre a superfície negativa de domínios [9].

4- Incorporação de Dopantes na Matriz do LiNbO_3

Os monocristais de LiNbO_3 dopados têm sido intensivamente estudados devido às suas possíveis aplicações como Lasers (cristais dopados com terras raras), holografia e memórias óticas (cristais dopados com metais de transição), e por tornar possível o estudo do próprio LiNbO_3 , através da técnica de RPE, por exemplo.

Muitas técnicas têm sido utilizadas na tentativa de dar informações sobre as posições dos íons dopantes na rede do LiNbO_3 , ou seja, em que sítio da rede (Li^{1+} ou Nb^{5+} ou vacâncias estruturais) eles incorporam.

Segundo Nassau[7] a incorporação de uma impureza é governada por quatro fatores:

- 1- raio iônico
- 2- ajuste de carga
- 3- caráter covalente das ligações e
- 4- número de coordenação.

Desde que os íons de nióbio e lítio têm aproximadamente o mesmo raio iônico (ver tabela II), este fator pode ser desprezado na análise de substituição.

Íon	Raio Iônico (Å)
Nb^{5+}	0,69
Li^{1+}	0,68
Cr^{3+}	0,63
Fe^{2+}	0,78
Fe^{3+}	0,65

Tabela II- Comparação entre os raios iônicos do nióbio, lítio, cromo e do ferro.

Segundo Nassau, íons com valência +4 e +5 (próximas a do nióbio), provavelmente substituirão o nióbio. O mesmo vale para íons com valência +1 e +2 (próximas a do lítio) provavelmente substituirão o lítio. O maior problema surge para íons que tenham valência entre +2 e +4, como o ferro e o cromo em nosso caso. Para estes casos espera-se que as impurezas sejam incorporadas em ambos os sítios da rede e talvez na vacância estrutural [10]. Em alguns casos há uma preferência de substituição por um determinado sítio.

Do ponto de vista do crescimento de cristais dopados, a incorporação de dopantes é governada pelo coeficiente de distribuição efetivo (K_{eff}), que é a razão entre a concentração de impurezas no cristal e a concentração da mesma impureza no fundente no qual o cristal foi crescido. Este coeficiente depende das condições de crescimento e da concentração do dopante no fundente. Octaviano[1], calculou os coeficientes de distribuição efetivo para os cristais de $LiNbO_3$ crescidos no DFCM. Maiores dados sobre estes coeficientes podem ser encontrados no artigo de Nassau [10].

CAPITULO II

INTRODUÇÃO TEÓRICA A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

1- Introdução

O objetivo deste capítulo é o de apresentar uma breve introdução teórica a técnica de RPE. Apresentamos inicialmente aspectos fundamentais do fenômeno de ressonância de elétrons e em seguida, alguns tópicos relacionados com nossas medidas experimentais. As principais referências utilizadas foram: [11], [12], [13] e [14].

2- O Fenômeno de Ressonância Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica é um fenômeno de absorção de energia por elétrons não emparelhados de um átomo, molécula ou íon livre, quando estes estão sujeitos a um campo magnético externo \vec{H} . No caso do elétron livre, seu momento magnético pode ser expresso como:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (1)$$

onde g é o fator de Landé para o elétron livre e β é o magneton de Bohr e \vec{S} é o spin total do elétron.

Se o elétron é colocado em um campo magnético \vec{H} , então há uma energia de interação entre o elétron e o campo magnético dada por $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$. O hamiltoniano Zeeman para o sistema é então:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2)$$

Se o campo magnético \vec{H} está na direção \vec{z} , temos então:

$$H = g\beta H S_z \quad (3)$$

onde S_z é a componente do spin eletrônico na direção \vec{z} . Através da solução do hamiltoniano nós podemos obter as possíveis energias para o sistema:

$$E = g\beta H M_s \quad (4)$$

onde M_s é a projeção do spin ao longo do eixo de quantização z . No caso de um elétron, as posições são $M_s = +1/2$. O diagrama de níveis de energia obtido é apresentado na Figura (6).

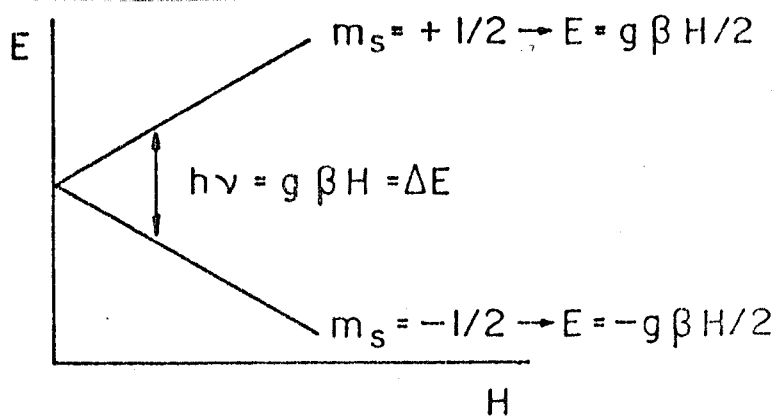


Figura 6- Diagrama de níveis de energia.

A transição entre os dois níveis acontecerá quando uma energia $\Delta E = g\beta H$ for fornecida ao sistema. A energia ΔE normalmente é fornecida por um campo de microondas de frequência fixa perpendicular ao campo \vec{H} , que é lentamente variado até que ocorra a transição. Quando esta ocorre, o sistema absorve energia do campo de microondas e a absorção (ou sua derivada), pode ser

detectada por um sistema eletrônico apropriado que faz parte do espectrômetro de RPE.

3- Espectros de RPE

3.1 O Hamiltoniano

A energia de um átomo ou íon contendo elétrons desemparelhados e núcleos com spin diferente de zero, pode ser expressa em termos do operador hamiltoniano total:

$$H = H_{el} + H_{cc} + H_{so} + H_{ss} + H_{ze} + H_{hfs} + H_{zn} + H_q \quad (5)$$

onde

H_{el} - energia cinética dos elétrons mais energia potencial eletrostática elétrons-núcleo

H_{cc} - interação com campo cristalino

H_{so} - interação spin-órbita dos elétrons

H_{ss} - interação spin-spin dos elétrons

H_{ze} - interação Zeeman eletrônico

H_{hfs} - interação de spin eletrônico com spin nuclear

H_{zn} - interação Zeeman nuclear

H_q - interação nuclear quadrupolar

O efeito de campo cristalino (interação fina), pode ser descrito da seguinte forma: Em uma primeira aproximação, podemos imaginar um íon paramagnético em uma determinada simetria que esteja sujeito a um potencial eletrostático dado por:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad (6)$$

onde q_j é a carga do j -ésimo íon vizinho, a uma distância R_j da origem, onde este potencial, é uma aproximação assumindo um modelo de cargas pontuais. Numa segunda aproximação, seria de que somente os primeiros vizinhos estariam envolvidos.

Este potencial cristalino (equação 6), pode ser desenvolvido em coordenadas cartesianas, ou diretamente em termos de harmônicos esféricos. Segundo Huthing [16], é mais conveniente por facilitar os cálculos, expressar este potencial em harmônicos esféricos. Estes cálculos foram feitos por Phather. Como resultado do desenvolvimento deste potencial, pode-se obter os operadores equivalentes (O_R^q), e os coeficientes (B_R^q), que dependem da simetria e do número de coordenação do íon estudado [15].

Como geralmente o estado fundamental do íon paramagnético consiste de um grupo de níveis eletrônicos bastante separados de outros estados excitados, e na ressonância paramagnética eletrônica só são observadas transições nos níveis de energia mais baixos, o comportamento desse grupo de níveis é representado por um spin efetivo S , (que pode ser ou não igual ao spin real), tal que $(2s + 1)$ seja igual ao número de níveis do grupo, e é em termos do spin efetivo que o hamiltoniano é escrito. De uma forma geral podemos escrever o hamiltoniano como:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \sum_{k \neq 0} \sum B_R^q O_R^q + \dots \quad (7)$$

onde β é o magneton de Bohr, \vec{H} é o campo magnético externo, \vec{g} é o fator giromagnético, \vec{S} é o spin eletrônico, \vec{A} é a constante de acoplamento e \vec{I} é o spin nuclear. O primeiro termo, corresponde a interação Zeeman eletrônica, o segundo, à interação hiperfina e o último termo do hamiltoniano corresponde à interação fina.

Os operadores (O_R^q), são referidos como operadores equivalentes, e os coeficientes B_R^q tem valores bem definidos para interações específicas. O termo de estrutura hiperfina pode ser desprezado, se o íon mais abundante tiver spin nuclear igual a zero, como é nosso caso, para os íons de cromo e ferro. Este hamiltoniano é chamado de hamiltoniano de spin efetivo.

Quando há mais de um elétron desemparelhado em um centro paramagnético, seus spins podem se acoplar de diferentes maneiras em um campo magnético nulo. Esta diferença de acoplamento se mantém na presença do campo magnético e produz uma estrutura conhecida como estrutura fina. Este efeito multiplica o número de linhas que observam, se apenas tivéssemos um elétron desemparelhado. Em simetria axial temos o termo:

$$D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] = B_2^0 O_2^0 \quad \text{onde } D = 3 B_2^0$$

Para o caso onde $S > 3/2$ agrega-se também o termo :

$$B_4^0 [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2]$$

Se a simetria é menor, é necessário considerar o termo:

$$E (S_x^2 - S_y^2) = B_2^2 O_2^2 \quad \text{onde } E = B_2^2$$

No nosso caso, os cristais de LiNbO_3 exibem uma simetria trigonal, em torno do seu eixo c, podendo então serem feitas algumas simplificações. Consideremos inicialmente que \vec{H} (campo aplicado) varie somente no plano xz.

Devido a simetria axial podemos escrever:

$$g_x = g_y = g_{\perp}$$

$$g_z = g_{\parallel}$$

$$H_x = H_y = H \sin \theta \quad S_x^2 = S_y^2$$

$$H_z = H \cos \theta$$

então o hamiltoniano simplificado pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \beta H [g_{\perp} S_x \sin \theta + g_{\parallel} S_z \cos \theta] + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + \quad (8)$$
$$+ B_4^0 [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2]$$

Utilizando este hamiltoniano de spin efetivo, os valores experimentais de g , D e B_4^0 , relativos aos nossos cristais podem ser interpretados.

3.2- Estudo da variação dos parâmetros de campo cristalino com a temperatura

A partir do ano de 1970 muitas pesquisas foram dirigidas no sentido de estudar a variação dos parâmetros de campo cristalino (D , B_4^0 , etc) com a temperatura, pois através destes resultados era possível obter informações sobre a posição de alguns íons dopantes em materiais ferroelétricos, principalmente.

Em 1970 Rexford [17] apresentou resultados relativos aos cristais de LiNbO_3 dopados com Cr^{3+} . Observou ainda que o parâmetro D aumentava com a temperatura numa relação não linear entre -173 °C e 177 °C. Esta variação de D está relacionada segundo Rexford, com a expansão anisotrópica da rede do LiNbO_3 .

Em 1972 Mehran e outros [18] apresentaram resultados relativos à cristais de LiNbO_3 dopados com Fe^{3+} e observaram que o parâmetro de campo cristalino D , diminuía com a temperatura de uma forma linear para T entre 0 °C e 300 °C. Eles associaram esta variação com a polarização espontânea do material, sendo

que D era proporcional ao quadrado da polarização.

Recentemente porém, é que foram obtidos resultados quanto à substituição destes íons, utilizando as medidas de variação deste parâmetro com a temperatura. Em 1984 Malovichko[19] e Grachev(20) obtiveram os mesmos resultados, estendendo porém, os experimentos até mais altas temperaturas (600 °C). As informações obtidas através do conhecimento da posição destes íons na matriz do LiNbO_3 , está relacionada com a transição de fase estrutural do material.

Quando o cristal passa de uma fase para outra , os íons de lítio e nióbio movem-se para outras posições como foi descrito no capítulo I. O que ocorre realmente, é uma mudança local de simetria com o deslocamento dos íons de lítio e nióbio. Então, se os íons dopantes substituírem o lítio ou o nióbio ou mesmo, em uma vacância estrutural , eles também irão sofrer este deslocamento. Os parâmetros de campo cristalino são sensíveis a esta mudança de simetria. Logo, se com a mudança de temperatura os sítios do LiNbO_3 apresentarem diferentes simetrias, estas diferenças poderam ser observadas através da variação dos parâmetros de campo cristalino, que são sensíveis a estas variações de simetria. Malovichko [18] e Grachev [20] apresentaram as seguintes suposições sobre as substituições nos sítios do lítio , nióbio e vacâncias estruturais:

Na substituição de um íon no sítio do lítio, o parâmetro de campo cristalino D (ou B_2^0) deve apresentar uma dependência linear com a temperatura , ou seja :

$$B_2^0 \propto |T_c - T|$$

Na substituição no sítio do nióbio, o parâmetro de

campo cristalino D deve apresentar também a mesma dependência.

No caso da substituição em uma vacância estrutural o parâmetro de campo cristalino deve apresentar uma dependência com a raiz quadrada da temperatura, ou seja:

$$B_2^0 \propto \sqrt{|T_c - T|}$$

As suposições feitas por Malovichko [19] e Grachev [20] a partir de seus resultados experimentais para os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , foram:

1- O íon Cr^{3+} provavelmente entra nas vacâncias estruturais, podendo porém substituir o lítio ou o nióbio, e em ambos os casos, é necessário a geração de um defeito.

2- O íon Fe^{3+} pode substituir tanto o nióbio como o lítio, sendo que há uma preferência maior para o sítio de nióbio [21].

4- O Hamiltoniano de Spin Efetivo para o Cr^{3+} e para o Fe^{3+} no LiNbO_3

Para os íons Cr^{3+} em monocristais de LiNbO_3 com simetria aproximadamente octaédrica temos:

- íon Cr^{3+} ($3d^3$, ${}^4F_{3/2}$, $L = 3$, $S = 3/2$)

neste caso o hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma [17]:

$$H_{\text{eff}} = \beta g H [g_{\perp} S_x \sin \theta + g_{\parallel} S_z \cos \theta] + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \quad (9)$$

onde $D = 3B_2^0$

e para os íons Fe^{3+} em monocristais de $LiNbO_3$, também com simetria aproximadamente octaédrica, temos:

- íon Fe^{3+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$, $L = 0$, $S = 5/2$)

onde o hamiltoniano de spin efetivo pode ser escrito da seguinte forma [18]:

$$H_{\text{eff}} = \beta g H [g_{\perp} S_x \sin \theta + g_{\parallel} S_z \cos \theta] + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + B_4^0 [35 S_z^4 - 30 S(S+1) S_z^2 + 25 S_z^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2 (S+1)^2] \quad (10)$$

5- Transições Proibidas

Em espectros de RPE, usualmente chamamos de transições permitidas aquelas em que a projeção do spin eletrônico varia de ± 1 ($\Delta m_s = \pm 1$) e a projeção dos spins nucleares não muda, e de transições proibidas, aquelas que não obedecem a estas regras.

Como o próprio nome indica, as transições permitidas possuem probabilidade de transição diferente de zero, e as proibidas, possuem probabilidades de transição igual a zero ou muito menor que as permitidas.

Se a interação hiperfina entre o centro magnético e os núcleos vizinhos for muito pequena, comparada com a interação Zeeman eletrônica e nuclear, as transições proibidas terão probabilidade de transição praticamente igual a zero. Porém em alguns casos, as probabilidades das transições proibidas são diferentes de zero, e isto se deve ao fato de que pode ocorrer uma mistura de estados. Nos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} e Fe^{3+} no $LiNbO_3$, foram observadas experimentalmente algumas transições proibidas além das permitidas.

CAPITULO III

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DOS CRISTAIS DE LiNbO_3 DOPADOS COM CrO_3 e Fe_2O_3 .

1- Efeito Fotorrefrativo

As primeiras observações do efeito Fotorrefrativo (variação do índice de refração induzida óticamente) em cristais de LiNbO_3 foram feitas por Ashkin e outros [23] acerca de duas décadas, durante uma experiência de geração de segundo harmônico. Eles observaram que quando um feixe de luz laser intenso era incidido sobre o cristal, causava uma variação local do índice de refração destes cristais. Esta variação do índice distorcia a frente de onda do feixe transmitido, e por isto o efeito foi inicialmente designado como Dano ótico ("Optical Damage"), desde que impedia a utilização destes cristais em aplicações de ótica não-linear nesta região do espectro.

Este fenômeno, diferencia-se do conhecido como Dano Catastrófico ("Catastrophic Damage"), por ser possível fazer o cristal retornar ao seu estado inicial após a ocorrência do mesmo [24]. Ao efeito de dano ótico foi dado o nome de efeito fotorrefrativo.

Apesar de ser um problema para aplicações de ótica não-linear, Chen [25] mostrou no entanto, que uma possível aplicação deste efeito, seria na obtenção de memórias óticas, logo, era de grande importância estudá-lo e otimizá-lo.

Através de vários experimentos, Chen [26] propôs um modelo teórico para explicar os resultados experimentais obtidos sobre o efeito fotorrefrativo nestes cristais.

O modelo de Chen pode ser descrito da seguinte forma:

Se incidirmos luz laser numa direção normal de propagação com relação ao eixo $c(z)$ do cristal e em uma região determinada do cristal (somente uma pequena área do cristal), elétrons são fotoexcitados para fora da região iluminada e posteriormente são capturados por armadilhas próximas à periferia do feixe de luz. Forma-se então um campo elétrico interno local entre os elétrons que foram capturados e os centros positivos ionizados na região iluminada. A Figura (7) mostra o campo de cargas \vec{E}_i resultante.

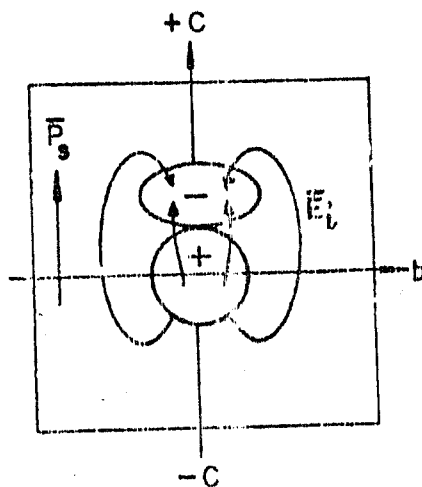


Figura 7- Campo elétrico interno \vec{E}_i resultante da migração dos elétrons. \vec{P}_s é a direção de polarização.

O campo de cargas \vec{E}_i dá origem então, à variação do índice de refração Δn_j via efeito eletro-ótico intrínscico do material, isto é,

$$\Delta n_j = \frac{1}{2} n_j^3 r_{ij} E_i \quad (11)$$

onde n_j é o índice de refração

r_{ij} é a componente do tensor eletro-ótico

A variação da birrefringência (definida como $\Delta(n_e - n_o)$) medida por Chen [25] é mostrada na Figura abaixo:

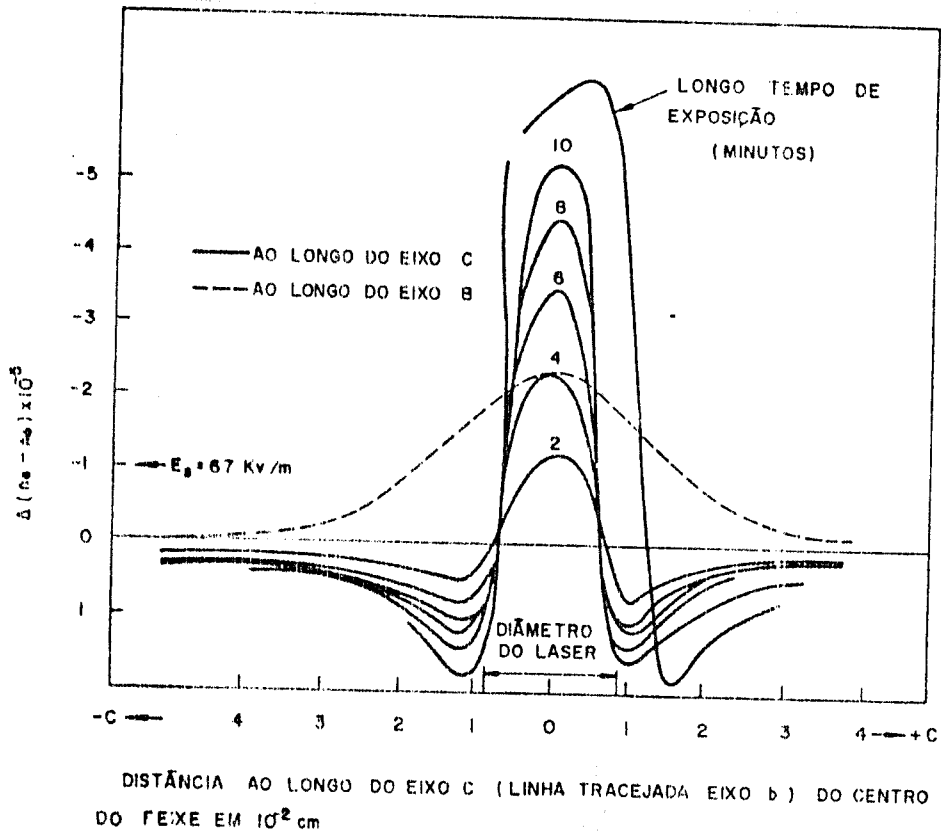


Figura 8- Variação da birrefringência para um cristal de LiNbO_3 puro [25].

Quando a luz é removida, o efeito tende a permanecer por semanas ou meses, a menos que se aqueça o cristal a uma temperatura de aproximadamente 200°C ou o cristal seja iluminado por inteiro por uma luz homogênea e intensa que redistribui os elétrons novamente por todo o cristal.

Sem o conhecimento prévio da natureza dos defeitos que atuavam como doadores ou armadilhas de elétrons, Chen demonstrou como o efeito fotorrefrativo podia ser usado como base em aplicações de memórias holográficas de volume [26].

A tentativa de descobrir a origem destes elétrons bem como os mecanismos de transporte envolvidos, levou à descoberta de um novo efeito por Glass [27] conhecido como efeito

fotovoltáico. Segundo Glass , quando os cristais de LiNbO_3 são expostos a uma iluminação homogênea , surge na direção c (eixo z) uma fotovoltagem e uma fotocorrente estacionária mesmo sem a aplicação de campos elétricos externos. Esta fotocorrente flui da face $+c$ para a face $-c$ (elétrons de $-c$ para $+c$) e pode ser medida através de um eletrômetro [27].

Segundo Glass , o efeito fotovoltáico depende essencialmente da presença de impurezas como os metais de transição tipo ferro, ródio, cobre, etc ; dos quais o ferro e o ródio são os mais eficientes. O processo nos cristais de LiNbO_3 dopados com ferro pode ser descrito da seguinte forma: Quando o cristal é exposto à luz , elétrons são excitados do íon Fe^{2+} para a banda de condução do cristal , sendo posteriormente capturado por uma armadilha (íons Fe^{3+} segundo Glass).

Devido à assimetria da rede do LiNbO_3 (as distâncias dos íons $\text{Nb}^{5+}-\text{Fe}^{2+}$ na rede são diferentes nas direções $-c$ e $+c$), há probabilidades $p+$ e $p-$ dos elétrons caminharem nas direções $+c$ e $-c$ respectivamente, e estas probabilidades são diferentes formando então correntes macroscópicas $J+$ e $J-$ cuja componente microscópica $J = J+ + J-$ é diferente de zero. Após percorrer um caminho médio L , os fotoelétrons são capturados por íons Fe^{3+} e são novamente excitados , resultando assim em uma corrente ao longo do cristal [27]. Grousson [28], encontrou para o seu cristal que o caminho médio L é aproximadamente igual à 60 \AA , para a luz azul.

Uma poderosa técnica que pode ser utilizada para estudar estes efeitos, é a holográfica. Através dela, podemos obter informações sobre a eficiência holográfica destes materiais, bem como estudar os mecanismos de transporte responsáveis pelo efeito fotorrefrativo.

2- A Técnica Holográfica

2.1- Introdução

A técnica holográfica (gravação de informações através de um sistema ótico para gerar um padrão de franjas de interferência de luz), tem mostrado ser um eficiente método para se estudar o efeito fotorrefrativo em cristais eletro-óticos [24].

A partir da década de 1960, foi dada uma considerável atenção à técnica holográfica devido à possibilidade de se poder obter memórias óticas de volume. A importante característica deste tipo de memória está no fato de ser possível obter uma densidade de gravação de informações da ordem de até 10^8 bits/cm² [24].

O tempo de armazenagem de informações nestes cristais depende de suas características (puros ou dopados), e também da montagem holográfica experimental utilizada. Este tempo pode ser de horas e chegar a anos.

Além da possibilidade de se obter memórias óticas, outras possíveis aplicações são: integrados óticos, defletores, moduladores de luz, conjugação de fase ("Four-Wave Mixing"), etc [29,30].

2.2- Princípios de operação

A armazenagem holográfica de alta eficiência em cristais eletro-óticos como o LiNbO₃ e o LiTaO₃, foi inicialmente estudada por Chen [26]. Em uma forma mais simples, o fenômeno é caracterizado por uma migração de elétrons excitados de centros localizados através de luz laser, de um determinado

comprimento de onda, e posteriormente estes elétrons são capturados por armadilhas ainda não completamente conhecidas.

Para se entender mais facilmente o processo, utilizaremos como exemplo um padrão holográfico elementar: uma grade ou rede de difração senoidal [31].

Este tipo de holograma é formado quando um meio linear é exposto a um padrão de interferência ($I(x)$, Figura abaixo), criado pela superposição de duas ondas planas coerentes que se intersectam dentro do cristal. O padrão de intensidade que é obtido quando as duas ondas planas se interferem, é senoidal, como mostra a Figura abaixo.

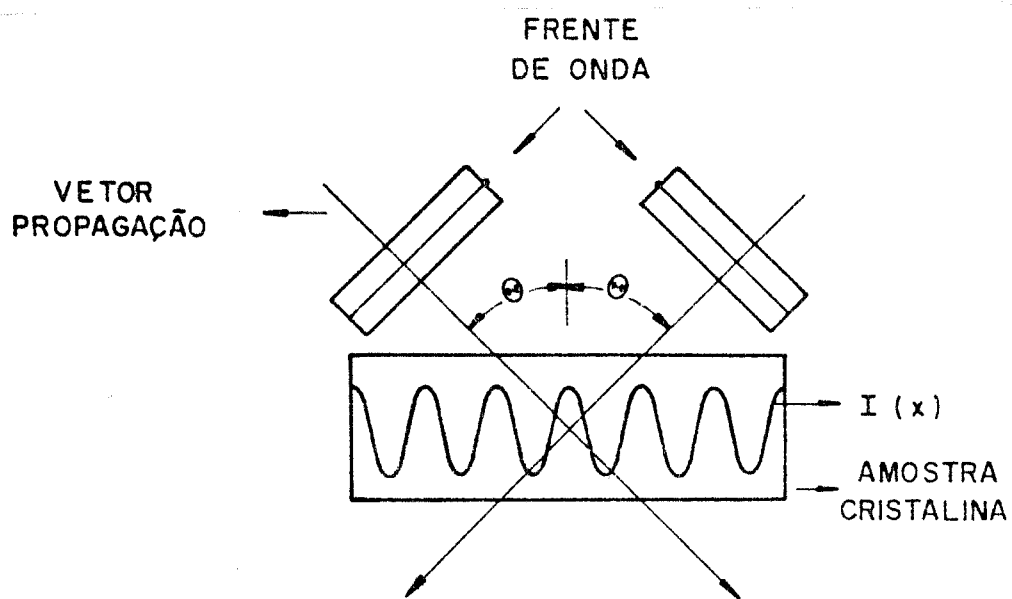


Figura 9 - Descrição esquemática do padrão de interferência de duas ondas planas [32].

A Figura (10) mostra um esquema do cristal, antes da gravação de um holograma.

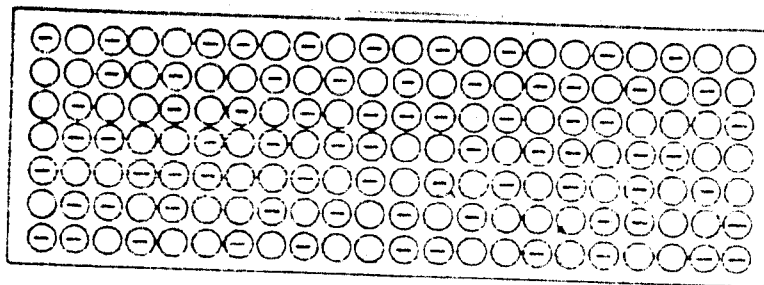


Figura 10- Esquema de distribuição de cargas em um cristal de LiNbO_3 , antes da exposição à luz [32].

Antes da gravação do holograma, há uma distribuição uniforme de elétrons (sinal negativo) e de armadilhas eletrônicas (círculos vazios, Figura 10). Para o caso de cristais de LiNbO_3 dopados com ferro assume-se que as armadilhas são íons Fe^{3+} , e os doadores (armadilhas ocupadas) são íons Fe^{2+} [31]. Assume-se que as armadilhas são termicamente estáveis e que uma neutralidade de cargas existe através do volume antes da exposição à luz.

Quando o padrão de interferência da luz é formado, como mostra a Figura 9, ocorre uma geração de elétrons livres (ou quase livres) na banda de condução do cristal. Na ausência de um campo elétrico, estes elétrons irão difundir-se de regiões de alta intensidade luminosa, para regiões de baixa intensidade luminosa. Esta difusão, e subsequente captura de elétrons dá origem a uma densidade de cargas que é acompanhada pela formação de um padrão de campo elétrico espacial. Isto pode ser verificado através da equação de Poisson ($\text{div. } \vec{E} = \rho$).

Para um arranjo conforme mostrado na Figura (9), a intensidade do padrão de interferência da luz, a qual varia somente ao longo de uma direção; pode ser escrita da seguinte forma:

$$I(x) = 2I_0(1 - m \cos Kx) \quad (12)$$

onde $2I_0 = I_1 + I_2$

$m =$ razão de modulação ≤ 1

$K = 2\pi/l$ onde $l = \lambda / (2 \sin \theta)$

$\lambda =$ comprimento de onda

I_1 e $I_2 =$ Intensidades do feixe 1 e feixe 2

A Figura 11 mostra um esquema do processo de gravação de um holograma completo com o padrão de interferência de luz (I), a densidade espacial de cargas foto-induzidas (ρ), o campo elétrico devido à migração dos elétrons (E_s) e à variação do índice de refração (Δn).

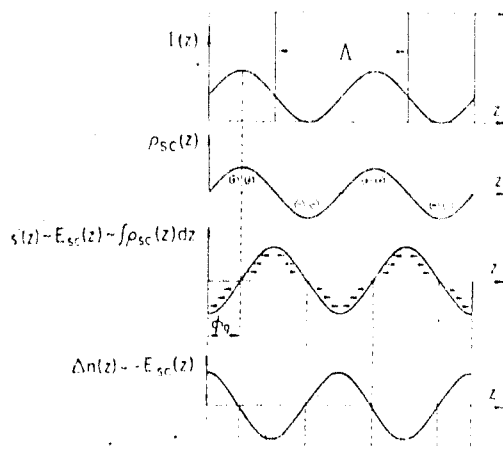


Figura 11- Esquema completo da gravação de um holograma.

A distribuição de cargas continua até que o campo cancele o efeito de difusão e a corrente seja igual a zero. Neste ponto de equilíbrio, o campo elétrico produzido pelo padrão de

luz senoidal pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_p(x) = \frac{k T m K}{q} \frac{\mu \cos Kx}{(1 - m \cos Kx)} \quad (13)$$

onde k = constante de Boltzman

T = temperatura

q = carga eletrônica

Se um campo elétrico externo é aplicado ou um campo interno do material é muito grande, nós podemos desprezar o mecanismo de difusão de portadores, e calcular o campo espacial de cargas, assumindo então que o mecanismo predominante agora é de deslocamento ("drift") de portadores. Para grandes campos aplicados, ou altos campos internos, o campo espacial de cargas que cresce linearmente com o tempo, e permanece com a mesma fase do padrão de interferência de luz, pode ser escrito como:

$$E_p(x) = - E_m \cos Kx \quad (14)$$

onde $E_m = q \mu_n E_0 m / \epsilon$, e ϵ é a constante dielétrica do material.

2.3- Eficiência de difração

Se a variação do índice é diretamente proporcional a intensidade I incidente, então o padrão ótico de interferência grava um holograma de fase com vetor de onda $K (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$, e a magnitude da componente senoidal da variação do índice pode ser medida através da eficiência de difração da grade. Para um holograma de fase (transmissão), com uma variação (pico a pico) do índice de refração, a eficiência de difração é dada como [33]:

$$\eta = e^{-\alpha d / \cos \theta} \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{2\lambda \cos \theta} \right)}{2\lambda \cos \theta}$$

(15)

onde d = espessura do cristal

α = coeficiente de absorção ótica do λ utilizado

θ = ângulo entre os feixes e sua bissetriz

Δn = modulação do índice de refração

λ = comprimento de onda utilizado

A reconstrução do holograma é possível utilizando um comprimento de onda λ_0 diferente do utilizado na gravação, obedecendo à condição de difração do ângulo de Bragg. Uma outra forma de reconstrução do holograma é bloquear um dos feixes e utilizar o outro como feixe de leitura.

Nestes cristais é possível fazer a gravação de muitos hologramas variando o ângulo de incidência dos feixes de $\Delta\theta$, estimado em 0.1 mrad, ou variar o comprimento de onda utilizado de um $\Delta\lambda$ estimado em 2Å [32].

Quando a intensidade difratada é grande, a eficiência de difração desvia do esperado pela equação (15) em materiais fotorrefrativos. Este desvio, pode ser observado através do efeito de acoplamento de feixes durante o processo de gravação do holograma.

Estes efeitos foram estudados por Staebler e Amodei [37] em cristais de LiNbO_3 puros utilizando a teoria de acoplamento de ondas de Kogelnik [33]. Magnusson e Gaylord [36] aplicaram a mesma teoria no estudo destes efeitos em cristais de LiNbO_3 dopados com ferro, observando um comportamento oscilatório da eficiência de difração durante o processo de escrita e leitura dos hologramas nestes cristais.

O aspecto significativo do acoplamento de feixes, é da existência ou não de uma diferença de fase (ϕ), entre a grade de

difração gravada e o padrão de interferência de luz incidido sobre o cristal. Esta diferença de fase depende dos mecanismos de geração da rede.

Quando o mecanismo predominante na geração da rede é o de difusão de portadores, a modulação do índice de refração fica defasada de $\pi/2$ do padrão de interferência de luz, conforme podemos observar pela Figura abaixo.

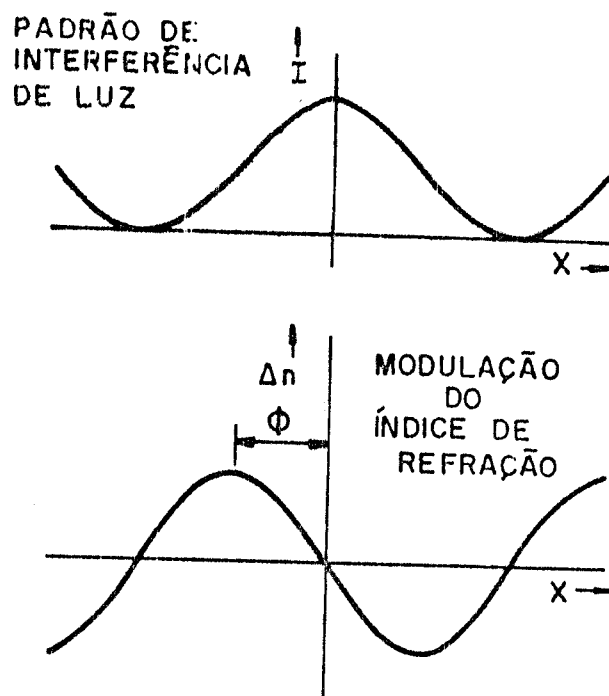


Figura 12- Esquema mostrando a diferença de fase entre a modulação do índice e o padrão de interferência de luz incidente [36].

Em outras palavras, um padrão de luz com dependência em $\cos x$, produz uma modulação do índice em $\sin x$. Esta variação, é única em materiais eletroóticos e resulta em um acoplamento máximo entre os feixes de escrita, ou seja, uma alta eficiência na transferência de energia entre os feixes de escrita do

holograma. Se os portadores forem elétrons, temos $\phi = +\pi/2$, e se forem buracos, temos $\phi = -\pi/2$. Em ambos os casos, ocorre transferência de energia entre os feixes.

Porém, quando temos altos campos elétricos externos aplicados, ou altos campos internos (no caso do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ devido ao efeito fotovoltaico do material), o mecanismo predominante de transporte é o de deslocamento ("drift") de portadores. Estes campos, são bem maiores que os campos devido à difusão de elétrons. Nestes casos, a diferença de fase entre o padrão de interferência de luz e a modulação do índice de refração é aproximadamente igual a 0 ou π , ou seja, a posição da modulação de índice é simétrica com relação ao padrão de interferência de luz, não havendo portanto um acoplamento dos feixes incidentes durante a escrita do holograma, e portanto não ocorrendo transferência de energia entre estes feixes.

Magnusson e outros [36], observaram tais efeitos em cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ durante o processo de escrita e apagamento de hologramas. A observação destes efeitos nestes cristais é explicada pela pequena diferença de fase existente nestes casos, ou seja, não é exatamente igual a 0 ou π . Uma outra explicação, seria de que para altos valores da eficiência de difração, o valor de n atinge um máximo e então começa a decrescer, como pode ser observado pela dependência existente entre Δn e γ , dada pela fórmula de Kogelnik (equação 15).

A Figura 13, mostra um dos resultados experimentais obtidos por Magnusson [36], onde podemos observar o comportamento oscilatório da eficiência de difração durante a gravação de um holograma.

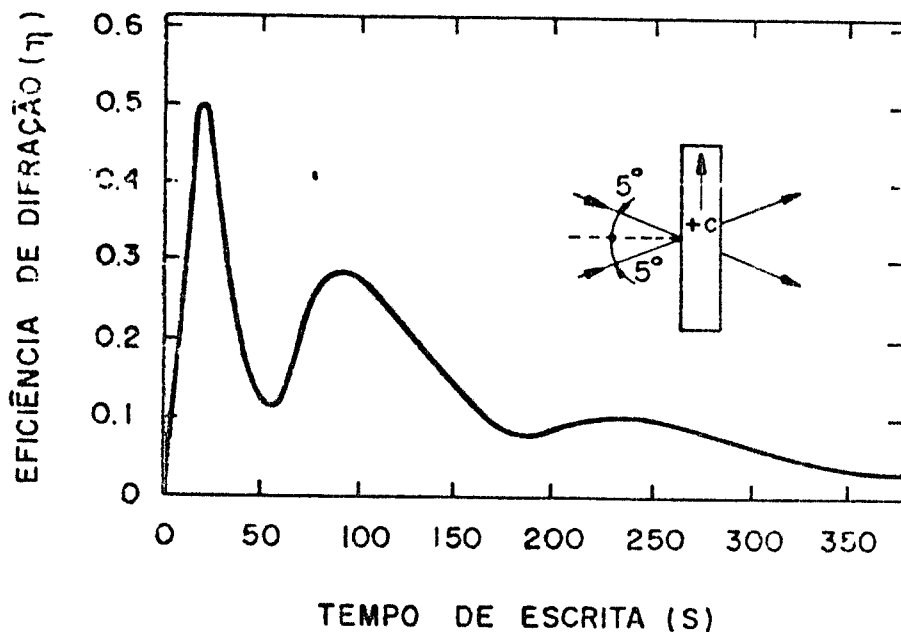


Figura 13- Medida da eficiência de difração em um cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, durante a gravação de um holograma [36].

Stäebler e Amodéi [37], concluíram que: a grade produzida por dois feixes de luz coerentes pode acoplar estes feixes se a grade não for simétrica com respeito ao padrão de intensidade de luz. Este acoplamento é observado através da transferência de energia entre os dois feixes. Durante a leitura deste holograma, "novos" hologramas podem ser escritos de maneira normal através da interação do feixe de leitura com o feixe difratado. Observou-se que neste caso, o tempo de apagamento da grade diminui.

2.4- Montagem Experimental

A montagem experimental normalmente utilizada na gravação

e leitura de hologramas de fase é ilustrada na Figura abaixo.

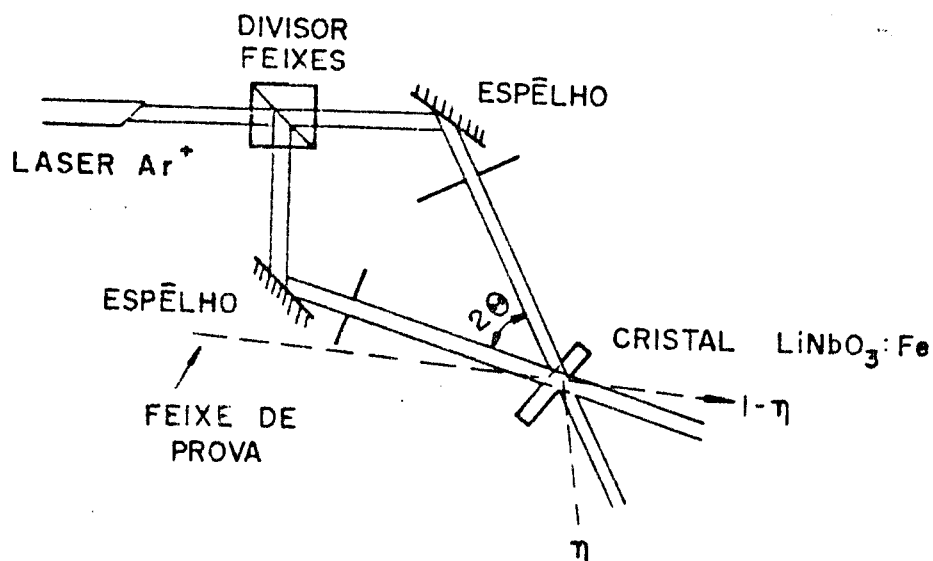


Figura 14- Esquema experimental básico para a gravação e reconstrução de hologramas [32].

Além dos acessórios óticos mostrados, outros devem ser adicionados ao sistema no sentido de otimizar as medidas de eficiência.

Há duas maneiras de se medir a eficiência difratada:

a) Utiliza-se um feixe de prova com comprimento de onda diferente do utilizado na gravação do holograma, colocando-o na posição de difração (ângulo de Bragg).

b) Bloqueando-se um dos feixes incidentes e observa-se a difração do outro feixe.

Para apagar o holograma existem duas maneiras: (a) Expor o cristal por inteiro com a mesma luz que foi utilizada na gravação, ou (b) aquece-lo a uma temperatura de aproximadamente $200^\circ C$ [25].

3- Caracterização dos Cristais de $LiNbO_3$ Dopados Através de Espectroscopia Ótica.

A técnica de absorção ótica refere-se à absorção, por uma amostra, de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo (2500 nm) até o ultra-violeta (200 nm). A energia absorvida causa transições entre os níveis de energia eletrônicos dos átomos, centros de cor, etc. ou transições de banda de valência para a banda de condução.

Através dos espectros de absorção ótica na região do visível e infravermelho próximo, pretendemos estudar o comportamento de certas impurezas quando o cristal é submetido a diferentes tipos de tratamentos térmicos, analisando as variações de concentração destas impurezas.

3.1- Escolha dos dopantes

As características iniciais de um material dopante (para aplicações utilizando o efeito fotorrefrativo) está na sua facilidade de perder ou capturar um elétron quando este íon é excitado por luz visível. No caso dos cristais de LiNbO_3 , sabe-se que os metais de transição são ótimos elementos ativadores, devido a sua capacidade de dar e capturar elétrons da subcamada d

Observou-se que elementos como Cr, Ni e Co, apresentam bandas de absorção bem definidas sugerindo neste caso sua origem de centros bem localizados.

Nos cristais dopados com Fe, Cu e Rh temos a presença de bandas de absorção que não são distinguíveis da borda de absorção do material, ou seja, apresenta uma banda larga de absorção, sugerindo que nestes estados, os elétrons estejam também acoplados à banda de condução do material, e fracamente ligados ao metal de transição (conhecida neste caso, como absorção por transferência de cargas).

Em aplicações do efeito fotorrefrativo em que normalmente se utiliza um laser de argônio, ou seja, na região de comprimento de onda de 470 nm a 515 nm, os elementos Fe e Rh são os mais recomendados por apresentarem o modelo de bandas de absorção citado acima, onde os elétrons da camada d são fracamente ligados ao íon. Na Figura abaixo, podemos observar a diferença na eficiência de difração para o cristal de LiNbO_3 dopado com diversas impurezas.

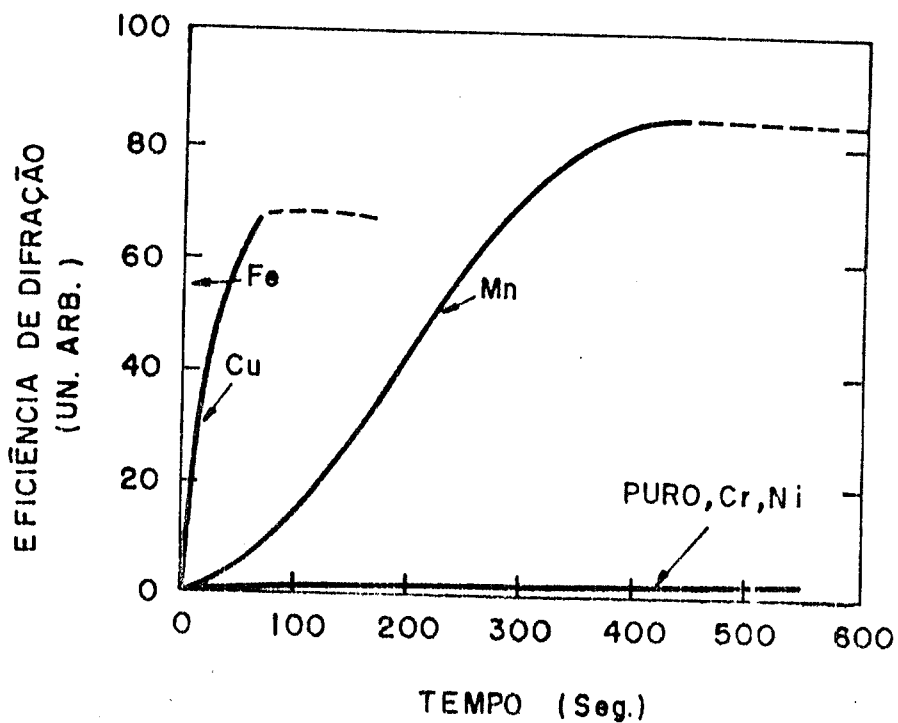
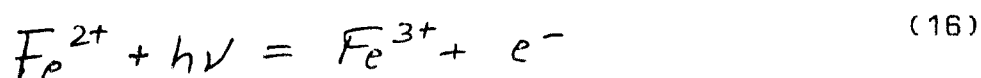


Figura 15- Eficiência de difração durante a escrita (linha sólida) e leitura (linha tracejada) de um holograma em cristais de LiNbO_3 puro e dopado com várias impurezas [36].

3.2- Monocristais de LiNbO_3 dopados com Fe_2O_3 (óxido de ferro)

Observou-se que quando o elemento ferro era introduzido no LiNbO_3 como impureza, ocorria um aumento significativo da sensibilidade fotorrefrativa do material [24]. A partir desta constatação, estes cristais têm sido intensivamente estudados no intuito de entender o papel do íon ferro no efeito fotorrefrativo, bem como suas possíveis aplicações.

Estes íons entram na rede do LiNbO_3 como íons Fe^{2+} e Fe^{3+} [38], e segundo Phillips e outros [38] os íons Fe^{2+} são a fonte de fotoelétrons via a seguinte reação:



e que os íons de Fe^{3+} atuam como armadilhas durante o processo.

A concentração destes dois tipos de íons determinam o comportamento holográfico do material e assim devem ser controlados [38]. Entende-se por controle os seguintes pontos:

- 1- a quantidade de dopante adicionada ao fundente.
- 2- os tratamentos térmicos oxidantes ou redutores feitos após o crescimento dos cristais.

A dopagem determina a concentração total de íons ferro, enquanto o tratamento térmico determina as frações dos íons que estarão com valência 2+ ou 3+. Aquecendo os cristais em atmosfera de argônio ocorre uma redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} , enquanto que o tratamento em uma atmosfera de oxigênio reverte o processo [38,39]. Segundo Cabães e outros [40], a conversão $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ não apresenta uma relação linear.

A Figura (16), mostra a banda de absorção óptica devido ao íon Fe^{2+} no LiNbO_3 .

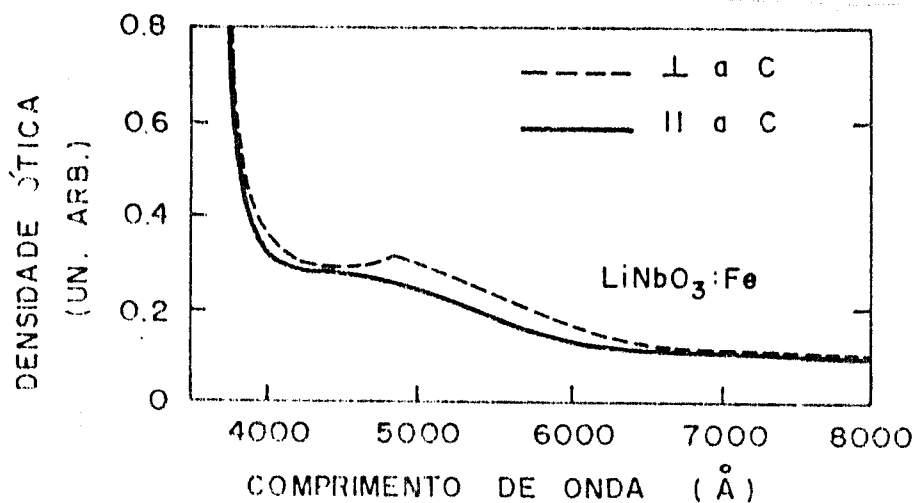


Figura 16- Banda de absorção ótica do íon Fe^{2+} no $LiNbO_3$ a temperatura ambiente[38].

O intervalo de comprimento de onda de interesse está entre 457,4 nm e 514,5 nm (laser de argônio). Segundo a maioria dos trabalhos já publicados, a banda de absorção que está relacionada com a concentração de íons Fe^{2+} nestes cristais é a banda em aproximadamente 488 nm. Esta é caracterizada como banda de transferência inter-valência $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$. Os efeitos de tratamento térmico sobre a concentração de íons Fe^{2+} é observado através desta banda, assumindo que a intensidade da banda é proporcional à concentração de íons Fe^{2+} no cristal [24,35,40].

Observou-se que quando o cristal foi tratado em uma atmosfera redutora ocorreu seu escurecimento, enquanto que o mesmo cristal tendo sido tratado em uma atmosfera oxidante (rica em oxigênio) tornou-se translúcido [42,44].

Segundo a literatura [43], uma absorção de 67 % do feixe incidente é a ideal, e isto pode ser obtido controlando a concentração de íons Fe^{2+} , íons Fe^{3+} e a espessura do cristal.

Na gravação de um holograma teríamos então dois terços absorvidos para a gravação e um terço transmitido para a

leitura do holograma [43]. Para um cristal de 2mm de espessura , uma absorção de 67% em 488 nm requer uma concentração de aproximadamente 10^{17} íons Fe^{2+} por cm^3 [44].

Quanto à concentração de íons Fe^{3+} , depende das aplicações desejadas. Em aplicações que se requer uma sensibilidade muito baixa no apagamento do holograma , é desejável uma concentração alta de íons Fe^{3+} (10^{18} íons por cm^3). A análise da concentração dos íons Fe^{3+} pode ser feita através da técnica de RPE e Mossbauer [42].

3.3- Monocristais dopados com CrO_3 (óxido de cromo)

Os monocristais de $LiNbO_3$ dopados com cromo exibem bandas de absorção bem localizadas como foi citado anteriormente.

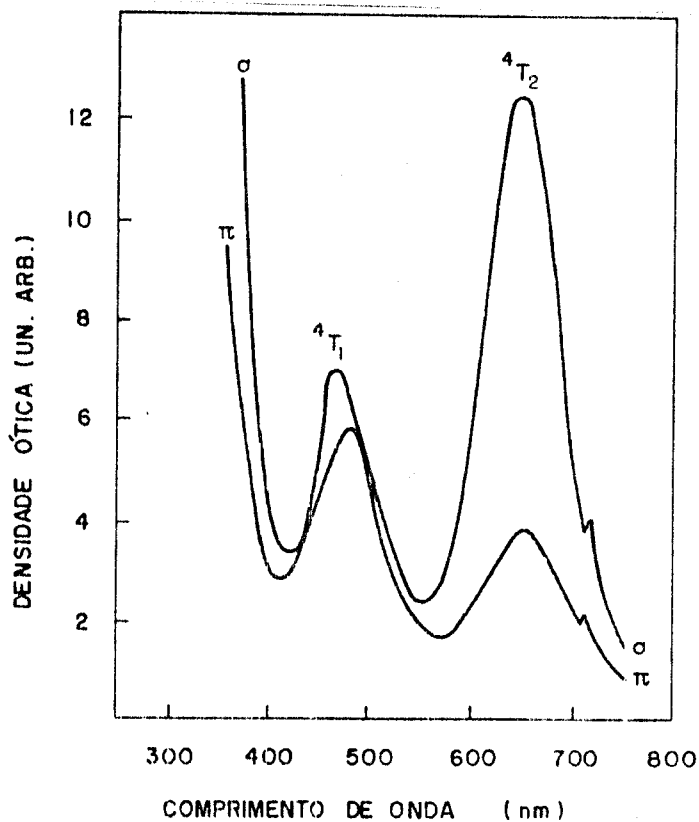


Figura 17- Espectro de absorção do íon Cr^{3+} no $LiNbO_3$ em temperatura ambiente.

As bandas de absorção características dos cristais de LiNbO_3 dopados com cromo são:

em 484 nm --- $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$
em 655 nm --- $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$

A absorção devido a linha R (em 725 nm , 2E) exhibe um duplete que somente é resolvido a temperaturas abaixo de 150K. Na temperatura ambiente somente uma linha de absorção é observada.

Devido a estas características , ou seja , centros de excitação bem localizados, o efeito fotorrefrativo em cristais dopados com cromo tem sido explorado através do processo de excitação por dois fótons [47]. A vantagem de se utilizar estes cristais (em comparações com os cristais puros) é que estes exibem estados intermediários reais (nos cristais puros estes estados são virtuais) 4T_2 , com um tempo médio de vida em torno de 500 ns à temperatura ambiente[47]. Von der Linde e outros [45] utilizaram este estado para gravação de hologramas em cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ e $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ utilizando a linha $\lambda = 694$ nm do laser de ruby. A vantagem deste método é que a leitura do holograma pode ser feita através do processo por um fóton sem apagar o holograma gravado [45]. O tempo de gravação nestes cristais é em torno de 20 horas [47].

Apesar de não fazermos medidas de eficiência de difração holográfica com estes cristais , o estudo das bandas de absorção torna-se importante devido à possibilidade de aplicação do efeito fotorrefrativo.

3.4 Absorção ótica devido a centros OH em cristais de LiNbO_3 dopados

Hidrogênio é em particular, uma impureza conhecida por entrar em cristais de LiNbO_3 e reduzir a sensibilidade fotorrefrativa do material [48].

Segundo Smith [48], os íons hidrogênio difundem para dentro do cristal durante seu crescimento. O mecanismo pelo qual os íons hidrogênio reduzem a sensibilidade destes cristais ao efeito fotorrefrativo não é bem conhecido, sabendo-se apenas que ocorre uma variação na condutividade elétrica do material.

Após difundir para dentro do cristal, o íon de hidrogênio combina com o oxigênio do material formando centros OH^- . Provavelmente a fonte de íons hidrogênio tenha como origem a presença de umidade na atmosfera de crescimento dos cristais [48].

A presença de hidrogênio no LiNbO_3 é observada através da banda de absorção na região do infravermelho próximo em $2,86\mu\text{m}$ (aproximadamente 3500 cm^{-1}) devido aos centros OH^- . A determinação da concentração destes íons através de medidas de absorção ótica requer o conhecimento prévio da força do oscilador, pois este cálculo é feito utilizando a fórmula de Smakla [55]. Utilizando o valor da força do oscilador obtida por Johnson [49], Vormann [50] calculou a concentração dos centros OH^- nos cristais de LiNbO_3 , como sendo de aproximadamente de 3×10^{16} centros/ cm^3 . Quando estes cristais são submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio livre de vapor d'água, a concentração dos centros OH^- tende a decrescer consideravelmente, enquanto que em tratamentos em atmosfera rica em vapor de água, a concentração dos centros deve aumentar [50].

CAPITULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

1- Crescimento dos Cristais de LiNbO_3 Dopados com Cromo e com Ferro

O crescimento dos cristais de LiNbO_3 puros ou dopados foram feitos pelo método de fusão Czochralski [1]. O composto é preparado utilizando Carbonato de Lítio (Li_2CO_3) e Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), os quais foram misturados de modo a formar uma composição congruente, como sugerida por Carruthers [5].

Os cristais dopados são obtidos adicionando-se os materiais dopantes em forma de óxido (óxido de cromo (CrO_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3)) ao sistema do niobato de lítio antes do crescimento iniciar. Os cristais foram crescidos na direção [001], com campo elétrico aplicado durante o crescimento dos cristais para se obter cristais monodomínios ferroelétricos.

Além dos dopantes utilizados (cromo e ferro) outras impurezas podem ser observadas (como o manganês que foi observado por RPE). Estas impurezas podem ter como origem o próprio material de partida do LiNbO_3 ou o sistema cerâmico que envolve o cadinho durante o crescimento do cristal [1].

2- Ataque Químico Preferencial

A solução de ataque químico que utilizamos na análise de nossas amostras foi descrita inicialmente por Ohnishi [11], utilizando uma solução contendo uma parte de ácido fluorídrico (HF , 70%) e duas partes de ácido nítrico (HNO_3 , 65%).

Antes de se fazer o ataque químico, a amostra é orientada (eixo c do cristal perpendicular ao plano de ataque químico), através da técnica de raio-x. Posteriormente a amostra é polida com alumina de $1\mu\text{m}$ e é lavada com água destilada.

Quando a solução de ataque atinge uma temperatura de aproximadamente 110°C (temperatura de ebulição da solução) , o ataque químico é iniciado. O tempo de ataque depende muito do que se deseja observar (cap. I , item 3). A solução de ataque deve ser colocada em um bequer de polietileno para evitar que o ácido fluorídrico ataque o recipiente.

3- Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de RPE foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Varian Banda-X (9 GHz) , do grupo de Biofísica do DFCM-IFQSC.

Nos cristais analisados conhecia-se a direção c dos mesmos. Utilizou-se nas medidas de RPE uma cavidade cilíndrica varian modelo E- 233 e a cavidade "Multi-Purpose". A modulação do sinal foi feita em 100 KHz e a potência de microondas variada de 10 a 40 mW.

Nas medidas de baixa e alta temperatura (-160°C a 110°C) utilizou-se o sistema Varian de temperatura. Somente na análise da variação com a temperatura do espectro do íon cromo, é que utilizamos um outro suporte de amostras. Através deste suporte foi possível atingir altas temperaturas.

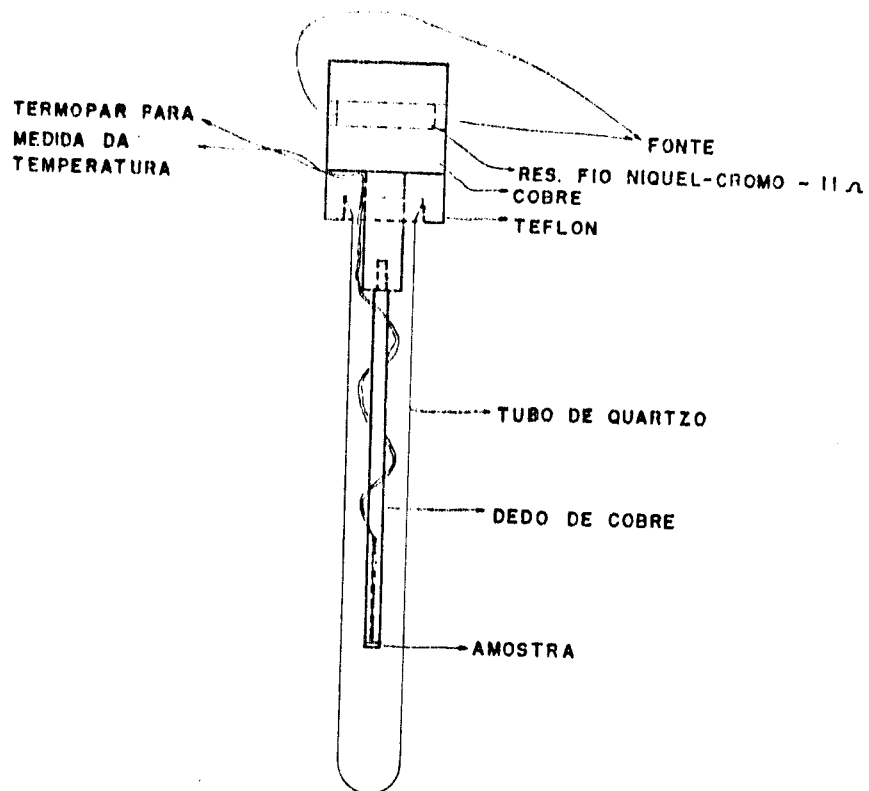


Figura 18- Suporte de amostras para altas temperaturas (250°C).

Nas medidas de variação angular do cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, utilizamos um goniômetro, enquanto que no caso do cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, as medidas foram feitas variando-se a posição do eletro-ímã com relação ao eixo c do cristal. Nas medidas a temperatura ambiente, utilizamos um suporte de teflon, enquanto que nas medidas de baixa temperatura, usamos um suporte de cobre.

4- Absorção Ótica no Visível e no Infravermelho Próximo

As medidas de absorção ótica na região do espectro visível, foram feitas utilizando o espectrofotômetro Cary 17, na faixa de comprimento de onda de 350 nm a 800 nm.

Nas medidas de absorção na região do infravermelho próximo, utilizou-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 180, com uma varredura de 3400 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} .

Em ambos os casos, as medidas foram feitas a temperatura ambiente, e com luz não polarizada na maioria dos casos. Na preparação das amostras, seguimos o mesmo procedimento adotado para as medidas de RPE, fazendo porém, neste caso, um polimento nas amostras com óxido de cério, em ambas as faces do cristal (para reduzir o espalhamento ótico).

5- Tratamentos Térmicos em Cristais Dopados com Ferro

Os tratamentos térmicos nos cristais dopados com ferro foram feitos utilizando os fornos do laboratório de crescimento de cristais do DFCM. Os tratamentos foram feitos variando a atmosfera (ambiente, argônio, oxigênio e vácuo), tempo de tratamento e temperatura.

No tratamento em atmosfera ambiente, o tempo foi de 5 horas para todas as amostras e a temperatura variou de 600°C a 900°C . Em atmosfera de argônio, o tempo variou de 4 a 12 horas e a temperatura foi mantida em 900°C . No tratamento em atmosfera de oxigênio, o tempo foi de 12 horas e a temperatura de 900°C , e finalmente, no tratamento à vácuo, utilizou-se 50×10^{-5} Torr, tempo de 2 horas e a temperatura fixa em 600°C .

A tabela III apresenta as características gerais das amostras e dos tratamentos térmicos.

Amostra	Atmosfera de tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Espessura (mm)
R21(cristal 1)	como cresc.	-----	-----	1,55
T02(cristal 2)	ambiente	600	5	1,23
FF2(cristal 2)	ambiente	700	5	1,23
CA2(cristal 2)	ambiente	800	5	1,22
RR2(cristal 2)	ambiente	900	5	1,24
BC1(cristal 1)	argônio	900	4	1,56
XK1(cristal 1)	argônio	900	8	1,58
FC1(cristal 1)	argônio	900	12	1,55
MC1(cristal 1)	oxigênio	900	12	1,54
PP2(cristal 2)	oxigênio	900	12	1,21
DE1(cristal 1)	vácuo	600	2	1,53
B4 (puro)	como cresc.	---	-	1,62
AJ2(cristal 2)	como cresc.	---	-	1,20
A1 (cristal 1)	argônio	900	12	0,63
A2 (cristal 2)	ambiente	900	12	0,85

Tabela III- Relação das amostras, dados sobre os tratamentos térmicos e as espessuras das amostras

6- Medidas de Eficiência de Difração - Técnica Holográfica

As medidas de eficiência de difração holográfica foram feitas no laboratório de Ótica do Instituto de Física da

Unicamp (Campinas).

O esquema do sistema utilizado nas medidas de eficiência de difração é mostrado na Figura abaixo.

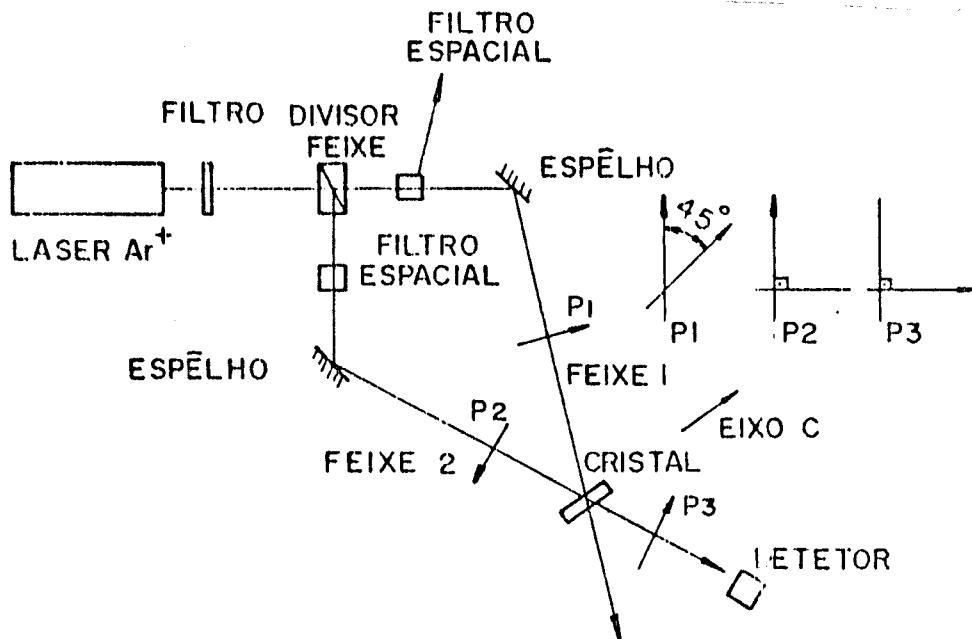


Figura 19- Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de eficiência de difração (escrita e leitura de hologramas).

Nas medidas de eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma, ou seja, nas medidas de $\eta = I_d/I_i$ (intensidade do feixe difratado/intensidade do feixe incidente) um dos feixes da Figura 19 foi bloqueado por alguns segundos e então o feixe difratado do outro feixe foi medido. Este tipo de medida foi feita somente durante o processo de escrita do holograma.

Para registrar-se a variação temporal da eficiência de difração durante o processo de gravação e leitura (ou apagamento) do holograma, utilizamos o conjunto de polarizadores mostrado na figura 19. Para se obter este

registro da variação temporal da eficiência durante o processo de gravação do holograma, o polarizador número 3 (figura 19) bloqueia o feixe número 1 (no nosso caso) , fazendo com que somente o feixe difratado do feixe número 2 chega-se ao detetor. Porém, como possuíamos o polarizador número 1 a 45° do polarizador número 3, somente uma percentagem do feixe difratado foi observado.

No caso da observação da variação temporal da eficiência de difração durante o processo de apagamento, o feixe número 1 foi bloqueado, e a difração do feixe 2 foi observada.

Foram feitas medidas com o cristal número 1, número 2 , em um cristal tratado em atmosfera de argônio e em um cristal tratado em atmosfera de oxigênio. Na tentativa de se apagar as redes gravadas, os cristais foram expostos à luz de mercúrio, e também aquecidos a uma temperatura maior que 200°C .

1- Crescimento de Cristais Dopados com Cromo e Ferro

Os parâmetros de crescimento dos cristais de LiNbO_3 dopado com cromo ($\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$) e com ferro ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$) foram recentemente descritos por Octaviano [1], em sua dissertação de mestrado.

1.1- Crescimento de cristais dopados com CrO_3 (óxido de cromo)

O procedimento experimental de crescimento destes cristais segue os mesmos padrões dos cristais puros, sendo que o dopante foi adicionado ao fundente em forma de óxido (CrO_3 , Merck). A concentração do dopante após o crescimento foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA) feita nos laboratórios do DEMA-UFSCAR [1]. Os resultados obtidos foram:

$$X_i = 0,0232 \text{ \% peso de Cr}$$

$$X_m = 0,0320 \text{ \% peso de Cr}$$

onde X_i = concentração inicial e

X_m = concentração medida após o crescimento

Neste caso, houve o crescimento de apenas um cristal, e a concentração acima citada, corresponde somente a uma parte deste cristal.

1.1.1- Crescimento celular no $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$

O cristal de LiNbO_3 dopado com cromo crescido em

nosso laboratório apresentou o fenômeno de crescimento celular conforme ilustra a Figura (20) abaixo.

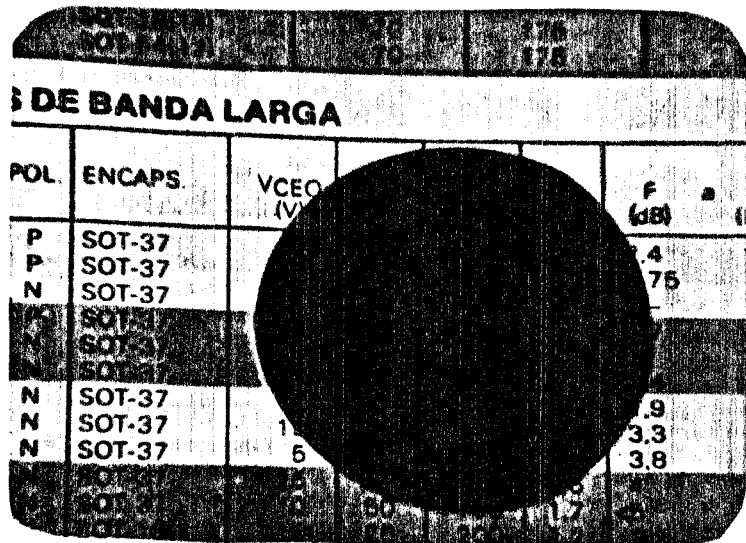


Figura 20- Crescimento celular em forma de anéis concêntricos, vistos no plano (00.1).

Segundo Nieveski [8], as faixas mais escuras indicam uma concentração maior de cromo e as faixas mais claras uma concentração menor. Nieveski também observou este mesmo fenômeno em cristais dopados com Ródio. Esta variação de concentração foi o fator limitante na caracterização ótica destes cristais.

1.2- Crescimento de cristais dopados com Fe_2O_3

Neste caso também, o procedimento no crescimento foi o mesmo, adicionando-se Fe_2O_3 (óxido de ferro, Merck) ao fundente antes do crescimento iniciar. As concentrações dos cristais crescidos são apresentadas a seguir:

Cristal 1- χ_i = 0,072% peso de Fe

χ_m = 0,093% peso de Fe

Cristal 2- χ_i = 0,068% peso de Fe

χ_m = 0,036% peso de Fe

O fenômeno de crescimento celular não foi observado nestes cristais [1].

2- Ataque Químico Preferencial

A solução utilizada no ataque químico para a revelação de domínios ferroelétricos foi de 1 parte de HF (ac. fluorídrico) e 2 partes de HNO₃ (ac. nítrico) para os dois cristais (solução de ataque S1). Após o ataque químico, os domínios ferroelétricos foram observados por microscopia ótica.

2.1- Cristais Dopados com Cromo

Na tentativa de se fazer um ataque químico seletivo, variamos o tempo de ataque de 5 minutos a 20 minutos para estas amostras. A Figura (21) a seguir, mostra uma fotografia de uma região de domínios positivos (indicados na foto por P) e negativos (indicados na foto por N).

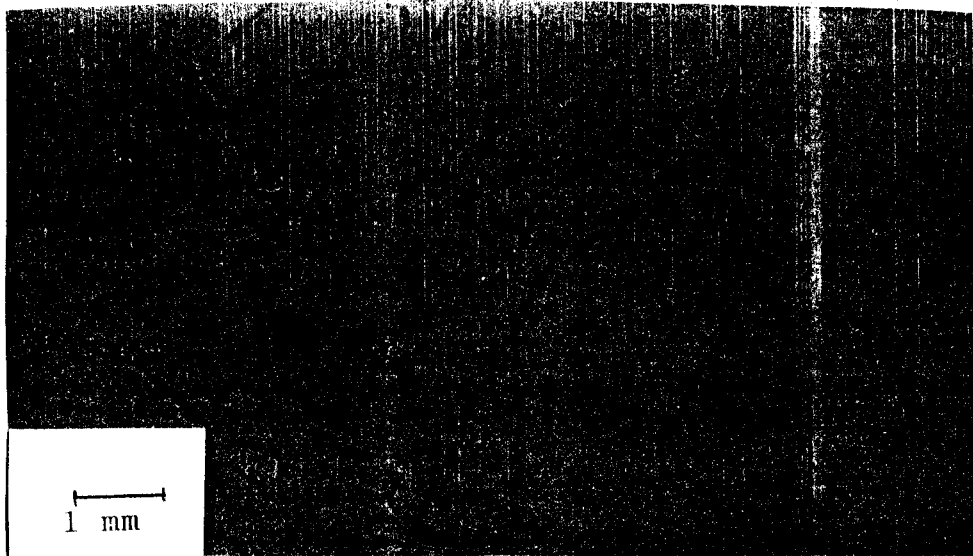


Figura 21- Fotografia de um monocristal $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, após 10 minutos de ataque da solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1).

A Figura abaixo, mostra a fotografia de uma região ampliada de domínios positivos, onde podemos observar algumas depressões (indicados por setas), exibindo uma forma hexagonal.



Figura 22- Fotografia do $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, após ataque de 15 minutos pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1).

Apesar das variações feitas no tempo de ataque, somente em uma amostra os "pits" foram observados.

A Figura abaixo mostra uma região de domínios negativos ampliada, onde podemos observar os picos (Triângulos escuros).

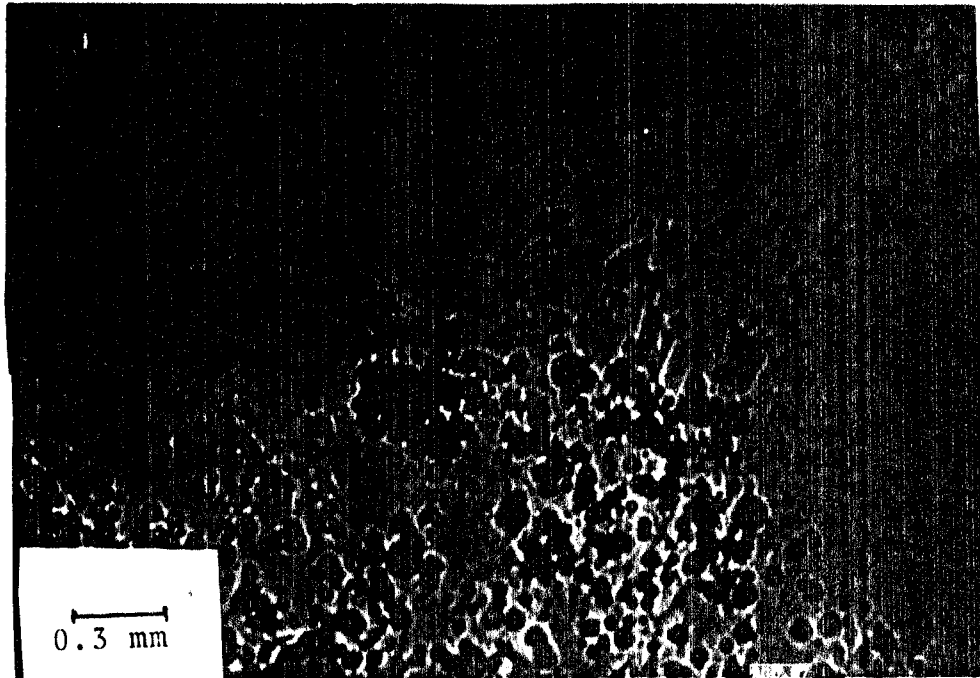


Figura 23- Fotografia mostrando uma região de domínios negativos do $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, após 15 minutos de ataque pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1).

A concentração de ambos os defeitos depende das condições de crescimento dos cristais, e sua observação, do tipo de ataque químico que é feito.

A Figura 24 mostra uma fotografia de uma pequena região da Figura 21, onde podemos observar uma região dos círculos concêntricos de multidomínios (região escura) e domínios orientados (região clara).

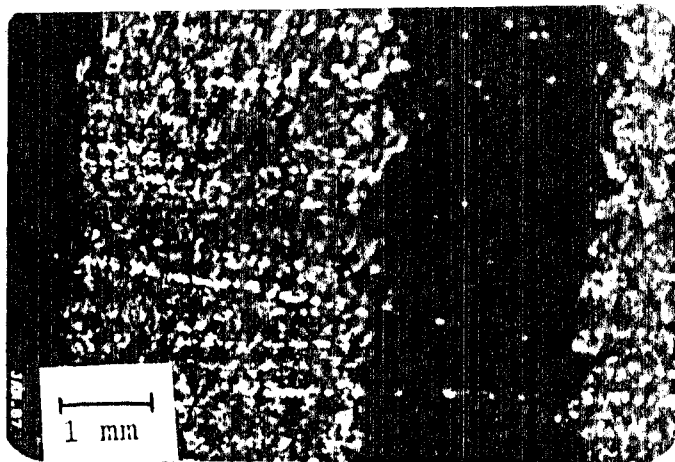


Figura 24- Região de Multidomínios(escura) e Monodomínios(clara).

2.2- Cristais Dopados com Fe_2O_3

Os monocristais de $LiNbO_3$ dopados com ferro (cristal 1 e 2), mostraram-se quase que completamente orientados, apresentando somente algumas "ilhas" de domínios nas regiões de borda do cristal. A Figura abaixo mostra a borda do cristal 1, onde podemos observar algumas pequenas regiões de domínios negativos, (indicada pela seta), em comparação com a região adjacente completamente orientada.

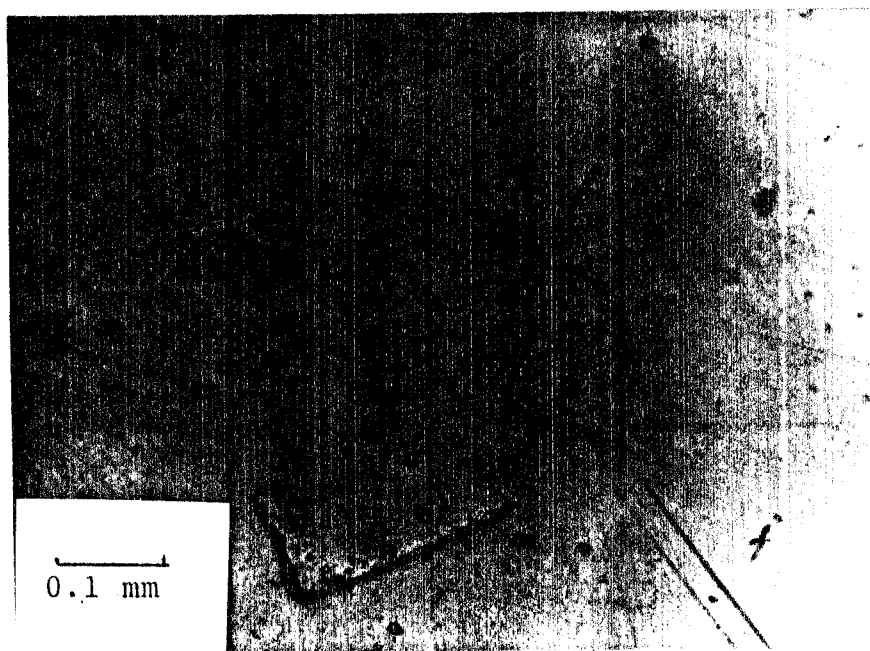


Figura 25- Fotografia do $LiNbO_3:Fe$, após 10 minutos de ataque pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1).

A Figura 26, mostra uma parte da região central do cristal 1 totalmente orientada (domínios positivos). Os grãos observados são devidos ao polimento da amostra. Estes mesmos resultados foram obtidos com o cristal número 2.

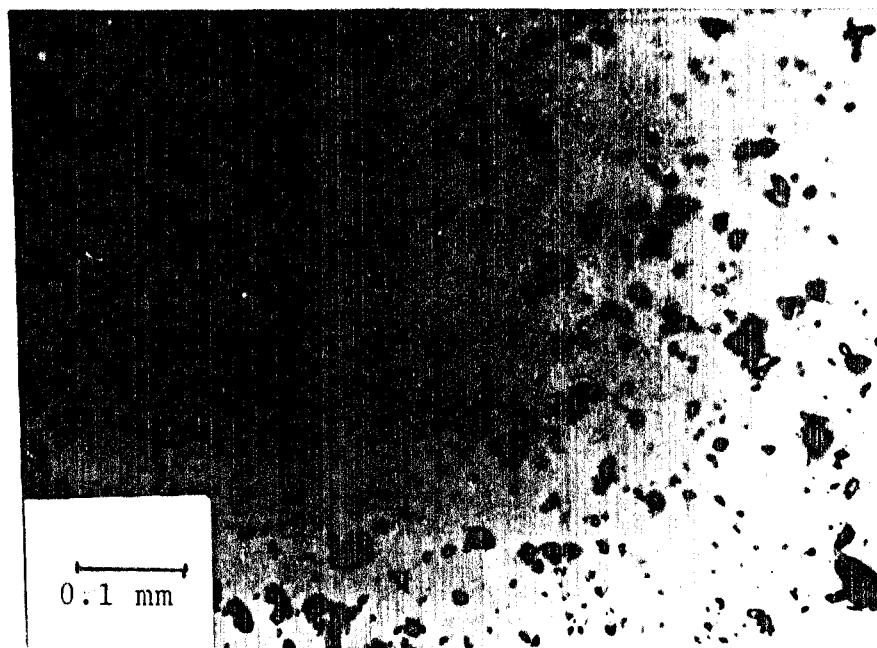


Figura 26- Fotografia da região central de uma amostra do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, após 10 minutos de ataque pela solução S1. Superfície atacada paralela ao plano (00.1).

3- Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE

As medidas que efetuamos utilizando a técnica de RPE foram:

1- Obtenção dos espectros de RPE para vários ângulos entre o campo magnético aplicado e o eixo c do cristal.

2- Medidas do espectro de RPE variando a temperatura.

As informações obtidas através destas medidas foram as seguintes:

1- Valência dos íons envolvidos, bem como medidas de concentração relativa destes íons e sua variação quando os cristais foram submetidos a tratamentos térmicos.

2- Valores dos parâmetros do hamiltoniano de spin efetivo, e a dependência dos parâmetros de campo cristalino com a temperatura.

3- Observação do aparecimento de outras impurezas.

4- Possíveis posições dos íons dopantes na matrix do LiNbO_3 , e a simetria do sítio envolvido

3.1- Cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$

O cristal foi orientado na direção c (eixo $[00.1]$), e várias amostras foram cortadas na direção perpendicular ao eixo c . Estas medidas foram feitas utilizando-se o cristal 1. Para obtermos os espectros, fixamos nossas amostras sobre a extremidade de um cilindro de teflon com um pouco de graxa de vácuo. A orientação da amostra com relação ao campo aplicado é mostrada na Figura abaixo.

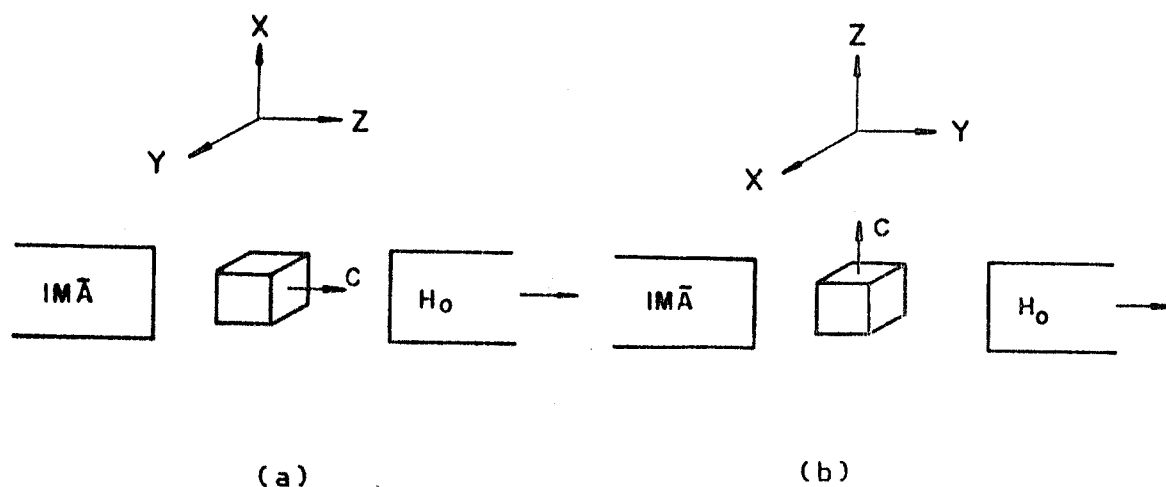


Figura 27- a) $H // C$ e em b) $H \perp C$.

Os espectros com $H//c$ e $H \perp c$ são mostrados nas figuras 28 e 29 respectivamente.

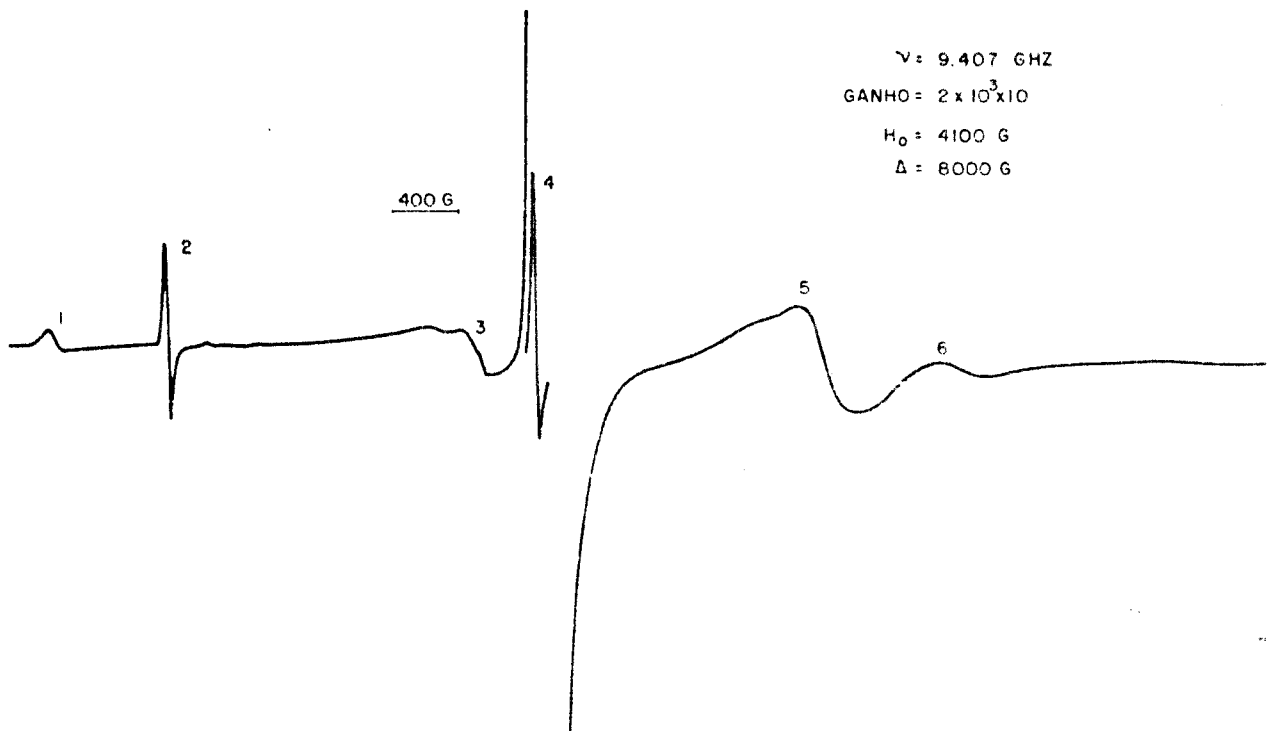


Figura 28- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, com $H//c$, a temperatura ambiente.

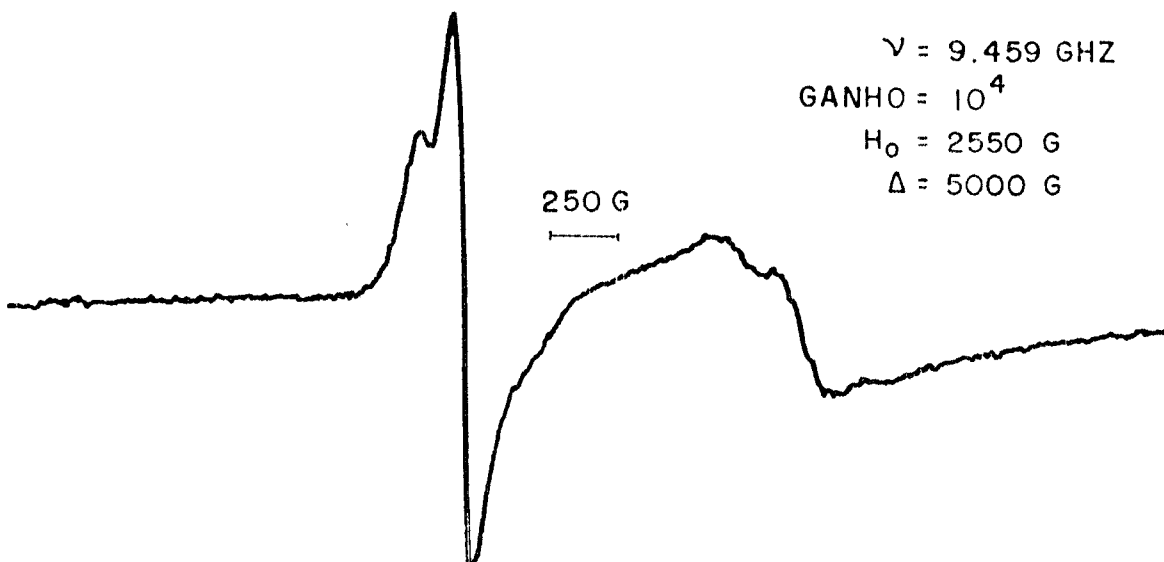


Figura 29- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, com $H \perp c$, a temperatura ambiente.

3.1.1- Solução do hamiltoniano de spin efetivo

Os espectros de RPE do íon Cr^{3+} ($3d^3, {}^4F_{3/2}$, $S=3/2$, $L=3$) no LiNbO_3 podem ser entendido com base na simetria C_{3v} do LiNbO_3 , considerando uma distorção aproximadamente octaédrica do sítio dos íons. O hamiltoniano de spin efetivo [17] para este íon pode ser escrito como :

$$H_{\text{eff}} = \beta g H S_z \cos\theta + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (17)$$

onde $D = 3B_2^0$

Neste caso temos que os dois termos do hamiltoniano, a interação Zeeman e o termo de interação fina, são comparáveis em magnitude. A equação secular neste caso, pode ser resolvida exatamente, apenas para duas posições especiais: campo magnético aplicado paralelo ao eixo c e campo magnético perpendicular ao eixo c do cristal. Na obtenção de nossos resultados, somente utilizamos a posição em que $H \parallel c$. A equação secular neste caso pode ser escrita como:

$$\begin{vmatrix} (\frac{3}{2}\beta g H + D) - E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\frac{1}{2}\beta g H - D) - E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (-\frac{1}{2}\beta g H - D) - E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (-\frac{3}{2}\beta g H + D) - E_4 \end{vmatrix} = 0$$

As raízes da equação secular são:

$$\begin{aligned} E_1 &= (\frac{3}{2}\beta g H + D) \\ E_2 &= (\frac{1}{2}\beta g H - D) \\ E_3 &= (-\frac{1}{2}\beta g H - D) \\ E_4 &= (-\frac{3}{2}\beta g H + D) \end{aligned} \quad (18)$$

Através dos auto-valores de energia, as transições do espectro da Figura 29 foram identificadas como sendo:

- a- transição 2 : $3/2 \rightarrow -3/2$ (proibida)
- b- transição 4 : $1/2 \rightarrow -1/2$ (permitida)
- c- transição 5 : $-3/2 \rightarrow -1/2$ (permitida)
- d- transição 6 : $1/2 \rightarrow -3/2$ (permitida)

A transição 1 foi identificada como devido ao íon Fe^{3+} , quando comparado com o espectro com o do cristal dopado com ferro [18]. A absorção 3 possivelmente seja devido ao íon Mg^{2+} .

3.1.2- Medidas experimentais de g e D

Para obter os valores experimentais de g e D a temperatura ambiente, utilizamos as seguintes transições:

para o cálculo de g// : transição 2 : $1/2 \rightarrow -1/2$

$$h\nu = \frac{1}{2}\beta g H - D + \frac{1}{2}\beta g H + D \quad (19)$$

$$h\nu = \beta g H \rightarrow g = \frac{h\nu}{\beta H}$$

Tomando os valores de h, ν , β e o valor experimental de H_0 temos que:

$$g = (1,965 + 0,003)$$

Para obter o valor do parâmetro de campo cristalino D utilizamos a seguinte transição: transição 5: $-3/2 \rightarrow +1/2$

$$h\nu = -\frac{3}{2}\beta g H + D + \frac{1}{2}\beta g H + D \quad (20)$$

$$D = (h\nu + \beta g H)/2$$

então : $D = (0,395 + 0,003) \text{ cm}^{-1}$

Utilizando os valores experimentais calculados anteriormente, construímos o diagrama de níveis de energia para este sistema. O diagrama de níveis de energia pode ser obtido através dos auto-valores de energia (eq. 17). Através do diagrama abaixo podemos observar as possíveis transições para este caso.

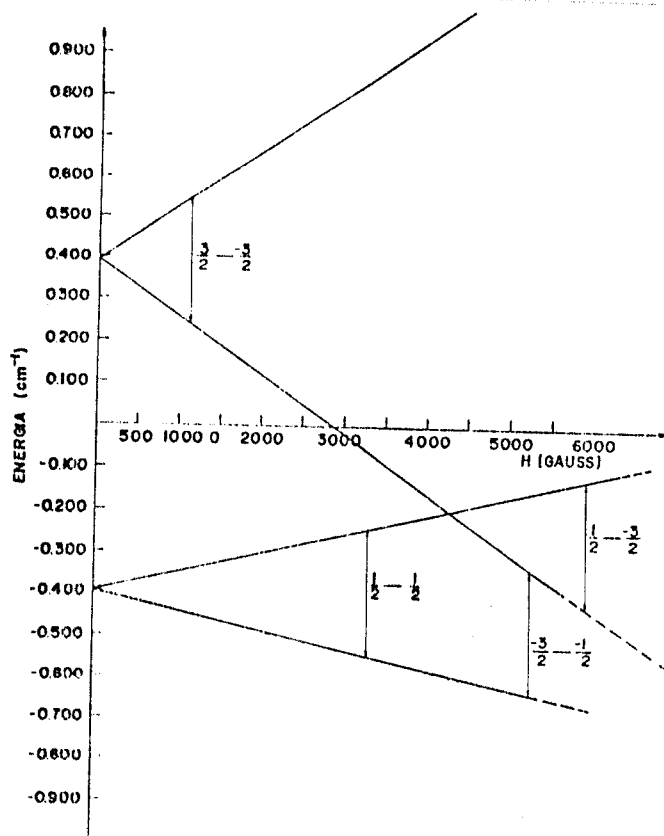


Figura 30- Diagrama de níveis de energia para o íon Cr^{3+} no $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$.

3.1.3- Variação Angular

Fazendo a variação angular por RPE, nós podemos obter informações sobre a simetria em que o íon dopante se encontra. Nestas medidas utilizamos um suporte de cobre. O ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo c do cristal variou de 0 a 90°, conforme mostra a Figura 31.

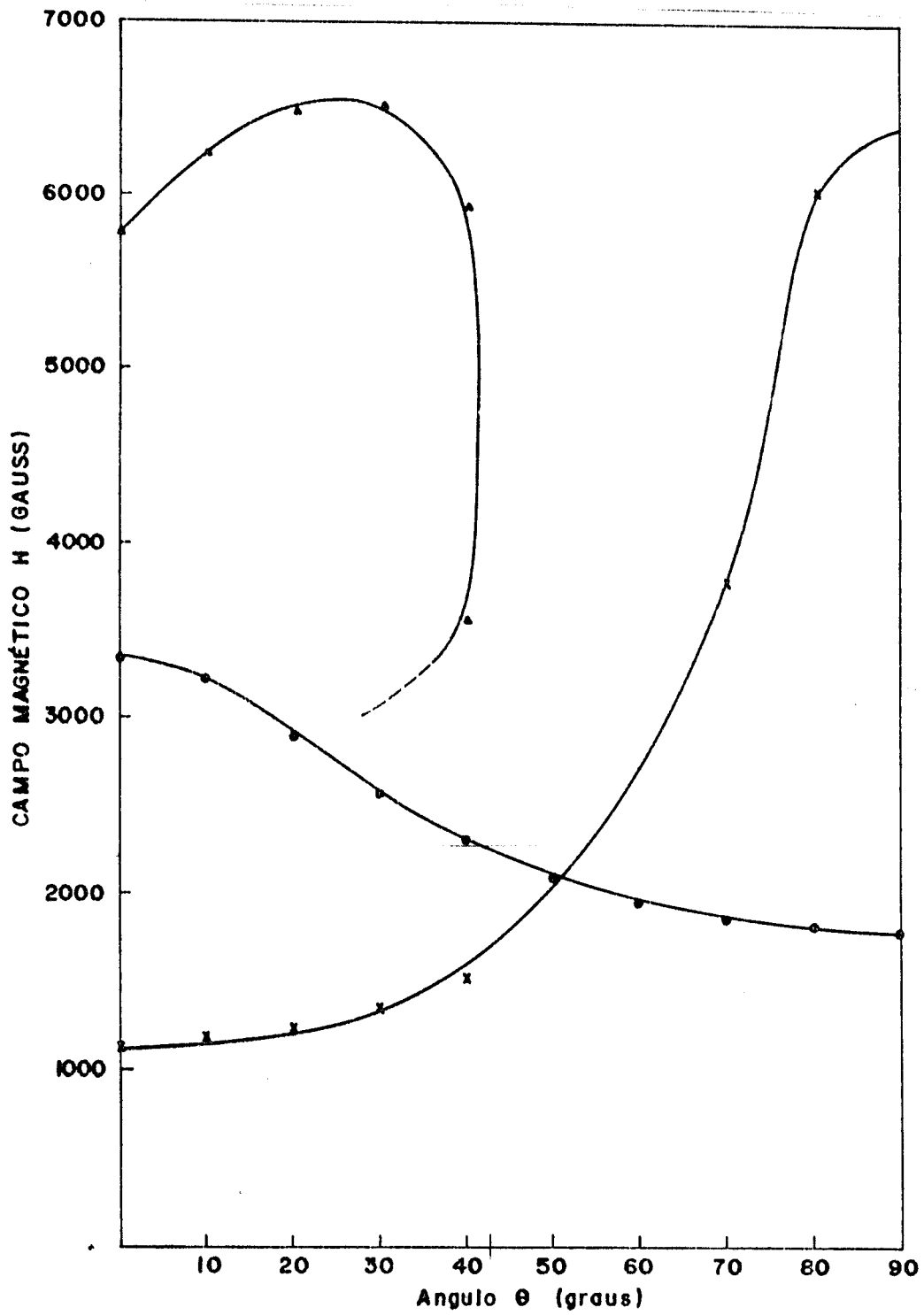


Figura 31- Variação angular para o íon Cr^{3+} no $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ (plano xz).

A suposição de simetria axial para o sítio de substituição do dopante é justificada com base nestes

resultados. Para variações de H com θ no plano xy, não foram observadas variações nas posições das linhas do espectro de RPE, enquanto que para variações de H com θ no plano xz, observou-se as variações como mostra a Figura 31.

3.1.4- Variação do Parâmetro de Campo Cristalino D com a Temperatura

A análise da variação do parâmetro D com a temperatura tornou-se importante, pois através desta variação foi possível obter informações sobre as prováveis posições de incorporação do íon Cr^{3+} na rede do LiNbO_3 . Para a análise desta variação, utilizamos a transição 5 ($-3/2 \rightarrow -1/2$) que exibe uma dependência com o parâmetro D. Então:

transição 5: $-3/2 \rightarrow -1/2$

$$h\nu = -\frac{3}{2}\beta g H + D + \frac{1}{2}\beta g H + D \quad (20)$$

$$D = (h\nu + \beta g H) / 2$$

Para cada valor de temperatura temos um valor de campo H correspondente para a transição $-3/2 \rightarrow -1/2$, ou seja, um valor diferente de D. As medidas a baixa temperatura e até 110 °C foram feitas utilizando o próprio sistema Varian de controle de temperatura. Para temperaturas entre 110 e 150 °C, utilizamos o suporte mostrado na Figura (18). Para temperaturas acima de 150 °C a linha de absorção utilizada desapareceu. As medidas foram feitas no intervalo de temperaturas de -151 °C à 150 °C, com o campo H//C. A Figura 32 mostra a variação obtida.

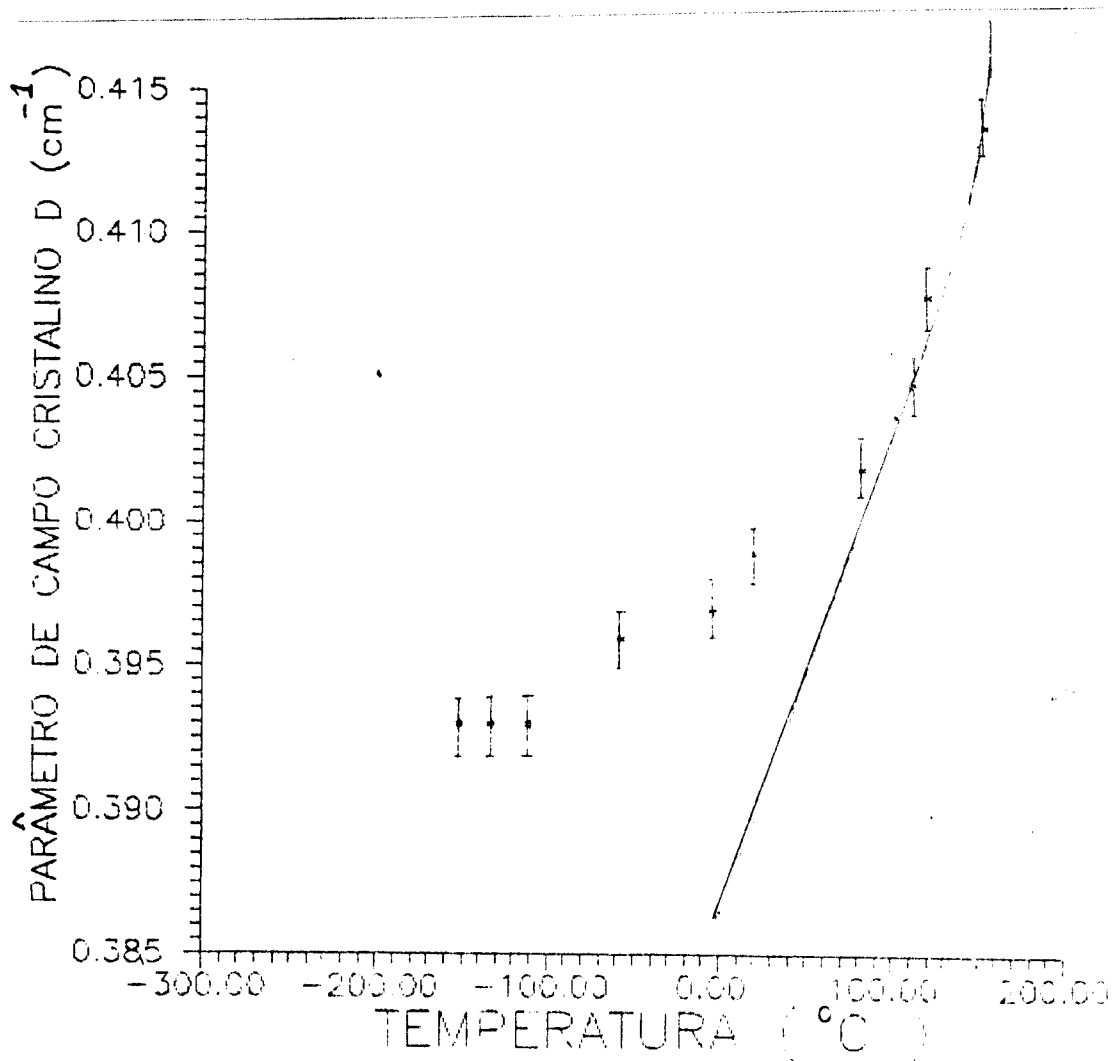


Figura 32- Variação do parâmetro D com a temperatura para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$.

Podemos observar que para temperaturas abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, o parâmetro D independe da temperatura, e para temperaturas maiores que $100\text{ }^\circ\text{C}$, apresenta um comportamento não linear aumentando com a temperatura. Segundo Malovichko [19], a equação que melhor representa este comportamento é:

$$\frac{D}{3} = B_2^0 = B_0 + B_1 \sqrt{|T_c - T|} \quad (22)$$

Os parâmetros B_0 e B_1 não são fornecidos pelo autor, e o valor de T_c é 1400 K. Apesar de termos poucos pontos experimentais entre 20 °C e 600 °C, ou seja, no intervalo válido para a equação de Malovichko, fizemos um ajuste de curva por mínimos quadrados utilizando os pontos experimentais neste intervalo de temperatura. A equação obtida foi:

$$D(T) = D_0 - D_1 \sqrt{|T_c - T|} \quad (23)$$

onde

$$D_0 = 0,775 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_1 = 1,145 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{e} \quad T_c = 1150^\circ\text{C}$$

A curva obtida por esta equação foi representada na Figura 32 por uma linha contínua. Podemos observar nesta, que para temperaturas menores que 50 °C aproximadamente, a curva teórica não concorda com os resultados experimentais.

3.2- Cristais de LiNbO_3 dopados com Fe^{3+}

O procedimento para os cristais dopados com ferro foi análogo ao do cristal dopado com cromo. Os espectros com $H // C$ e $H \perp C$ são mostrados nas figuras 33 e 34 respectivamente. Todas as medidas foram feitas utilizando o cristal número 1.

As bandas de absorção 1,2,4,5,6,8 e 9 correspondem ao íon Fe^{3+} , enquanto as bandas 3 e 7, provavelmente sejam devidas ao íon Mn^{2+} presente no material. Para $\theta = 90^\circ$, temos as bandas de absorção 1 e 2 que também são devidas ao íon Fe^{3+} .

$H^0 = 2700G$
 $\Delta H = 5000G$

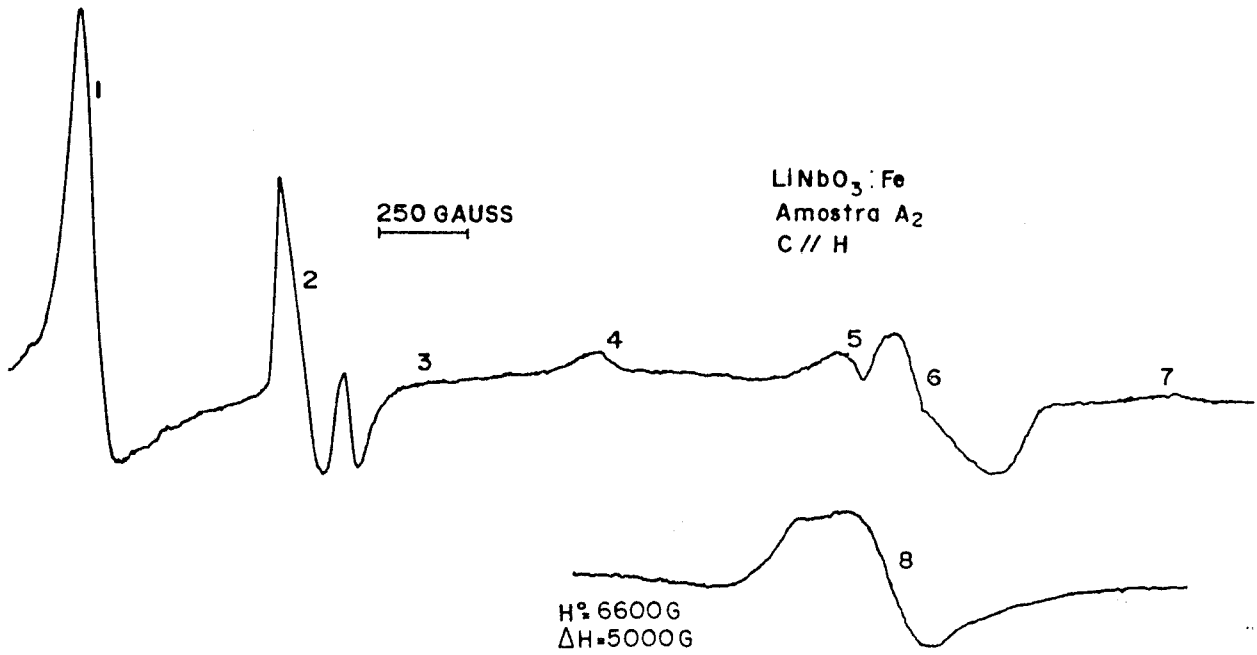


Figura 33- Espectro de RPE para o $LiNbO_3:Fe$, com $H//c$, a temperatura ambiente.

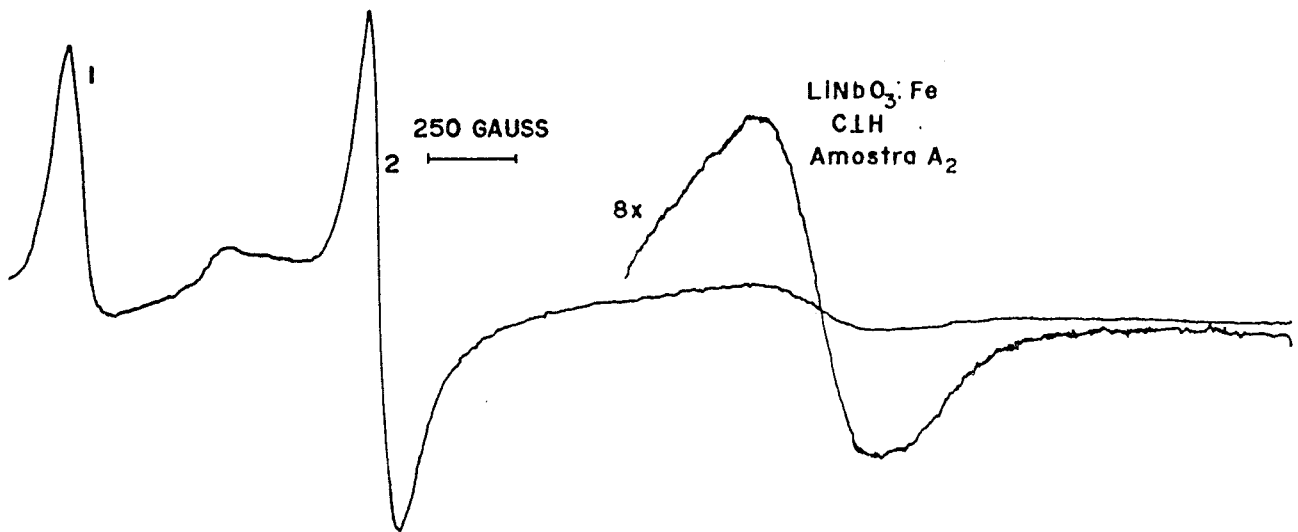


Figura 34- Espectro de RPE para o $LiNbO_3:Fe$, com $H \perp c$, a temperatura ambiente.

3.2.1- Solução do hamiltoniano de spin efetivo

O espectro de RPE do íon Fe^{3+} ($3d^5, S=5/2, L=0, S=5/2$) no $LiNbO_3$, pode ser entendido com base na simetria axial do sítio C_{3v} na estrutura $R3c$ deste cristal. O hamiltoniano pode ser escrito como [52]:

$$H_{eff} = \beta H [g_0 S_z \cos \theta] + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + B_4^0 [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \quad (24)$$

onde o eixo z foi escolhido como estando ao longo do eixo c do cristal.

No caso do cristal de $LiNbO_3$ dopado com ferro, os dois primeiros termos do hamiltoniano, a interação Zeeman e a interação de segunda ordem, são comparáveis em magnitude, enquanto o terceiro termo que é de ordem 4 em S_z , tem um valor muito pequeno. A equação secular deve portanto ser resolvida exatamente para os dois primeiros termos, e o terceiro termo deve ser tratado como perturbação.

Como no caso anterior (cromo), a equação secular não pode ser resolvida exatamente para uma direção geral do campo magnético. A equação secular para o campo magnético $H//C$, pode ser escrita como:

$$\begin{vmatrix} A_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_6 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} A_1 &= \left(\frac{5}{2} \beta g H + \frac{10D}{3} - 5B_4^0 \right) - E_1 \\ A_2 &= \left(\frac{3}{2} \beta g H - \frac{8D}{12} + 15B_4^0 \right) - E_2 \\ A_3 &= \left(\frac{1}{2} \beta g H - \frac{8D}{3} - 10B_4^0 \right) - E_3 \\ A_4 &= \left(-\frac{1}{2} \beta g H - \frac{8D}{3} - 10B_4^0 \right) - E_4 \\ A_5 &= \left(-\frac{3}{2} \beta g H - \frac{2D}{3} + 15B_4^0 \right) - E_5 \\ A_6 &= \left(-\frac{5}{2} \beta g H + \frac{10D}{3} - 5B_4^0 \right) - E_6 \end{aligned}$$

As raízes da equação secular são:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= +\frac{5}{2}\beta g H + \frac{10}{3}D - 5B_4^0 \\
 E_2 &= +\frac{3}{2}\beta g H - \frac{2}{3}D - 15B_4^0 \\
 E_3 &= \frac{1}{2}\beta g H - \frac{8}{3}D - 10B_4^0 \\
 E_4 &= -\frac{1}{2}\beta g H - \frac{8}{3}D - 10B_4^0 \\
 E_5 &= -\frac{3}{2}\beta g H - \frac{2}{3}D + 15B_4^0 \\
 E_6 &= -\frac{5}{2}\beta g H + \frac{10}{3}D - 5B_4^0
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

Através dos auto-valores de energia, as transições devidas ao íon Fe^{3+} foram identificadas.

$$\begin{aligned}
 \text{a- transição 1: } & -3/2 \longrightarrow 1/2 \\
 \text{b- transição 2: } & 3/2 \longrightarrow -3/2 \\
 \text{c- transição 4: } & -5/2 \longrightarrow 3/2 \\
 \text{d- transição 5: } & 1/2 \longrightarrow -1/2 \\
 \text{e- transição 5: } & -5/2 \longrightarrow 3/2 \\
 \text{f- transição 8 } & -1/2 \longrightarrow -3/2
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

A banda de absorção 7 provavelmente seja devido ao íon Mn^{2+} [18].

3.2.2- Valores experimentais de "g", "D" e " B_4^0 " à temperatura ambiente

Utilizando a transição 5: $+1/2 \longrightarrow -1/2$, em $H= 3400$ G, o fator g foi calculado:

$$\begin{aligned}
 h\nu &= \frac{1}{2}\beta g H - \frac{8}{3}D - 10B_4^0 + \frac{1}{2}\beta g H + \frac{8}{3}D + 10B_4^0 \\
 h\nu &= \beta g H \longrightarrow g = \frac{h\nu}{\beta H}
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

onde $h = 3,337 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} / \text{s}$

$$\nu = 9,502 \times 10^9 \text{ Hz}$$

$$\beta = 4,66 \times 10^{-10} \text{ cm/G}$$

$$H = 3400 \text{ G}$$

então: $g = (1,991 + 0,002)$

Para se obter os valores de D e de B_4^0 tomamos as seguintes transições:

transição 6: $-5/2 \rightarrow 3/2$ e transição 8: $-1/2 \rightarrow -3/2$

$$-\beta g H_1 + 4D - 20B_4^0 = h\nu$$

$$\beta g H_2 - 2D - 25B_4^0 = h\nu \quad (28)$$

Utilizando as equações acima, podemos encontrar os valores de D e B_4^0 substituindo o valor de H experimental para estas absorções. Então:

$$D = (0,170 + 0,002) \text{ cm}^{-1}$$

$$B_4^0 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Através dos valores experimentais de g , D e B_4^0 obtidos acima, construímos o diagrama de níveis de energia para este sistema.

O diagrama de níveis de energia do LiNbO_3 pode ser obtido utilizando as equações (25). Este diagrama de níveis está representado na Figura 35. Através deste diagrama, as absorções foram confirmadas.

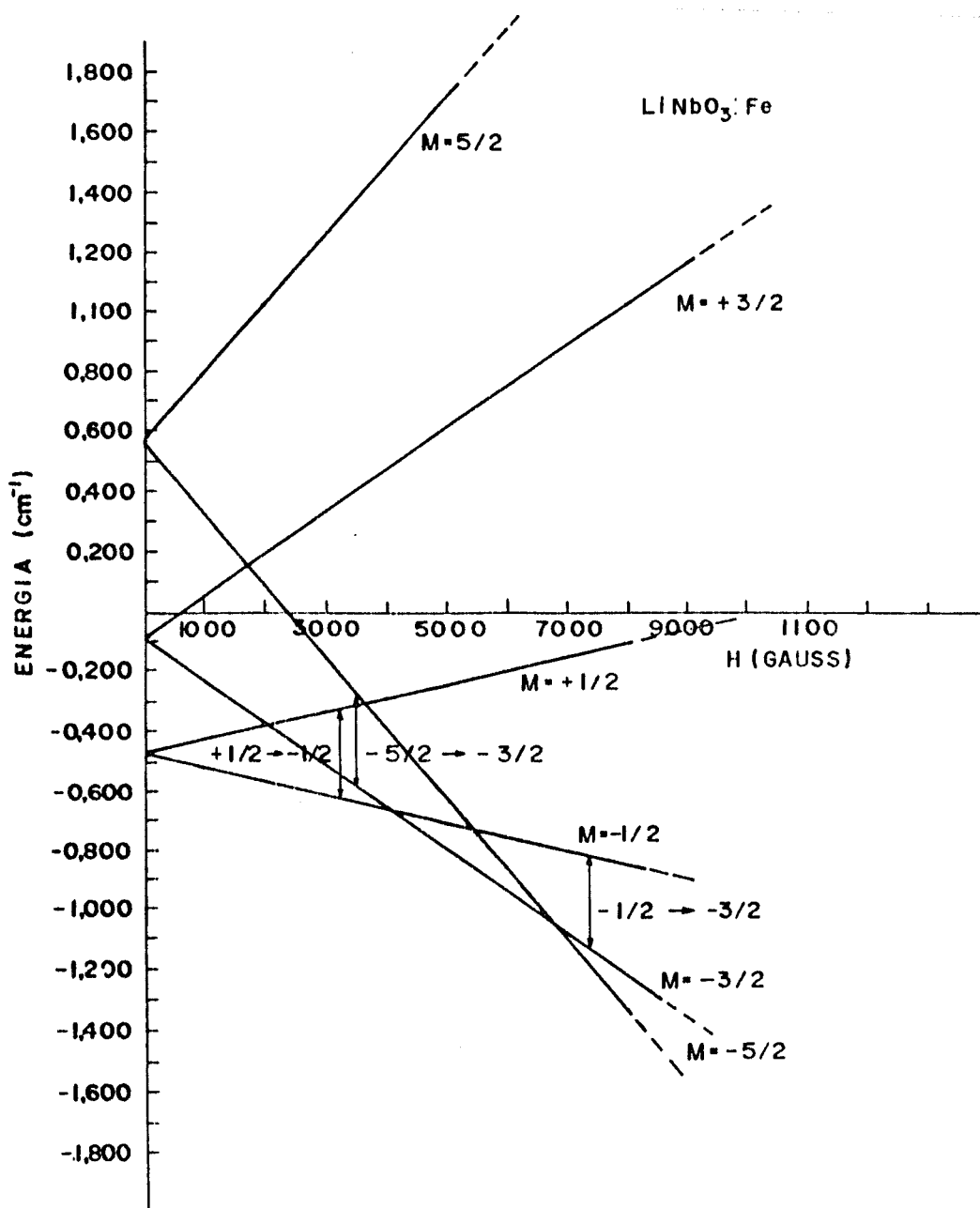


Figura 35- Diagrama de níveis de energia para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ com $H//c$.

3.2.3- Variação Angular do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

O ângulo entre o campo magnético H e o eixo c do cristal foi variado de 0 a 90° no plano xz . Para uma variação angular no plano xy ($H \perp c$), não foi observada variação nas posições das linhas de absorção do espectro, enquanto que a variação no plano xz ($H//c$), observou-se uma variação conforme mostra a Figura 36.

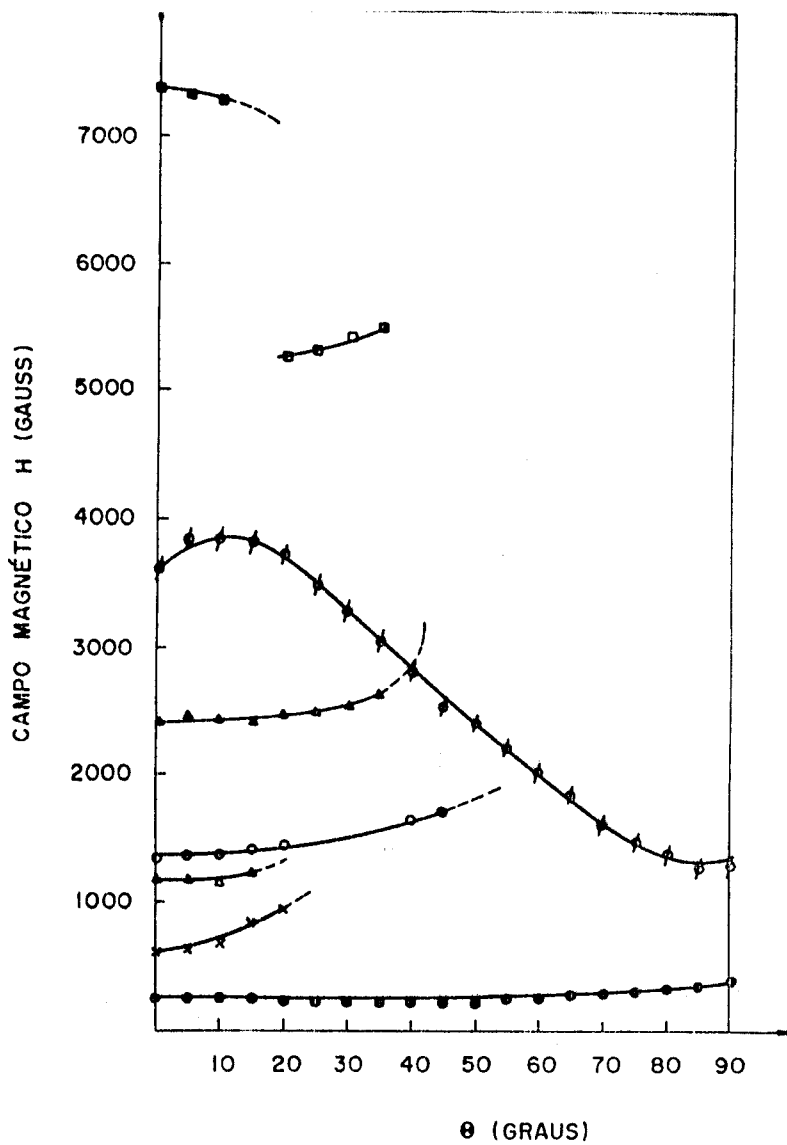


Figura 36- Variação angular para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ a temperatura ambiente (plano xz).

3.2.4- Variação dos parâmetros "D" e " B_4^0 " com a temperatura

Para obter informações sobre as possíveis posições do íon Fe^{3+} na rede do LiNbO_3 , fizemos uma análise da variação do parâmetro de campo cristalino D com a temperatura (T).

Na análise da variação dos parâmetros D e B_4^0 com a temperatura utilizamos as seguintes transições:

$$\begin{aligned} \text{transição 6: } -5/2 &\rightarrow -3/2 & -\beta g H_1 + 4D - 20B_4^0 &= h\nu \quad (29) \\ \text{transição 8: } -1/2 &\rightarrow -3/2 & \beta g H_2 - 2D - 25B_4^0 &= h\nu \end{aligned}$$

onde $g = 1.991$, e H_1 e H_2 , dependem da temperatura.

A temperatura foi variada de -160 até 110 °C utilizando o sistema Varian de controle de temperatura. A variação com a temperatura dos parâmetros D e B_4^0 são mostradas nas figuras 37 e 38 respectivamente.

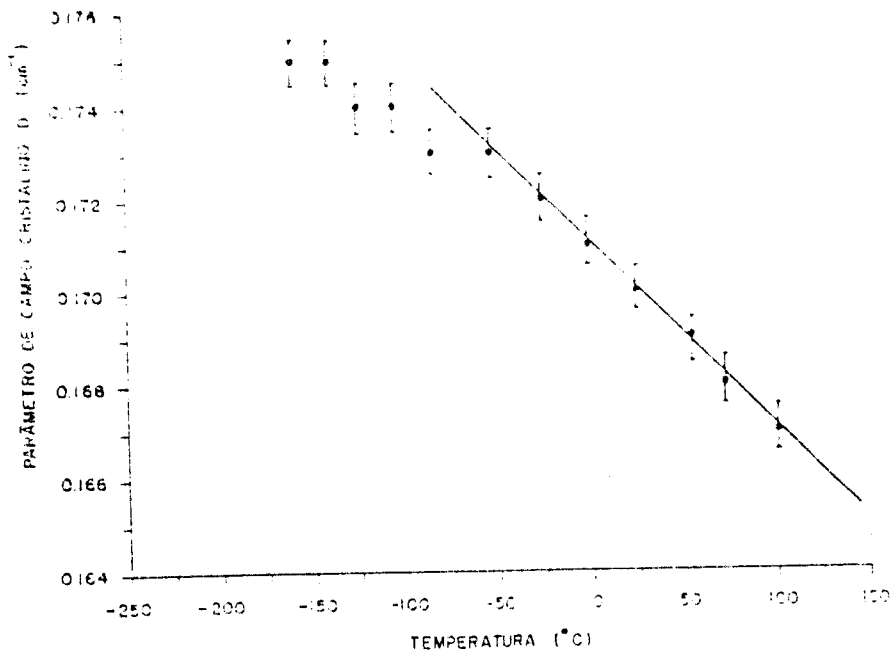


Figura 37- Variação do parâmetro de campo cristalino D com T .

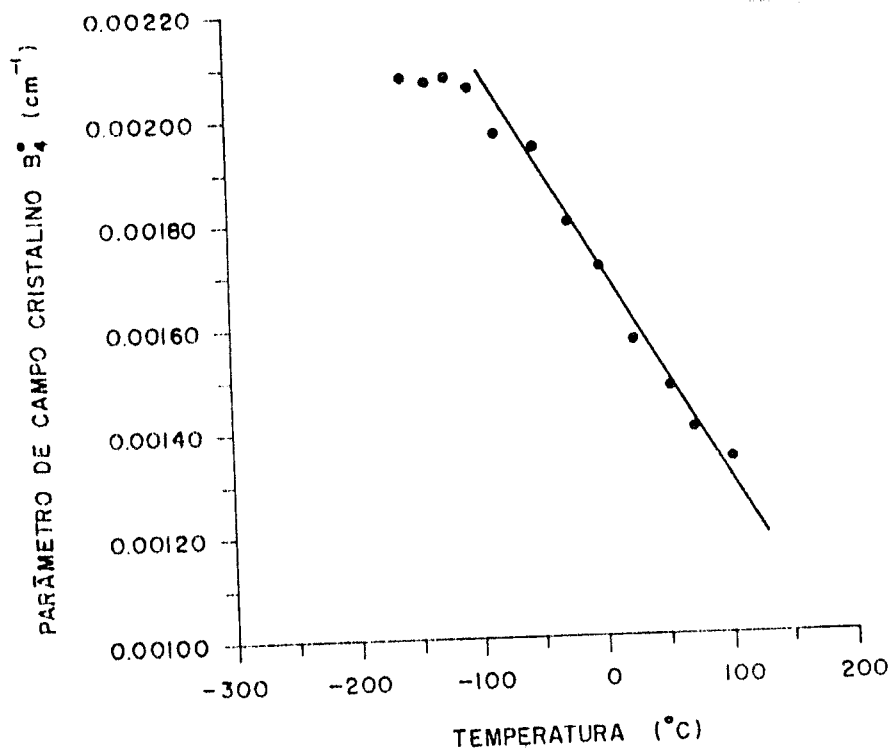


Figura 38- Variação do parâmetro de campo cristalino B_4^0 com T .

Podemos observar pelas figuras 37 e 38, que neste caso também estes parâmetros exibem uma não dependência com a temperatura para $T < -100$ °C, e que ambos decrescem linearmente com a temperatura.

Neste caso, fizemos também um ajuste da curva para o parâmetro D por mínimos quadrados, e a equação encontrada foi:

$$D = 0,125 + 4,039 \times 10^{-5} (T_c - T) \quad (30)$$

que é representada na Figura 37 por uma reta.

3.2.5 - Efeitos de tratamentos térmicos sobre os espectros de RPE

Os efeitos de tratamentos térmicos sobre os cristais de LiNbO_3 dopados com ferro foram observados por RPE através da variação dos íons paramagnéticos Fe^{3+} . A análise desta variação foi feita de duas maneiras:

a- comparamos a intensidade de uma determinada linha do espectro de RPE para $H \perp c$ dos cristais tratados com o não tratado, e

b- calculamos o número de spins (concentração relativa) através da área sob a curva dos espectros.

No primeiro caso os tratamentos foram feitos em amostras diferentes, onde supomos haver uma homogeneidade na distribuição do dopante no cristal. No segundo caso, as medidas foram feitas antes e depois do tratamento, e nas mesmas amostras. Neste caso utiliza-se uma amostra com número de spins conhecido como padrão.

Apresentamos inicialmente os resultados obtidos medindo-se a intensidade de uma determinada linha do espectro, e posteriormente os resultados dos cálculos da concentração relativa de íons Fe^{3+} .

A Figura (39) mostra a linha de absorção do LiNbO_3 dopado com ferro, tomada como referência nas medidas da variação de concentração. As medidas foram feitas com o campo magnético H perpendicular ao eixo c do cristal, e a temperatura ambiente.

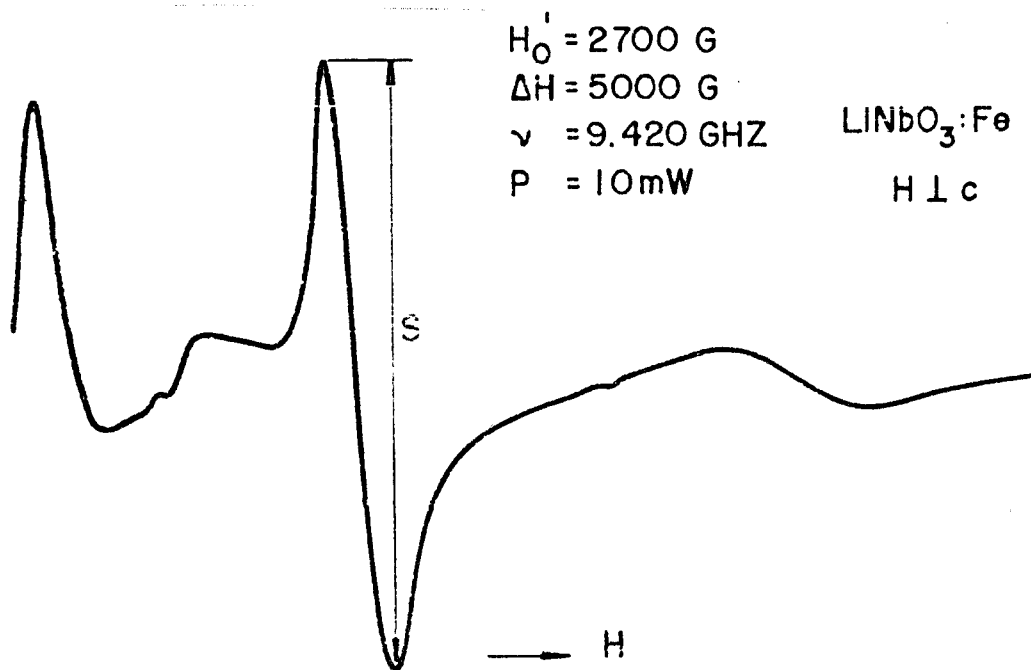


Figura 39- Espectro de RPE para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, indicando a transição tomada como referência na análise da variação da concentração dos íons Fe^{3+} . A intensidade é indicada por S .

3.2.5.1- Tratamento térmico em atmosfera ambiente

Os tratamentos térmicos e as características das amostras utilizadas, foram descritas no capítulo IV, item 5, tabela III.

As variações de intensidade da absorção citadas anteriormente não foram significativas neste caso, ficando entre 10% e 20% quando comparada com o cristal não tratado. A amostra que apresentou uma maior variação foi a RR2 (tratamento por 5 horas à $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Estes resultados foram obtidos utilizando

amostras diferentes de um mesmo cristal (2).

3.2.5.2- Tratamento térmico em atmosfera de argônio

Como no caso anterior, os tratamentos foram feitos em amostras diferentes de uma mesma bolacha ("Wafer") do cristal. As variações de intensidade da banda de absorção neste caso ficaram entre 10% (amostra BE1) e 25% (amostra FC1).

3.2.5.3- Tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio

O tratamento em atmosfera rica em oxigênio foi feito em duas amostras: uma do cristal 1 e outra do cristal 2. Em ambos os casos os resultados obtidos foram idênticos, onde observamos novamente que não houve uma variação significativa da intensidade (S), da linha de absorção. Em ambos os casos, a variação foi inferior a 10%.

3.2.5.4- Tratamento térmico em vácuo

A banda de absorção da amostra DE1 (vácuo de 5×10^{-6} Torr, 600 °C, 2 horas) apresentou uma variação de aproximadamente 25% com relação a amostra não tratada. A amostra DE1 também é da mesma "bolacha" da amostra não tratada A21.

3.2.6- Medidas de concentração relativa dos íons Fe^{3+}

As medidas de concentração relativa dos íons Fe^{3+} foram feitas em dois cristais, tratados em atmosfera de argônio

(12 horas à 900 °C) e em atmosfera ambiente (12 horas à 900 °). As medidas de concentração relativa foram feitas antes e depois dos tratamentos utilizando-se as mesmas amostras.

O método utilizado na determinação do número de íons Fe^{3+} foi o de substituir a amostra por uma com o número de spins conhecidos. O padrão com o número de spins conhecidos utilizado foi um padrão KCL Varian com 1×10^{18} spins/cm. O procedimento na obtenção do número de spins consistia na medida da área sob a curva, dos espectros dos cristais tratados e não tratados, e compará-los então com a medida do espectro padrão. O medida da área sob a curva foi feita através do digitalizador acoplado ao computador PDP11 do DFCM, e o cálculo foi realizado utilizando-se o programa com o nome de AREAEPRU [53]. As medidas dos espectros de RPE foram feitas com o campo H perpendicular ao eixo c do cristal. As concentrações relativas obtidas foram:

amostra A1 - sem tratamento $N = 2,90 \times 10^{18}$ íons Fe^{3+}/cm^3

amostra A1 - após trat. em argônio $N = 2,20 \times 10^{18}$ íons
 Fe^{3+}/cm^3

amostra A2 - sem tratamento $N = 3,24 \times 10^{18}$ íons Fe^{3+}/cm^3

amostra A2 - após trat. em oxigênio $N = 2,98 \times 10^{18}$ íons
 Fe^{3+}/cm^3

Podemos observar pelos resultados acima, que realmente a variação de concentração relativa dos íons Fe^{3+} , não foi significativa nos dois tipos de tratamentos térmicos, o que confirma os resultados obtidos anteriormente com amostras diferentes. Esta observação foi feita levando em consideração a ordem de grandeza das concentrações acima calculadas.

4- Resultados Obtidos por Espectroscopia ótica na Região do Visível e Infravermelho Próximo

4.1- Região do espectro visível

4.1.1- Espectros de cristais sem tratamento térmico

Apresentamos inicialmente para uma comparação os espectros óticos dos cristais de LiNbO_3 puros e dopados com cromo e ferro. A Figura abaixo mostra estes espectros.

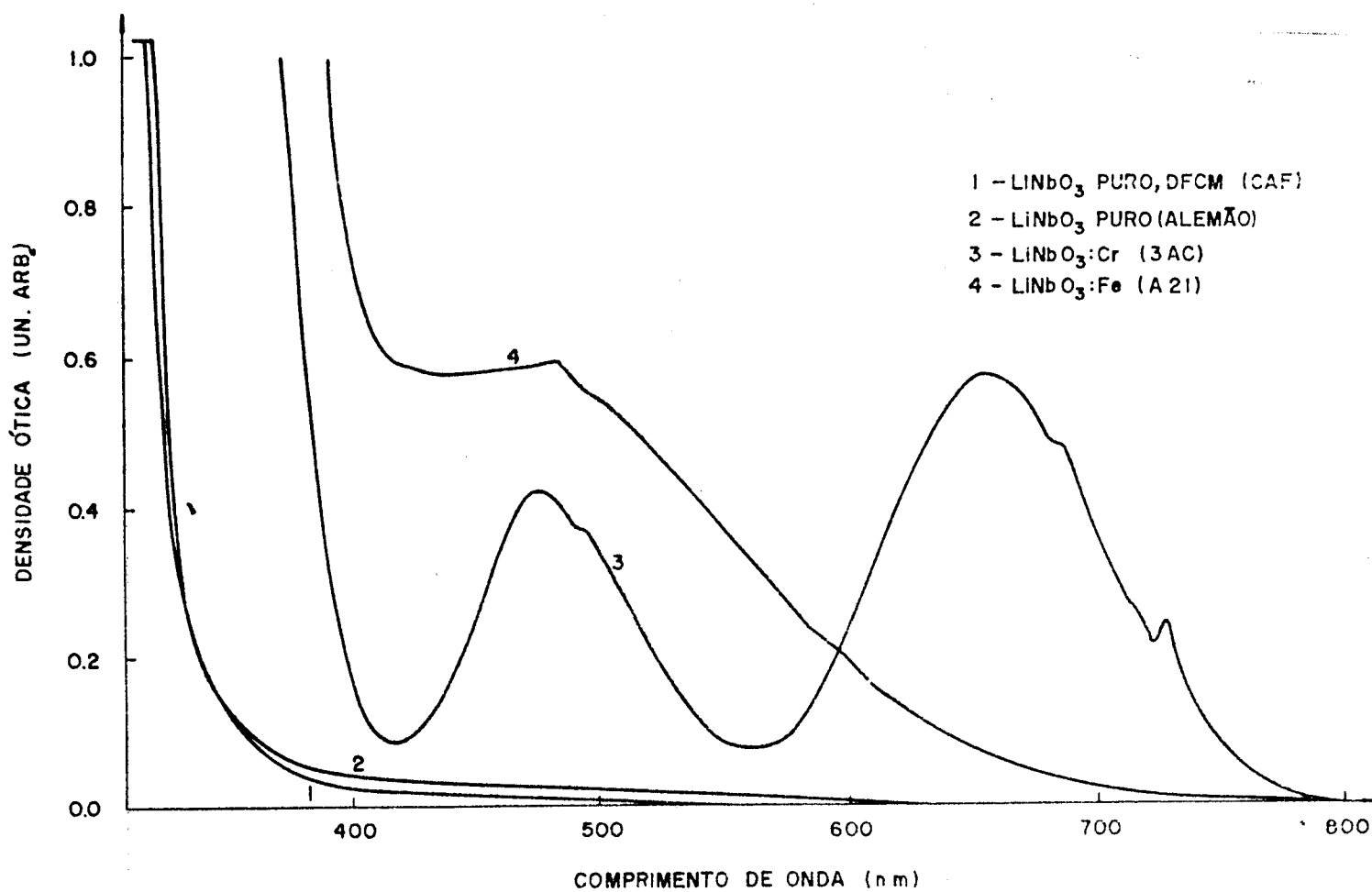


Figura 40- Espectros de absorção no visível para o LiNbO_3 puro e dopados com cromo e ferro.

Estes espectros foram obtidos com luz não polarizada e a temperatura ambiente. Podemos observar pela Figura 40, que a introdução de metais de transição como o cromo e o ferro, produz bandas de absorção óptica nesta região do espectro. A seguir apresentaremos os espectros de cada um dos dopantes.

4.1.2- Cristal dopado com óxido de cromo - $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$

A Figura abaixo, mostra o espectro óptico no visível para o cristal dopado com cromo. Neste caso foram feitas medidas com luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo c do cristal. As medidas foram feitas a temperatura ambiente.

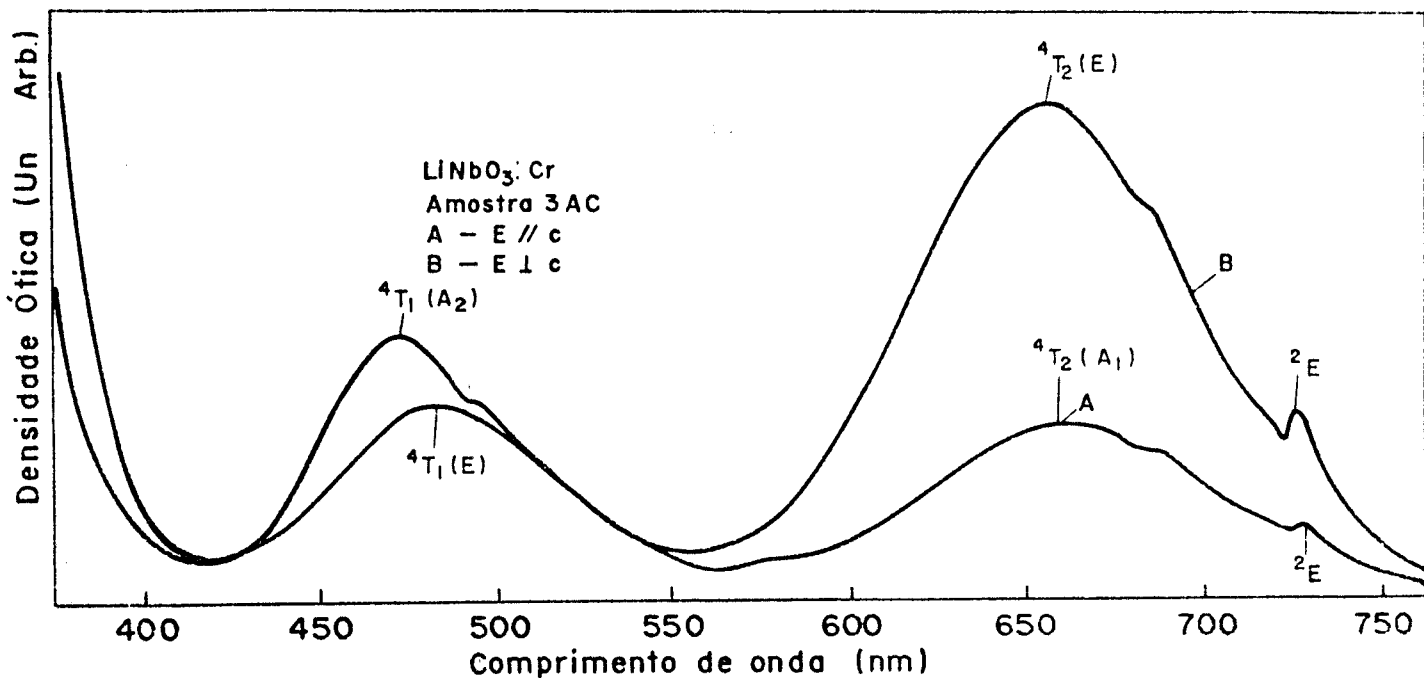


Figura 41- Espectro de absorção no visível para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$.

Segundo Glass [46], as bandas de absorção características deste espectro são:

para $E \perp C$ (espectro B) temos:

655 nm \longrightarrow ${}^4T_2(E)$

484 nm \longrightarrow ${}^4T_1(E)$

725 nm \longrightarrow 2E

para $E // C$ (espectro A) temos:

660 nm \longrightarrow ${}^4T_2(A_1)$

473 nm \longrightarrow ${}^4T_1(A_2)$

728 nm \longrightarrow 2E

No LiNbO_3 ambas as linhas "R" em 725 e 728 nm são somente resolvidas (${}^2E_{1/2}$ e ${}^2E_{3/2}$) a temperaturas abaixo de 150K [46]. Segundo Phillips e outros [38], a impureza cromo tem estados de valência extremamente estáveis, e a absorção ótica neste caso, tem como origem estados eletrônicos bem localizados.

4.1.3- Cristal dopado com óxido de ferro - $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

A Figura 42 mostra o espectro de absorção no visível para o cristal dopado com ferro. As medidas foram feitas com luz polarizada, e a temperatura ambiente.

A banda de absorção centrada em aproximadamente 478 nm, é caracterizada como sendo devido a transferência inter-valência $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Nb}^{5+}$ (banda D). Em nosso caso, com luz polarizada paralela ao eixo c do cristal, a banda está centrada em aproximadamente 483 nm.

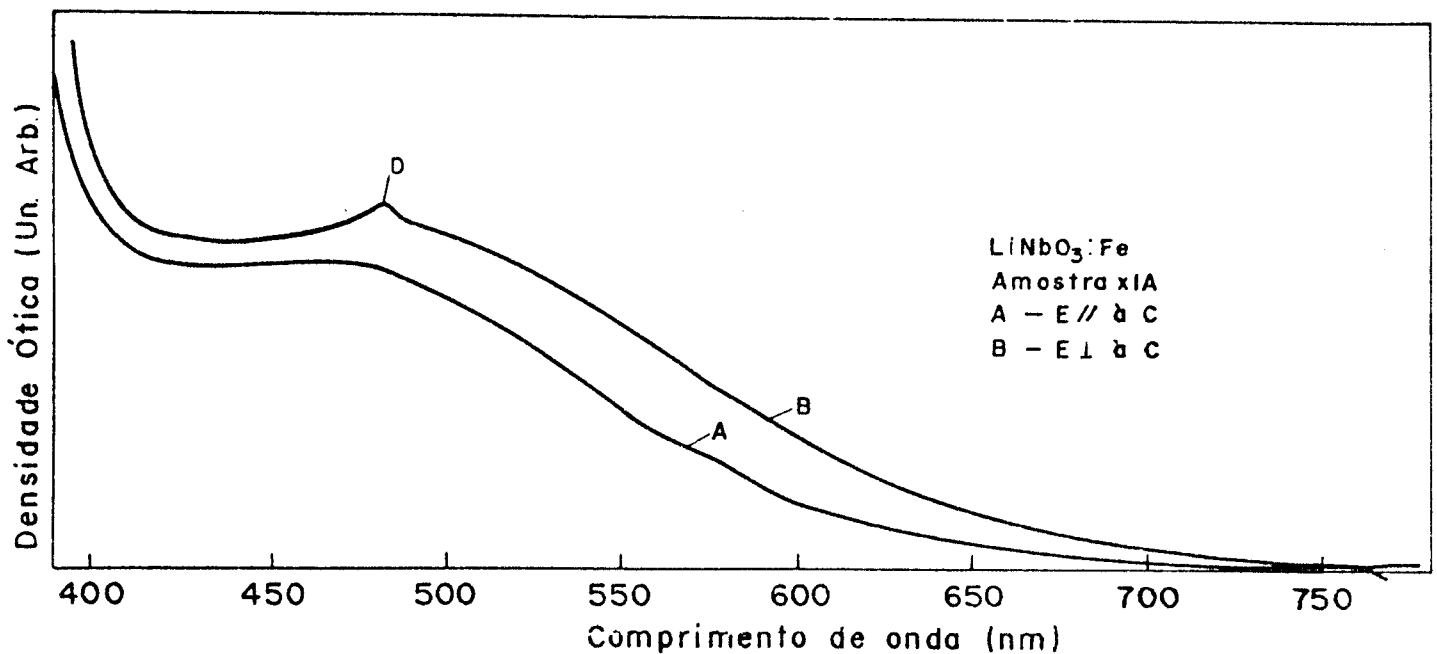


Figura 42- Espectro de absorção no visível para o LiNbO₃:Fe.

4.1.4- Efeito de tratamentos térmicos sobre os espectros de absorção ótica

Descrevemos a seguir, os resultados obtidos por absorção ótica no estudo da variação de concentração dos íons Fe²⁺ em cristais de LiNbO₃:Fe. Os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera ambiente, argônio, oxigênio e vácuo. As características destes tratamentos foram descritas no capítulo IV, item 5. As amostras são as mesmas da análise por RPE.

Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente, e com luz não polarizada.

A banda de absorção tomada como referência nesta análise, foi a banda em 483 nm que foi mencionada anteriormente como sendo utilizada em muitos trabalhos [40,42,54], como referência na análise da variação da concentração de íons Fe²⁺.

4.1.4.1- Tratamento térmico em atmosfera ambiente

A Figura 43 mostra o espectro de absorção ótica dos cristais tratados em comparação com o não tratado. Podemos observar, que após o primeiro tratamento térmico (amostra TOP2, 600 °C, 5 horas) ocorreu um decréscimo acentuado na intensidade da absorção em 483 nm, ou seja, na concentração de íons Fe^{2+} . Porém, quando a temperatura de tratamento térmico foi aumentada, a variação da intensidade da banda não foi significativa, quando comparada com o primeiro tratamento.

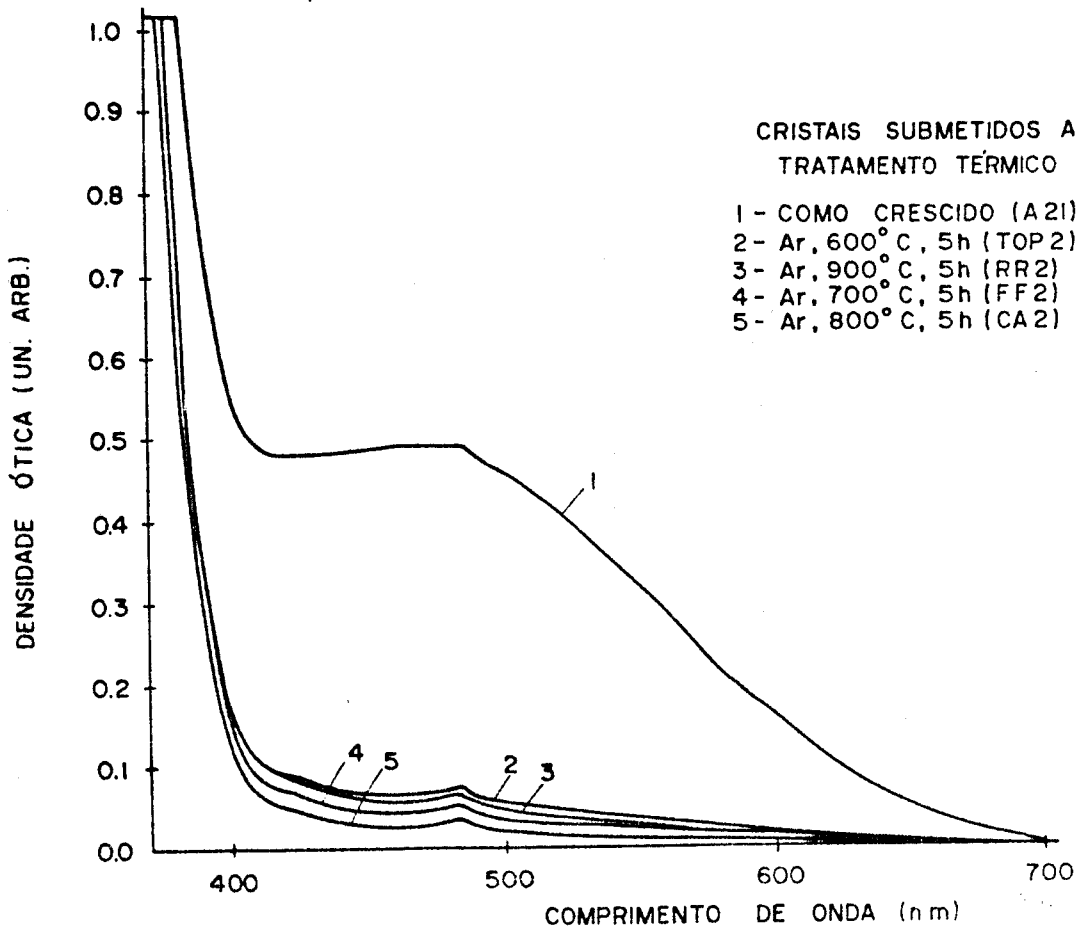


Figura 43- Espectro no visível mostrando a variação da banda de absorção do Fe^{2+} no $LiNbO_3:Fe$ após tratamento térmico em atmosfera ambiente.

4.1.4.2- Tratamento térmico em atmosfera de argônio

As variações observadas quando estes cristais foram submetidos a um tratamento em uma atmosfera de argônio, são mostrados na Figura 44. Como era esperado, ocorreu um aumento na concentração de íons Fe^{2+} nos cristais. Podemos observar pela Figura 44, que a diferença entre os tratamentos (4 horas, 8 horas e 12 horas) não é grande. Observamos também, que ocorreu um alargamento da banda nestes casos.

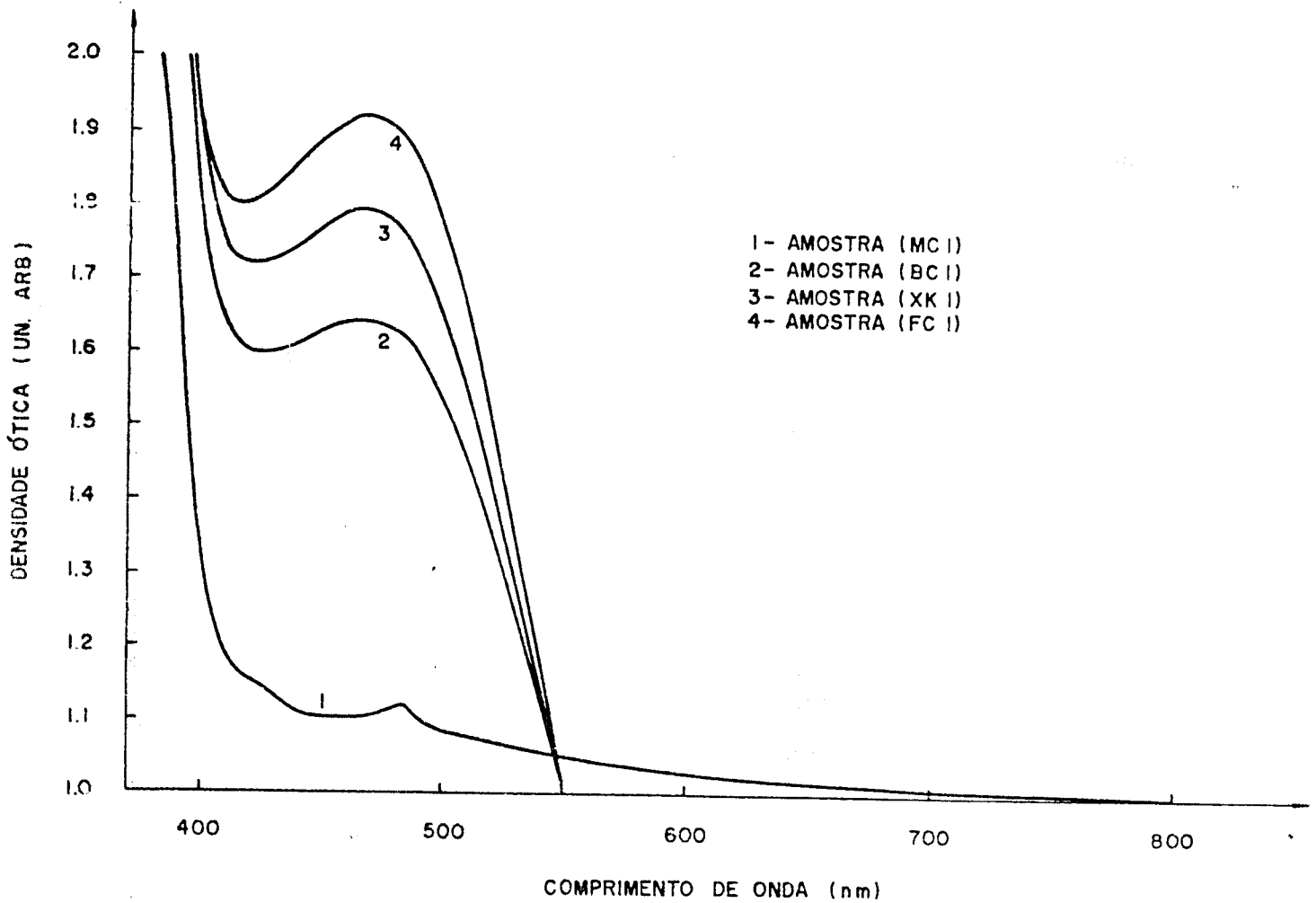


Figura 44- Espectro ótico no visível mostrando a variação da banda devido ao Fe^{2+} no $LiNbO_3:Fe$, quando tratado em atmosfera de argônio.

4.1.4.3- Tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio

A Figura 45 mostra o espectro obtido. Podemos observar pela figura abaixo que como no caso do tratamento em atmosfera ambiente, ocorreu um sensível decréscimo na concentração de íons Fe^{2+} do cristal. Este tipo de tratamento térmico foi feito em duas amostras (cristal 1 e cristal 2), e os resultados obtidos foram idênticos.

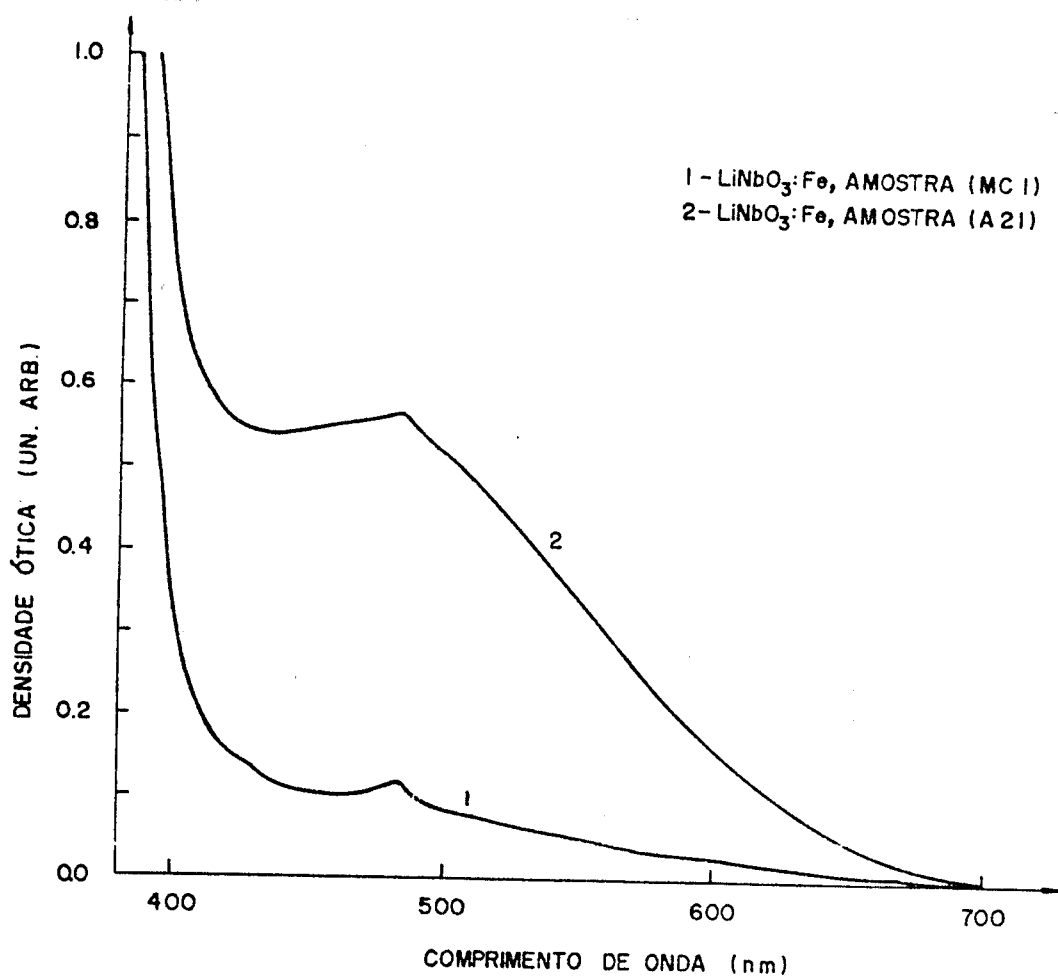


Figura 45-Espectro ótico no visível para um cristal de $LiNbO_3:Fe$ tratado em atmosfera rica em oxigênio comparado com um cristal não tratado.

4.1.4.4- Tratamento térmico em vácuo

O espectro de absorção ótica do cristal tratado em vácuo é mostrado na Figura abaixo. Podemos observar que ocorreu uma sensível mudança na banda de absorção devido aos íons Fe^{2+} neste caso.

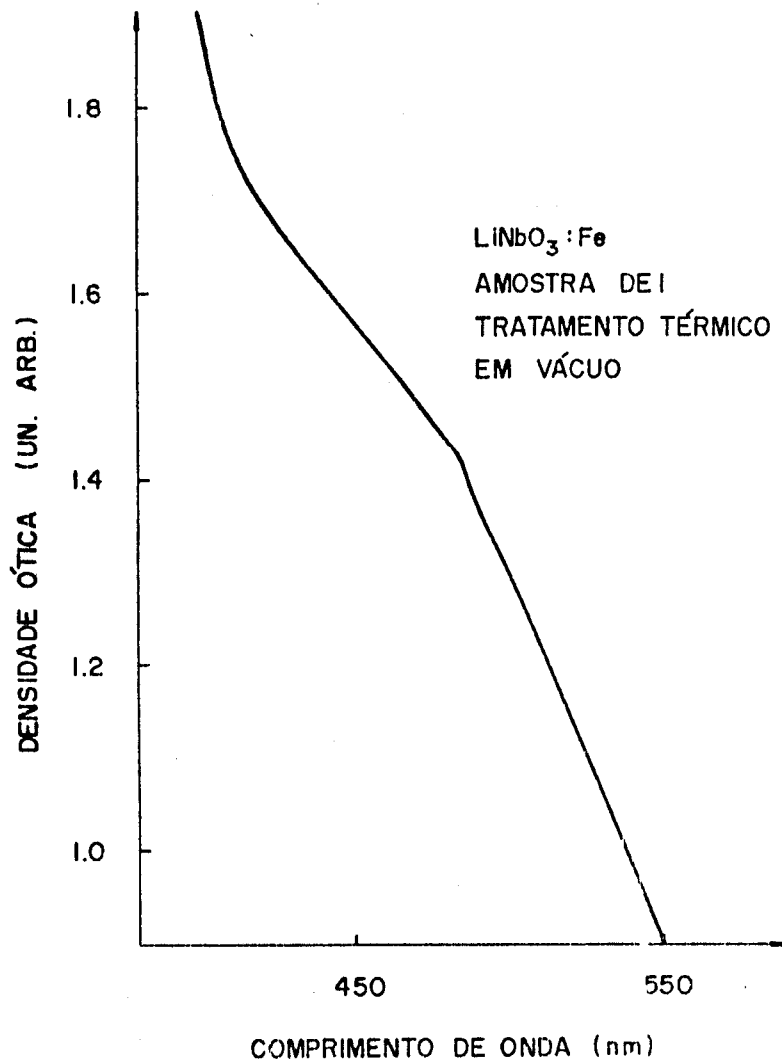


Figura 46- Espectro ótico para o $LiNbO_3$ tratado em vácuo por 2 horas à 600 °C.

Como no caso do tratamento em atmosfera de argônio, novamente observamos um alargamento da banda de absorção em aproximadamente 483 nm.

A tabela IV, mostra a variação do coeficiente de absorção ótica em aproximadamente 483 nm, para todos os cristais tratados termicamente, em comparação com os não tratados.

AMOSTRA	ATMOSFERA DE TRATAMENTO	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓTICA (cm ⁻¹)
AJ2	sem tratamento	11,9
T02	ambiente	1,4
FF2	ambiente	0,9
CA2	ambiente	0,6
RR2	ambiente	1,3
PP2	oxigênio	4,7
A21	sem tratamento	8,6
BC1	argônio	23,9
XK1	argônio	25,6
FC1	argônio	28,2
MC1	oxigênio	2,1
DE1	vácuo	21,5

Tabela IV- Coeficientes de absorção ótica para os cristais tratados em diversas atmosferas.

4.1.4.5- Cálculo da concentração relativa de íons Fe²⁺ através da equação de Smakula [55]

As amostras utilizadas nas medidas de concentração relativa de íons Fe²⁺ foram as mesmas que utilizamos nas medidas da concentração de íons Fe²⁺ por RPE (tratamento em atmosfera de argônio e oxigênio). As medidas foram feitas antes e depois dos tratamentos.

A equação utilizada para o cálculo da concentração de

ions Fe^{2+} foi a equação de Smakula, que pode ser escrita da seguinte forma :

$$N = \frac{1,29 \times 10^{17} \times \alpha_{MAX} \times \Delta E \times n}{(n^2 + 2)^2 \times f} \quad (31)$$

onde N - concentração de centros/cm³.

1.29×10^{17} constante assumindo curva lorenteziana.

$\alpha_{MAX} = \frac{2.303 \times D.O.}{\text{esspessura (cm)}}$ - coeficiente de absorção no pico da banda.

$\Delta E = 1240 \left[\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right]$ - Largura a meia altura

n - índice de refração do comprimento de onda no pico de absorção.

f = força do oscilador

Inicialmente, traçamos a linha base do espectro, e após fizemos uma projeção da área entre a curva de absorção e a linha base do espectro. Este procedimento foi repetido nos quatro cálculos.

Para a amostra A1 antes do tratamento térmico, temos os seguintes parâmetros experimentais:

$$\alpha_{MAX} = 5,75 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = 0,550 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,344$$

$$f = 1,2 \times 10^{-2}$$

onde o valor de f foi obtido do trabalho publicado por Kurz e outros [42], para o ion Fe^{2+} em aproximadamente 483 nm, para o cristal não tratado. Neste caso o valor de N encontrado foi:

$$N = 3,89 \times 10^{17} \text{ ions } Fe^{2+}/\text{cm}^3$$

Quando o cristal foi tratado em atmosfera de argônio (amostra A1), observamos como nos casos anteriores, um alargamento da banda de absorção em 483 nm.

Para a amostra A2, antes do tratamento térmico temos os seguintes parâmetros experimentais:

$$\alpha_{\text{máx}} = 5,31 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = 0,648 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,345$$

$$f = 1,2 \times 10^{-2}$$

O valor de N encontrado foi de :

$$N = 4,24 \times 10^{18} \text{ ions Fe}^{2+}/\text{cm}^3$$

Quando a amostra A2 foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera ambiente, à 900 °C por 12 horas, observamos novamente um decréscimo da intensidade da banda de absorção centrada em 483 nm. Fazendo uma suposição de que neste caso não ocorreu a formação de defeitos nesta região do espectro, utilizamos o valor da força do oscilador para o cristal não tratado temos:

$$N = 1,85 \times 10^{17} \text{ ions Fe}^{2+}/\text{cm}^3$$

onde $\alpha_{\text{máx}} = 0,885 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta E = 0,169 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,345$$

$$f = 1,2 \times 10^{-2}$$

Comparando estas medidas, podemos observar que no caso dos cristais não tratados, os valores da concentração relativa de ions Fe^{2+} estão bem próximos, enquanto que para o cristal tratado em atmosfera ambiente, ocorreu um sensível decréscimo na concentração destes ions, como foi observado anteriormente na Figura 43.

4.2- Espectros de absorção ótica na região do infravermelho próximo

4.2.1- Espectros de cristais puros, dopados com cromo e ferro não tratados

Os resultados apresentados a seguir, foram obtidos a temperatura ambiente, com luz não polarizada, com o eixo c dos cristais paralelo a fenda do espectrofotômetro.

A Figura abaixo mostra o espectro obtido para um cristal puro.

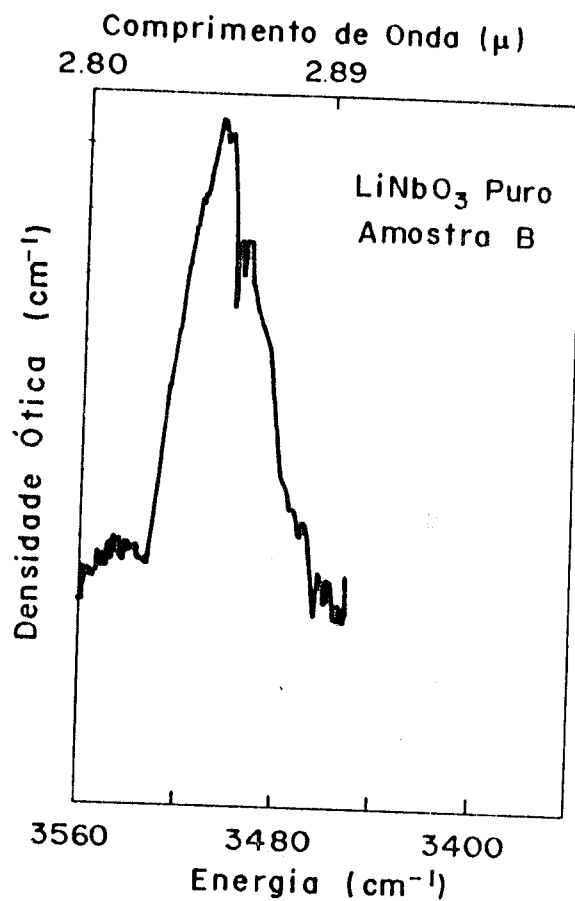


Figura 47- Espectro de absorção ótica no infravermelho próximo devido a centros OH⁻ no LiNbO₃ puro.

O pico de absorção encontra-se em aproximadamente 3510 cm^{-1} (ou $2,85 \times 10^{-6}$ m). A concentração relativa de centros OH⁻ pode ser também calculada através da fórmula de Smakula, uma vez que a banda foi identificada e a força do oscilador é

conhecida. Utilizando a fórmula descrita no item (4.1.2) , temos:

$$\alpha_{\text{máx}} = 10,52 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = 4,96 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,167$$

$$f = 3,8 \times 10^{-2}$$

onde o valor de f foi obtido do trabalho publicado por Vormann e outros [50]. Então, o valor de N encontrado foi:

$$N = 8,56 \times 10^{18} \text{ centros OH}^-/\text{cm}^3$$

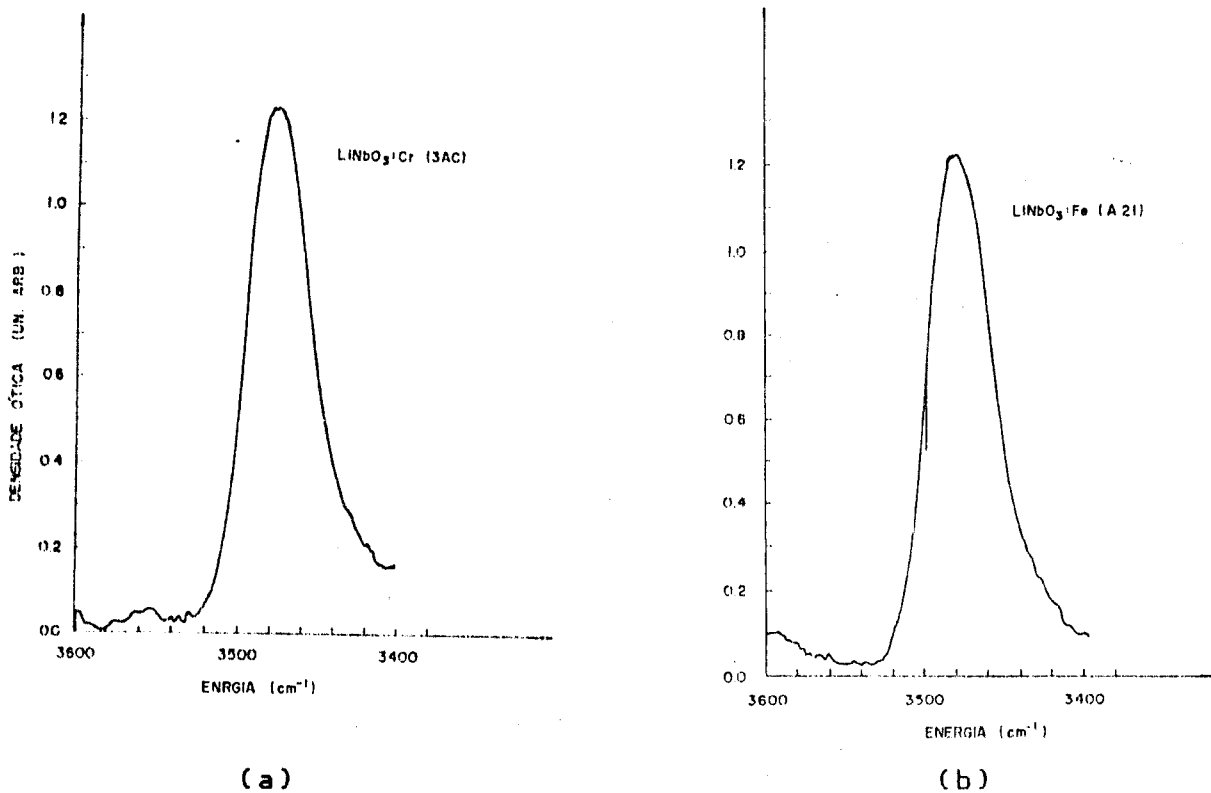


Figura 48- Espectros de absorção no infravermelho próximo devido a centros OH⁻. (a)-LiNbO₃:Cr e (b)- LiNbO₃:Fe.

Fazendo uso da fórmula de Smakula, as concentrações relativas de centros OH⁻ foram calculadas.

Para o LiNbO₃:Cr temos os seguintes parâmetros:

$$\alpha_{\text{máx}} = 14,76 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = 4,96 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,167$$

$$f = 3,8 \times 10^{-2}$$

então, o valor de N encontrado foi:

$$N = 1,20 \times 10^{19} \text{ centros OH}^-/\text{cm}^3$$

Para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ temos os seguintes parâmetros:

$$\alpha_{\text{máx}} = 18,42 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = 4,96 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,167$$

$$f = 3,8 \times 10^{-2}$$

então, o valor de N encontrado foi:

$$N = 1,49 \times 10^{19} \text{ centros OH}^-/\text{cm}^3$$

Podemos observar pelos cálculos das concentrações que em ordem de grandeza, os valores estão bem próximos para os cristais dopados, enquanto a concentração do cristal puro encontrada foi menor.

4.2.2- Espectros de cristais submetidos a tratamentos térmicos

Os cristais de LiNbO_3 dopados com ferro foram submetidos a tratamentos térmicos, conforme foi descrito no capítulo IV, item 5. As amostras utilizadas foram as mesmas que utilizamos nas medidas de RPE e Absorção ótica.

4.2.2.1- Tratamento térmico em atmosfera ambiente

Os resultados obtidos para este tratamento são mostrados na tabela V. A variação de concentração de centros OH^- nestes cristais foi observada através da variação do coeficiente de absorção ótica no pico da banda de absorção (aproximadamente

em 3510 cm^{-1} ou $2.85 \mu\text{m}$.

Amostra	coeficiente de absorção (cm^{-1})
AJ2	11,5
T02	11,2
FF2	7,9
CA2	10,6
RR2	14,2

Tabela V- Variação do coeficiente de absorção ótica em 3510 cm^{-1} para cristais de LiNbO_3 tratados em atmosfera ambiente.

Podemos observar pela tabela V que ocorreu um decréscimo na concentração de centros OH^- para cristais tratados em $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (FF2), e que em temperaturas maiores, a concentração de centros OH^- cresceu novamente.

4.2.2.2- Tratamento térmico em atmosfera de argônio

A tabela VI, mostra a variação do coeficiente de absorção ótica em 3510 cm^{-1} , para cristais tratados em atmosfera de argônio. Podemos observar pela tabela VI, que ocorreu uma sensível diminuição da concentração de centros OH^- nestes cristais. Porém, observamos também que mesmo aumentando o tempo de tratamento térmico, a concentração de centros permaneceu praticamente igual a concentração do primeiro tratamento térmico (4 horas à $900 \text{ }^\circ\text{C}$).

Amostra	Coefficiente de Absorção (cm ⁻¹)
A21	18,4
BC1	1,9
XK1	2,1
FC1	2,1

Tabela VI- Variação do coeficiente de absorção ótica em 3510 cm⁻¹ em cristais tratados em atmosfera de argônio.

4.2.2.3- Tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio

A Figura 49 mostra o espectro de absorção ótica no infravermelho próximo devido aos centros OH⁻ em um cristal de LiNbO₃:Fe tratado em atmosfera rica em oxigênio.

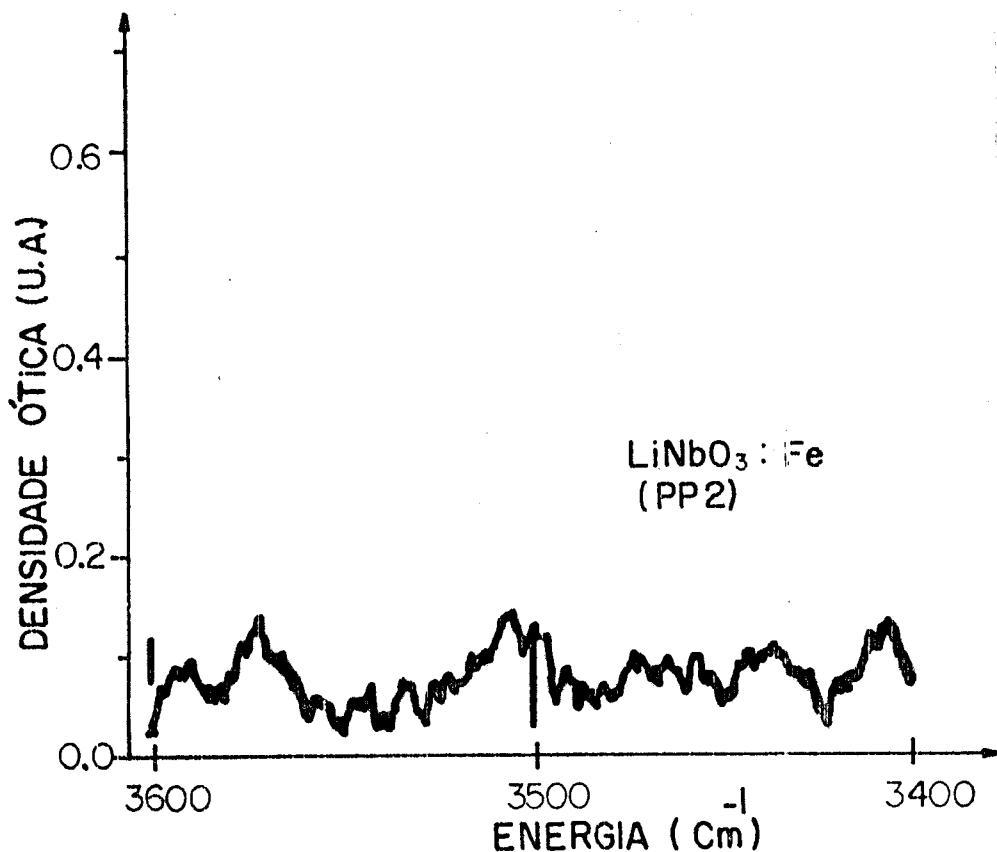


Figura 49- Espectro de absorção ótica no infravermelho próximo devido a centros OH⁻.

Podemos observar pela Figura 49, que a concentração de centros OH⁻ desapareceu por completo do cristal.

4.2.2.4- Tratamento térmico em vácuo

O tratamento térmico em vácuo (amostra DE1) apresentou os seguintes resultados quanto a variação no coeficiente de absorção em 3510 cm⁻¹:

Amostra	Coefficiente de absorção (cm ⁻¹)
A21	18,4
DE1	13,3

Tabela VII- Variação do coeficiente de absorção ótica em 3510 cm⁻¹ em cristais tratados em vácuo.

Apesar de termos uma atmosfera redutora, a variação de concentração dos centros OH⁻ foi apenas de 30%, não repetindo os resultados obtidos com os cristais tratados em atmosfera de argônio.

5- Medidas com a Técnica Holográfica

As medidas de eficiência de difração foram feitas somente em cristais de LiNbO₃ dopados com ferro. As amostras utilizadas foram:

cristal 1 (0.093% Fe) - sem tratamento.

- tratado em atmosfera de oxigênio.

- tratado em atmosfera de argônio.

cristal 2 (0.036% Fe) - sem tratamento.

O esquema da montagem experimental utilizado nas medidas foi descrito no capítulo IV, item 6, e os dados sobre os tratamentos térmicos foram também apresentados no capítulo IV, item 5.

A eficiência de difração holográfica experimental é definida como a razão entre a intensidade do feixe difratado e a intensidade do feixe incidente, ou seja:

$$\eta = I_d / I_i \quad (31)$$

Através do valor experimental da eficiência de difração, e utilizando a equação teórica da eficiência dada por Kogelnik [33], nós calculamos para alguns casos, o valor da modulação do índice de refração (Δn) e a sensibilidade fotorrefrativa do material 5, durante o processo inicial de escrita do holograma. Apresentamos a seguir, os resultados obtidos das medidas de eficiência de difração nos casos citados acima.

Experiência 1- Cristal 1 sem tratamento térmico

Parâmetros experimentais:

- Laser argônio com $\lambda = 514,5$ nm
- ângulo = 24°
- Potência incidente - feixe 1 = $5,1 \times 10^{-3}$ Watts
 - feixe 2 = $6,6 \times 10^{-3}$ Watts
- Irradiância - feixe 1- $I_1 = 3,97 \times 10^{-2}$ W/cm²
 - feixe 2- $I_2 = 5,25 \times 10^{-2}$ W/cm²

A tabela VIII apresenta as medidas de eficiência de difração feitas durante o registro do processo de escrita do holograma.

Tempo de Escrita (min)	(Eficiência de difração) %
5,4	6
10,6	15
15,0	15
20,0	14

Tabela VIII-Variação da eficiência de difração durante o processo de escrita de um holograma no $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

A Figura abaixo, mostra o registro da variação temporal da eficiência de difração no cristal 1 sem tratamento.

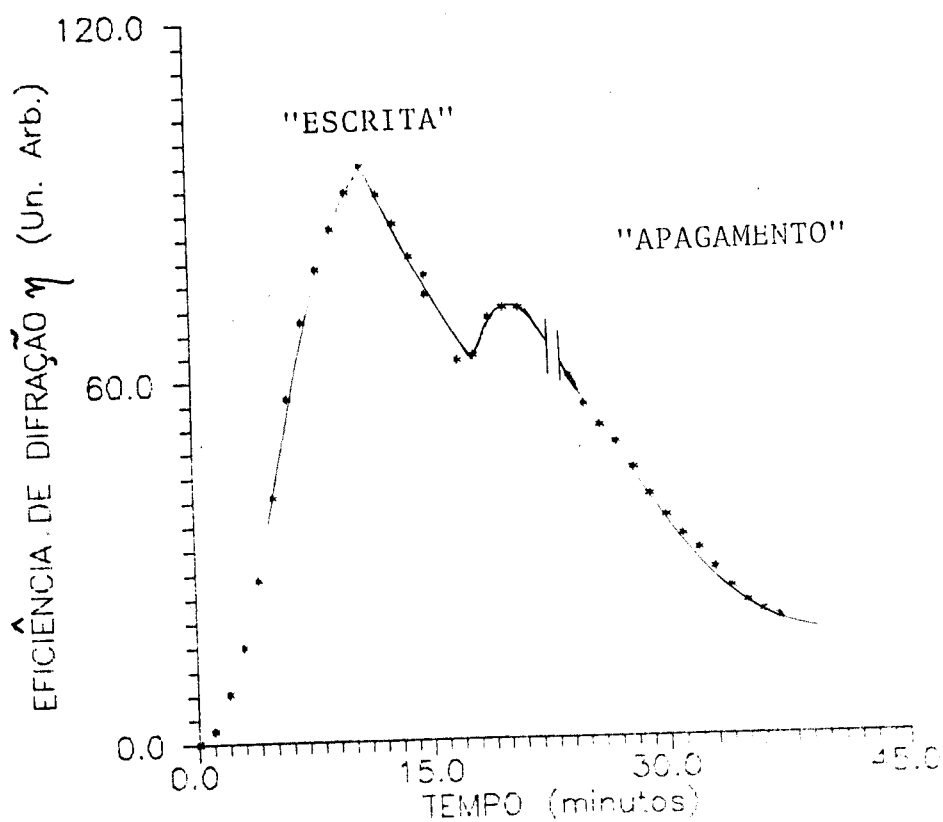


Figura 50- Variação temporal da eficiência de difração durante o processo de escrita e apagamento de um holograma.

Podemos observar, que após 12 minutos, a eficiência de difração holográfica apresentou um comportamento oscilatório, com η diminuindo, mesmo durante o processo de escrita do holograma. O comportamento da eficiência durante o apagamento do holograma mostrou ser exponencial.

Possuindo então o valor da eficiência de difração experimental, nós podemos calcular o valor de (Δn) através da equação teórica da eficiência de difração dada por Kogelnik (equação 14, capítulo III). Conhecendo este valor, e o valor da densidade de energia incidente necessária para produzir o holograma, nós podemos calcular também o valor da sensibilidade fotorrefrativa do material (S), para estes casos.

Para o cristal 1 temos os seguintes parâmetros:

$$\eta = 0,06$$

$$d = 0,1362 \text{ cm}$$

$$K = 8,61 \text{ cm}^{-1}$$

$$\theta = 24^\circ$$

$$\lambda = 514,5 \text{ nm}$$

então, o valor da modulação de índice de refração encontrada neste caso foi de:

$$\Delta n = 6,09 \times 10^{-3}$$

A sensibilidade fotorrefrativa é definida como [41]:

$$S = (\Delta n / \Delta E) \Gamma \quad (32)$$

onde $E = \Delta I \cdot \Delta t$ é a densidade de energia incidente necessária para produzir o holograma, e Γ é o fator do efeito de atenuação do feixe ($\Gamma = [1 - \exp(-\kappa d)] / \kappa d < 1$).

Neste caso encontramos o seguinte valor de S:

$$S = 1,21 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{J}$$

Experiência 2- Cristal 1 tratado em atmosfera de oxigênio por 12 horas à 900°C

Parâmetros experimentais:

- laser argônio $\lambda = 514,5 \text{ nm}$
- ângulo = 24°
- potência - feixe 1 = $1,62 \times 10^{-3} \text{ Watts}$
- feixe 2 = $1,91 \times 10^{-3} \text{ Watts}$

- irradiância - $I_1 = 3,3 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$
- $I_2 = 3,9 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$

A tabela IX apresenta os resultados das medidas de eficiência de difração durante o registro da variação temporal do processo de escrita do holograma neste cristal.

Tempo de escrita (min)	Eficiência de difração (%)
5,4	1
10,6	3
15,0	6
20,0	8

Tabela IX- Variação da Eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma no cristal tratado em atmosfera de oxigênio.

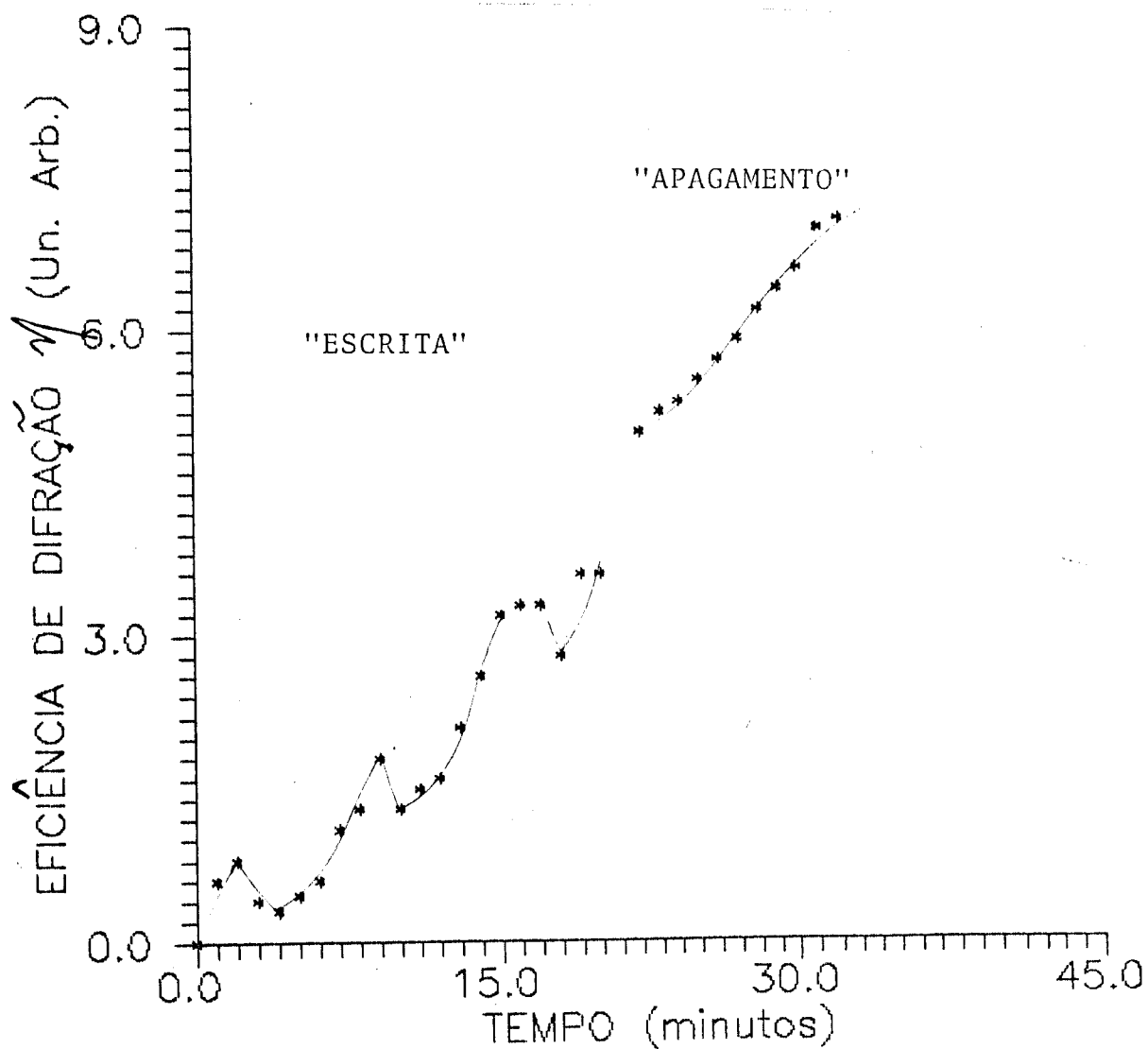


Figura 51- Variação temporal da eficiência de difração durante o processo de escrita e apagamento do holograma no cristal tratado em atmosfera de oxigênio.

Podemos observar, que neste caso a eficiência de difração foi menor que no caso anterior. é que também, ocorreu

com maior intensidade a oscilação da eficiência durante o processo de escrita do holograma, Figura 50. Observamos também, que houve um aumento na eficiência de difração durante a tentativa de se apagar o holograma.

Devido a estas oscilações no início da escrita do holograma, não efetuamos os cálculos de Δn e S neste caso.

Experiência 3- Cristal 1, tratado em atmosfera de argônio por 12 horas à 900°C

Parâmetros experimentais:

- laser argônio $\lambda = 515,5 \text{ nm}$
- ângulo = 24°
- potência - feixe 1 = $2,05 \times 10^{-3} \text{ Watts}$
 - feixe 2 = $2,94 \times 10^{-3} \text{ Watts}$
- irradiância - $I_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$
 - $I_2 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$

Os resultados obtidos na experiência 3 são apresentados na tabela X.

<u>Tempo de escrita (min.)</u>	<u>Eficiência de difração (%)</u>
5	0,5
11	0,5

Tabela X- Variação da eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma no cristal tratado em argônio.

Podemos observar, que neste caso a eficiência de difração foi muito pequena, se comparada com a primeira experiência.

A Figura a seguir, mostra o registro da variação temporal da eficiência de difração holográfica obtida neste caso.

Podemos observar, que a variação da eficiência durante o processo de escrita do holograma foi totalmente irregular. O mesmo aconteceu durante a tentativa de se apagar o holograma, onde podemos observar, que a eficiência teve um pequeno decréscimo, e em seguida aumentou, permanecendo então constante.

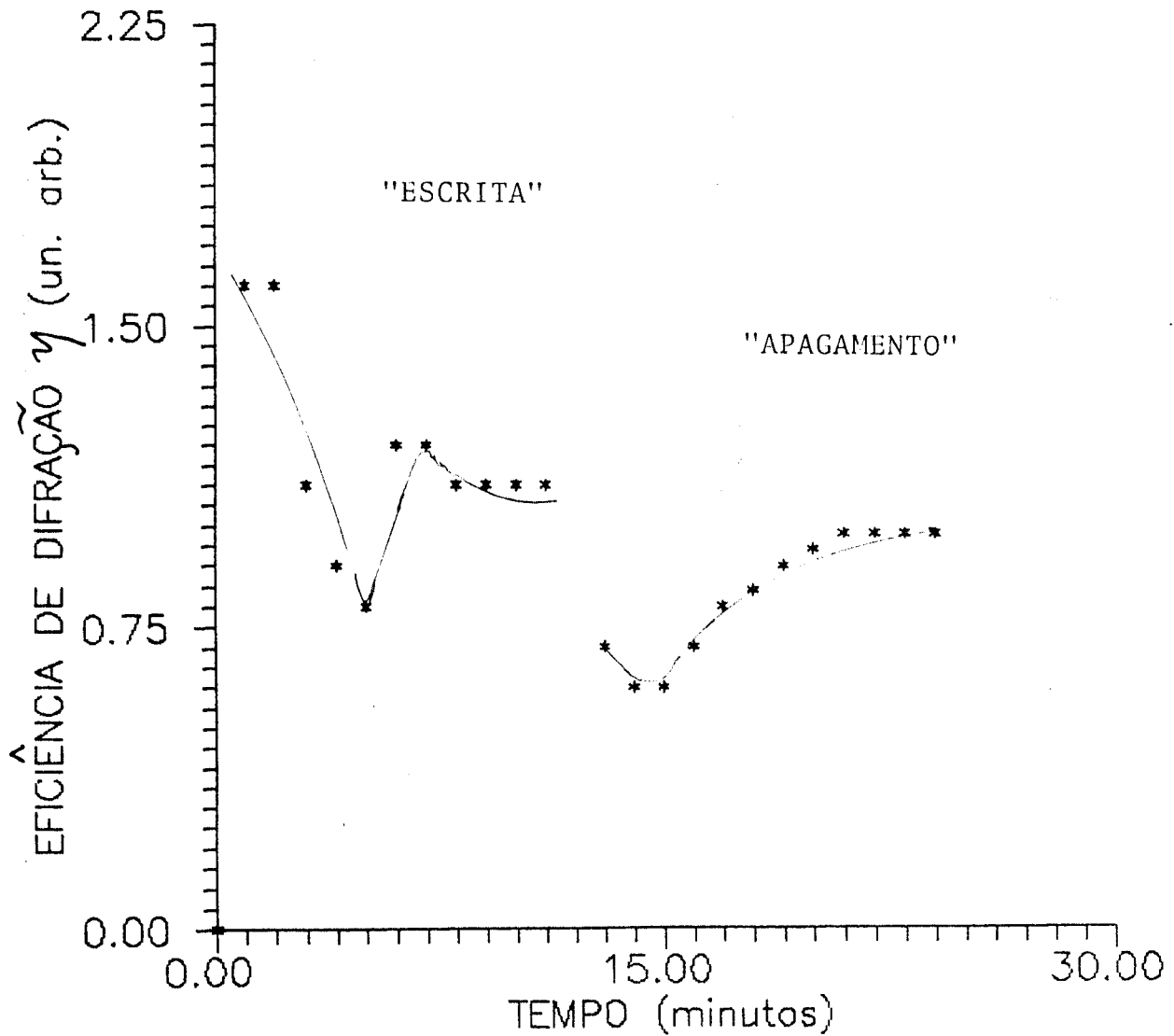


Figura 52- Variação temporal da eficiência de difração durante o processo de escrita e apagamento do holograma no cristal tratado em atmosfera de argônio.

Neste caso também, não fizemos os cálculos de Δn (modulação do índice) e de S (sensibilidade fotorrefrativa).

Experiência 4- Cristal 2, sem tratamento térmico

Parâmetros experimentais:

- laser de argônio $\lambda = 488 \text{ nm}$
- ângulo = 24°
- potência - feixe 1 = $1,91 \times 10^{-3} \text{ Watts}$
 - feixe 2 = $2,50 \times 10^{-3} \text{ Watts}$

- irradiância - $I_1 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$
 - $I_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$

Nesta experiência, mudamos o comprimento de onda do laser para $\lambda = 4880 \text{ \AA}$.

A tabela XI apresenta as medidas de eficiência de difração obtidas durante o processo de registro da variação temporal da escrita do holograma.

Tempo de escrita (min)	Eficiência de difração (%)
9	4
13	7

Tabela XI- Eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma no cristal número 2.

A Figura 53, mostra a variação temporal da eficiência de difração holográfica obtida neste caso. Podemos observar que o registro da variação da eficiência de difração assemelha-se ao obtido para o cristal número 1, com $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

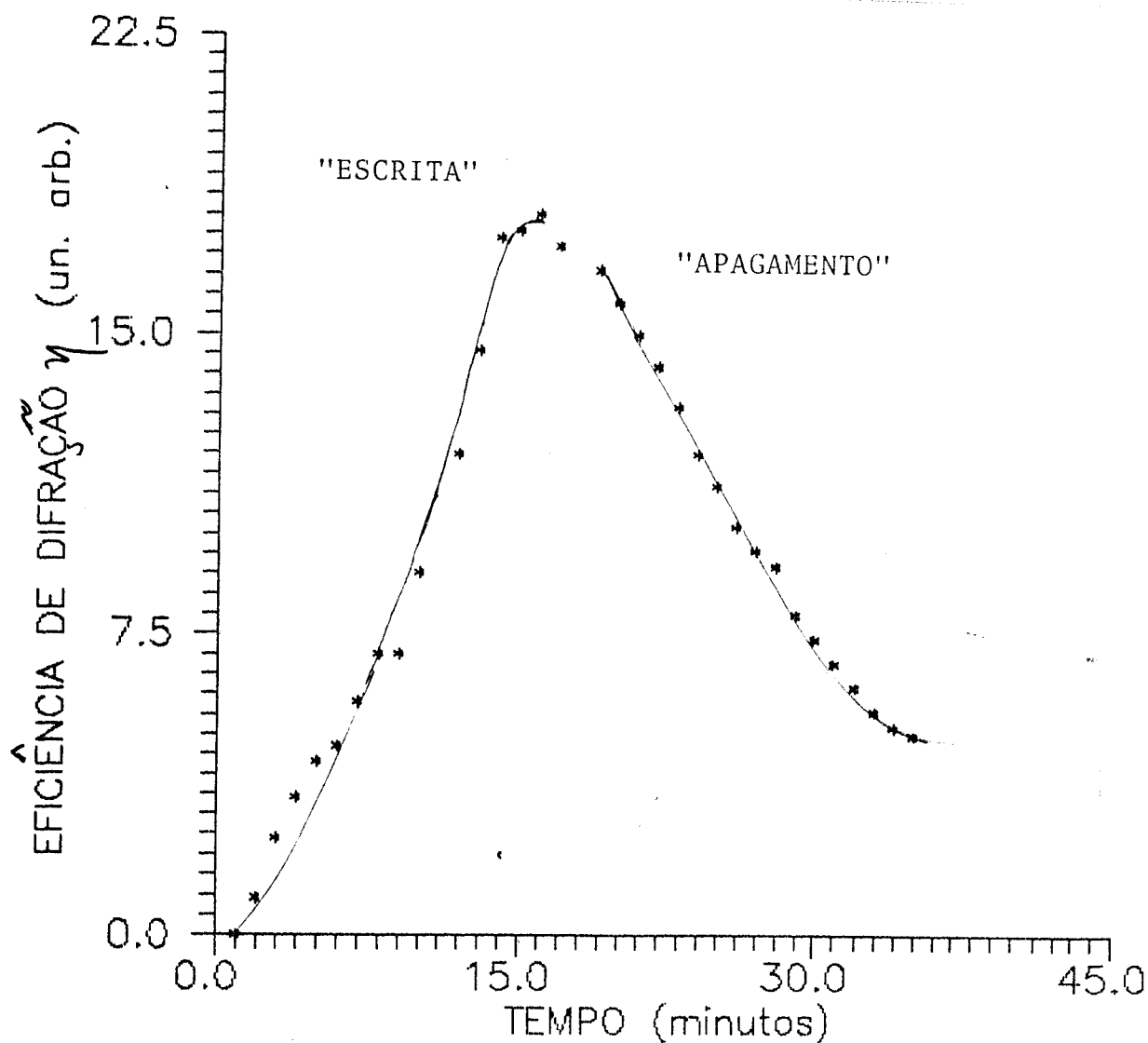


Figura 53- Variação temporal da eficiência de difração holográfica durante o processo de escrita e apagamento do holograma gravado no cristal número 2.

Neste caso então, os valores de Δn e de S foram calculados. Os parâmetros utilizados nestes cálculos foram:

$$\eta = 0,04 \text{ para } t = 9 \text{ minutos}$$

$$d = 0,123 \text{ cm}$$

$$\theta = 24^\circ$$

$$\lambda = 488 \text{ nm}$$

$$K = 7,60 \text{ cm}^{-1}$$

então, os valores encontrados foram:

$$\Delta n = 4,49 \times 10^{-3}$$

$$S = 7,79 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$$

5.1- Apagamento de hologramas por luz de mercúrio e por aquecimento do cristal

Além da maneira usual de se apagar os hologramas (método citado anteriormente), existe segundo a literatura outras duas formas para poder apagar estes hologramas:

- 1- Submeter o cristal por inteiro a luz de mercúrio
- 2- aquecer o cristal a uma temperatura superior a 200 °C.

No caso do apagamento incidindo luz de mercúrio, observamos somente um pequeno decréscimo na eficiência de difração, enquanto que ao submetermos o cristal a uma temperatura maior que 200 °C, ocorreu o desaparecimento por completo do holograma gravado. Estas observações também puderam ser feitas a olho nú.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

6.1- Discussão e correlação entre os resultados experimentais

Apresentamos no capítulo anterior, os resultados obtidos através das técnicas experimentais que usamos para caracterizar os monocristais de LiNbO_3 dopados com cromo e com ferro. Neste capítulo, passaremos a discutir os resultados obtidos, bem como a que conclusões chegamos.

Vimos que os cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, apresentaram o fenômeno de crescimento celular (Figura 20), e que os domínios ferroelétricos neste caso estavam associados a esta forma de crescimento (figuras 21 e 24), ou seja, não obtivemos cristais monodomínios ferroelétricos. Esta distribuição não homogênea do dopante, dificultou a caracterização ótica destes cristais com relação ao possível efeito de tratamentos térmicos sobre os cristais dopados com cromo.

Nos cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, o fenômeno de crescimento celular não foi observado [1], e a orientação dos domínios ferroelétricos, pode ser considerada excelente pois, observamos uma orientação de domínios quase que completa (figuras 25 e 26). Isto faz com que efeitos como o eletro-ótico, seja mais evidenciado.

Os parâmetros do hamiltoniano de spin efetivo obtidos para os cristais dopados com cromo e com ferro são comparados na tabela XII com os encontrados na literatura [17,52].

	Cristal crescido no DFCM	Literatura [17,52]
LiNbO ₃ :Cr	$g = (1,965 + 0,003)$	$g = 1,969$
	$D = (0,395 + 0,003)\text{cm}^{-1}$	$D = 0,399 \text{ cm}^{-1}$
LiNbO ₃ :Fe	$g = (1,991 + 0,002)$	$g = (1,995 + 0,005)$
	$D = (0,170 + 0,002)\text{cm}^{-1}$	$D = 0,168 \text{ cm}^{-1}$
	$B_2^0 = (1,57 \times 10^{-3})\text{cm}^{-1}$	$B_2^0 = (1,61 \times 10^{-3})\text{cm}^{-1}$

Tabela XII- Comparação de resultados obtidos por RPE, com os da literatura

A suposição de simetria axial (eixo de ordem 3 coincidente com o eixo c) para o sítio onde o dopante se incorpora, é justificada com base nos resultados obtidos por variação angular ($H \times \theta$). Em ambos os casos, dopado com cromo e dopado com ferro, as variações de H no plano xy (Figura 27b), não observamos variações nas posições das transições dos respectivos espectros, enquanto para variações de H no plano xz, variações das posições dos espectros foram observadas (figuras 31 e 36).

A variação não linear do parâmetro de campo cristalino D com a temperatura para o cristal de LiNbO₃:Cr (Figura 32), é compatível com uma posição para o íon Cr³⁺ ocupando uma vacância estrutural na rede do LiNbO₃. A outra possibilidade existente, a ocupação do sítio do lítio ou o do nióbio, é possível somente com a formação de um defeito próximo ao sítio ocupado. A confirmação deste resultado foi obtida verificando-se a dependência de D com $\sqrt{T_c - T}$ (equação 22). Grachev e outros [20], obtiveram os mesmos resultados. Podemos observar também que esta curva obtida por mínimos quadrados, concorda somente com os dados experimentais para temperaturas

maiores que 50°C .

Para o caso dos cristais dopados com ferro, a variação linear com a temperatura do parâmetro D (Figura 37), é compatível com duas posições para o íon Fe^{3+} ; substituindo um íon Nb^{5+} ou um Li^{1+} , sendo incompatível com a incorporação nas vacâncias estruturais onde a dependência do parâmetro D deve ser com a raiz quadrada da temperatura. Para se distinguir entre o sítio do Nb^{5+} e do Li^{1+} , seria necessário medir a dependência com a temperatura do parâmetro B_4^j , o qual exibe uma dependência linear com a temperatura ($T_c - T$), quando o íon ocupa o sítio do nióbio, e com a raiz quadrada da temperatura ($\sqrt{T_c - T}$), quando o íon ocupa o sítio do lítio.

O espectro de absorção ótica para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, (Figura 41), apresenta as bandas de absorção com estados bem definidos, exibindo duas transições em 484 nm e 655 nm aproximadamente, e estas transições foram atribuídas por Glass [46] como sendo devidas às seguintes transições: ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2$ e ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1$. Como já foi citado anteriormente (capítulo III, página 41), Von der Linde tem utilizado o nível 4T_2 na gravação de hologramas por dois-fótons em cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, e os resultados obtidos por estes demonstraram que estes cristais são eficientes utilizando este processo de gravação de hologramas.

No cristal dopado com ferro, não existe uma concordância entre os trabalhos publicados, no que se refere a posição da banda de transferência inter-valência $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Nb}^{5+}$, no espectro de absorção deste cristal [40,42,54]. Segundo alguns autores, existe uma relação entre esta banda e a variação de índice de refração induzida opticamente (efeito fotorrefrativo). Sendo assim, os íons Fe^{2+} seriam os doadores de

elétrons, enquanto os íons Fe^{2+} seriam as armadilhas destes elétrons.

Os centros OH^- observados na região do infravermelho próximo, são devidos provavelmente ao vapor de água contido na atmosfera durante o crescimento dos cristais. Podemos observar pelos cálculos de concentração destes centros, mostradas no quadro abaixo, que estes cristais exibem uma alta concentração de centros OH^- , e que esta é aproximadamente igual em nossos cristais.

Centros OH^-/cm^3 Cristais crescidos no DFCM	Centros OH^-/cm^3 Literatura [50]
$LiNbO_3:Cr$ $N = 1,20 \times 10^{17}$	-----
$LiNbO_3:Fe$ $N = 1,49 \times 10^{17}$	$N = 1,5 \text{ a } 3 \times 10^{16}$

O efeito destes centros sobre o efeito fotorrefrativo não é ainda bem compreendido. Estudos recentes [50] mostraram que os centros OH^- participam no processo de fixação de hologramas em alta temperatura.

Observamos que todos os tratamentos térmicos que fizemos sobre estes cristais tiveram efeito sobre a concentração dos centros OH^- . Para os cristais tratados em atmosfera ambiente, constatamos que a variação de concentração não foi significativa (veja tabela V, página 91), verificamos inclusive que para temperaturas acima de $700^\circ C$, ocorreu um aumento na concentração destes centros. Nos cristais tratados em atmosfera de argônio, ocorreu um sensível decréscimo na concentração (veja tabela VI, página 93). O mesmo porém não foi obtido com o cristal tratado a vácuo, onde o decréscimo dos centros OH^- foi de apenas 30%. Em ambos os tratamentos, vácuo e argônio, ocorreu um escurecimento

do cristal.

O melhor procedimento para se eliminar estes centros do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, foi através de um tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio (Figura 49). Neste caso, e também dos cristais tratados em atmosfera ambiente, os cristais tornam-se praticamente transparentes. Em recentes estudos feitos em cristais de LiNbO_3 puros e dopados com terras raras feitos por Milori [57], este tipo de tratamento mostrou também ser o mais eficiente para a retirada destes centros, sem causar outras variações nas propriedades óticas dos cristais.

O estudo da variação da concentração de íons Fe^{3+} e de íons Fe^{2+} no $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, apresentaram alguns resultados interessantes. O tratamento térmico em atmosfera ambiente, produziu uma redução drástica na concentração dos Fe^{2+} após o primeiro tratamento a 600°C (Figura 43). Constatamos também que quando a temperatura de tratamento foi aumentada, não houve variações significativas no espectro, ou seja, o tratamento a 600°C já é suficiente para reduzir a concentração dos íons Fe^{2+} . Apresentamos abaixo os valores da concentração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidos por absorção ótica e por RPE, para o cristal antes e depois do tratamento térmico em atmosfera ambiente.

Amostra A_2 antes	$N = 3,89 \times 10^{16}$ íons $\text{Fe}^{2+}/\text{cm}^3$
do tratamento térmico	$N = 3,24 \times 10^{15}$ íons $\text{Fe}^{3+}/\text{cm}^3$
Amostra A_2 após o	$N = 1,85 \times 10^{17}$ íons $\text{Fe}^{2+}/\text{cm}^3$
tratamento térmico	$N = 2,98 \times 10^{16}$ íons $\text{Fe}^{3+}/\text{cm}^3$

Tabela XIII- Concentração relativa de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} antes e após tratamento térmico.

Notamos pelos valores da tabela XIII, que realmente a concentração de íons Fe^{2+} teve uma variação significativa,

enquanto que a de Fe^{3+} foi mínima. Resultados semelhantes foram obtidos com os cristais tratados em atmosfera rica em oxigênio (Figura 45).

Os tratamentos térmicos em atmosfera redutora (argônio e vácuo) apresentaram um sensível aumento na concentração de íons Fe^{2+} como pode ser observado através das figuras 44 e 45. Porém, novamente o aumento da concentração dos íons Fe^{2+} , observada por absorção ótica, não foi acompanhada por um decréscimo na concentração dos íons Fe^{3+} detectada por RPE. A concentração relativa dos íons Fe^{3+} foram calculadas antes e após o tratamento em atmosfera de argônio, e são comparadas na tabela abaixo.

Amostra A ₁ antes do tratamento térmico	$N = 2,99 \times 10^{18}$ íons Fe^{3+}/cm^3
Amostra A ₁ após o tratamento térmico	$N = 2,20 \times 10^{18}$ íons Fe^{3+}/cm^3

Tabela XIV- Concentração relativa de íons Fe^{3+} antes e após tratamento térmico.

Observamos pelos valores acima que não ocorreu uma variação significativa na concentração dos íons Fe^{3+} . Os cálculos da variação da concentração dos íons Fe^{2+} não foram considerados, pois o alargamento da banda de absorção observados nos cristais tratados em atmosfera redutora (Figura 44), pode ser devido ao aparecimento de defeitos que não estejam relacionados com o dopante estudado. Kurz e outros sugeriram que este alargamento seja devido a formação de íons Nb^{4+} , e mais recentemente, Cabanes e outros [40], sugeriram que este alargamento esteja relacionado com a formação de centros F (vacâncias de oxigênio com dois

elétrons) em aproximadamente 476,7 nm. Portanto, um cálculo da concentração nestas condições poderia estar levando em consideração outros defeitos não relacionados com o dopante em questão.

Os valores da eficiência de difração encontrados para os cristais não tratados termicamente, mostraram que estes cristais são promissores em aplicações como holografia e memórias óticas. Os valores obtidos da modulação do índice de refração e da sensibilidade fotorrefrativa, são comparados com os obtidos por Shah e outros [41] e por Chen [26]. Nossos resultados são relativos a experiência número 1 (cristal 1, não tratado).

	Cristal Crescido no DFCM	Literatura [26,41]
Δn	$6,09 \times 10^{-3}$ ($\eta = 0.06$)	2×10^{-3} ($\eta = 0.4$)
S	$1,21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$	$4,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$

Tabela XV- Comparação entre os valores de modulação de índice de refração e sensibilidade fotorrefrativa.

O valor de S obtido por Shah e outros [41], foram para um cristal com 0,05 % Fe, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $\kappa = 12,9 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma = 0,56$, enquanto que nosso caso temos um cristal com 0,093 % Fe, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $\kappa = 8,61 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma = 0,59$.

A oscilação da eficiência de difração observada nesta experiência, durante o processo de escrita do holograma, pode ser explicada pela possível transferência de energia entre os dois feixes de escrita do holograma. Esta transferência de energia de um feixe para o outro, cria regiões uniformes de intensidade de luz, que tende a apagar o holograma, ou seja, a eficiência de difração diminui mesmo durante o processo de escrita do

holograma. Em cristais com alta eficiência de difração holográfica estes efeitos são esperados. Estas oscilações foram também observadas nos cristais tratados em atmosfera rica em oxigênio, e nos cristais tratados em atmosfera de argônio (figuras 51 e 52, respectivamente). Constatamos também um aumento na eficiência de difração, durante a tentativa de apagamento destes hologramas. Isto também pode ser explicado pela teoria de acoplamento de feixes, ou seja, transferência de energia entre o feixe de leitura e o feixe difratado. O aumento da eficiência mesmo durante a tentativa de se apagar o holograma, pode ser atribuído a formação de um novo holograma [34]. Isto pode ser visto nas figuras 51 e 52, onde a eficiência de difração deste novo holograma somou-se ao já existente. Devido a estes efeitos (oscilação durante a escrita e aumento da eficiência durante o apagamento), não foi possível fazer uma análise da importância da variação da concentração dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , no processo de gravação e apagamento das redes de difração gravadas nos cristais tratados termicamente.

A mudança de comprimento de onda de 514,5 nm para 488 nm não causou variações significativas na eficiência de difração (Figura 53). Observamos que ambos comprimentos de onda podem ser utilizados na gravação de hologramas.

O apagamento total dos hologramas foi somente obtido quando submetemos o cristal a uma temperatura superior a $200^{\circ}C$. Portanto nesta temperatura deve ocorrer um relaxamento dos campos gerados internamente no cristal, e os elétrons capturados são redistribuídos por todo o cristal.

8.2- CONCLUSÃO

Do exposto anteriormente, podemos chegar as seguintes conclusões:

- A orientação dos domínios ferroelétricos nos cristais dopados com ferro já é feita sem problemas, pois constatamos uma quase completa orientação dos domínios ferroelétricos, enquanto que nos cristais dopados com cromo, estes domínios que estão associados ao fenômeno de crescimento celular, só podem ser totalmente orientados se este fenômeno for eliminado. Isto é possível, controlando as condições de crescimento como: velocidade de rotação, puxamento, etc [3]. Quanto à solução de ataque químico utilizada, ela mostrou ser eficiente no propósito de se observar os domínios ferroelétricos.

- Apesar de não apresentar resultados conclusivos sobre o sítio de incorporação dos íons Cr^{3+} e Fe^{3+} no LiNbO_3 , o estudo da variação dos parâmetros de campo cristalino com a temperatura, mostrou ser uma importante ferramenta no estudo da incorporação destes íons. Uma maneira de poder complementar os resultados obtidos, seria obter informações através de outras técnicas com Mossbauer, sugerida por Grachev e outros [20]. Os defeitos necessários para que o íon Cr^{3+} ocupe o sítio do nióbio ou do lítio, podem ser segundo Grachev e outros [20], as vacâncias de lítio decorrentes do crescimento do cristal em composição congruente. Logo, seria de interesse poder comparar os resultados obtidos com os de um cristal não congruente. No caso do cristal dopado com ferro, pode haver uma distinção entre a incorporação no sítio do lítio ou do nióbio, para tanto é necessário conhecer o comportamento do parâmetro B_2^2 com a temperatura. Este parâmetro possivelmente é muito menor que o

parâmetro D, e está fora da diagonal da matriz que representa o hamiltoniano de spin efetivo do sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, e isto dificulta o seu cálculo. Atualmente estudos vem sendo feitos no sentido de se encontrar o possível valor deste parâmetro.

- Constatamos também que os cristais dopados com ferro são altamente sensíveis aos tratamentos térmicos a que foram submetidos, onde além de observarmos uma variação de valência dos íons envolvidos, ocorre também uma mudança de coloração dos mesmos. O meio mais eficaz de se eliminar totalmente os centros OH^- destes cristais, é através de um tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio, por aproximadamente 12 horas a 900°C .

- Verificamos que o tratamento térmico em atmosfera controlada, altera a concentração dos íons Fe^{2+} , enquanto que a de Fe^{3+} permanece praticamente constante, isto é, enquanto a concentração de íons Fe^{2+} diminuía ou aumentava, a de Fe^{3+} não se alterava, como observamos pelas medidas obtidas por RPE e absorção ótica. Fica portanto a questão em aberto de se saber em que se transformaria o Fe^{2+} durante os tratamentos térmicos. Esta é uma questão onde há sugestões, porém não existe um consenso entre os diversos trabalhos publicados. Alguns autores [40], tem sugerido uma mudança de valência dos íons Fe^{2+} para Fe^{4+} , que não é detetável por RPE, ou a possível formação de centros também não detetáveis por RPE. Nós sugerimos outras medidas com Mossbauer, para uma possível comparação dos resultados obtidos neste trabalho.

- Os resultados obtidos com a técnica holográfica mostraram que estes cristais exibem uma alta eficiência de difração, comparável com as publicadas. Esta técnica deve ser mais explorada na caracterização destes cristais, inclusive em um

possível estudo dos cristais nominalmente puros, onde o efeito fotorrefrativo não é desejável. Quanto às oscilações da eficiência de difração durante o processo de escrita do holograma, e o aumento da eficiência durante o apagamento, deve-se, segundo Staebler e outros [31], à predominância do mecanismo de transporte de difusão de portadores. Conseqüentemente, a modulação do índice de refração estará defasada no máximo com relação ao padrão de interferência (veja figura 12), ocorrendo assim um acoplamento entre os feixes, e uma conseqüente transferência de energia entre estes. Outras medidas mais objetivas são necessárias para uma melhor compreensão dos efeitos envolvidos.

- O aquecimento do cristal a temperaturas maiores que 200 °C, mostrou ser a maneira mais eficiente, quando se deseja apagar totalmente o holograma gravado nestes cristais, em comparação com o apagamento usando luz de mercúrio, ou através da utilização de um dos feixes de escrita do holograma, em que um apagamento parcial do holograma foi observado.

- Finalmente, podemos concluir que os monocristais de LiNbO_3 dopados com cromo e com ferro crescidos no DFCM-IFQSC, possuem boa qualidade, confirmada pelos resultados obtidos, os quais são comparáveis com os publicados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OCTAVIANO, E.S. - Dissertação de Mestrado, DFCM - IFQSC (1987).
2. LAUDISE, R.A. - The Growth of Single Crystals, Prentice - Hall (1970), cap 5.
3. COCKAYNE, B. - Crystal Growth and Characterization, North - Holland P. Comp. Amesterdam (1975).
4. WEIS, R.S. and GAYLORD, T.K. - Appl.A 37, 191 - 203, (1985).
5. MEGAW, H.D. - Acta Cryst. -A24, 589 - 604 (1968).
6. SUGGI, K., KOIZUMI, H., MIYAZAWA, S.L., Koto, S. - J. Crystal Growth ,33, 199, (1976).
7. NASSAU, K., LEVINSTEIN, H.J., LOIACONO, G.M.- Appl. Phys. Lett. ,6, 228, (1965).
8. NIIZEKI, N.- Growth and Characterization of Ferroelectrics crystals. Crystal Growth and Characterization,97,(1975).
9. OHNISHI, N. AND IIZUKA, J. - J. Appl. Phys, 46,3, 1063, (1975).
10. NASSAU, K. - Ferroelectricity , E. F. Weller Ed. (Amsterdam) ,(1967), pg.259.
11. CARACELLI, I. - Tese de Doutorado, DFCM - IFQSC, (1987).
12. POOLE, P. AND FARACH, H.A. - The Theory of Magnetic Resonance, Willey-Interscience, N.Y. , (1972).
13. ABRAGAM, A. AND BLEANEY, B. - Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions Oxford University Press, London (1969).
14. MACMILLAN, J.A. - Paramagnetismo Electronico, OEA, Washington ,D.C. ,(1975).
15. PHATHER, L.J. - National Bureau of Standards Monograph Issued

,Fev.,24, (1961).

16. HUTCHINGS, M.T. - Point- Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Field.
17. REXFORD, D.G., KIM, Y.M. AND STORY, H.S. - The Journ. of Chem. Phys., vol.52, 2,(1970).
18. MEHRAN, F. AND SCOTT, B.A. - Solid State Commun.,11, 15, (1972).
19. MALOVICHKO, G.I., KARMAZIN, A.A., BYKOV, I.P., LAGUTA, V.V. AND YARUNICHEV, V.P.- Sov. Phys. Solid State, 25 (12), (1983).
20. GHACHEV, V.G. AND MALOVICHKO, G.I.- Sov. Phys. Solid State, 27 (3), (1985).
21. RUBININA, N.M.- Thesis for Candidates Degree State University, Moscou (1976).
23. ASKIN, A. BOYD, G.D., DZIEDZIC, J.M. BATLMAN, H.J., LEVINSTEIN, H.J. AND NASSAU, K.- Appl. Phys. Lett.,9, 72, (1966).
24. GLASS, A.M.- Optical Enginnering, vol17,n 5, (1978).
25. CHEN, F.S. - J. Appl. Phys.,vol 40, pg 3389, (1969).
26. CHEN, F.S., LAMACCHIA, J.T., AND FRASER, D.B. - Appl. Phys. Lett. ,vol 13,n 7,(1968).
27. GLASS, A.M., VONDERLINDE, D., AND NEGRAN, J.J. - Appl. Phys. Lett.,vol 25, n 4, (1974).
28. GROUSSON, R., HENRY, M., MALLIEK, S., AND XU, S.L. - J. Appl. Phys., 54,6,June (1983).
29. HAMMER, J.M. - Appl. Phys. Lett.,18,3012, (1983).
30. BAO, C., ZHANG, J., AND WANG, S. - Appl. Opt.,vol 27, n 3, (1988).
31. STAEBLER, D.L., AND PHILLIPS, W. - Appl. Opt.,vol 13, n 4, (1974).

32. AMODEI, J.J., PHILLIPS, W., AND STAEBLER, D.L. - Appl. Opt., vol 13, n 2, (1972).
33. KOGELNIK, H. - The Bell System Technical Journal, vol 48, n 9, (1960).
34. SAWBLER, D.L. AND AMODEI, J.J. - J. of Appl. Phys., vol 43, n 3, (1972).
35. KIM, D.M., SHAH, R.R., RABSON, T.A., TITTEL, F.K. - Appl. Phys. Lett., 28, 338, (1976).
36. MAGNUSSON, R. AND GAYLORD, T.K. - J. of Appl. Phys., vol 47, n 1, (1976).
37. PHILLIPS, W., AMODEI, J.J., AND STAEBLER, D.L. - RCA Review, vol 33, (1972).
38. PETERSON, G.E. - Appl. Phys. Lett., 19, 130, (1972).
39. CABANES-GARCIA, A., ARIZMENDI, L., CABRERA, J.M., AND AGULLO-LOPEZ, F. - Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat., vol 15, pp 131-135, (1987).
40. SHAH, R.R., KIM, D.M., RABSON, T.A., AND TITTEL, F.K. - J. of Appl. Phys., vol 47, n 12, (1976).
41. KURZ, H., KRATZIG, E., KEUNE, W., ENGELMANN, H. AND GONSER, V. - Appl. Phys., vol 12, 355-68, (1977).
42. VONDERLINDE, D., GLASS, A.M. - Appl. Phys., vol 8, 85, (1971).
43. PHILLIPS, W.L., STAEBLER, D.L. - J. ELECTRON. MATER., 3, 601, (1974).
44. VONDERLINDE, D., GLASS, A.M., AND RODGERS, K.F. - J. of Appl. Phys., vol 47, n 1, (1976).
45. GLASS, A.M. - The J. of Chem. Phys., vol 50, n 4, (1969).
46. MING, Y., KRATZIG, E., AND ORLOWSKI, R. - Phys. Stat. Solid. (a), 92, 221, (1985).
47. SMITH, R.G., FRASER, D.B., DENTON, R.T., AND RICH, T.C. - J.

- of Appl. Phys., vol 39, n 10, (1969).
49. JOHNSON, O.W., DEFORD, J., AND SHANER, J.W. - J. Appl. Phys., vol 44, 3008, (1973).
 50. VORMANN, H., WEBER, G., KAPPHAN, S., AND KRATIZIG, E. - Solid State Comm., vol 40, pp 533-545, (1981).
 51. CARRUTHERS, J.R. - J. Appl. Phys., vol 42(5), 1846-51, (1971).
 52. TOWNER, H.H., KIM, Y.M., STORY, H.S. - The J. of Chem. Phys., vol 56, n 7, (1972).
 53. NETO, L.M. - Tese de Doutorado, DFCM-IFQSC, São Carlos (1988).
 54. CLARCK, M.G., DISALVO, F.J., GLASS, A.M., AND PETERSON, G.E. - The J. of Chem. Phys., vol 59, n 12, (1973).
 55. SIU LI, M. - Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, São Carlos, (1972).
 56. STAEBLER, D.L., BURKE, W.J., AND AMODEI, J.J. - Appl. Phys. Lett., vol 26, n 4, (1975).
 57. MILORI, D. - Dissertação de Mestrado em andamento - DFCM-IFQSC, São Carlos.
 58. FEISST, A., AND KOIDL, P. - Appl. Phys. Lett., 47, (11), (1985).
 59. FENG, D., MING, N.B., HONG, J.F., AND WANG, Y.N. - Appl. Phys. Lett., 37, 607, (1980).