

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

*SÍNTESE, CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
CRISTAIS DE  $Bi_{12}Ti_{(1-x)}Ga_xO_{20}$   
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS*

*ol*

**Arilson Reges Lobato**

USP/IFSC/SBI  
  
8-2-001229

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do Grau de “Mestre em Ciências – Área de Concentração em Física Aplicada”

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez**

**São Carlos**

**1998**

Lobato, Arilson Reges

Síntese, Crescimento e Caracterização de Cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  para Aplicações em Dispositivos Optoeletrônicos/ Arilson Reges Lobato – São Carlos, 1998.

93 p.

Dissertação (Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, 1998).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

1. BTO. 2. Holografia. 3. Crescimento de Cristais. 4. Óxido de Bismuto

I. Título



**IFSC UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos  
E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465  
CEP 13560-250 - São Carlos - SP  
Brasil

Fone (016) 273-9333

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ARILSON  
REGES LOBATO** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06 DE AGOSTO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes/IFSC-USP

Prof. Dr. José Arana Varela/UNESP

Prof. Dr. Jaime Frejlich/UNICAMP

*“Fui moço e agora sou velho mas  
nunca vi desamparado o justo, nem a  
sua descendência a mendigar o pão.”*

*Salmo 37, 25*

À minha *Mãe* que “*partiu*” na metade deste trabalho e ao meu *pai* que fez brotar em mim a perseverança e a esperança de que a vida deve prevalecer sobre qualquer condição.

## AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes* pela orientação e por compreender as minhas limitações.

Ao *Prof. Ms. Jesiel Freitas Carvalho* pelo companheirismo e pelas esclarecedoras discussões.

Ao *Prof. Dr. Jaime Frejlich Sochaczewsky* e a seu aluno *Marco André Ferreira Dias* pelo auxílio nos experimentos realizados na UNICAMP.

Aos colegas do Grupo de Crescimento de Cristais, *Cássio, Carlão, Cláudia, Diógenes, Érika, Frigo, Liana, Luís e Marcelo* que de formas distintas estiveram presente.

À todos os colegas do IFSC.

Ao CNPq e à FAPESP pela ajuda financeira.

Agradeço também, de modo especial:

Ao *Jefferson* pela constante seriedade transmitida. À *Kátia* pela sua fé. Ao *Jayme* pelos bons momentos vividos juntos. Ao *Jailton* por suas “boas probabilidades de vida”. À *Laíla* e à *Tatila* por representarem o início de novas vidas.

À *Luciana Ribeiro*, à *Marta* e ao *Valmir*.

Ao *Dudu, Josmary, Nara, Luciara, Renato, Denis, Ianna e Priscila* por suas amizades e pelos valiosos incentivos.

Ao *Léo* e a *todos amigos* de Araguaçu.

Ao *Castro, Pixote e Marquinho*. Ao *Bidê* e ao *Wendis*. À *Hildete* e à *Gleicy*.

À *Sirley, Edivânia, Regyane* e à *Sônia*. À *Luciana Cristina* e à *Cida de Oliveira*.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

<b>1. Introdução</b>	01
<b>2. Características do Método de Crescimento Czochralski</b>	06
2.1. Taxa de puxamento do cristal	09
2.2. Forma da interface sólido-líquido	17
<b>3. Síntese e Crescimento dos Cristais</b>	21
3.1. Síntese do estado sólido	21
3.1.1. $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20-x/2}$	22
3.1.2. $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_x(\text{Ga}_{0.7}\text{Bi}_{0.3})_{1-x}\text{O}_{19.5+0.5x}$	25
3.2. Descrição do Equipamento de crescimento dos cristais	27
3.2.1. Medidas de distribuição de temperatura	28
3.3. Diagrama de fase do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$	34
3.3.1. Crescimento dos cristais $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20-x/2}$ (BTGaO)	35
3.3.2. Crescimento dos cristais de $\text{Bi}_{12}[\text{Ga}_x\text{Bi}_{(1-x)}]\text{O}_{19.5}$ (BGaO)	43
<b>4. Caracterização Estrutural e Óptica</b>	45
4.1. Caracterização Estrutural	45
4.1.1. Defeitos Macroscópicos nos Cristais	45
4.1.2. Parâmetro de Rede	50

4.1.3. Composição dos cristais e coeficiente de segregação efetivo	51
4.1.4. Ponto de Fusão: BTGaO e BGaO	57
4.2. Caracterização Óptica	60
4.2.1. Atividade Óptica	61
4.2.2. Absorção Óptica	63
4.2.3. Fotocondutividade	67
4.2.4. Coeficiente Electroóptico	72
<b>5. Conclusões</b>	81
<b>6. Referência Bibliografia</b>	92
<b><i>Publicação e Participações em Congresso</i></b>	93

<i>Figura3.13.</i> Cristais de BTGaO com diferentes taxas de óxido de gálio na fase líquida. Ja- BTGaO e Jay-BTGaO e Ka-BTGaO.	40
<i>Figura3.14.</i> Cristais <i>JA-BTGaO</i> e <i>JAY-BTGaO</i> crescidos a partir da mesma fase líquida com 10% de substituição.	40
<i>Figura3.15.</i> Cristais crescidos com alto teor de Ga na fase líquida. <u>a</u> e <u>b</u> apresentaram uma camada opaca em seu centro, <u>c</u> presença do “core”, <u>d</u> policristalinidade e <u>e</u> presença de trincas provenientes de tensões térmicas.	41
<i>Figura 3.16.</i> Lâminas dos cristais <i>JA-BTGaO</i> (primeiro experimento com substituição de 10%), <i>JAY-BTGaO</i> (primeiro experimento com substituição de 10%) e <i>KA-BTGaO</i> (substituição 30%) cortados e polidos.	42
<i>Figura3.17.</i> Diagrama de fase do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$	44
<i>Figura3.18.</i> Cristais Ge e Lu-BGaO crescidos com composição inicial de $20\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{G}$ Presença do core no cristal Ge-BGaO.	44
<i>Figura4.1.</i> Cristal Ja-BTGaO (10% de substituição). Corte paralelo à direção de crescimento presença de inclusões, estrias e segregação do gálio	46
<i>Figura4.2.</i> Coluna amarela no corpo do cristal associada a segregação de material.	47
<i>Figura4.3.</i> Presença de inclusões escuras no final do corpo do cristal e indicação do desaparecimento da camada segregada	47
<i>Figura 4.4.</i> Estrias de crescimento no início do corpo do cristal Ja-BTGaO associada a convexidade da interface.	48
<i>Figura 4.5.</i> Estrias de crescimento no final do corpo do cristal Ja-BTGaO relacionada a concavidade da interface no final do crescimento.	49
<i>Figura 4.6.</i> Cristal La-BGaO. Indicação da camada escura central no corpo do cristal, core.	50
<i>Figura4.7.</i> Micrografia na superfície do cristal Ka-BTGaO.	54
<i>Figura4.8.</i> Espectro de raio-x obtido no MEV/EDS.	55
<i>Figura4.9.</i> Diagrama de blocos de um sistema de DTA	57
<i>Figura4.10.</i> Curva típica de DTA	58
<i>Figura4.11.</i> Curva do processo DTA na amostra Ka-BTGaO.	59
<i>Figura4.12.</i> Arranjo experimental utilizado nas medidas de atividade óptica	62
<i>Figura4.13.</i> Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente das amostras de BTGaO	65
<i>Figura4.14.</i> Diagrama da montagem experimental utilizada para as medidas de	69

fotocondutividade.

- Figura4.15.*  $V \times I_D$  para as diferentes amostras analisadas. 70
- Figura4.16.* Comportamento da fotocorrente para uma amostra de BTO crescido neste 72  
trabalho, em preto, e crescido por Jesiel [43], em vermelho
- Figura3.17.* Orientações do campo elétrico e da luz incidente no cristal e elipsoides de 74  
índices para diferentes campos aplicados, para o caso do BTO.
- Figura4.18.* Função visibilidade para a amostra de BGO nominalmente puro em três po 79  
diferentes. Os valores apresentados no gráfico foram calculados para  $n$  igual a 2,6.
- Figura4.19.* Diagrama de blocos da montagem experimental utilizada para medida do 78  
coeficiente eletroóptico, na UNICAMP.

## ***LISTA DE TABELAS***

<i>Tabela 4.1.</i> Valores dos parâmetros de rede.	51
<i>Tabela 4.2.</i> Valores da atividade óptica medidos nos cristais de BTGaO e BGaO	63
<i>Tabela 4.2.</i> Valores das correntes no escuro para as diferentes amostras em 100V.	70
<i>Tabela 4.4</i> Coeficiente eletroóptico das amostras de BTGaO e BGaO.	80

## ***DEFINIÇÃO***

<b><i>Cristal Ja-BTGaO</i></b>	Cristal obtido com uma substituição de 10% de Gálio
<b><i>Cristal Jay-BTGaO</i></b>	Cristal obtido com uma substituição de 10% de Gálio a partir de um segundo crescimento utilizando a mesma carga.
<b><i>Cristal Ka-BTGaO</i></b>	Cristal obtido com uma substituição de 30% de Gálio
<b><i>Cristal Lu-BTGaO</i></b>	Cristal obtido com uma substituição de 30% de Gálio a partir de um segundo crescimento utilizando a mesma carga
<b><i>Cristal Ge-BGaO</i></b>	Cristal de $\text{Bi}_{12}[\text{Ga}_x\text{Bi}_{(1-x)}]\text{O}_{19,5}$
<b><i>Cristal Lu1-BGaO</i></b>	Cristal de $\text{Bi}_{12}[\text{Ga}_x\text{Bi}_{(1-x)}]\text{O}_{19,5}$
<b><i>Cristal Jo-BTO</i></b>	Cristal de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nominalmente puro
<b><i>Cristal Na-BTO</i></b>	Cristal de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nominalmente puro obtido a partir de um segundo crescimento utilizando a mesma carga

## RESUMO

Neste trabalho foram realizados a síntese, o crescimento e a caracterização de cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  (BTGaO) para avaliar suas potencialidades tecnológicas em dispositivos do estado sólido, especificamente para registros holográficos. Através da síntese do estado sólido, foi possível determinar um limite máximo de 20% utilizando uma forma estequiométrica de substituição. Considerando a não-estequiometria do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  obtivemos soluções sólidas completas. Os cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  (BTGaO) foram obtidos pelo método de TSSG (Top Seed Solution Growth), utilizando como solvente excesso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Cristais de boa qualidade óptica e estrutural foram crescidos utilizando-se taxas de puxamento de 0,2 – 0,3 mm/h e rotação de 5–30 rpm . Das medidas de composição dos cristais realizadas por microsonda (EDS) foi possível determinarmos o coeficiente de segregação efetivo do Ga em  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  como sendo maior do que um. Por meio de análise térmica diferencial (DTA) foi possível verificar que a temperatura de fusão diminui de acordo com os diferentes níveis de substituição. Verificamos que a introdução do Ga na matriz de BTO aumenta a atividade óptica (BTO puro de  $6.4^\circ/\text{mm}$ ; BTGaO-30% de substituição de  $9.8^\circ/\text{mm}$ ) e para o BGaO nominalmente puro encontramos um valor da ordem de 150% maior ( $15.9^\circ/\text{mm}$ ). A corrente no escuro aumentou em quatro ordens de grandeza ( $I_D=10^{-9}\text{A}$ ) em relação àquela presente nos cristais de BTO nominalmente puro ( $I_D=10^{-13}\text{A}$ ) enquanto nenhuma fotocorrente foi detectada. O coeficiente de absorção óptica diminuiu em todo espectro visível e o coeficiente eletroóptico não apresentou variação significativa ( $5,20\text{pm/V}$  para o BTO e  $5,4 - 5,6\text{pm/V}$  para os cristais de BTGaO). A análise das propriedades ópticas indicam que os cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  são inadequados para registros holográfico no vermelho. Porém sua maior transparência na região do espectro visível pode qualificá-lo como um novo meio para dispositivos optoeletrônicos.

## *ABSTRACT*

In this work the synthesis, the growth and crystal characterization of  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  (BTGaO) have been carried out to evaluate its technological potentialities in solid state devices, specifically for holographic recorders. Through the synthesis of the solid state, it was possible to determine a maximum limit of 20% using an stoichiometric form of substitution. Considering the non-stoichiometry of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  system we got full solid solutions. The crystals of BTGaO have been gotten by the TSSG method (Top Seed Solution Growth), using as solvent excess of  $\text{BiO}_3$ . Crystals with good optic and structural quality have been grown using pulling rates of 0.2-0.3 mm/h and rotation of 5-30rpm. From the measures of composition through microprobe(EDS) in crystals, it was possible to determine the effective coefficient of segregation of Ga in  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  as being bigger than one. By means of differential thermal analysis (DTA), it was possible to verify that the melting temperature diminishes in accordance with the different levels of substitution. We verify the introduction of Ga in the host of BTO increases the optical activity (in pure BTO =  $6.4^\circ/\text{mm}$ ;  $9.8^\circ/\text{mm}$  – 30% of substitution) and for nominally pure BGaO we find a value 150% higher ( $15.9^\circ/\text{mm}$ ). The dark current increase in four orders of magnitude ( $I_D=10^{-9}\text{A}$ ) in relation to crystals of pure BTO ( $I_D=10^{-13}\text{A}$ ) while not any photocurrent was detected. The optical absorption coefficient diminishes in all visible spectrum. The electrooptical coefficient did not present significant variation ( $5.20\text{pm/V}$  for BTO and  $5.4\text{-}5.6\text{pm/V}$  for crystals of BTGaO). The analysis of the optical properties indicates that the crystals of  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  are inadequate for holographic recorders. However its bigger transparency in the region of the visible specter can characterize it as new medium for optoelectronic devices.

# CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) é um material dielétrico usado nas indústrias de vidros e de eletrônica, particularmente para a confecção de circuitos integrados na região de microondas e capacitor metal/isolante/semicondutor. No entanto, o sistema Bi-O é muito complicado e pode ter diferentes fases cristalinas com inúmeras aplicações tecnológicas [1].

Historicamente, o primeiro estudo com óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) apareceu em 1903; e ponto de fusão e uma temperatura de transição de fase foram determinados [2]. Em 1937, surgiu o primeiro relato do polimorfismo em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , num trabalho realizado por Sillén[2,3]. Sillén determinou as seguintes fases cristalinas:  $\alpha$  (monoclínica),  $\beta$  (tetragonal) e cúbica de corpo centrado (b.c.c), quando estavam presentes os íons Al, Fe e Si. Para a fase b.c.c., sugeriu a fórmula química  $\text{Me}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}$ [2-4]. Levin e Roth, em 1964, [2,3], apresentaram uma ampla revisão dos trabalhos sobre o polimorfismo em óxido de bismuto e estudaram sistematicamente as fases cristalinas presentes no composto puro e os efeitos da adição de outros óxidos, como: Rb, Zn, Cd, Ni, Pb, B, Al, Ga, Fe, Mn, Tl, Si, Ge, Ti, P, V e As. Concluíram que a composição da fase b.c.c. podia ser obtida com os diferentes compostos óxidos, mas os que mais se aproximaram da razão de 12Bi : 1Me foram os óxidos de íons tetravalentes –  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Ge}^{+4}$ . Os compostos resultantes destes

sistemas binários, fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (b.c.c), são também denominados de compostos **sillenita**, devido à Sillén, e pertencem ao grupo espacial I23.

A família sillenita  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , com M podendo ser um dos elementos citados anteriormente, inclui acima de 40 membros e é tema de numerosos trabalhos de investigação[5]. Porém, uma maior atenção tem sido dada ao  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (**BSO**),  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (**BGO**) e  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (**BTO**), devido as suas notáveis propriedades eletroópticas, magnetoópticas, acustoópticas e piezelétricas, que permitem a sua utilização em processamento de informações ópticas, incluindo moduladores de luz espacial, memórias ópticas, conjugação de fase, contraste de imagem e outros[5]. Uma aplicação de grande importância tecnológica está associada a extraordinária combinação do efeito fotocondutivo com o eletroóptico, resultando no chamado efeito fotorrefrativo; variação opticamente induzida do índice de refração do cristal. Estas variações acontecem quando luz de comprimento de onda conveniente, incidindo sobre o cristal, gera fotoelétrons que migram pela rede e são, subseqüentemente, capturados em novos sítios. A distribuição de cargas espaciais resultante dá origem a uma distribuição de intensidade de campo elétrico no material, o qual muda o índice de refração via efeito eletroóptico[5].

Durante as décadas de 70 e 80 a maioria dos trabalhos publicados foram sobre o crescimento e as propriedades físicas dos cristais de BSO e BGO, puro e/ou dopados, em diferentes concentrações (1-1000 ppm) [6-28]. O estudo com cristais de BTO somente se intensificou no início dos anos 90, devido as dificuldades experimentais associadas ao processo de crescimento, como, por exemplo, a sua fusão incongruente.

Dos diversos trabalhos realizados de 1990 até o momento, alguns são interessantes numerar devido a similaridade de objetivos com o nosso trabalho; o estudo

da influência de dopantes em algumas propriedades ópticas. Em 1993, Sainov et.al.[29] estudaram as características holográficas de cristais de BTO nominalmente puro e dopados com Cr e Cd e concluíram que em BTO:Cd ocorre um aumento significativo na eficiência de difração holográfica. No mesmo ano, Mersch et. al. [30] estudaram cristais de BTO puro e dopados com Fe, Al, Mn e Cr, crescidos pelo método de Top Seed Solution Growth, e verificaram que somente nos cristais dopados com Al(10 mol%) ocorre um aumento da atividade óptica e uma diminuição de sua absorção. Os resultados de BTO dopado com Al foram confirmados também por Tassev et al. [31]. Além disso, Tassev et. al. [31] verificaram que em BTO:P a atividade óptica aumenta de 5.5% em relação ao BTO puro. Riehemann et al. (1995), por outro lado, determinaram que cristais de BTO:V diminuem a atividade óptica em até 40% e aumenta em 15% o coeficiente eletroóptico em relação ao material puro [32]. Mais recentemente, Derksen et. al. (1996) mediram a atividade óptica em cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0.76}\text{V}_{0.24}\text{O}_{20}$  e encontraram um valor duas vezes menor do que o BTO puro[33]. No mesmo ano, Coya et. al. [34] estudando cristais de BTO:Ga concluíram que a sensibilidade fotorrefrativa e o ganho fotorrefrativo dos cristais diminuíram com o aumento da concentração de Ga. Eles utilizaram um modelo de armadilhas rasas e profundas para descrever qualitativamente a cinética de escrita e apagamento dos hologramas. Zaldo et. al. , ainda em 1996, realizaram um estudo de espectroscopia em cristais de BGaO e BZnO, crescidos pela técnica CZ. Segundo Zaldo et. al., nestes cristais uma parte do Bi ocupa a posição tetraédrica na rede cristalina( $\text{Bi}_M$ ) e sugerem que este defeito são os responsáveis pela pré-borda de absorção observada em cristais de BGaO. Excitação desta banda produziu uma emissão centrada em 608 nm (a  $T=15\text{K}$ ). Bandas de absorção na região do infravermelho a  $636\text{ cm}^{-1}$  para o Ga e  $635\text{ cm}^{-1}$

para o Zn foram atribuídas as vibrações  $B_{1M-O}$  [35]. No ano passado, S.Riehemann et.al.[76] caracterizaram opticamente cristais de BTO dopados com Cd, Ca, Ga e V. Verificaram que o Ga produz um aumento na atividade óptica e uma diminuição no coeficiente eletroóptico, contrariamente ao que ocorre com a presença do V.

Em 1993, o Grupo de Crescimento de Cristais, IFSC, USP; apresentou seus primeiros resultados em crescimento de cristais volumétricos de BSO e BTO no Topical Meeting on Photorefractive Materials: Effects and Devices [36 - 38] e, pioneiramente, os resultados de preparação de fibras monocristalinas destes materiais. Verificou-se nestes estudos que o aparecimento das estrias de crescimento, um defeito que diminui a qualidade óptica dos materiais, era eliminado quando os cristais de BSO e BTO eram preparados na forma de fibras monocristalinas pela técnica Laser Heated Pedestal Growth (LHPG). Em 1995, estudos sistemáticos do processo de preparação de grandes cristais de BTO e também das fibras monocristalinas foram concluídos [39 - 42]. Nesse sentido, a continuação de novos trabalhos com os compostos da família sillenita, especificamente, o BTO, é de grande importância para o desenvolvimento de todas as potencialidades tecnológicas. O objetivo central do nosso trabalho foi a investigação do comportamento, a partir da adição do gálio, das propriedades ópticas dos cristais de BTO que estão intimamente relacionadas às aplicações holográficas destes materiais. Além disso, buscamos encontrar um limite de solubilidade para a impureza a ser incorporado, Ga. Nosso trabalho foi essencialmente experimental e nos concentramos inicialmente na investigação de um limite de solubilidade do gálio na matriz do BTO utilizando síntese do estado sólido, e na seqüência, os cristais foram crescidos utilizando o sistema de crescimento adaptado por Jesiel em [43] de um equipamento comercial.

A fase líquida, carga de crescimento, foi preparada a partir da mistura dos óxidos adquiridos comercialmente, e os parâmetros experimentais, tais como: taxas de puxamento, rotação e resfriamento foram utilizados de acordo com àqueles presentes na literatura. No capítulo 3, apresentamos os resultados de síntese do estado sólido, os cristais crescidos e abordamos as principais dificuldades experimentais presentes no crescimento e que devem ser superadas.

No capítulo 4 apresentamos algumas caracterizações estruturais, como a variação na cor entre dois cristais puxados a partir da mesma carga de crescimento, apresentamos medidas composicionais realizadas nas amostras e analisamos como o comportamento do ponto de fusão com a presença do gálio. Ainda no capítulo 4, os cristais foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas tais como: a atividade óptica, absorção óptica, fotocondutividade e coeficiente eletroóptico.

A contribuição deste trabalho está centrada no estudo sistemático da incorporação do Ga na matriz de BTO, seja por síntese do estado sólido ou pelo puxamento dos cristais, e no domínio do processo de crescimento dos cristais de BTO puro e dopados.

---

## CAPÍTULO 2:

# CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO DE CRESCIMENTO CZOCHRALSKI

---

A técnica de puxamento de cristais a partir de um material fundido foi desenvolvida por Czochralski, CZ, (1917) para o crescimento de filamentos metálicos de cristais de baixo ponto de fusão, tais como: estanho, chumbo e zinco. Durante muito tempo a técnica foi usada para fundir congruentemente compostos de todas as classes, mas somente tornou-se popular em 1950 quando foram produzidos, pela primeira vez, monocristais de germânio. Desde então tornou-se uma importante técnica de preparação de cristais e é largamente usada na indústria de materiais óxidos e semicondutores.

No método CZ o material a ser crescido é totalmente fundido num cadinho (inerte à fase líquida) , que é aquecido com elementos resistivos ou por indução (radio-freqüência) . O puxador, também conhecido como dedo-frio, contendo a semente, parte de um cristal, fixada em sua extremidade inferior, é posicionado axialmente acima do cadinho. A semente é levada a tocar a fase líquida, para servir de ponto de nucleação e dar orientação ao monocristal. A temperatura do sistema é ajustada até que o menisco permaneça inalterado. O dedo-frio é então girado a uma dada freqüência angular,

previamente determinada, para produzir simetria axial e convecção forçada na fase líquida. Nessas condições temos um equilíbrio dinâmico entre as fases sólida (semente) e líquida. Abaixando a temperatura lentamente, a condição de equilíbrio dinâmico passa para uma outra condição de “quase equilíbrio dinâmico”, favorecendo a fase sólida, uma vez que a redução da temperatura causa esse sentido preferencial para o fluxo das unidades de crescimento (moléculas, íons, átomos) devido a alterações dos potenciais químicos das fases. Quando o puxamento e a taxa de crescimento do cristal são adequadas é obtido um cristal com boa qualidade.

A versatilidade deste método e sua fácil adaptação para uma grande variedade de materiais tornam-o, ainda, um método de crescimento de cristais atrativo. Algumas características relevantes são:

- o cristal em crescimento não entra em contato com quaisquer superfícies contaminantes;
- uma variedade de orientações cristalográficas podem ser crescidas alterando-se a orientação da semente;
- o cristal pode ser visualizado durante o processo de crescimento, e
- dopantes, em alguns casos, podem ser adicionados durante o processo.

Existem, entretanto, muitos problemas associados ao puxamento de cristais. O material a ser cristalizado deve ser cuidadosamente preparado para evitar sua contaminação e após a fusão, a superfície da fase líquida deve estar límpida para evitar

nucleação parasitas . Essas e outras dificuldades óbvias associadas ao método de CZ requerem somente um esforço experimental suplementar para serem sanadas. No entanto, um outro conjunto de problemas é encontrado quando estamos interessados no crescimento de cristais de alta qualidade óptica. Alguns desses problemas estão relacionados com a rotação da semente, a forma da interface, as instabilidades convectivas, a segregação de impurezas, etc. e são, muitas vezes, difíceis de serem resolvidos. A forma da interface pode estar ligada às instabilidades convectivas e acabam por gerar uma série de defeitos tanto macroscópico quanto microscópico no cristal. Em alguns casos é possível eliminar estas dificuldades impondo uma rotação ideal à semente. Este problema tem sido discutido em vários trabalhos na bibliografia [47-50].

Apesar do método de puxamento CZ ter sido inicialmente mais utilizado para compostos com fusão congruente, compostos com fusão incongruente também tem sido crescidos por um método conhecido como “Top Seed Solution Growth”. Neste caso um outro problema é introduzido; a composição do material a ser cristalizado não é a mesma do cristal desejado. Como o cristal é removido da fase líquida, a composição do líquido restante altera-se e, conseqüentemente, a temperatura em que as fases sólida e líquida coexistiam varia. A temperatura do sistema deve, então, ser alterada para compensar a variação da temperatura da interface, se a taxa de crescimento for mantido constante.

## 2.1 TAXA DE PUXAMENTO DO CRISTAL

---

Um dos parâmetros experimentais importantes no processo de crescimento de cristais, utilizando-se o método CZ, é a taxa de puxamento. Para ocorrer uma progressiva solidificação do material é necessário remover o calor latente gerado na interface e, nos casos de compostos com fusão incongruente, também remover o solvente segregado.

Para a obtenção de cristais com poucas imperfeições é desejável que a interface sólido/líquido seja plana e a isoterma aproximadamente normal à direção de crescimento; o que implica em um gradiente de temperatura radial nulo ( $dT/dr = 0$ ). Fixando-se uma direção, como a única de crescimento ( $dT/dy = k$ ), na interface cristal/líquido, o balanço de calor pode ser escrito como função dos parâmetros térmicos e das propriedades do cristal:

$$A\Delta H_V \frac{dy}{dt} = AK_S \left( \frac{dT}{dy} \right)_{S,i} - AK_L \left( \frac{dT}{dy} \right)_{L,i} \quad (2.1)$$

onde  $A$  é área da secção transversal, que será admitida constante,  $dy/dt$  é a velocidade de crescimento,  $K_{S,L}$  são as condutividades térmicas das fases sólida e líquida, respectivamente,  $(dT/dy)_{S,L}$  é o gradiente térmico axial no sólido e no líquido na interface, respectivamente e  $\Delta H_V$  o calor latente de fusão por unidade de volume. A partir da

equação (2.1) podemos concluir que uma velocidade de crescimento máxima ocorrerá quando tivermos um maior gradiente de temperatura na fase sólida e um gradiente de temperatura na fase líquida nulo ou negativo. Um gradiente de temperatura negativo na fase líquida não favorece ao crescimento, uma vez que o líquido torna-se instável (superresfriado) e, normalmente, um crescimento *dendrítico* é observado. No entanto, se o gradiente de temperatura na fase líquida for nulo, a velocidade de crescimento máxima será:

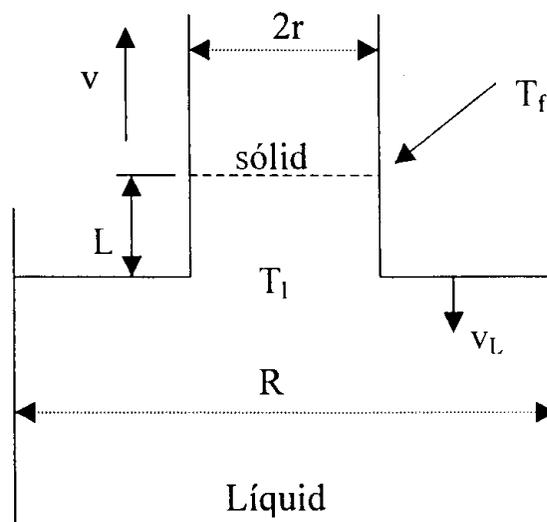
$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\max} = f_{\max} = \frac{1}{\Delta H_V} K_S \left(\frac{dT}{dy}\right)_{S,i} \quad (2.2)$$

Da equação (2.2) verificamos que a velocidade de crescimento máxima é inversamente proporcional ao calor latente de fusão e diretamente proporcional a sua condutividade térmica. Desta forma, se quisermos comparar as velocidades de crescimento para diferentes materiais devemos analisar estes dois parâmetros. A condutividade térmica pode variar de 0.1W/mK para materiais orgânicos a 300W/mK para os metais. Portanto, as mais altas velocidades de crescimento podem ser encontradas em crescimento de metais puros e, no outro extremo, as menores em materiais orgânicos. Portanto, a partir do conhecimento das propriedades do sólido e o do gradiente de temperatura axial na interface sólido/líquido podemos determinar a velocidade de crescimento máxima.

Numa situação em que o gradiente de temperatura no líquido não é nulo, podemos fazer a aproximação de que na região de menisco o gradiente de temperatura é linear, ou seja:

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)_{L,i} = \frac{T_l - T_f}{L} \quad (2.3)$$

onde  $T_l$  é a temperatura do líquido na região do menisco,  $T_f$  é a temperatura de fusão na interface sol/liq e  $L$  é o comprimento da coluna de líquido suspensa sob a interface por tensão superficial, como representado na figura 2.1:



**Figura 2.1.** Representação idealizada do crescimento pela técnica CZ

A resultante das forças de tensão superficial é igual à resultante da força gravitacional que age sobre a coluna de líquido de altura L:

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 L\rho_l g \quad (2.4)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido,  $\rho_l$  é a densidade do líquido e  $g$  é aceleração da gravidade. Podemos reescrever a equação (2.4) como:

$$L = \left( \frac{2\gamma}{r\rho_l g} \right) \quad (2.5)$$

Substituindo (2.5) em (2.3), temos que o gradiente de temperatura na fase líquida, na interface, será:

$$\left( \frac{dT}{dy} \right)_{Li} = \frac{(T_l - T_f)}{2\gamma} r\rho_l g \quad (2.6)$$

Substituindo (2.6) na equação (2.1), admitindo-se que a área da seção transversal é a mesma para o sólido e o líquido, encontramos que o raio do cristal é:

$$r = \left( \frac{2\gamma}{\rho_l g K_l} \right) \left( \frac{1}{T_l - T_f} \right) \left[ K_s \left( \frac{dT}{dy} \right)_{s,i} - \Delta H_v f \right] \quad (2.7)$$

Logo, o raio do sólido formado é inversamente proporcional à  $(T_l - T_f)$ , ou seja, com o aumento da temperatura da fase líquida ocorre a diminuição do raio do cristal em crescimento. Da equação (2.7) também pode-se concluir que aumentando-se a velocidade de crescimento, o raio do cristal diminui e vice-versa.

Na condição de solidificação progressiva do material o volume da fase líquida diminui com o crescimento do cristal para uma determinada taxa de puxamento imposta ao sistema.

Considerando que o sólido está sendo puxado com velocidade  $v_P$  e o nível do líquido no cadinho abaixa com velocidade  $v_L$ , progressivamente não havendo perda por evaporação, podemos escrever que a velocidade de crescimento do cristal ( $f$ ) será:

$$f = v_P + v_L \quad (2.8)$$

Levando em conta a conservação de massa, e usando (2.8), podemos escrever  $f$  como função dos parâmetros geométricos e densidades do sólido e do líquido:

$$f = v_p \left( \frac{R^2 \rho_L}{R^2 \rho_L - r^2 \rho_S} \right) \quad (2.9)$$

A equação (2.9) relaciona então a velocidade de crescimento com a taxa de puxamento.

Se considerarmos o raio do cristal  $r \cong 10\text{mm}$  (típico para os nossos experimentos), raio do cadinho  $R \cong 30\text{mm}$  e a razão  $\rho_S/\rho_L = 1,18$ , considerando o valor de  $\rho_L = 7,2\text{g/cm}^3$  do BSO citado em [45], a velocidade de crescimento do cristal será 1,15 maior que a taxa de puxamento fixada no experimento.

Considerando o cristal como um sólido semi-infinito, isotrópico e cilíndrico, Brice[44] determinou o gradiente de temperatura axial na interface resolvendo a equação diferencial de transferência de calor:

$$\rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} + f \rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial z} - K_s \nabla^2 T = 0 \quad (2.10)$$

Esta equação descreve o acúmulo de calor em um ponto no corpo do cristal de densidade  $\rho_s$ , calor específico  $c_p$  e condutividade térmica  $K_s$ , movendo-se a uma taxa  $f$  na direção  $z$ , onde  $T$  é a temperatura e  $t$  é o tempo. Considerando simetria cilíndrica e algumas condições de contorno, Brice [44] determinou que a distribuição de temperatura no cristal é:

$$T(y,r) = T_0 + (T_f - T_0) \frac{1 - \frac{hr^2}{2a}}{1 - \frac{ha}{2}} e^{-\sqrt{\frac{2h}{a}}y} \quad (2.11)$$

onde  $T_0$  é a temperatura do ambiente de crescimento,  $T_f$  é a temperatura de fusão,  $h$  é a constante de resfriamento dada por  $h = \varepsilon / K_s$ , onde  $\varepsilon$  é o coeficiente de transferência de calor,  $a$  é o raio do cristal,  $r$  é a distância radial a partir do eixo do cristal e  $y$  é a distância vertical a partir da interface de crescimento. Fazendo  $\gamma = ha = \varepsilon a / K$  e considerando  $\gamma$  pequeno (cristal com pequeno diâmetro) é possível calcular o gradiente de temperatura na interface ( $y=0$ ), como:

$$\left( \frac{dT}{dy} \right)_{y=0} \approx (-T_m + T_0) \left( \frac{2\varepsilon}{K} \right)^{1/2} \frac{1}{a^{1/2}} \quad (2.12)$$

Substituindo (2.12) na equação (2.2), a taxa de puxamento do cristal temos:

$$f_{max} = \frac{1}{\Delta H_V} (-T_m + T_0) \left( \frac{2K_S \varepsilon}{a} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Analisando a equação (2.13), verificamos que a taxa de puxamento depende do calor latente de fusão, da transferência de calor, da condutividade térmica e do raio do cristal.

Não é difícil perceber que assim como a taxa de puxamento existe também um limite superior para a taxa de rotação do cristal com a qual o cristal deve ser girado. Este limite superior está relacionado, experimentalmente, com a rápida abertura no diâmetro do cristal, que pode se tornar incontrolável. A máxima taxa de rotação é função do gradiente de temperatura axial no líquido, da viscosidade, do raio do cristal e do cadinho e da taxa de puxamento[45,46]. Outros trabalhos tem associado fortes rotações e não rotação do cristal com variações na forma da interface e aparecimento de diversos defeitos nos cristais.

## 2.2 FORMA DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

---

A qualidade dos cristais crescidos pelo método CZ está intimamente relacionado com a forma da interface sólido-líquido durante todo o processo de crescimento[47]. É bem conhecido que cristais de boa qualidade são obtidos quando a interface é plana, enquanto que interfaces não planares podem ser a causa principal para o surgimento de uma variedade de defeitos indesejáveis nos cristais. Interfaces não planas podem gerar deslocamentos, distribuição inhomogênea de impurezas, formação de “core”, aprisionamento de bolhas de gás e etc[47].

Experimentalmente tem sido verificado que a forma da interface pode ser convexa, plana ou côncava. Segundo Kobayashi et. al. [48], existe uma considerável influência na forma da interface devido ao movimento do fluido no material fundido. Além disso, o movimento do fluido, em um crescimento CZ, tem uma importante função na transferência de massa e calor sobre o cristal crescido[49] e no surgimento de defeitos no cristal[50].

Em um material fundido puro, três tipos de fluxos podem ser considerados: *convecção livre; fluxos dirigido por tensão superficial(fluxos de Marangoni), convecção forçada; causada pela rotação do cristal e/ou pela rotação do cadinho*[49].

*Convecção livre* em um material fundido puro pode surgir devido à gradientes de temperaturas contrários ou instáveis, ou ainda por inhomogeneidade de temperatura na fase líquida. Em geral, na condição de convecção livre, o fluido desloca-se do fundo à

superfície da fase líquida, ao longo da parede do cadinho, cuja temperatura é mais elevada que no centro, e é empurrado em direção ao eixo de simetria do sistema, abaixo do cristal. Deste modo, ocorrerá um fluxo no sentido contrário àquele existente nas proximidades da parede do cadinho. Este padrão de fluxo é circularmente mantido e está esquematicamente mostrado na figura 2.2a[48].

Por outro lado em *convecção forçada* surge uma mistura de fluxos causados por forças de suspensão, associada à convecção livre, e pela rotação do cristal. Se o cristal é girado, o fluido abaixo do cristal é espalhado devido à força centrífuga que age contra a convecção livre. Com o aumento da taxa de rotação do cristal, o contra – fluxo causado por esta rotação, supera parcialmente o fluxo associado à convecção livre. A figura 2.2b mostra esquematicamente o modelo de fluxo para a convecção forçada. O fluido abaixo do cristal começa a ser espalhado enquanto que os fluxos ao longo da parede do cadinho e dos eixos fazem um movimento helicoidal. Isso sugere que variações no padrão de fluxo com a rotação do cristal acaba influenciando o perfil de temperatura na região líquida. Simulações sobre o efeito da convecção na forma da interface sólido/líquido tem sido realizados, figuras 2.3a, 2.3b e 2.3c [48]. Na figura 2.3a, a convecção livre é dominante devido à baixa taxa de rotação do cristal, tornando a interface convexa. Na figura 2.3b a convecção livre e forçada equilibram-se devido a uma rotação ideal, e as isotermas permanecem inalteradas- interface plana. Finalmente, na figura 2.3c, o cristal está submetido a uma elevada taxa de rotação, a convecção forçada é predominante e a interface é côncava.

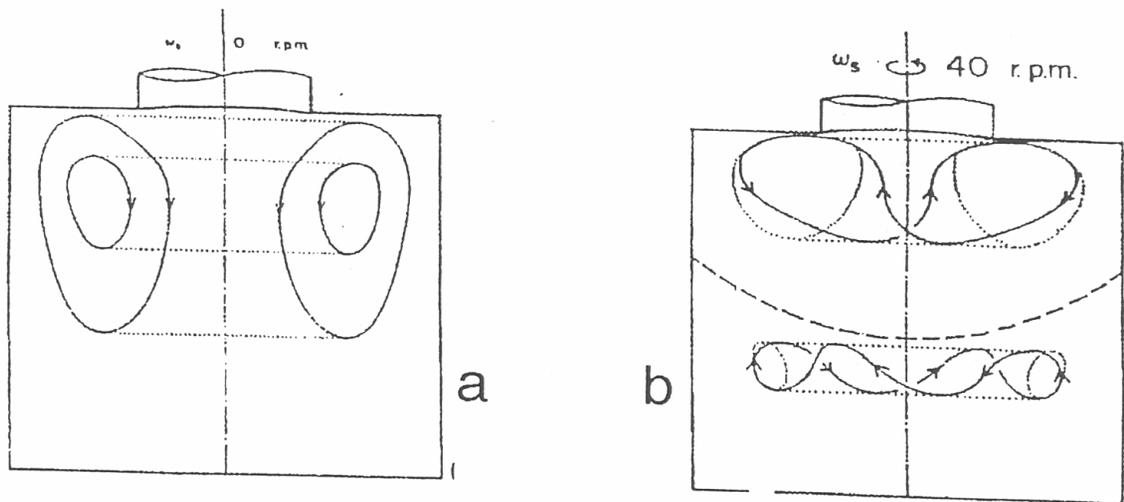


Figura 2.2. Modelos de fluxo (a) sem rotação do cristal e (b) com rotação [48]

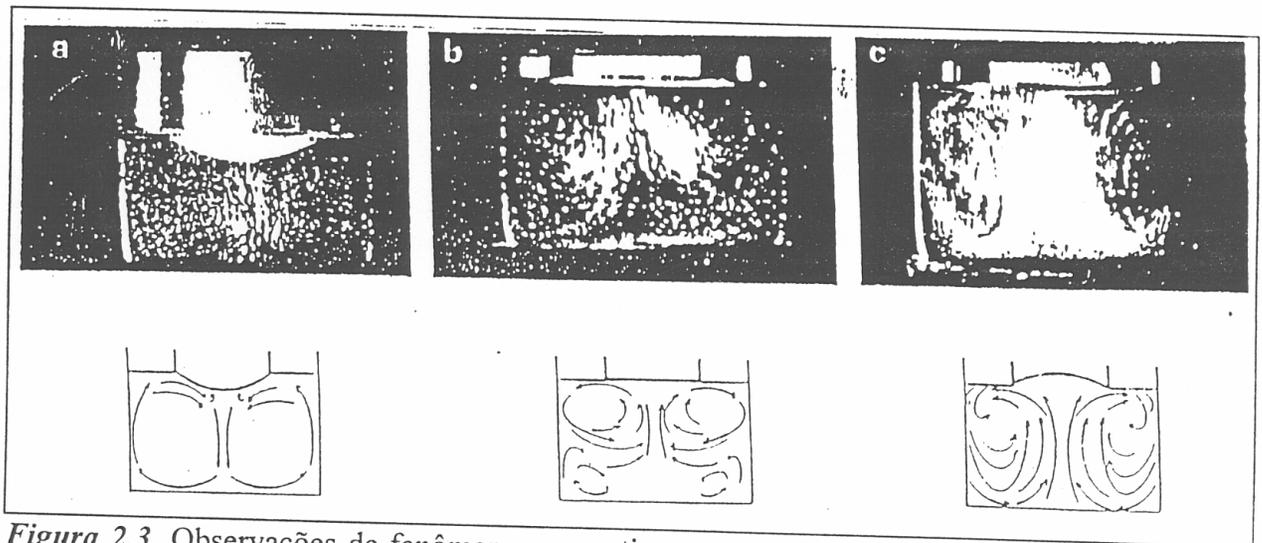


Figura 2.3. Observações de fenômeno convectivo no material fundido e a forma da interface sólido-líquido. (a) convexa , (b) plana e (c) côncava.

Santos et.al. [51] classificaram matematicamente os fluxos no material fundido a partir da utilização de alguns números adimensionais definidos em [48,49, 52-54]. Entre eles, os números de *Grashof* ( $Gr$ ), *Reynolds* ( $Re$ ) e *Marangoni* ( $Ma$ ):

$$G_r \equiv g \frac{\beta \Delta T d^3}{\nu^2} \quad (2.14)$$

$$Ma \equiv \left( - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\Delta T (b - a)}{\alpha \mu} \right) \quad (2.15)$$

$$R_e \equiv \frac{a^2 w_s}{\nu} \quad (2.16)$$

onde  $g$  é a constante gravitacional,  $\beta$  coef. De expansão térmico,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura,  $d$  e  $a$  são os comprimentos característicos,  $\nu$  é a viscosidade cinématica,  $\alpha$  é a condutividade térmica e  $\mu$  é a viscosidade do líquido. O número  $Gr$  é uma medida do fluxo causado por forças de suspensão e é influenciado pela altura do material fundido e a diferença de temperatura entre o cristal e o cadinho. Se o fluxo forçado é induzido pela rotação do cristal, é definido um número  $Re$ . E finalmente, o número  $Ma$  é uma medida do fluxo dirigido por tensão superficial, sendo influenciado pela variação de temperatura na superfície livre do material fundido. Ainda segundo Santos et.al. em [47] estes são os critérios mais relevantes para estimar e predizer a forma da interface. Kobayashi em [48] afirma que a mistura de fluxos, causada por forças de suspensão e pela rotação do cristal, é rigidamente dividida em três classes de acordo com a proporção  $Gr/Re^2$ . Para baixos valores de  $Gr/Re^2$  a convecção forçada é dominante, enquanto que para altos valores de  $Gr/Re^2$  a convecção dominante é a livre. Para valores de  $Gr/Re^2$  intermediários, as convecções livre e forçada coexistem e são separadas por uma estagnação superficial.

---

## CAPÍTULO 3 :

# SÍNTESE E CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

---

### 3.1 SÍNTESE DE ESTADO SÓLIDO

---

Nesta etapa do trabalho investigamos o limite de solubilidade do óxido de gálio no sistema binário  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . A relação estequiométrica molar de partida  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:(1-X)\text{TiO}_2:X/2\text{Ga}_2\text{O}_3$ , com  $0 \leq X \leq 1$ , correspondendo a  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-X)}\text{Ga}_X\text{O}_{20}$ , denominado de BTGaO, foi usada para a preparação dos compostos a ser sintetizados. Inicialmente, preparamos o composto puro -  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO), que foi utilizado como referência no processo de síntese de estado sólido e em nossas análises de difração de raios-X (DRX).

A metodologia utilizada constitui inicialmente no cálculo das massas a partir da proporção molar estequiométrica, com a fixação da massa do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em 15 gramas. Na seqüência, os pós-óxidos foram pesados em uma balança analítica e homogeneizados mecanicamente em frasco fechado, por um tempo de aproximadamente 30 minutos. A mistura foi então colocada em um cadinho de platina e, em seguida, levada ao forno previamente aquecido a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$ . Depois de uma hora, o material foi retirado e triturado em um mortár de ágata; nas duas primeiras foi utilizado álcool iso-propílico [ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ], como meio de

facilitar a moagem do material e homogeneizar a mistura. O excesso de álcool foi retirado num estufa a 200°C. Após secagem, o material foi triturado novamente; este procedimento foi repetido por onze vezes durante quatro dias consecutivos. Concluída a síntese, o material resultante foi levado para análise de difração de raio-X (DRX) pelo método do pó.

As medidas de DRX foram efetuadas em um difratômetro Rigaku-Rotaflex, modelo RU-200B, usando um tubo de cobre para a produção da radiação ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). O procedimento de medida foi o de varredura por passo (step scan), utilizando um passo de 0,02°, no intervalo de 5° a 120°. No entanto, o intervalo de  $2\theta$ , significativo para o nosso trabalho está limitado entre 10° e 60°, devido ao aparecimento de fases espúrias somente neste intervalo.

### 3.1.1 $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{20-8}$

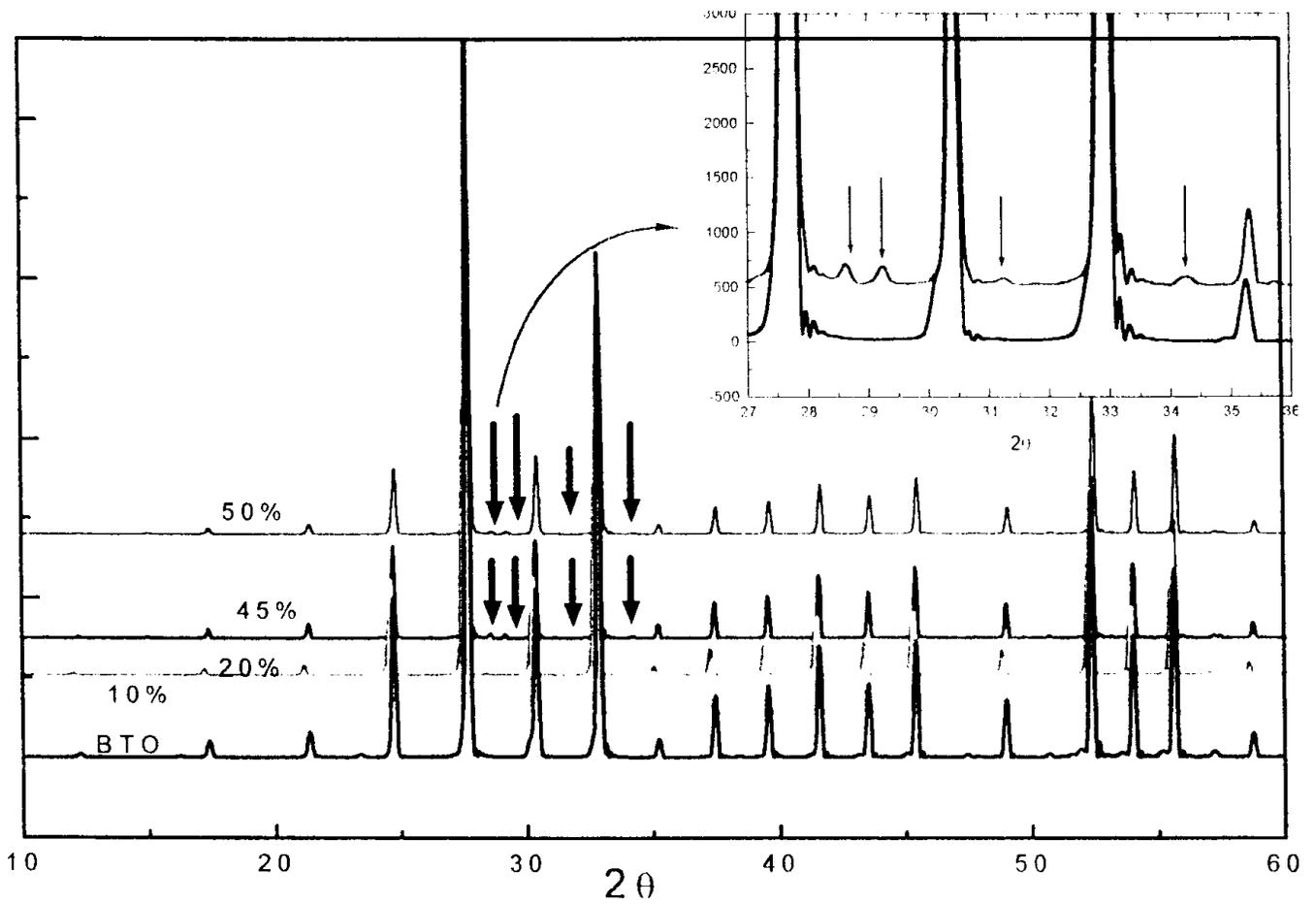
---

As composições nominais preparadas foram:  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{19.95}$  - BTGaO-I;  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{19.90}$  - BTGaO-II;  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{19.75}$  - BTGaO-III; e  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{19.775}$  - BTGaO-IV e os respectivos difratogramas de DRX estão mostrados na figura 3.1; o difratograma do BTO nominalmente puro também está mostrado para comparação. O eixo vertical correspondendo a intensidade foi deslocado para cada um deles. Nas duas substituições menores (10 e 20% de substituição) não ocorreram o aparecimento de fases espúrias, entretanto surgiram

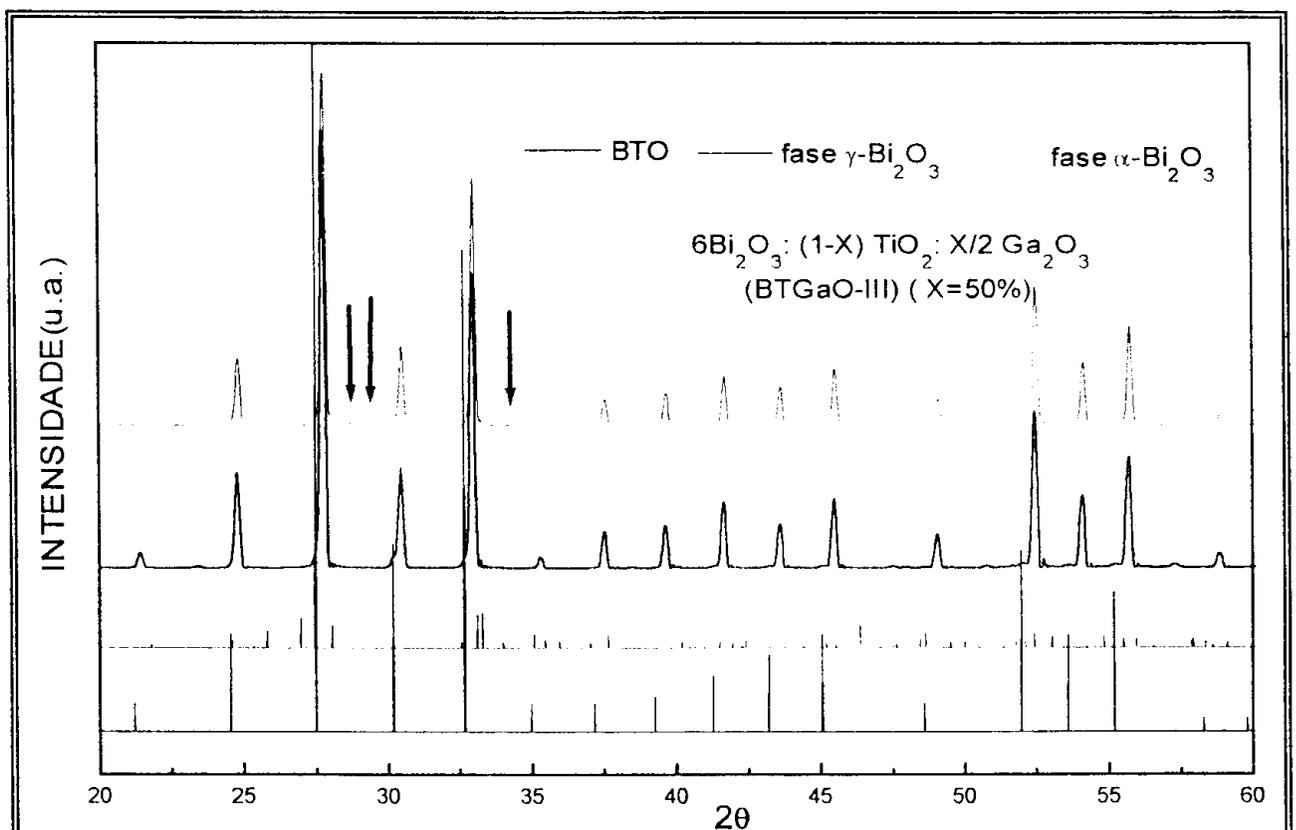
picos extras em nossos difratogramas na substituição do Ti pelo Ga nas porcentagens de 45 e 50%.

As fases espúrias, presentes nas porcentagens de 45 e 50% de substituição, podem estar relacionadas com a formação de parte do bismuto com excesso de óxido de gálio, que não foram incorporados pela rede, ou podem representar diretamente o excesso de óxido de bismuto associados diretamente com as fases metaestáveis  $\alpha$  e  $\gamma$ . Os picos extras das fases espúrias foram comparadas com os difratogramas das fases metaestáveis correspondentes e o resultado está mostrado na figura 3.2. Verificamos que não existe relação entre eles.

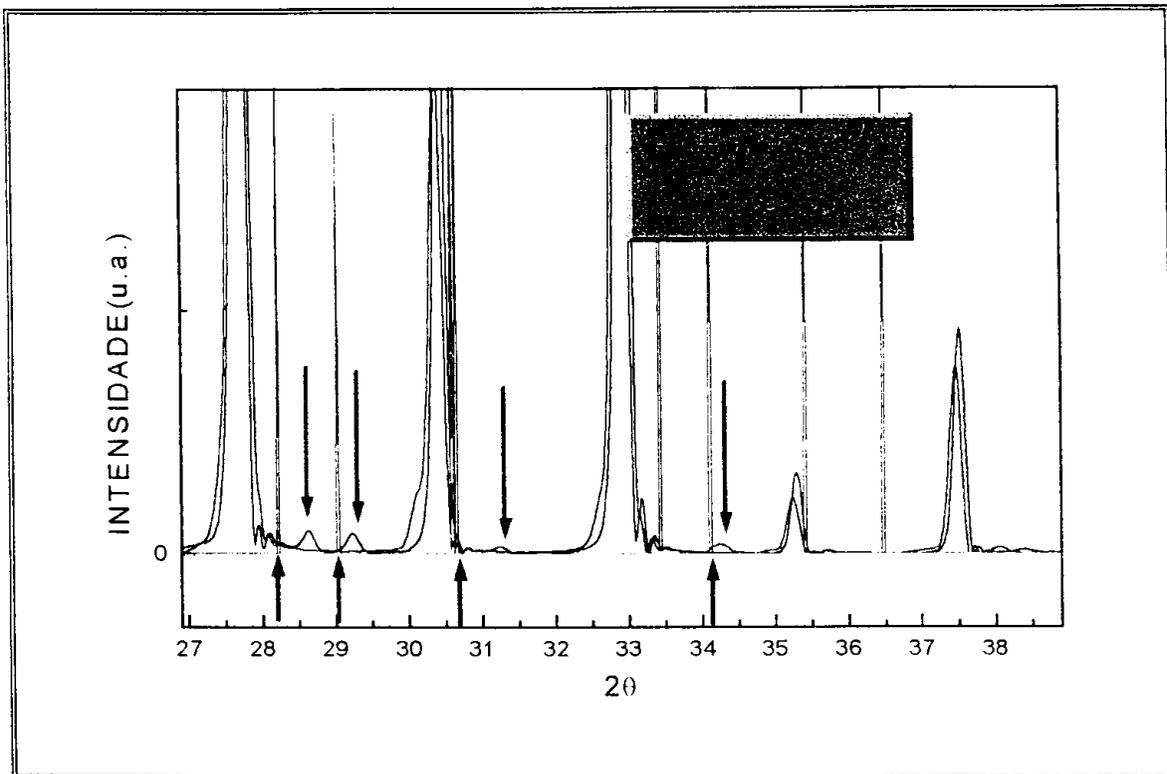
Os picos de DRX relacionados com as fases espúrias foram comparados, então, com os difratogramas de compostos de gálio- bismuto,  $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ ,  $\text{Bi}_{15}\text{GaO}_{24}$ ,  $\text{Bi}_{5,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  – e com as fases  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\chi$  e  $\epsilon$  do óxido de gálio. Destes compostos o ajuste comparativo mais próximo foi obtido com o composto  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ , mostrado na figura 3.3. Deste modo, a obtenção de compostos de RTGaO através da substituição direta do titânio pelo gálio (substituição estequiométrica) não foi eficiente para altos valores de X.



**Figura 3.1.** Difratomogramas de pó dos compostos na ordem crescente de substituição do óxido de gálio. As setas representam as fases espúrias, ampliadas no quadro inserido.



**Figura 3.2.** Difrátograma de pó do composto BTGaO-III comparado com o difratograma das fases metaestáveis  $\gamma$  e  $\alpha$  do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

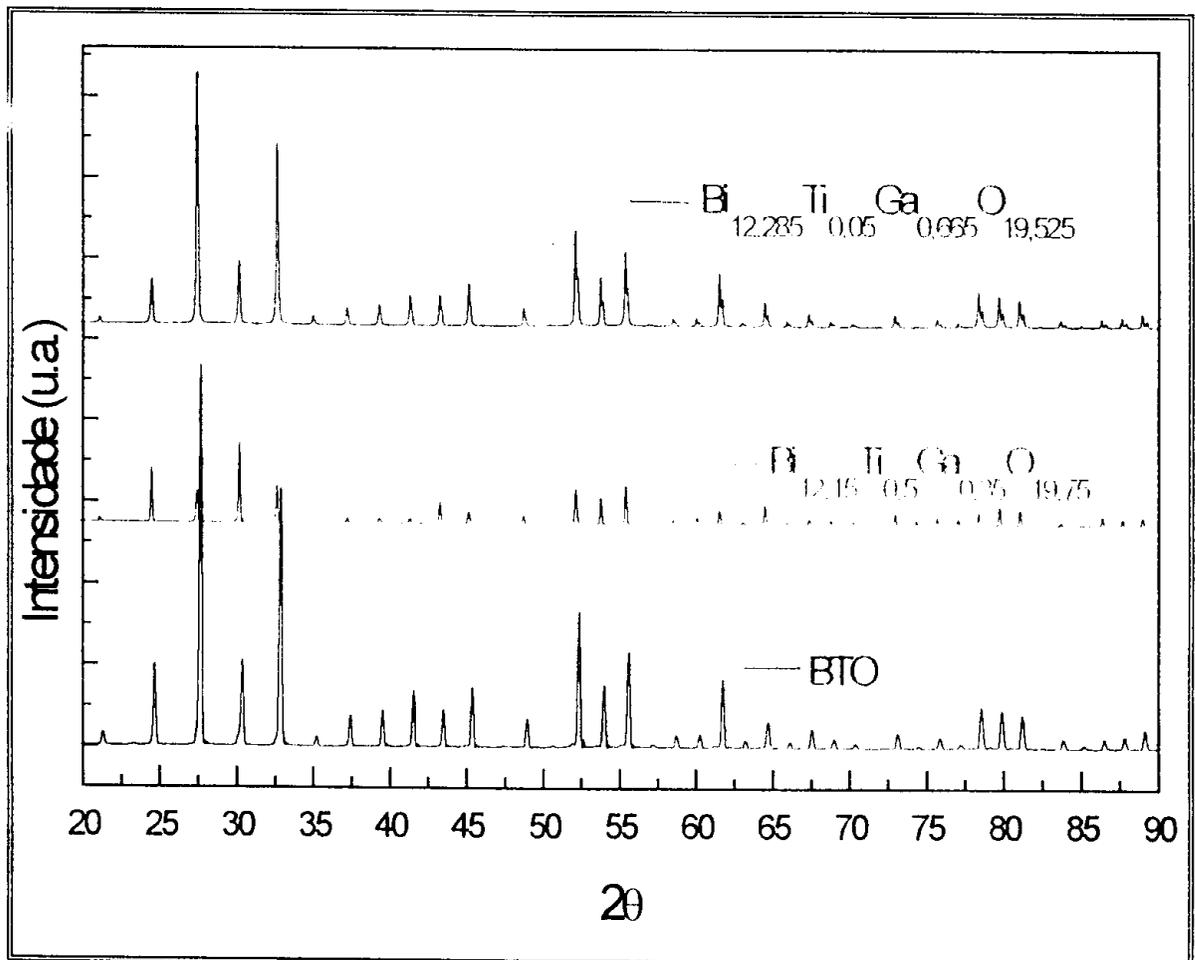


**Figura 3.3** - Comparação dos difratogramas de pó entre o composto BTGaO-III e o composto  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ . As setas em azul indicam as fases espúrias presente no composto e as setas em roxo representam os picos associados as fases desconhecidas.

### 3.1.2 $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_X(\text{Ga}_{0.7}\text{Bi}_{0.3})_{1-X}\text{O}_{20-8}$

Identificada a presença de fase espúria a partir da substituição estequiométrica, buscamos uma forma de substituição não-estequiométrica, ou seja,  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_X(\text{Ga}_{0.7}\text{Bi}_{0.3})_{1-X}\text{O}_{20}$  ou em proporção molar  $(6.15 - 0.15X)\text{Bi}_2\text{O}_3 : X \text{TiO}_2 : 0.35(1-X) \text{Ga}_2\text{O}_3$ , que permitisse a obtenção de uma solução sólida contínua, seguindo a sugestão de Zaldo et.al.[35]. A diferença está no fator de ocupação do Ga na estrutura sillenita que foi determinada como 0.7 [35]. Realizamos, então, dois experimentos de síntese do estado sólido, tomando o valor de X igual a 0,05 e 0,5, ou seja,  $\text{Bi}_{12,15}\text{Ti}_{0,5}\text{Ga}_{0,35}\text{O}_{20}$  e  $\text{Bi}_{12,285}\text{Ti}_{0,05}\text{Ga}_{0,665}\text{O}_{20}$ . A metodologia experimental anterior

foi repetida. Verificamos que as fases espúrias desapareceram quando consideramos a não estequiometria do composto, como mostrado na figura 3.4. Estes dois experimentos com alto teor de Ga não deixam dúvidas que a fórmula química correta do composto é, portanto, a não-estequiométrica. Além disso, comparando com o BTO puro, figura 3.4, verificamos que a estrutura sillenita foi mantida.



**Figura 3.4.** Difratoograma de pó para os compostos com substituições de 5 e 50% na forma não – estequiométrica . O BTO nominalmente puro está mostrado para comparação.

## 3.2 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

---

O equipamento para o crescimento dos cristais utilizado é composto de um forno resistivo com controle microprocessado, sistema de rotação do cristal, sistema de puxamento milimétrico e sensores acoplados a um microcomputador para controle da temperatura, em diferentes pontos do forno. O equipamento está apoiado em uma base mecanicamente estável e isolada de vibrações proveniente do solo. Originalmente o equipamento foi utilizado no crescimento de cristais semicondutores (Si) e adaptado por Jesiel [43] para o crescimento de cristais óxidos da família sillenita. A principal alteração, naturalmente além da câmara de crescimento, foi possibilitar que o equipamento pudesse ter dois acessos independentes a intervalos de velocidade de puxamento: de 0 até 5mm/h, para o crescimento de cristais de BSO e BGO, e de 0 a 1mm/h conveniente para o BTO. Uma representação esquemática do forno de crescimento está mostrado na figura 3.5. Ele é constituído de um cilindro central de alumina no qual está enrolado a resistência- *fio de Kanthal 18* – formando uma hélice com passos de 4 milímetros. A resistência elétrica total é de  $28.7\Omega$  e a potência útil máxima é de 1150W. Sobre a resistência foi colocado uma camada de cimento refratário e o isolamento térmico lateral foi completado com lã de vidro até a parede metálica externa. As partes superior e inferior do forno foram isoladas com cerâmica refratária. No interior do cilindro ficam a base de apoio do cadinho, um refletor de calor, destinado a melhorar o acoplamento térmico entre as paredes do forno e do cadinho, e dois termopares de Pt x Pt 10%Rh, um posicionado próximo a parede do

forno, ligado a um controlador microprocessador Ciklos, modelo CM4808, com precisão nominal de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , e o outro termopar, destinado a monitorar a temperatura próximo ao fundo do cadinho, ligado a um termômetro digital Fluke, modelo 2190A, com saída para um computador.

### 3.2.1 Medidas de distribuição de temperatura [43]

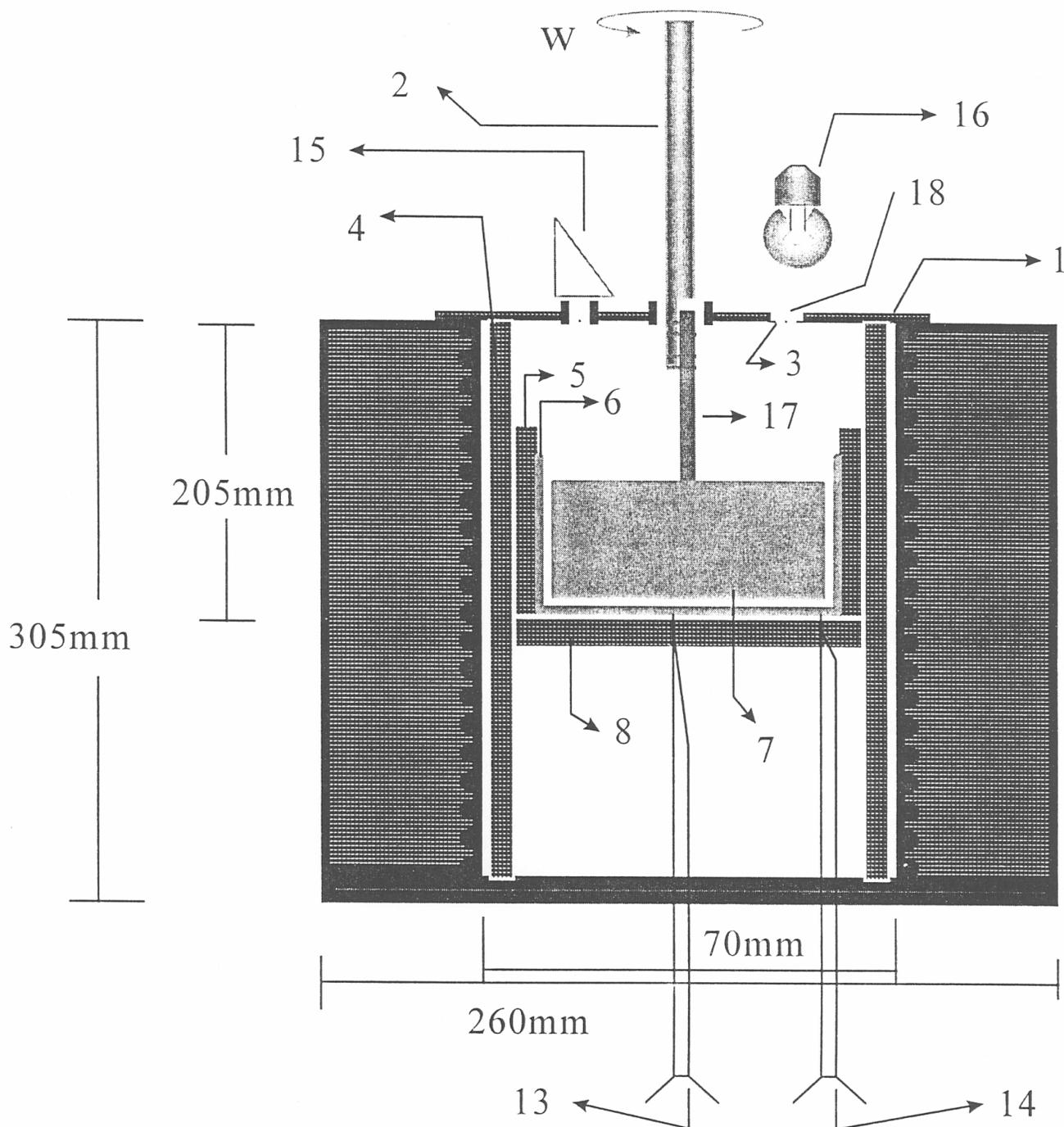
---

Reproduziremos parcialmente os resultados de distribuição de temperatura no forno de crescimento por nós utilizado realizados por Jesiel em sua dissertação de mestrado [43].

As medidas de distribuição de temperatura foram realizadas a  $930^\circ\text{C}$  utilizando um termopar de Pt x Pt 10%Rh ligado a um termômetro digital Fluke 2190A.

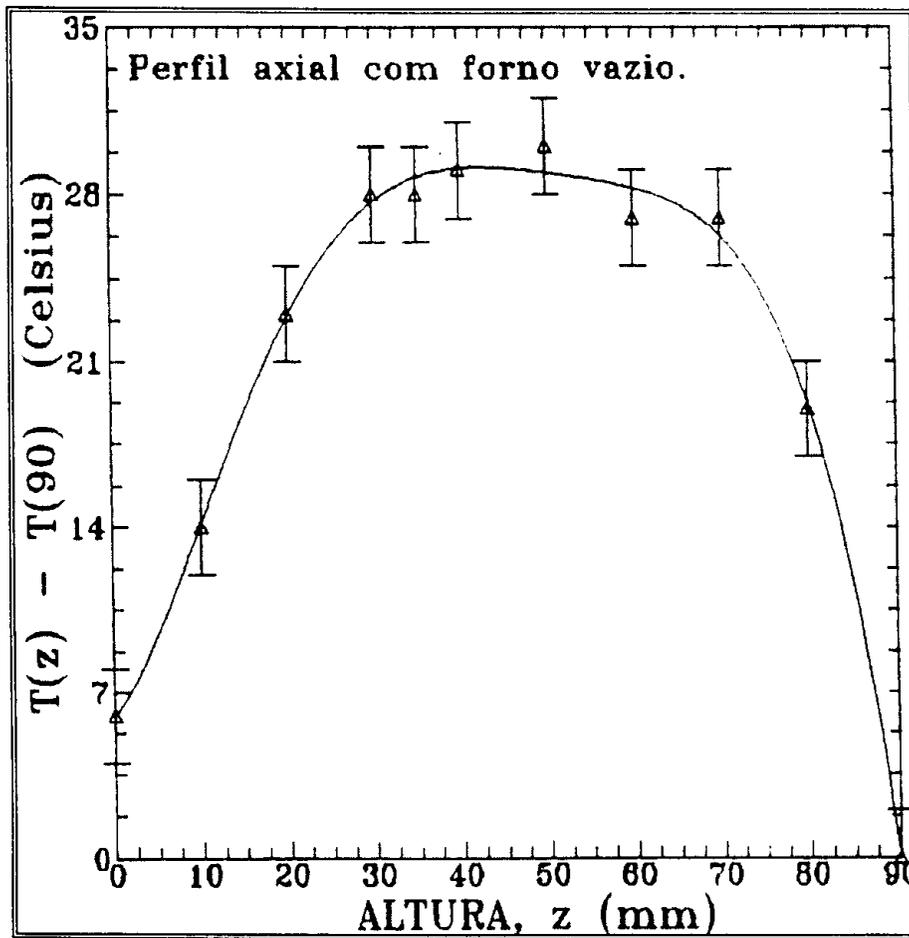
A medida do perfil axial de temperatura do forno sem cadinho, indicado na figura 3.5, foi realizada com o termopar deslocando-se ao longo do seu eixo central. O erro de medida foi de aproximadamente  $2^\circ\text{C}$ . A posição  $z=0$  corresponde à base sobre a qual estará apoiado o fundo do cadinho. O intervalo entre  $z=30\text{mm}$  e  $z=70\text{mm}$  corresponde a uma região de temperatura aproximadamente constante. Como os cadinhos a serem utilizados no crescimento possuem 60 mm de altura, a região com temperatura constante corresponde aproximadamente ao meio do cadinho e termina cerca de 10 mm acima de sua extremidade superior. Assim a interface cristal/líquido estará sempre dentro desta região. Para  $z > 70\text{ mm}$ , temos o efeito da perda de calor

para fora do forno. A presença do cadinho durante o experimento de crescimento alterará as condições de condução de calor no interior do forno.



**Figura 3.5-** Representação esquemática do forno de crescimento dos cristais (corte transversal). (1) Cerâmica de isolamento; (2) dedo-frio; (3) orifício para iluminação interna do forno; (4) tubo cilíndrico de alumina; (5) refletor de alumina; (6) cadinho de platina; (7) material para crescimento; (8) base de apoio do cadinho; (9) resistência de fio de Kanthal; (10) lã de vidro para isolamento; (11) parede metálica externa; (12) fundo do forno; (13) termopar Pt x Pt10%Rh para monitoramento da temperatura; (14) termopar Pt x Pt10%Rh para controlador da temperatura; (15) prisma utilizado para visualização do crescimento; (16) lâmpada utilizada para iluminação da fase líquida; (17) semente utilizada no crescimento; (18) janela de quartzo.

Foram medidos também o perfil axial de temperatura com o cadinho vazio e com carga de BSO. Os resultados são apresentados na figura 3.6 e 3.7, onde, novamente  $z = 0$  corresponde ao fundo do forno,  $z = 40\text{mm}$  é a altura da coluna de líquido e  $z = 60\text{mm}$  é o extremo superior do cadinho. As medidas foram realizadas com o termopar deslocando-se no eixo do forno desde  $z = 0$  até  $z = 65\text{mm}$ .



*Figura 3.6.* - Perfil axial de temperatura medido com o forno vazio. O erro na medida de T é de  $\pm 2^\circ\text{C}$ [43].

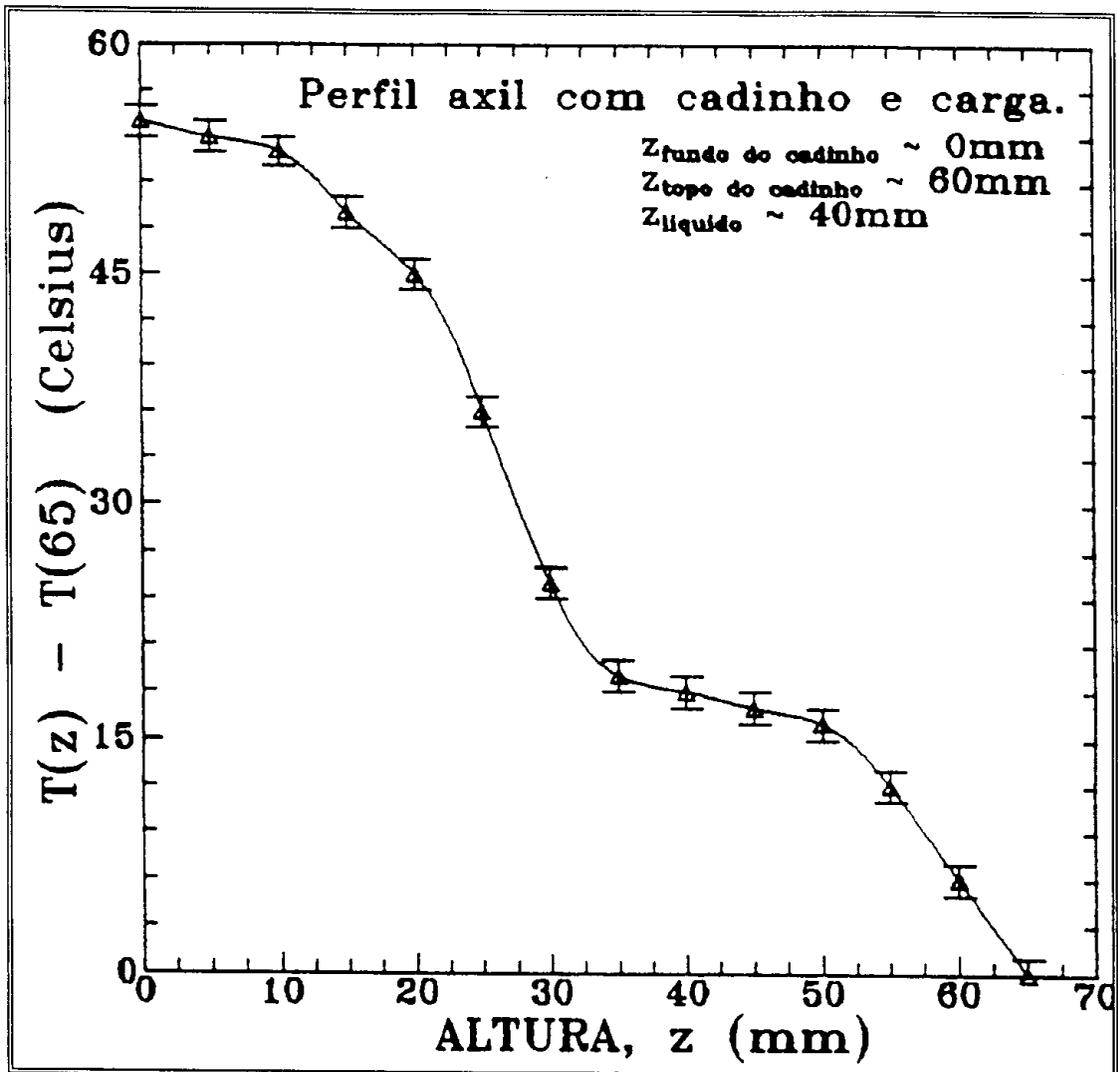


Figura 3.7 - Perfil axial de temperatura com o cadinho e com carga de crescimento no interior do forno. O erro em T é de  $\pm 1^\circ\text{C}$ [43].

A região de  $z=0$  até  $\sim 10\text{mm}$  é mais quente e com temperatura aproximadamente constante. Nesta região a temperatura é mais elevada porque o fundo do cadinho é isolado por cerâmica refratária e, conseqüentemente, o fluxo de calor é essencialmente do fundo do cadinho para a fase líquida. Na região entre  $z \sim 10\text{mm}$  até  $z \sim 30\text{mm}$  tem-se um decréscimo de temperatura que é resultante da diferença de temperatura entre o topo e fundo do cadinho. A região entre  $z \sim 30\text{mm}$  até  $z \sim 50\text{mm}$  é a parte de maior importância, pois nessa zona temos a interface fase líquida/ambiente e o crescimento propriamente dito do cristal. As variações de

temperatura nesta região estão vinculadas ao fato de que acima da fase líquida existe aproximadamente 20mm de parede do cadinho que acaba por atuar como refletor no sentido de homogeneizar a temperatura. Essa variação deverá ser maior se uma maior coluna de fase líquida for utilizada. A região entre  $z \sim 50\text{mm}$  até  $z \sim 65\text{mm}$  é influenciada pela região acima do cadinho, resultando num rápido decréscimo da temperatura.

A diferença de temperatura radial referente a configuração da figura 3.7 foi medida e encontrou-se uma diferença  $\sim 12^\circ\text{C}$  entre o centro e a borda do cadinho. Assim se a temperatura crescer linearmente do centro à borda do cadinho o gradiente de temperatura radial pode ser dado simplesmente pelo quociente de temperatura  $\Delta T/R$ , onde  $\Delta T \sim 12^\circ\text{C}$  e  $R$  é o raio do cadinho. Este gradiente de temperatura radial, da ordem de  $5^\circ\text{C}/\text{cm}$ , é uma situação extrema já que medidas na temperatura varia mais suavemente na região central do que em pontos próximos da borda do cadinho. As medidas feitas sugerem que em torno do centro do cadinho tem-se um gradiente de temperatura menor que  $5^\circ\text{C}/\text{cm}$ .

Foram medidos ainda, o gradiente de temperatura na interface líquida/ambiente mostrado na figura 3.8. Esta medida foi realizada prendendo o termopar no dedo-frio e colocando no cadinho uma carga igual àquela usada no início de cada experimento de crescimento, ou seja, com a superfície da fase líquida aproximadamente 5mm abaixo do topo da boca do cadinho. Em  $z = 0\text{mm}$  corresponde à situação em que apenas a ponta do termopar estava submersa no líquido.

É interessante lembrar que o gradiente de temperatura na interface líquido/ambiente é diferente do gradiente na interface líquido/cristal. O gradiente na interface líquido/cristal é bem menor que o gradiente na interface líquido/ambiente.

Isso se deve às modificações dos fluxos de calor próximo à interface devido à presença do cristal.

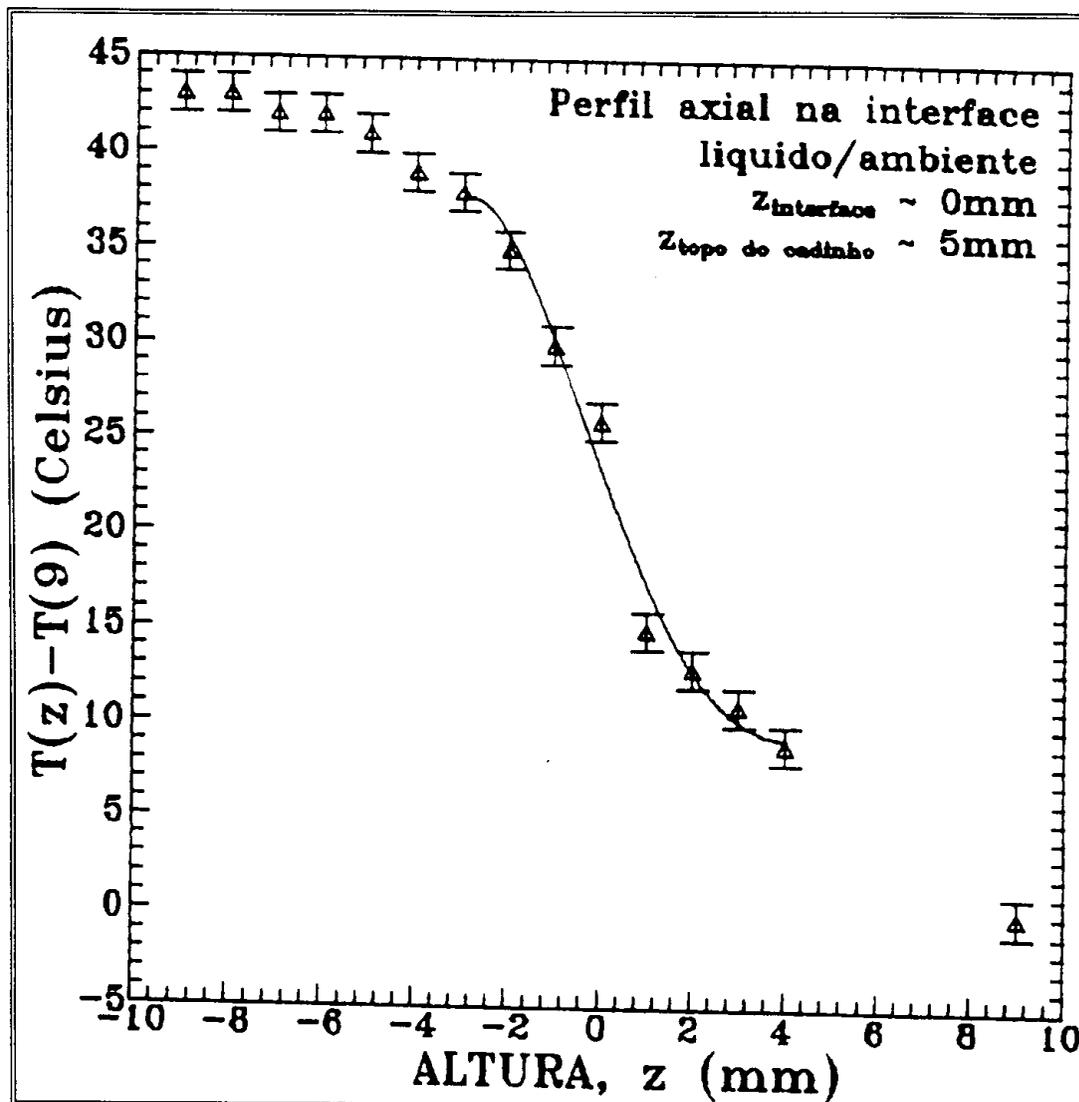


Figura 3.8 - Perfil axial de temperatura na interface líquido/ambiente. O erro na medida de T é de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A curva foi ajustada para z entre -3 e 4mm [43].

### 3.3 DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$

---

O crescimento de cristais poderia ser denominado, em um sentido mais amplo, como o estudo e a investigação do controle das *transições de fase* como o intuito primordial de se obter sólidos monocristalinos. Em conseqüência, conhecer a termodinâmica de transições de fase, bem como a habilidade de deduzir dos diagramas de fases as principais informações necessárias sobre os materiais a serem crescidos, são as chaves para um trabalho eficiente nesta área de pesquisa. As informações advindas de um diagrama de fase vão desde informações microscópicas à informações macroscópicas, tais como: o ponto de fusão, o tipo de fusão estequiométrica (congruente) ou não estequiométrica (incongruente), a escolha do cadinho, escolha de solventes para o crescimento por solução e o tratamento térmico dos cristais.

O diagrama de fases para a mistura binária de óxidos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  é apresentado na figura 3.9[55]. Ao contrário dos outros membros da família sillenita, o BTO funde incongruente, ou seja, o cristal obtido possui uma composição diferente da composição utilizada na fase líquida. Assim sendo, os cristais de BTO são obtidos apenas se utilizarmos uma solução em que haja excesso de óxido de bismuto.

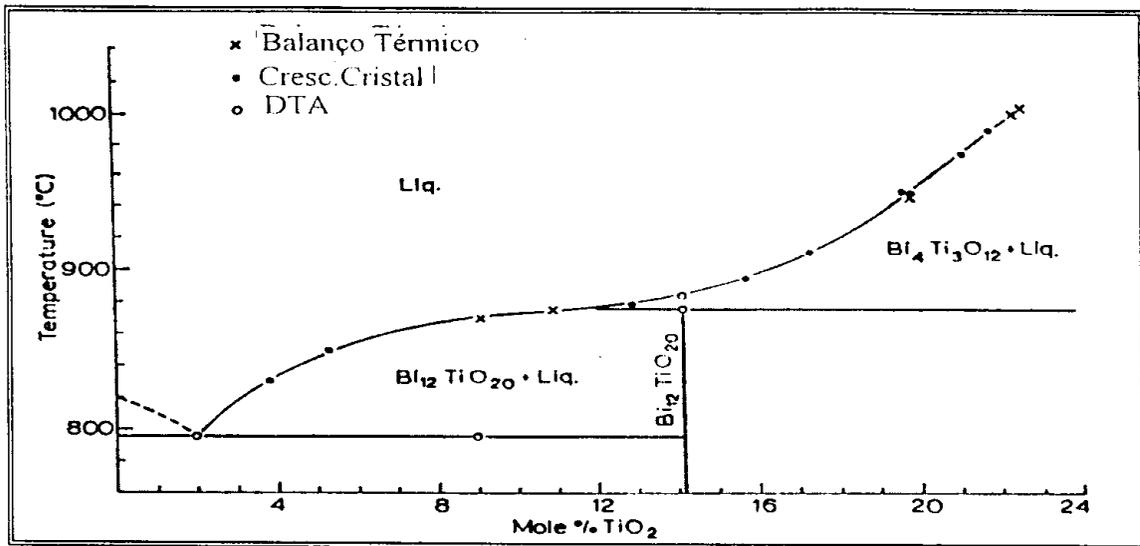


Figura 3.9 Diagrama de fase do sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> [55]

Bruton [55] tentou crescer cristais de BTO a partir da composição 6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>, utilizando o método Czochralski, e obteve cristais contendo excesso Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Do diagrama de fase da figura 3.8 pode-se verificar ainda que os cristais devem ser crescidos a partir de uma composição entre 4 e 12 mol % de TiO<sub>2</sub> na fase líquida. Na literatura, o BTO tem sido crescido a partir de composições de 8 a 11 moles % de TiO<sub>2</sub>; correspondendo à proporções molares no intervalo de aproximadamente 11:1 até 8:1 de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.1 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS Bi<sub>12</sub>Ti<sub>(1-X)</sub>Ga<sub>X</sub>O<sub>20-X/2</sub> (BTGaO)

Inicialmente os compostos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, provenientes da Johnson-Matthey ou Aldrich, com 99.9995% de pureza nominal, e Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), proveniente da Alfa Aeson, foram medidos na proporção estequiométrica desejada e misturados

mecanicamente, para posteriormente serem colocados em um cadinho de platina e fundidos. Nós utilizamos dois tipos de cadinhos de platina com 3% de irídio nos experimentos de crescimento dos cristais. O primeiro, com diâmetro interno de aproximadamente 46mm e altura de 60mm e, o segundo, com diâmetro interno de 34mm e altura de 35mm.

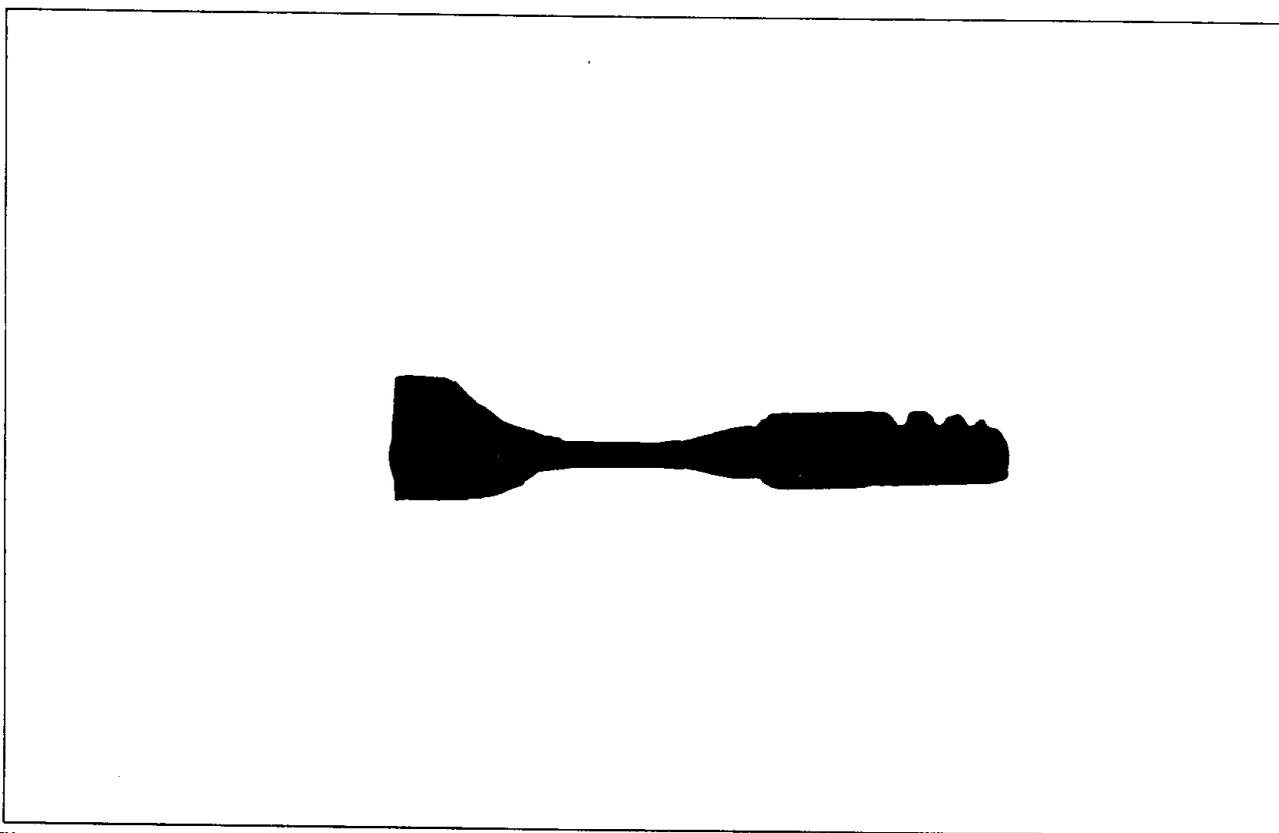
O processo de fusão de toda a carga do material foi realizado em diversas etapas, até que o volume da fase líquida estivesse a 5mm da borda do cadinho. Deste modo, o gradiente de temperatura axial na interface de crescimento era equivalente àquele medido anteriormente. Após a colocação do cadinho no forno de crescimento, este era mantido por aproximadamente 60 horas numa temperatura superior à de crescimento ( $\approx 50^{\circ}\text{C}$  acima do ponto de fusão) para homogeneizar a fase líquida.

Para o crescimento dos cristais utilizamos sementes de cristais de BGO ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ) orientadas na direção  $\langle 100 \rangle$ , com dimensões de  $5 \times 5 \times 35 \text{ mm}^3$ . As sementes foram amarradas ao dedo-frio por meio de fios de platina e centradas com relação ao forno (correspondendo ao eixo térmico do sistema). Essa etapa é crítica e exige muito cuidado, pois um desalinhamento entre o eixo do forno e o eixo térmico do sistema, faz com que o processo de crescimento do cristal seja assimétrico. Um exemplo de assimetria de crescimento está mostrado na figura 3.10 para o cristal *LU-BTGaO*, crescido a partir da retirada de um cristal da fase líquida que inicialmente tinha 30% de substituição de Ga. A temperatura de crescimento usada para os cristais com substituição do Ti pelo Ga foi inferior a do BTO puro ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$  menor).

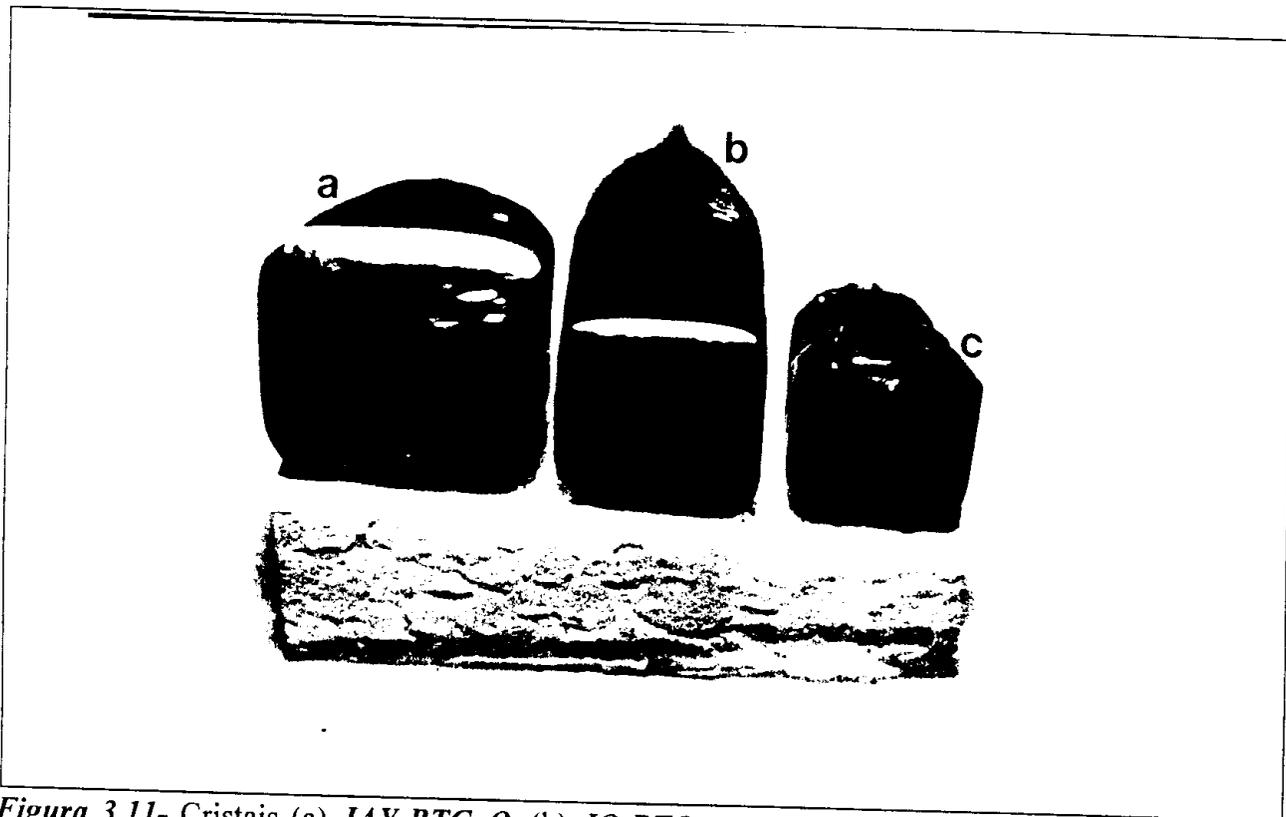
A taxa de puxamento dos cristais de BTO e BTGaO variaram de 0.25 a 0.30 mm/h e a taxa de rotação foi mantida constante durante cada experimento, mas variou de 25 a 30 rpm para diferentes processos. Alterações na taxa de rotação do cristal podem provocar modificação na interface de crescimento, o que pode levar a

diferentes mecanismos de formação de defeitos no cristal. A figura 3.11 mostra três cristais preparados com taxa de rotação de 20, 25 e 28 rpm. Verificamos que a interface altera-se de convexa (Na-BTO) a plana (Jo-BTO), no estágio de crescimento em que foram retiradas da fase líquida, quando aumentamos a taxa de rotação.

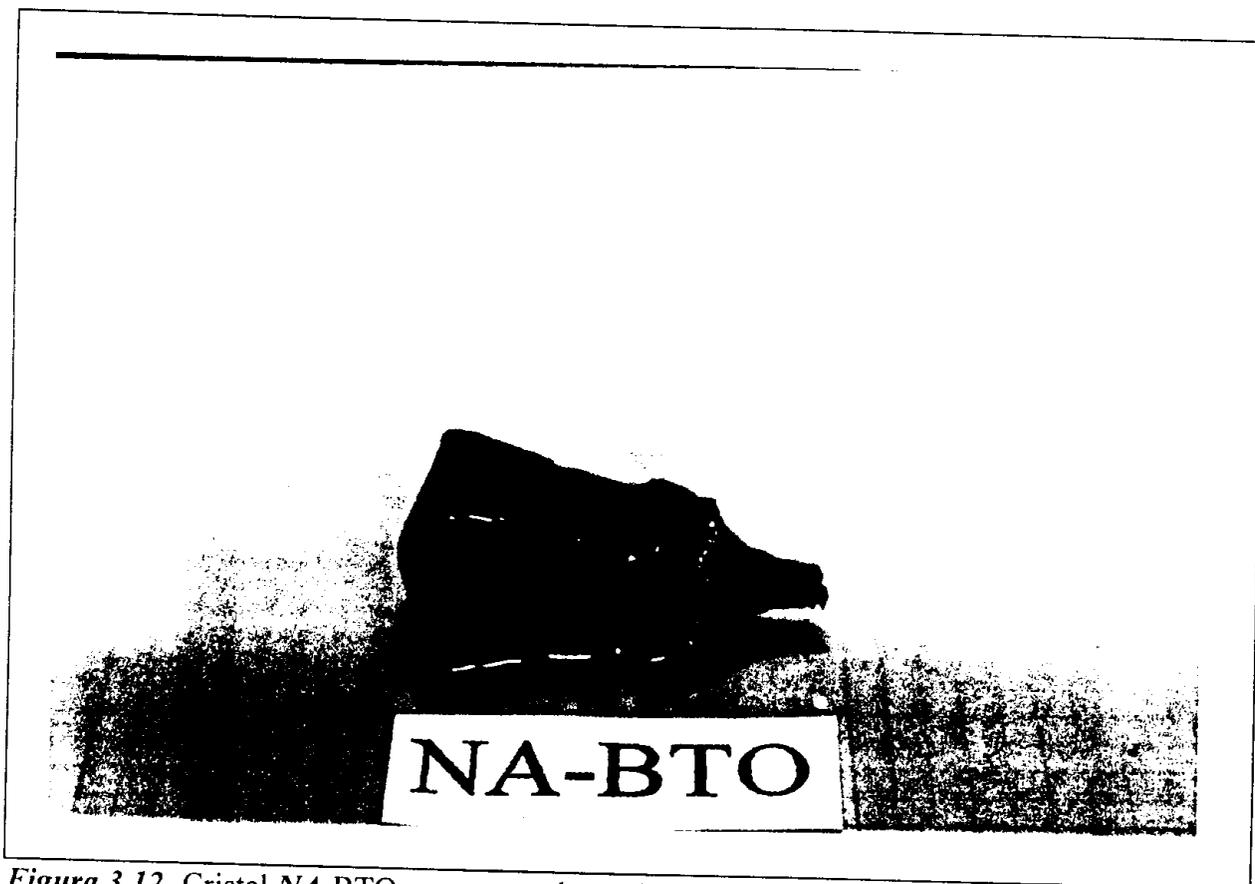
Os cristais de BTO e BTGaO crescidos foram todos facetados e com “diâmetros” de 11 até 19 mm (medido pela circunferência que inscreve o cristal) e com massas de 12 até 70 gramas. De acordo com [43] as faces mais proeminentes são pertencentes a família  $\{100\}$  seguida das faces  $\{110\}$ , que são menos desenvolvidas. Alguns dos cristais apresentaram uma grande flutuação de diâmetro, figura 3.12, devido às fortes alterações no programa de temperatura de crescimento, como discutido na seção 2.1 e 2.2, em adição a estas flutuações surgem defeitos macroscópicos nos cristais, principalmente a formação de inclusões.



**Figura 3.10-** Cristal *LU-BTGaO*. Assimétrica no corpo proveniente da má centralização do cadinho no forno de crescimento. Cristal resultante de um segundo experimento com uma carga preparada inicialmente com substituição de 30% .

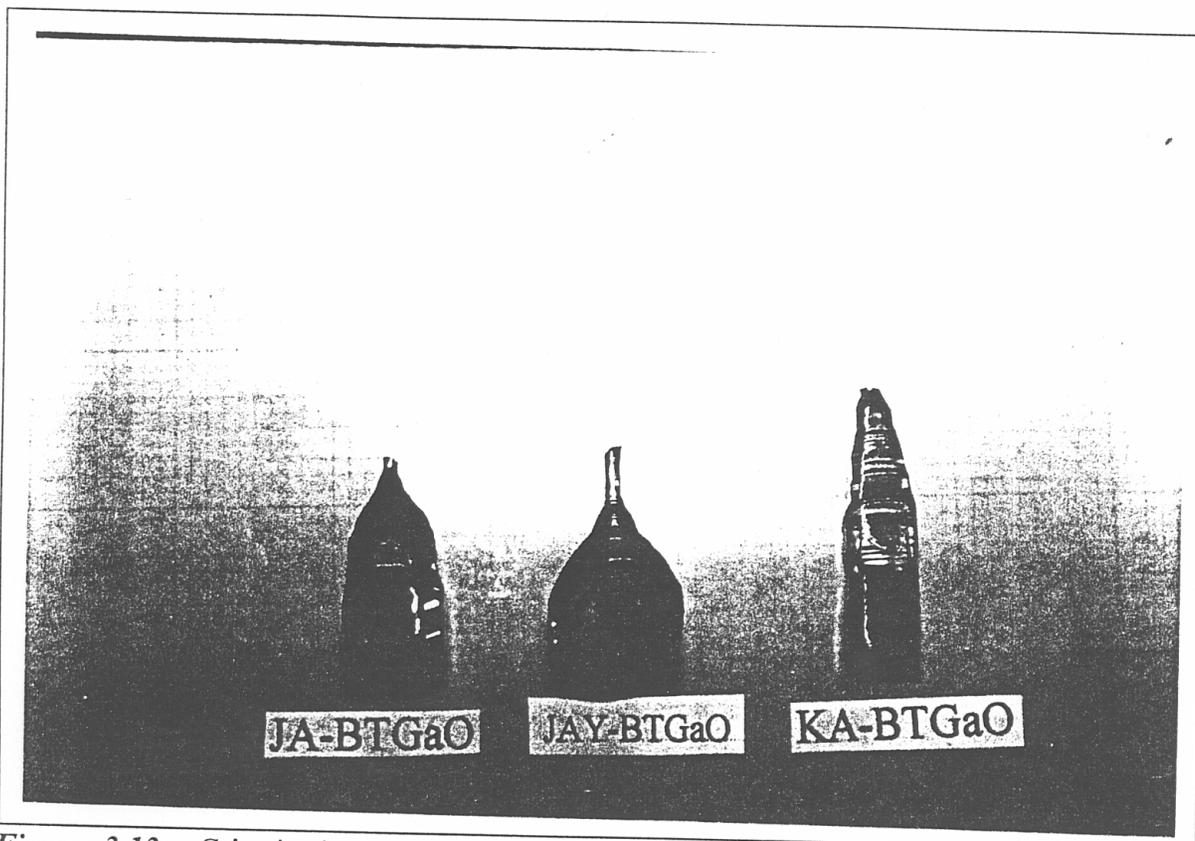


*Figura 3.11-* Cristais (a) *JAY-BTGaO*, (b) *JO-BTO* e (c) *NA-BTO*, da esquerda para a direita. Variações na forma da interface associada a diferença na taxa de rotação. *JAY-BTGaO* foi crescido com uma taxa de rotação de 20rpm, *JO-BTO* com 28rpm e *NA-BTO* com 25rpm.

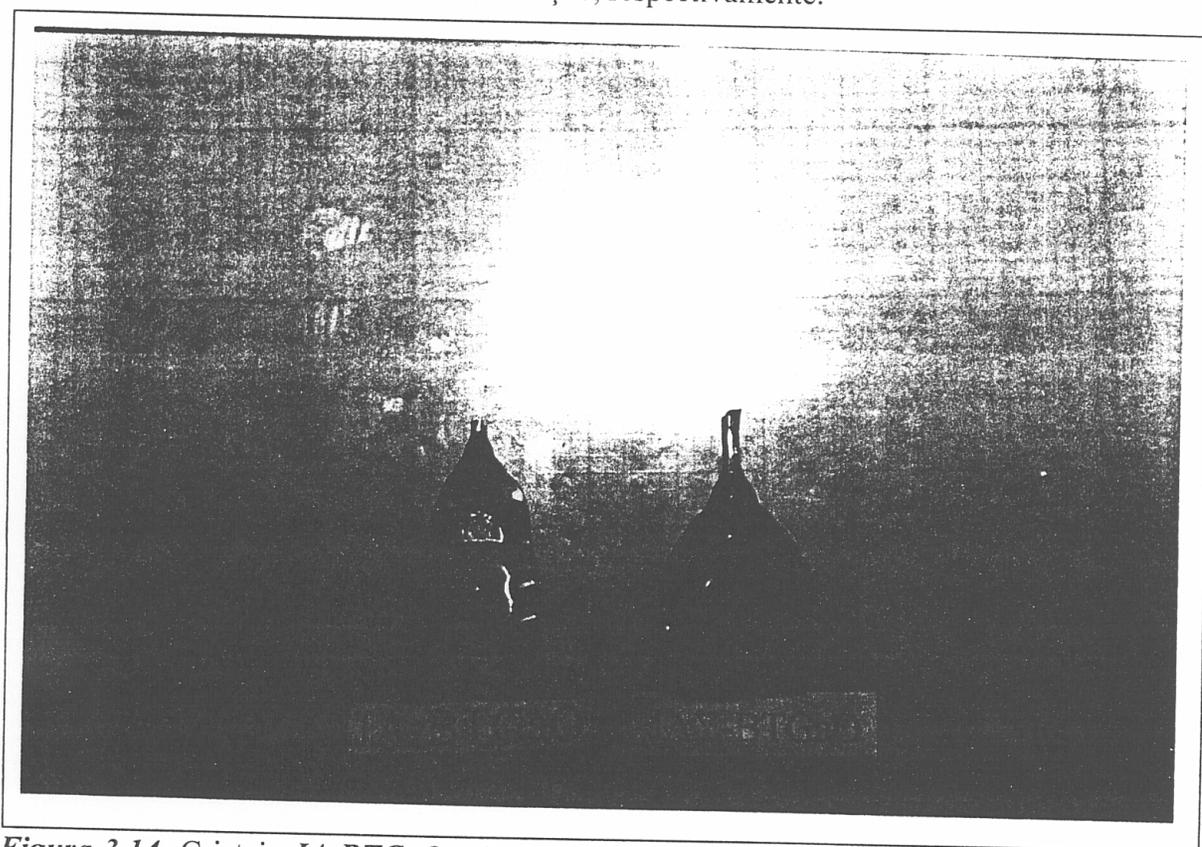


*Figura 3.12-* Cristal *NA-BTO*, apresentando variações de diâmetro e interface convexa.

Uma característica importante nos cristais de BTGaO crescidos foi a sua maior transparência na região do visível do que os cristais de BTO puro, como será mostrado no próximo capítulo. Na figura 3.13, mostramos os cristais crescidos com diferentes concentrações nominais de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Um cristal de BTO puro também está mostrado. É nítido que o cristal de BTGaO com 30 % de substituição de Ga na partida é muito mais claro do que o BTO nominalmente puro. Um fato importante é que cristais crescidos da mesma fase líquida (aqui denominados como segundo crescimento) apresentaram a cor semelhante a do BTO, cor “avermelhada”, diferente dos cristais crescidos no primeiro crescimento. Essa diferença na cor pode estar relacionada com a incorporação preferencial do Ga na fase sólida, revelando que o coeficiente de segregação efetivo do gálio na matriz do BTO é maior que 1. Uma outra possibilidade é a evaporação do óxido de gálio entre um crescimento e outro. Essas hipóteses são detalhadamente estudadas no capítulo IV através de medidas de composição realizadas em lâminas provenientes dos cristais. A figura 3.14 mostra dois cristais crescidos nestas circunstâncias, com composição de partida de 10 % de substituição de Ga. O cristal JA-BTGaO apresenta uma cor mais clara diferente do cristal JAY-BTGaO (segundo crescimento). O cristal Jay-BTGaO apresentou a cor avermelhada típica do BTO puro sugerindo que este cristal possui baixo teor de gálio.

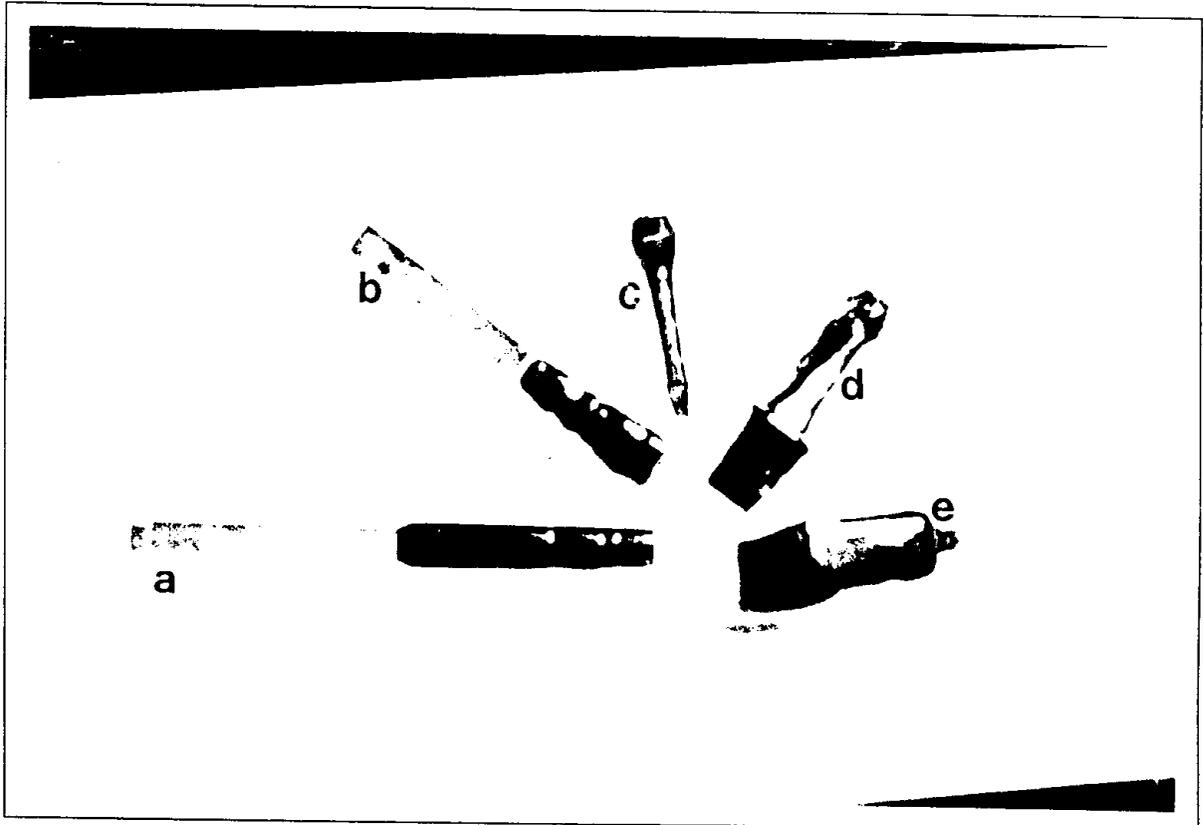


*Figura 3.13* - Cristais de BTGaO com diferentes taxas de óxido de gálio na fase líquida. Ja-BTGaO e Jay-BTGaO e Ka-BTGaO. 10% de substituição, primeiro e segundo crescimento, e 30% de substituição, respectivamente.



*Figura 3.14*- Cristais *JA-BTGaO* e *JAY-BTGaO* crescidos a partir da mesma fase líquida com 10% de substituição. Diferença de cor pode ser associada a menor incorporação de gálio no cristal obtido em um segundo crescimento.

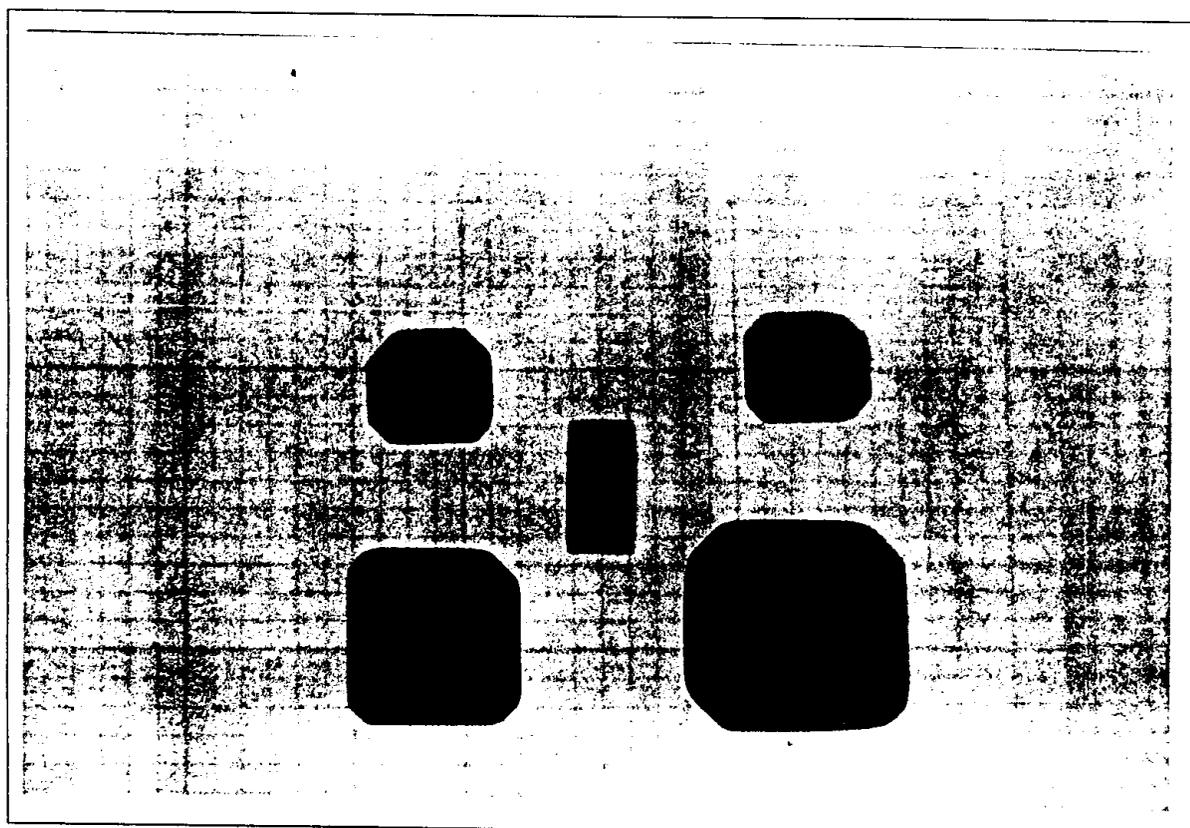
Experimentos com concentrações nominais de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  na fase líquida superior a 30% de substituição não produziram cristais, como podíamos esperar dos resultados de síntese de estado sólido. A figura 3.15 mostra algumas tentativas realizadas de puxamento. O Teor de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  foi de 50 e 60% na fase líquida em substituição ao  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.15** - Cristais crescidos com alto teor de Ga na fase líquida. a e b apresentaram uma camada opaca em seu centro, c presença do “core”, d policristalinidade e e presença de trincas provenientes de tensões térmicas.

Para o resfriamento dos cristais foram utilizados dois programas de temperatura: primeiramente, a temperatura de crescimento era reduzida a uma taxa de  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $400^\circ\text{C}$  e, em seguida, a temperatura era reduzida até a temperatura ambiente a uma taxa de  $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$ , como sugerido por Brice[45]. Ao final de cada processo de crescimento, os cristais foram submetidos a um tratamento térmico, com o objetivo específico de minimizar as tensões internas geradas no processo de crescimento. O tratamento térmico foi realizado em um forno resistivo separado. A

taxa de subida de temperatura foi de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a  $700^{\circ}\text{C}$  e mantida constante por 48 horas. O resfriamento do cristal até a temperatura ambiente foi efetuado na mesma taxa. Após o tratamento térmico as amostras foram cortadas com dimensões apropriadas, sendo orientadas e polidas para realização das caracterizações ópticas. Algumas das amostras cortadas e polidas estão mostradas na figura 3.16.



**Figura 3.16-** Lâminas dos cristais *JA-BTGaO* (primeiro experimento com substituição de 10%), *JAY-BTGaO* (primeiro experimento com substituição de 10%) e *KA-BTGaO* (substituição 30%) cortados e polidos.

### 3.3.2 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS DE $\text{Bi}_{12}[\text{Ga}_x\text{Bi}_{(1-x)}]\text{O}_{19.5}(\text{BGaO})$

---

No diagrama de fase parcial do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  [56], mostrado na figura 3.17, o BGaO apresenta fusão congruente a  $825^\circ\text{C}$ . Além disso, podemos obtê-lo em duas outras regiões de coexistência da fase b.c.c. + líquido ( 4 a 8 mol% de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), mas agora com excesso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Para a preparação destes cristais, utilizamos as mesmas proporções molares (  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  de 21:1 e 18:1) de Zaldo et.al.[35]. As sementes, os cadinhos e os procedimentos experimentais foram semelhantes àqueles utilizados no crescimento dos cristais de BTO:Ga. As taxas de rotação variaram de 25-30rpm e as de puxamento de 0,3-0,4mm/h. Após o crescimento, os cristais foram submetidos a diferentes taxas de resfriamento, de 0,2 a  $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ . A figura 3.18 mostra alguns dos cristais preparados. Todos eles apresentaram o defeito denominado “core”; região escura no interior do cristal.

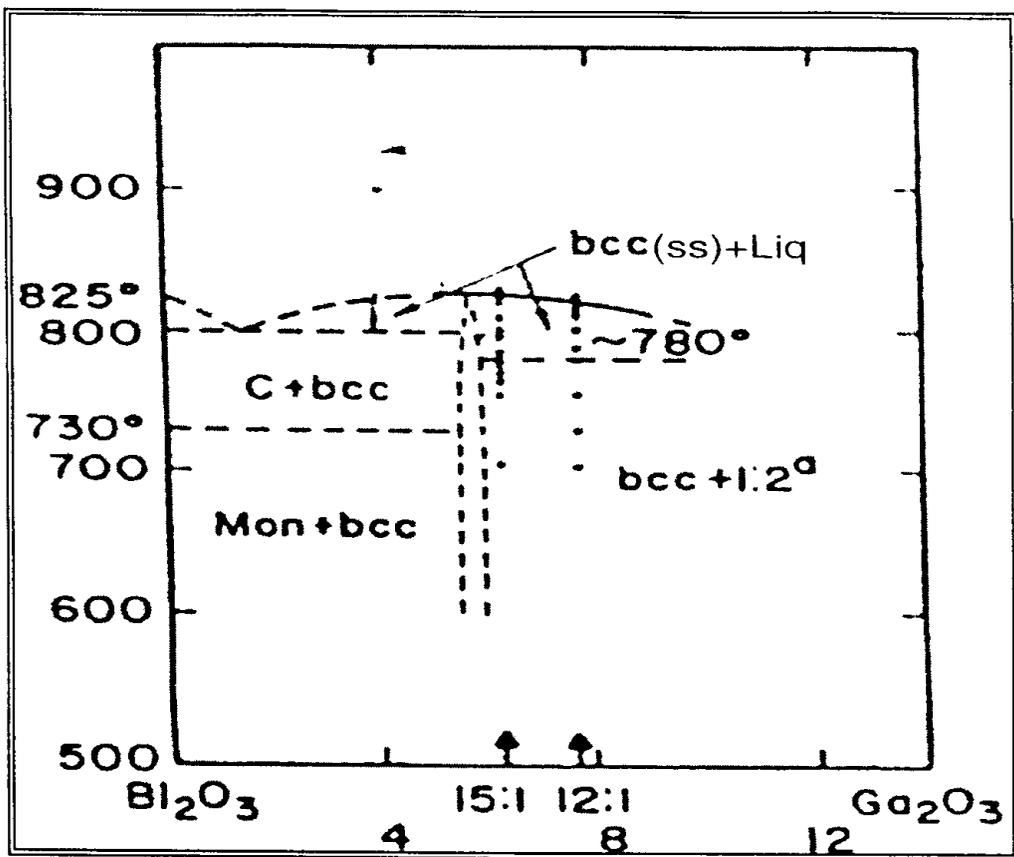


Figura 3.17- Diagrama de fase do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [56]

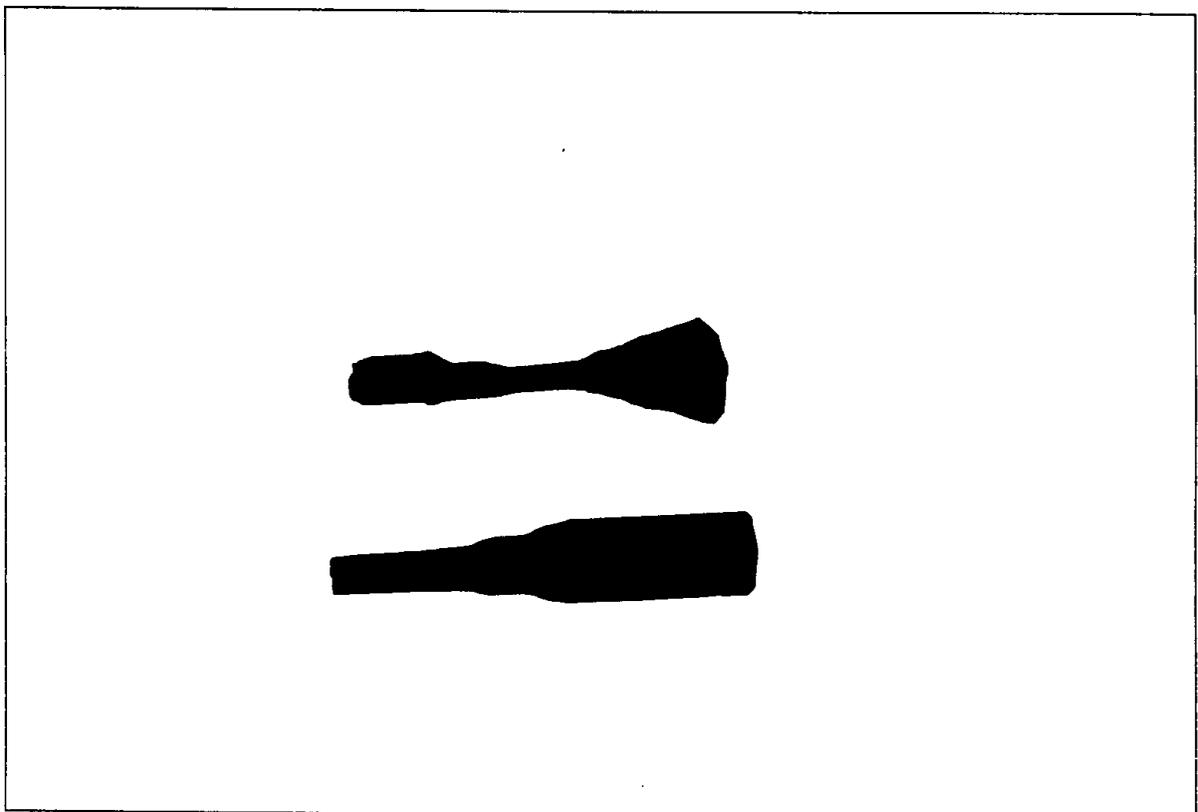


Figura 3.18-Cristais Ge e Lu-BGaO crescidos com composição inicial de  $20\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Presença do core no cristal Ge-BGaO.

---

## CAPÍTULO 4:

# CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA

---

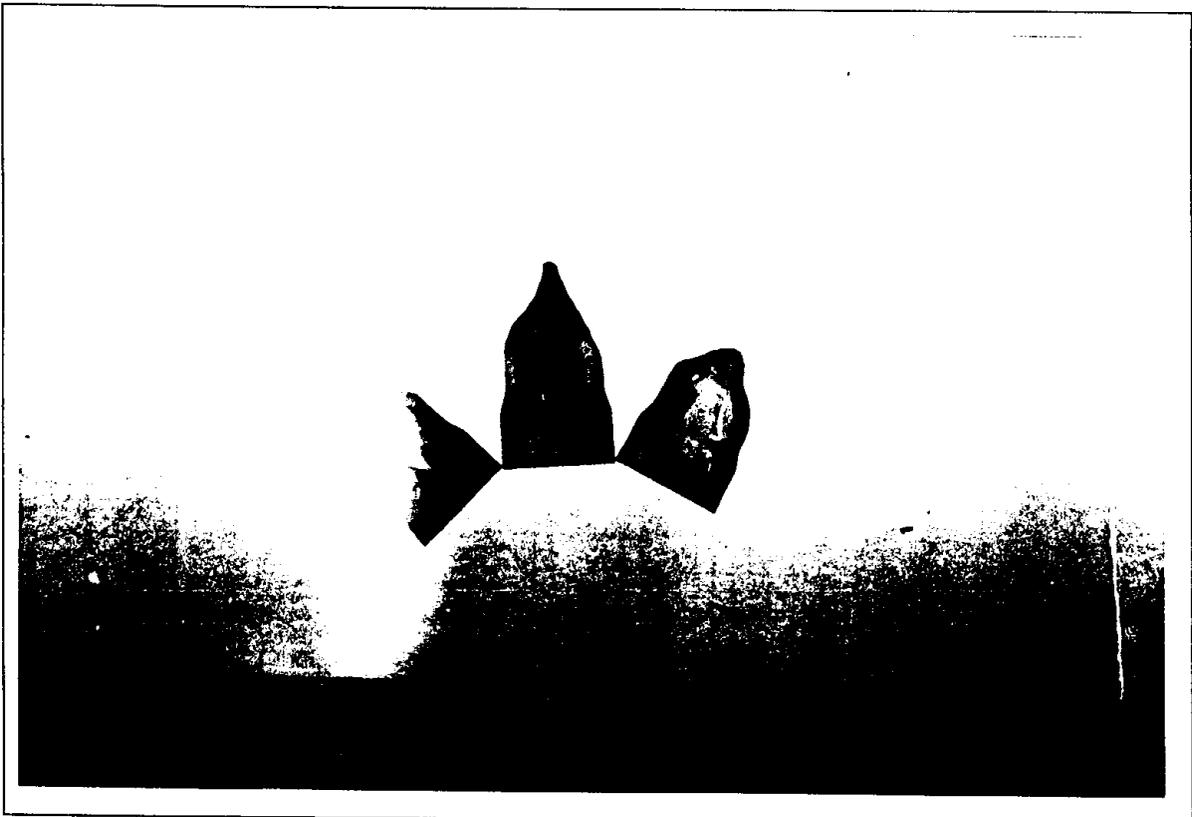
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 4.1.1 DEFEITOS MACROSCÓPICOS NOS CRISTAIS.

---

Os defeitos macroscópicos típicos em cristais crescidos a partir da fusão são as inclusões, sólida e/ou gasosa, estrias e o “core”. Inclusões estão presentes nos cristais quando ocorre flutuações dos parâmetros de crescimento na interface sólido/líquido, como por exemplo, alterações da temperatura, da velocidade e etc., ou quando ocorre o ancoramento da impureza na interface sólido/líquido, de modo que o seu avanço incorpora-a ao sólido. De acordo com Cockayne [57], as estrias - que são uma constante em materiais óxidos crescidos a partir da fusão - são associadas a variações composicionais devido a flutuações na velocidade de crescimento; que podem estar relacionadas a instabilidades convectivas na fase líquida. Este defeito aparece com maior frequência em cristais dopados ou não-estequimétricos. A presença de uma área central, em forma de coluna, de cor diferente do restante do corpo do cristal é o defeito denominado “core”. Este defeito aparece em vários materiais, de semicondutores [58] a óxidos [59], preparados por CZ [60] ou Bridgman [61].

Em nossos cristais de BTGaO os três tipos de defeitos macroscópicos não foram sempre presentes, a exceção das estrias. Lâminas polidas paralelamente a direção de crescimento do cristal Ja-BTGaO (10 % de Ga), mostradas na figura 4.1, evidenciam uma grande quantidade de inclusões - região escura e também a de cor amarela. A presença dessas foram associadas a variação do diâmetro do cristal, como consequência de um rápido abaixamento da temperatura, e a modificação da forma da interface sólido/líquido durante o crescimento. As figuras 4.2 e 4.3 mostram mais detalhadamente a região amarela e o seu desaparecimento na extremidade final do cristal, respectivamente. Não conseguimos determinar a variação na composição química da região amarela.



**Figura 4.1.** Cristal Ja-BTGaO (10% de substituição). Corte paralelo à direção de crescimento presença de inclusões, estrias e segregação do gálio.

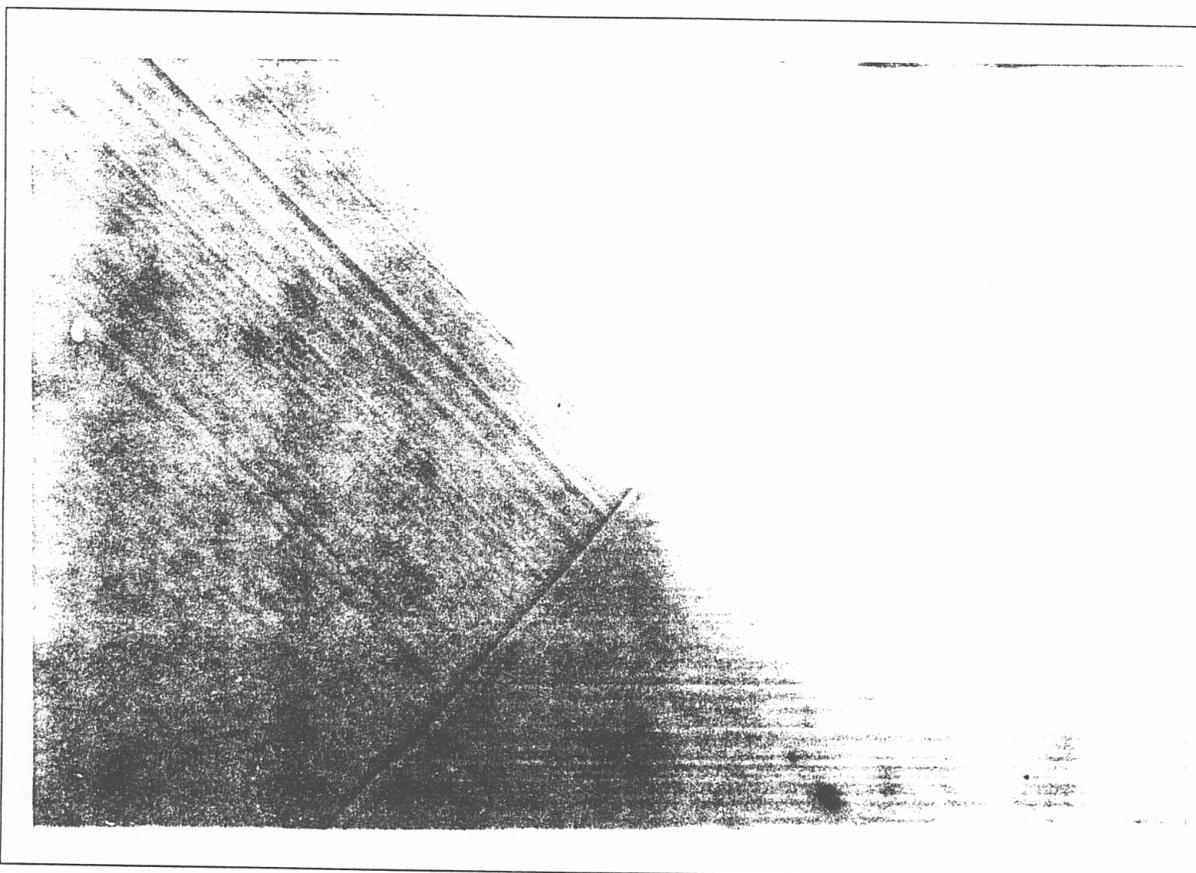


*Figura 4.2.* Coluna amarela no corpo do cristal associada a segregação de material. Foto realizada no microscópio óptico com aumento de 50 vezes.

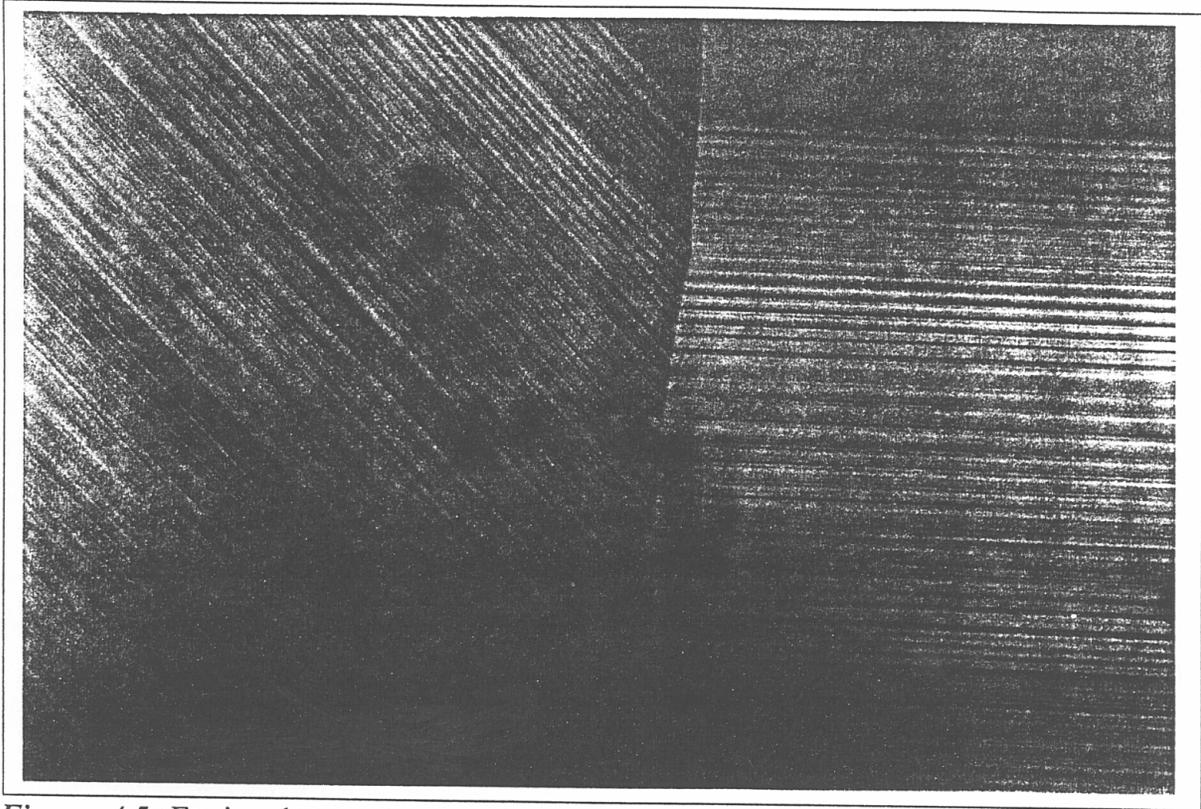


*Figura 4.3.* Presença de inclusões escuras no final do corpo do cristal e indicação do desaparecimento da camada segregada. Foto realizada no microscópio óptico com aumento de 50 vezes..

No primeiro estágio do crescimento do cristal Ja-BTGaO (10% de substituição) ocorreu o aparecimento de um intenso padrões de estrias, como mostrado na figura 4.4. A forma da interface sólido/líquido em nossos cristais, numa região inicial, foi convexa para o líquido e facetada, como evidenciado pelo padrão de estrias. A transição da forma da interface de convexa a plana, normalmente, ocorreu com captura de inclusões. Especificamente no cristal Ja-BTGaO a forma da interface em sua região final ainda foi convexa, como mostrado na figura 4.5.

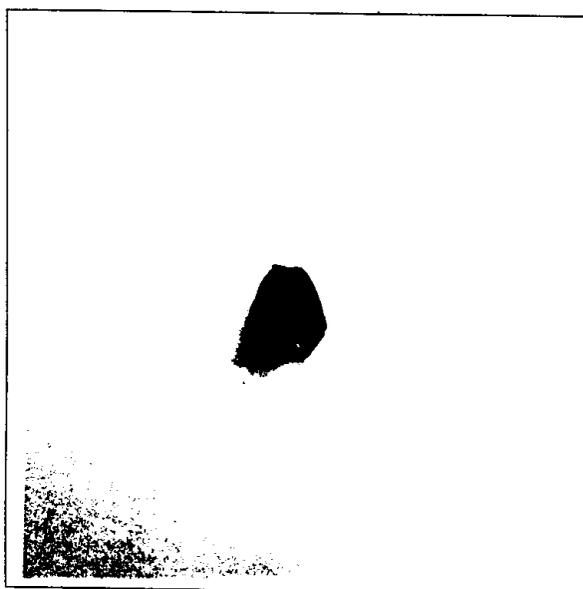


*Figura 4.4.* Estrias de crescimento no início do corpo do cristal Ja-BTGaO associada a convexidade da interface. Foto tirada no microscópio óptico com aumento de 50 vezes.



**Figura 4.5.** Estrias de crescimento no final do corpo do cristal Ja-BTGaO relacionada a concavidade da interface no final do crescimento. Foto tirada no microscópio óptico com aumento de 50 vezes.

Em nossos experimentos o “core” esteve presente com maior frequência e clareza nos cristais de BGaO, como pode ser visto na figura 4.6. A sua presença nos cristais de BTGaO quando existiu foi menos acentuada. A razão do aparecimento do “core” ainda é um assunto de muita controvérsia [62,63]. Nos dois trabalhos de crescimento destes cristais [34,35], não existe qualquer informação sobre o aparecimento ou não deste defeito macroscópico. Eliminar ou diminuir a presença deste defeito em cristais da família sillenita é uma busca contínua dos pesquisadores da área de ciência dos materiais.



*Figura 4.6-* Cristal La-BGaO. Indicação da camada escura central no corpo do cristal, core.

#### 4.1.2 PARÂMETRO DE REDE

---

É de extrema importância para a caracterização cristalográfica de um material conhecer o valor do seu parâmetro de rede, principalmente quando preparamos novos compostos. Para a determinação do parâmetro de rede utilizamos um programa de refinamento pelo método de mínimos quadrados, programa MQ de autoria de *José M. Villack Pinheiro, Sílvio Ranho Teixeira e Yvone P. Mascarenhas (IFQSC/USP)* e transcrito para PC por *C.O.P.Santos*. O programa MQ tem como parâmetros de entrada os índices de Miller dos planos cristalinos, o ângulo de difração e o tipo de radiação utilizado e um parâmetro de rede inicial que se deseja refinar, neste caso o parâmetro de rede inicial pode ser o do BTO nominalmente puro. A indexação dos picos de DRX para

os difratogramas dos compostos sintetizados na forma estequiométrica, não-estequiométrica e para amostras na forma de pó dos cristais Jay-BTGaO e La-BGaO foi realizada comparando-se com o difratograma do BTO puro. Na tabela 4.1 estão os resultados do parâmetro de rede,  $a$ , obtidos. A precisão e o erro apresentado nos valores foram obtidos pelo programa e representam o desvio padrão dos dados de entrada.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros de rede.

BTO Nominalmente puro (Å)	Substituição Esteq. (Å)		Substituição Não-Esteq. (Å)		BGaO Nominalmente puro (Å)
	(X=10%)	(X=20%)	(X=5%)	(X=50%)	
10.1768	10.1776	10.1823	10.1826	10.1834	10.1823
±0.0003	± 0.0003	±0.0005	±0.0015	±0.0015	±0.0001

#### 4.1.3 COMPOSIÇÃO DOS CRISTAIS E COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO EFETIVO

---

A diferença nas cores entre dois cristais puxados de uma mesma fase líquida, associado a quantidade de Ga, levou-nos a investigar a variação da composição em detalhes. A composição e, conseqüentemente, a determinação do coeficiente de segregação efetivo foi realizada utilizando-se num microscópio eletrônico de varredura.

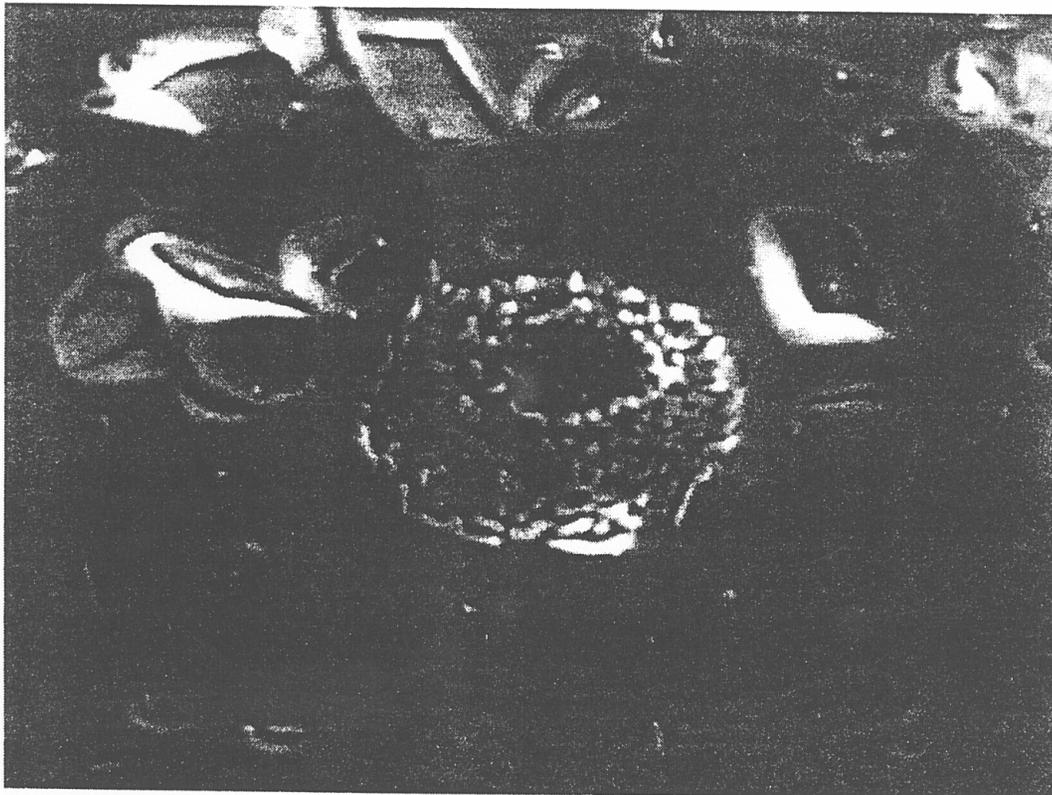
O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) apresenta vários modos de análise. A cada modo está associado uma energia característica proveniente da interação do feixe eletrônico aplicado em relação à amostra a ser analisada. O produto desta interação pode ser elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-x característicos e fótons de diversas energias. Cada modo de interação está associado a informações sobre diversas propriedades físicas e químicas[64].

Partindo da lei de *Moseley*, que relaciona o comprimento de onda dos raios-x característicos com o número atômico do átomo responsável pela emissão, expressa matematicamente por  $\lambda = K(Z-\sigma)^{-2}$ , onde  $K$  e  $\sigma$  são constantes características que diferem para cada série de raios-x duas técnicas espectroscópicas de raio-x são utilizadas para quantificar uma amostra: a primeira é a espectroscopia de dispersão em comprimento de onda, WDS (Wavelength- dispersive spectroscopy), com a qual é utilizado comprimento de onda característico para identificar elementos químicos; a segunda é a espectroscopia de dispersão em energia, EDS (energy-dispersive spectroscopy) que usa a energia de fótons[68]. O WDS tem limite de detecção de 0.01% enquanto o EDS de 0.1%(em peso); o WDS pode ser usado para medidas quantitativas quando  $Z \geq 4$ , enquanto EDS pode ser usado quando  $Z \geq 11$ [64]. A microanálise eletrônica pode ser usada tanto para obter informações qualitativas como quantitativas. A análise quantitativa exige o uso de padrões com composições conhecidas e de cálculos para a correção dos dados.

Neste trabalho, as análises foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do DFCM/IFSC/USP, que possui um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS-DSM960 sendo acoplado um sistema analisador dispersivo de energia(EDS) Link Systems QX 2000. Um feixe de elétrons a uma tensão de 20KV

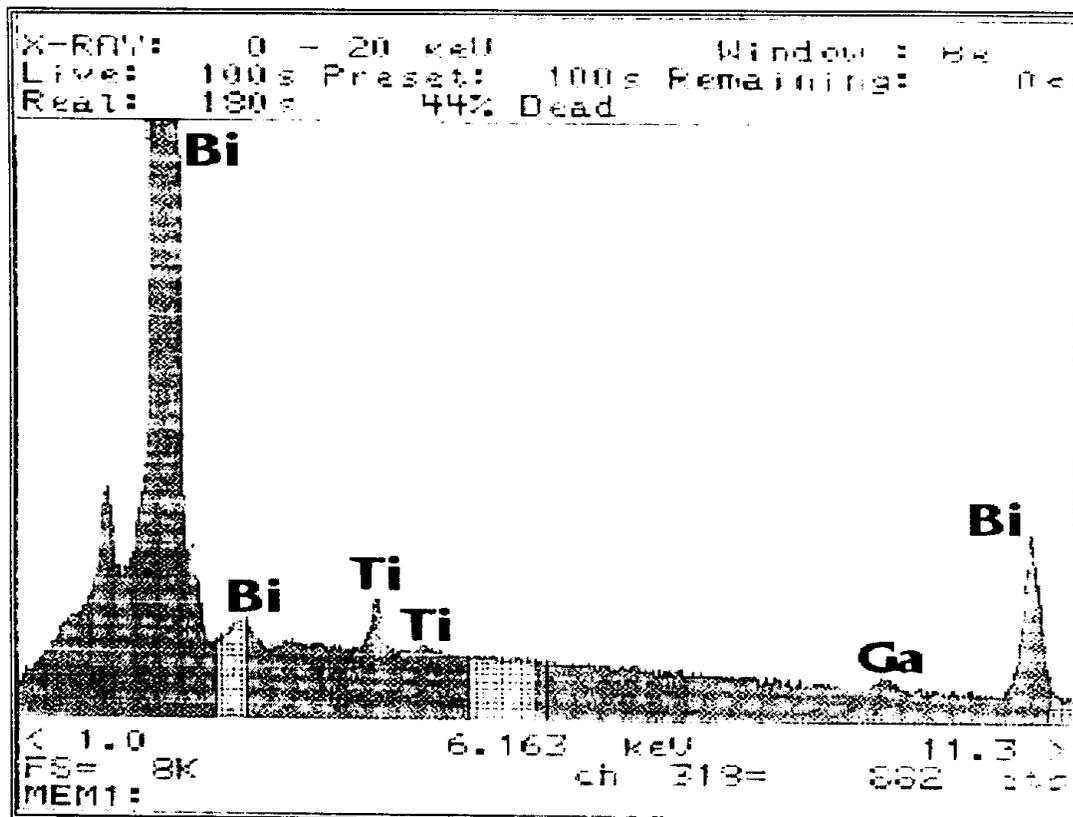
excita a amostra e um sinal de raios-X característico, na faixa de 0,5 a 10 KeV, é coletado num detetor de elétrons retroespalhados. A determinação quantitativa da composição porcentual em átomos dos elementos do composto foi obtida a partir de padrões de elementos puros e com correção pelo método ZAF (número atômico, Z, absorção, A, fluorescência, F).

Duas hipóteses foram abordadas e investigadas para entender a diferença de cores dos cristais. A primeira, foi a possibilidade do óxido de gálio evaporar durante o processo de crescimento, já que todo processo tem um tempo médio de duração de quinze dias e nesse período a fase líquida é mantida a uma temperatura superior a sua temperatura de fusão. Essa possibilidade foi descartada devido a baixa pressão de vapor do óxido de gálio, ou seja, da ordem de  $10^{-15}$  N/m<sup>2</sup>, calculado a uma temperatura de 900°C; sendo essa a temperatura média de crescimento utilizada. No entanto, verificamos em alguns experimentos que na superfície do cristal crescido havia uma fase rica em Ga evaporado. No cristal Ka-BTGaO (30 % de substituição e com ótima homogeneidade na cor) verificamos em diferentes pontos de sua superfície externa, pequenas “ilhas”, figura 4.7, de composição  $Bi_{5,83 \pm 0,56}Ti_{0,4 \pm 0,1}Ga_{6,75 \pm 0,55}O_{19,67}$ . Os desvios apresentados na fórmula química são fornecidos pelo equipamento. A área analisada foi de 0,9 x 0,9 mm<sup>2</sup>.



*Figura 4.7-* Micrografia na superfície do cristal Ka-BTGaO. Aumento de 2000 vezes. Indicação de material com alto teor de Ga, evaporado.

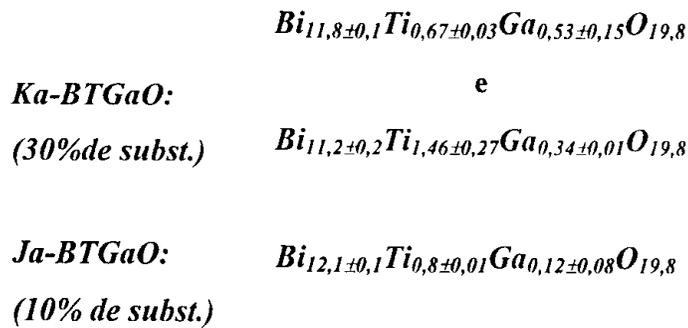
A segunda hipótese baseia-se na possibilidade do coeficiente de segregação efetivo do gálio ser maior que um. Um coeficiente de segregação maior do que um implica numa incorporação preferencial do Ga na fase sólida e, desta forma, o segundo crescimento teria uma fase líquida pobre em Ga. E este efeito seria o responsável pela pequena incorporação de Ga no segundo cristal, tornando assim sua cor diferente do primeiro. Para determinarmos a composição utilizamos lâminas provenientes dos cristais Ka-BTGaO e Ja-BTGaO. A área de medida foi de  $0,9 \times 0,9 \text{ mm}^2$ , com 20KV na aceleração dos elétrons do feixe, tempo de contagem de 100 segundos e uso da camada M para quantificar o Bi e da camada K para quantificar o Ti e o Ga. Para tanto foram utilizados padrões metálicos de Bi, Ti e Ga. O espectro de raio- X das amostras de BTGaO obtido por MEV/EDS é mostrado na figura, 4.8.



*Figura 4.8.* Espectro de raio-x obtido no MEV/EDS. Baixa intensidade do pico característico do Ga em relação ao Ti e Bi.

Como pode ser visto na figura, as medidas de composição do gálio nestas amostras não são muito triviais. A linha característica do Ga é bem separada, em energia, das linhas do Bi e do Ti. Isto torna a situação das medidas mais favoráveis. No entanto, a linha do Ga é de baixa intensidade o que leva a uma grande incerteza na sua quantificação, devido ao baixo limite de detecção do aparelho. Para minimizar o erro apresentado pelo equipamento, realizamos várias medidas em uma mesma amostra mantendo as mesmas condições experimentais. Dos valores obtidos experimentalmente foi possível determinar o desvio médio nestas medidas e, por cálculos estequiométricos, determinar a

quantidade de oxigênio por fórmula química. Deste modo, podemos escrever a fórmula química dos cristais analisados :



O coeficiente de segregação efetivo, definido como  $k_{eff} \equiv C_S/C_L$ , sendo  $C_S$  e  $C_L$  as concentrações do dopante na fase sólida e na fase líquida, respectivamente, calculado para estas amostras foi de:

$$\begin{array}{l}
 K_{eff}^{(Ga)}(\mathbf{Ka - BTGaO}) = \quad \quad \quad 1,8 \pm 0,5 \\
 \quad \mathbf{e} \\
 \quad 1,1 \pm 0,1 \\
 \\
 K_{eff}^{(Ga)}(\mathbf{Ja - BTGaO}) = \quad \quad \quad 1,2 \pm 0,8
 \end{array}$$

Apesar da discrepância podemos dizer que o coeficiente de segregação efetivo foi maior que 1 e isso corrobora os resultados obtidos com cristais preparados com diferentes teores de Ga a partir da mesma fase líquida (segundo crescimento).

## 4.1.4 PONTO DE FUSÃO: BTGaO e BGaO

A análise térmica diferencial (DTA) é uma das técnicas mais largamente utilizada para descrever alterações físicas ou químicas como função da temperatura e/ou tempo, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, óxido-redução, e outros tipos de reações capazes de causar variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas. Este é um método extremamente rápido e econômico para determinação de pontos de transição de fase de uma determinada substância e tem sido vastamente utilizado para o estudo de diagramas de fases. Em um típico aparelho de DTA utiliza-se um par de sensores de temperatura, geralmente termopares, onde um é colocado em contato com um material de referência e o outro é colocado em contato com a amostra. Um sistema básico de DTA é apresentado esquematicamente em forma de diagrama de bloco na figura 4.9; enquanto que a curva típica de uma DTA pode ser observada na figura 4.10.

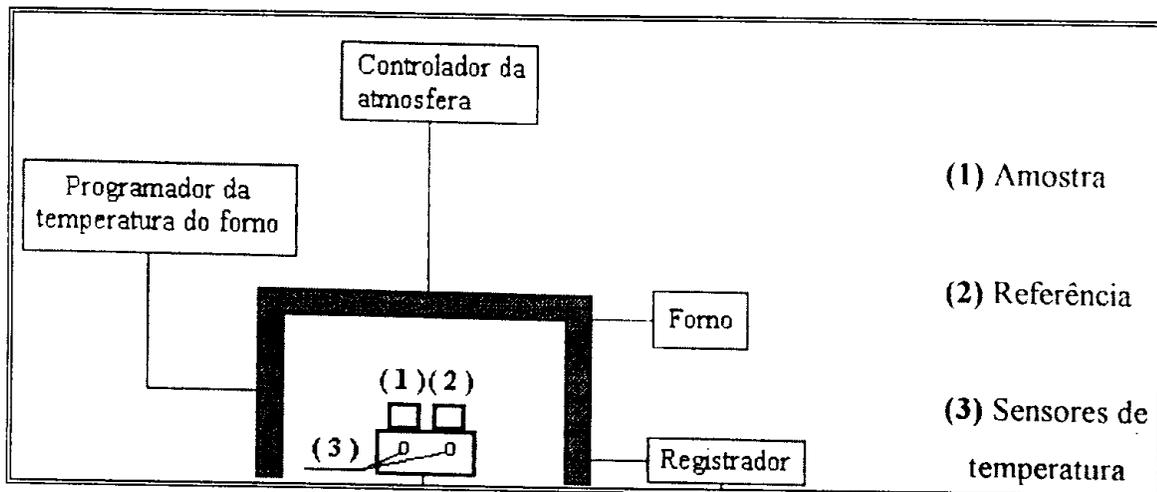


Figura 4.9. Diagrama de blocos de um sistema de DTA

Quando ocorre uma transição de estado ou reação envolvendo absorção ou liberação de calor, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência  $[(T_r - T_a) = \Delta T]$  aumenta, respectivamente, no sentido negativo ou positivo. O aumento de  $\Delta T$  no sentido negativo, implica numa reação endotérmica (reação I) enquanto que no sentido positivo, a reação é exotérmica (reação II). Após a reação ou a transição de fase ter se completado,  $\Delta T$  torna-se nulo e a curva DTA retorna a linha de base. A temperatura de pico na curva DTA corresponde à temperatura na qual a reação está completa. A partir destas curvas, pode-se determinar a temperatura, a quantidade de calor e a velocidade associadas a estas transformações.

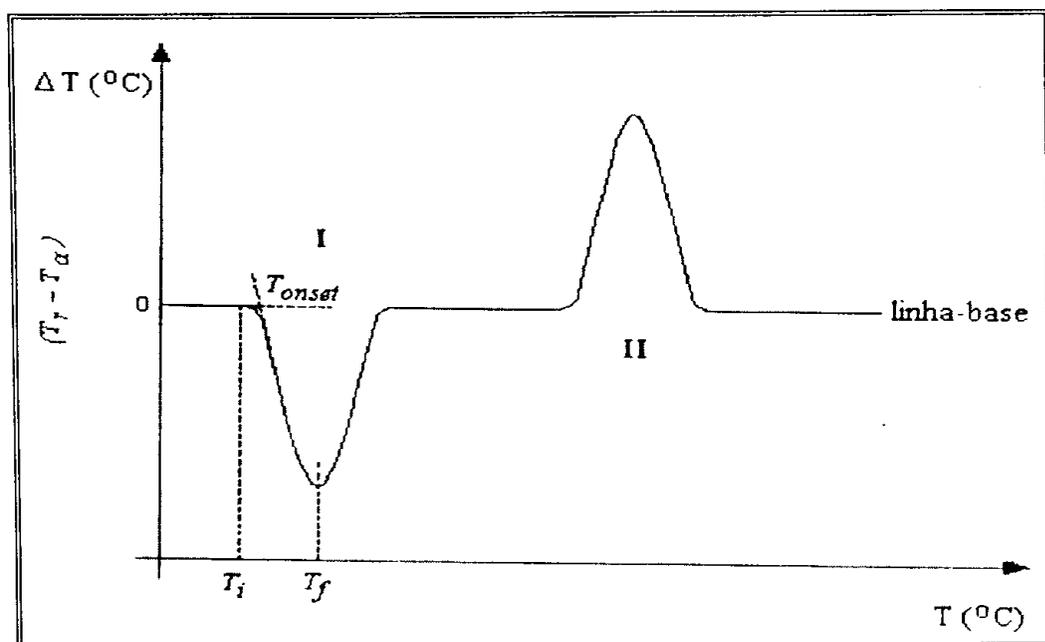
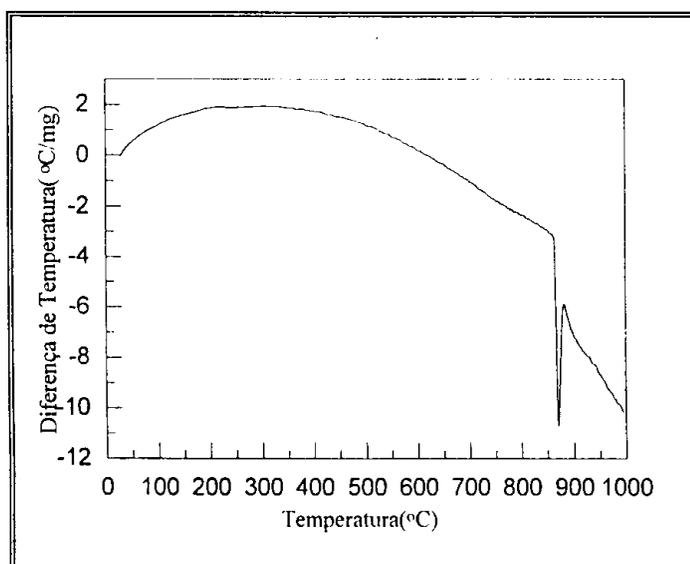


Figura 4.10. Curva típica de DTA.

A DTA é um método empírico que depende de inúmeros parâmetros experimentais, relacionados com a instrumentação utilizada (a atmosfera utilizada no forno, o tamanho e o formato do forno, o material do porta - amostras, a geometria do porta - amostras, o

tamanho da junção do termopar, a taxa de aquecimento, a velocidade e resposta do instrumento e o local do termopar na amostra) e com determinadas características da amostra (o tamanho de grão, a condutividade térmica, a capacidade calorífica, a densidade da amostra, a quantidade de amostra, os efeitos do solvente, o grau de cristalinidade).

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para a verificação da influência das diferentes porcentagens de óxido de gálio na temperatura de fusão do BTO. Utilizamos um equipamento DSC/DTA, modelo DSC(Differential scanning calorimeter) 2910, da TA instruments. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O comportamento característico da curva de DTA para as amostras de BTGaO é apresentado na figura 4.11. Verificamos que o ponto de fusão diminui do BTO nominalmente puro ( $878^{\circ}\text{C}$ ) para o BGaO ( $822^{\circ}\text{C}$ ). Estes valores são ligeiramente superiores aos da literatura ( $875^{\circ}\text{C}$  para o BTO [43] e  $815\pm 5^{\circ}\text{C}$  para o BGaO [35]). Entre os cristais com porcentagens de substituição de 10 e 30% não houve variação na temperatura de fusão, mantendo-se em  $870^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.11.** Curva. do processo DTA na amostra Ka-BTGaO. Comportamento presente em todas diferentes amostras.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

---

Nesta seção faremos a apresentação dos resultados de quatro características básicas (atividade óptica, absorção óptica, fotocondutividade e coeficiente eletroóptico) para definição do uso dos cristais em holografia. As dopagens intencionais nos cristais de BTO tem visado alterar essas propriedades no intuito de obter um aumento na eficiência de difração holográfica. Como sugerido por [65], a eficiência de difração holográfica é dada por:

$$\eta = \left( \frac{\pi^3 r_{41} E_{SC}}{2\lambda \cos\theta} \right)^2 \left( \frac{\sin\alpha d}{\rho} \right)^2 \quad (4.1)$$

onde  $n$  é o índice de refração isotrópico,  $r_{41}$  o coeficiente eletroóptico,  $2\theta$  o ângulo de interferência da radiação de gravação no cristal,  $E_{SC}$  o campo elétrico que surge a partir da geração de cargas espaciais,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado,  $\rho$  é atividade óptica específica e  $d$  o comprimento do caminho óptico. Desta forma é possível aumentar a eficiência de difração holográfica diminuindo a atividade óptica específica, aumentando o coeficiente eletroóptico ou o campo produzido pela distribuição de cargas.

### 4.2.1 ATIVIDADE ÓPTICA

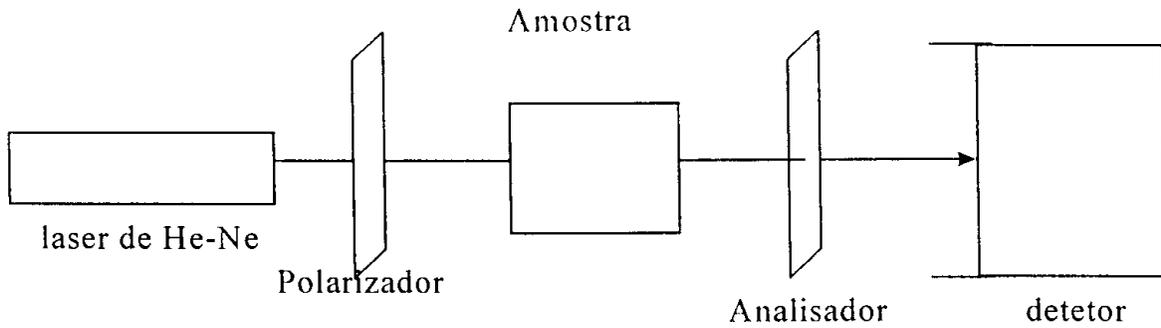
---

Cristais opticamente ativos são aqueles capazes de girar o plano de polarização da luz. O ângulo de rotação por unidade de comprimento do caminho óptico no cristal é chamado de rotação específica( $\rho$ ) e é característica do material. Deste modo, pode-se expressar  $\rho$  como:

$$\rho = \phi/d \quad (4.2)$$

onde  $\phi$  é o ângulo de rotação do plano de polarização da luz incidente e  $d$  é o comprimento do caminho óptico.

As medidas de atividade óptica foram realizadas utilizando-se a montagem mostrada esquematicamente na figura 4.12. A fonte de luz utilizada foi um laser de He-Ne de comprimento de onda 633nm. Inicialmente a orientação relativa entre polarizador e analisador foi ajustada para a condição de polarização cruzada. Na seqüência, o cristal fora inserido entre os polarizadores, e o analisador foi girado até a recuperação da condição inicial. A magnitude do ângulo de rotação do analisador é correspondente a  $\phi$  na eq.(4.2) e o sentido da rotação diz se o cristal é destro ou levo rotatório; dependendo se ele gira o plano de polarização da luz no sentido horário ou anti-horário. Nossos cristais foram todos dextrorotatórios.



**Figura 4.12.** Arranjo experimental utilizado nas medidas de atividade óptica

Utilizando esse procedimento determinamos a atividade óptica dos cristais de BTO, BTGaO, tabela 4.2. A espessura de cada amostra, que representa o comprimento do caminho óptico, foi medida com um micrômetro (*Mitutoyo*). Os erros apresentados foram calculados a partir da propagação dos erros nas medidas de  $\phi$  e  $d$ , dado por:

$$\Delta \rho = \bar{\rho} \left[ \frac{\Delta \phi}{\bar{\phi}} + \frac{\Delta d}{d} \right] \text{ onde } \bar{\phi} \text{ é média do ângulo de rotação obtido a partir de}$$

repetidas medidas em uma mesma amostra.

Verificamos que amostras com espessura menor, cortadas a partir do mesmo cristal, apresentaram um desvio maior, enquanto que as mais espessas, apresentaram um desvio pequeno. Verificamos também que a atividade óptica aumenta com a porcentagem de substituição do  $\text{TiO}_2$  pelo  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  no BTO. Para o cristal de BTO nominalmente puro crescido neste trabalho o valor da atividade óptica foi próximo dos reportados em outros trabalhos[43]. Finalmente, constatamos também um aumento próximo de 150% na atividade óptica dos cristais de BGaO em relação ao BTO nominalmente puro. De acordo com a equação 4.1, um aumento da atividade óptica prejudica a eficiência de difração holográfica.

**Tabela 4.2.** Valores da atividade óptica medidos nos cristais de BTGaO e BGaO.

Amostra / medidas	Na-BTO	Ja-BTGaO 10 mol %			Jay-BTGaO 10mol% 2° cresc.	Ka-BTGaO 30 mol %		Ge-BGaO
<b>d(mm)(±0.001)</b>	0.664	5.496	0.937	0.699	0.684	5.537	0.695	0.74
$\bar{\phi}$ (°) (± 0.2)	4.3	41.9	7.0	5.4	5.2	53.2	6.8	11.8
$\rho$ (°/mm)	6.4 ± 0.3	7.6 ± 0.1	7.4 ± 0.2	7.7 ± 0.3	7.6 ± 0.3	9.6 ± 0.1	9.8 ± 0.3	15.9 ± 0.3

#### 4.2.2 ABSORÇÃO ÓPTICA

---

As medidas de absorbância foram realizadas em lâminas provenientes dos cristais Na-BTO (BTO nominalmente puro), Ja-BTGaO (10% de substituição – 1° Cresc.), Jay-BTGaO (10% de substituição-2° Cresc), Ka-BTGaO (30% de substituição –1°Cresc.), Lu-BTGaO (30% de substituição - 2°Cresc.) An-BTGaO (50% de substituição) e Ge-BGaO (BGaO nominalmente puro); previamente cortadas e polidas opticamente com espessura de 0.664, 0.699, 0.684, 0.643, 0.683 e 0.74 mm, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas num espectrômetro CARY 17, à temperatura ambiente.

Para o cálculo do coeficiente de absorção, foi levado em conta a ocorrência de reflexões múltiplas nas interfaces, como sugerido em [30]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (4.3)$$

onde  $I$  e  $I_0$  são, respectivamente, as intensidades transmitida e incidente,  $x$  a espessura da amostra,  $\alpha$  o coeficiente de absorção e  $R$  é o coeficiente de reflexão de Fresnel dado por:

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (4.4)$$

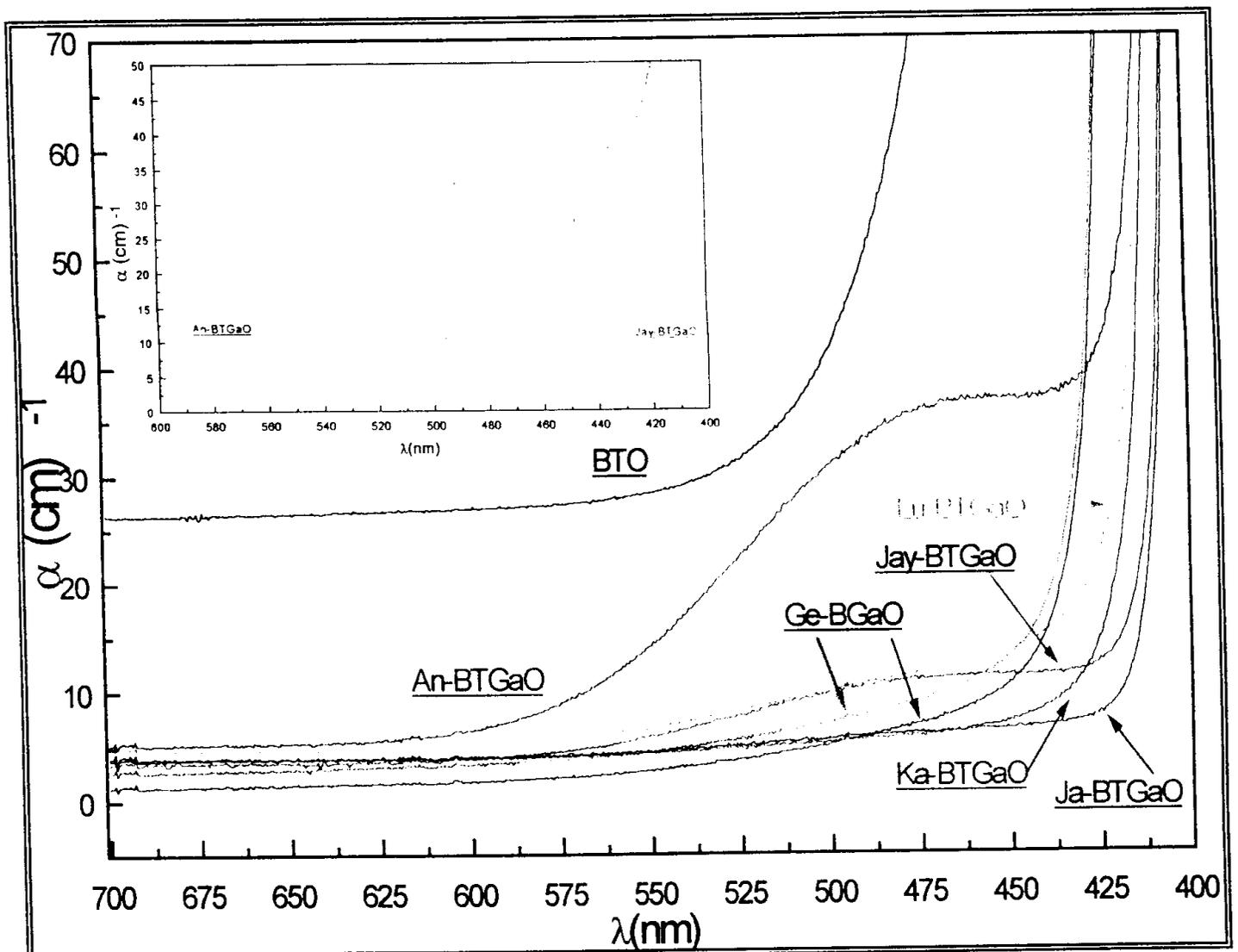
onde  $n$  é o índice de refração, que foi calculado a partir da formulação de Sellmeier, utilizando a teoria de dispersão simples para uma região de baixa absorção:

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \lambda_0^2 / \lambda^2} \quad (4.5)$$

onde  $S_0 = 94,0 \mu\text{m}^{-2}$  e  $\lambda_0 = 0,227 \mu\text{m}$ . Para a família sillenita a equação 4.3 pode ser aplicada para comprimentos de onda no intervalo de 550 a 675nm. Para pequenos comprimentos de onda a absorção de luz pela amostra afeta significativamente o valor de  $n$  [30]. O valor de  $n$  calculado para o BTO nominalmente puro em 633nm foi de 2,561.

Na figura 4.13 mostramos os resultados do coeficiente de absorção óptico dos cristais de BTGaO preparados no intervalo de comprimento de onda da região do visível do espectro eletromagnético. Comparando o espectro de absorção do BTO nominalmente puro, também mostrado na figura 4.13, com dos cristais de BTGaO,

verificamos que o coeficiente de absorção destes cristais são efetivamente menor. Entre os cristais de BTGaO crescidos a partir da mesma fase líquida, a amostra do cristal Ka-BTGaO (30% de substituição- 1º crescimento) apresentou menor coeficiente de absorção óptico, até próximo de 475 nm, do que o cristal Lu-BTGaO (30% de substituição- 2º crescimento).



**Figura 4.13.** Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente das amostras de BTGaO (Ja-BTGaO 10% de substituição - 1º Cresc.), (Jay-BTGaO 10% de substituição - 2º Cresc.), (Ka-BTGaO 30% substituição - 1º Cresc.), (Lu-BTGaO 30% de substituição - 2º Cresc.), (An-BTGaO 50% substituição). Em vermelho e em verde-escuro Ge-BGaO, respectivamente, fora e dentro da região do core. O espectro de BTO nominalmente puro é dado para comparação

Similarmente ao que ocorreu com os cristais Já-BTGaO (10% de substituição-1ºcrescimento) e Jay-BTGaO (10% de substituição-2º crescimento). Isto está associado a menor quantidade de gálio nos cristais obtidos no segundo crescimento, uma vez que o coeficiente de segregação efetivo do gálio na matriz do BTO foi determinado como sendo superior a um. Além disso, nestas amostras, surge uma banda entre a borda de absorção do BTO nominalmente puro e a do BTGaO, em detalhe na figura 4.13. A presença desta banda também foi verificada por Zaldo et.al.[35] em cristais de BZnO. Eles referem-se a esta banda como uma pré-borda de absorção e sugere que os centros de defeitos relacionados com a presença do íon  $\text{Bi}^{3+}$  na posição tetraédrica ( $\text{Bi}_M$ ) é o responsável por seu aparecimento. O fato deste comportamento só aparecer em cristais obtidos de um segundo crescimento, utilizando a mesma fase líquida, está relacionado com a alta incorporação do gálio no primeiro cristal crescido; o que acaba favorecendo a incorporação do  $\text{Bi}^{3+}$  no sítio tetraédrico.

O cristal de BGaO nominalmente puro apresentou um coeficiente de absorção óptico menor do que os outros cristais. É interessante verificar que o valor de  $\alpha$  para a mesma amostra, Ge-BGaO, linhas verde-escuras e vermelha, apresentou uma ligeira diferença. A primeira medida, representada pela linha verde-escura, foi realizada no centro da região do “core”, defeito presente em todas as amostras de BGaO, e a segunda foi realizada fora da região do defeito, linha vermelha, em toda região do espectro visível. A presença deste defeito, portanto, provoca uma variação sensível no coeficiente de absorção óptico.

Desta forma notamos que a presença do gálio na matriz do BTO, cristais de BTGaO, ocasiona uma sensível diminuição no coeficiente de absorção óptico em todo espectro visível, além de deslocar a borda de absorção característica. Tendo em vista

este grande decréscimo da absorção, é então, esperado que nos sillenitas BTGaO e BGaO ocorra uma inibição das propriedades fotorrefrativas[34].

### 4.2.3. FOTOCONDUTIVIDADE

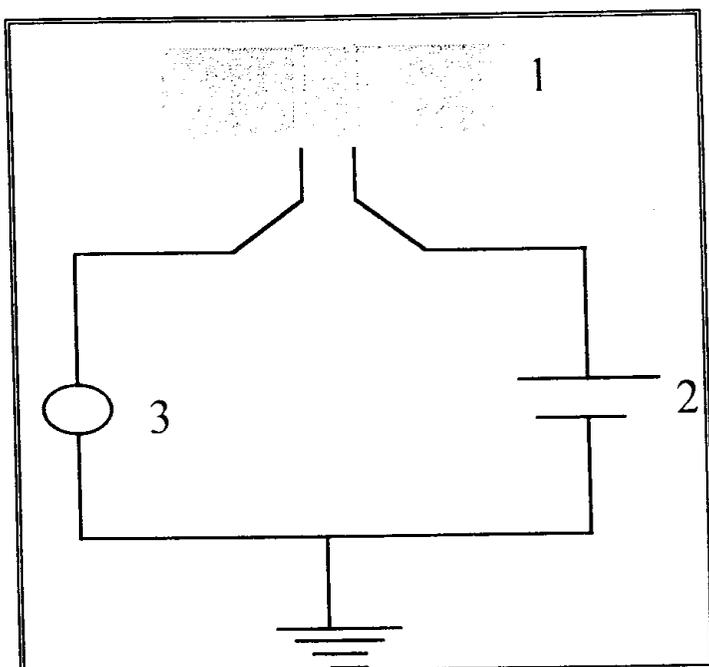
---

O fenômeno conhecido como *fotocondutividade* é o efeito resultante da absorção da energia proveniente da incidência de luz, de um determinado comprimento de onda, produzindo portadores de cargas livres e, conseqüentemente, aumentando a condutividade elétrica do material. Historicamente, o efeito fotocondutivo foi detectado pela primeira vez em 1873, quando W.Smith observou a diminuição da resistência elétrica do selênio quando ele foi submetido a radiação eletromagnética[66,67]. Diversos isolantes, semicondutores, materiais amorfos, sólidos moleculares e líquidos são também fotocondutores[68]. Mesmo na ausência de radiação alguns materiais geram elétrons e/ou buracos, que ocupam estados de condução, determinando uma condutividade elétrica no escuro. A corrente elétrica no escuro,  $I_D$ , depende da variação de temperatura e voltagem aplicada à amostra. Alguns trabalhos têm reportado medidas de  $I_d \times V$  (corrente no escuro pela tensão aplicada) em cristais de BSO e um comportamento ôhmico tem predominado entre 10 e 1000V [5,69,70].

A fotocondutividade está relacionada com a eficiência de difração holográfica dos cristais, no que se refere aos efeitos de criação e armadilhamento de cargas. Quando a criação e armadilhamento (aniquilação) de cargas se dão muito rapidamente, a separação na região iluminada e escura é muito pequena, o que proporciona um

campo elétrico pequeno e, em consequência, uma baixa eficiência de difração holográfica[67].

Em nosso trabalho limitamos a analisar o comportamento da corrente produzida, fotocorrente, nos cristais de BTGaO no espectro visível. A fotocorrente determinada foi o resultado da diferença da corrente produzida a partir da iluminação da amostra com a corrente do escuro. As medidas foram realizadas em amostras de 0,7mm de espessura e com superfícies bem polidas. A metodologia utilizada consistiu na fixação de eletrodos sobre a amostra, com espaçamento de 1mm, utilizando-se tinta prata e fios de cobre. Este procedimento é bastante sensível, a presença de impurezas, o que pode levar a distorções entre a fotocorrente real e a medida experimentalmente. Em nossos experimentos, limpamos cuidadosamente a superfície com acetona e álcool isopropílico antes da fixação dos eletrodos. Após esta delicada etapa, a amostra foi fixada sobre um porta-amostra, como indicado na figura 4.14 (nº1). Um dos fios dos eletrodos foi conectado a uma fonte de tensão d.c. (Power Supply/DMMEMG18131). A estabilidade da tensão d.c. foi monitorada através de um voltímetro. O outro fio do eletrodo foi conectado a um eletrômetro Keithley 602C para a leitura da corrente produzida. Uma lâmpada de halogêneo de filamento de tungstênio de 650W foi usada como fonte de luz. A região central dos eletrodos foi iluminada. A varredura em comprimento de onda foi realizada com um monocromador modelo VARIAN, série 634. A diferença de potencial aplicada utilizada no experimento foi fixada em 100V.



**Figura 4.14.** Diagrama da montagem experimental utilizada para as medidas de fotocondutividade. O número 1 indica a amostra de BTGaO com eletrodos de prata separados por uma distância de 1mm. O número 2 é uma fonte de tensão d.c. 100V, e o número 3 é um eletrômetro Keithley 602C.

As amostras analisadas foram Ja-BTGaO(10% de substituição- 1<sup>o</sup> crescimento), Jay-BTGaO(10% de substituição – 2<sup>o</sup> crescimento), KA-BTGaO (30% de substituição), Ge-BGaO e Na-BTO. Inicialmente, verificamos o comportamento dos contatos elétricos nas amostras realizando uma varredura  $V \times I_D$ , como sugerido por Aldrich et.al.[69]. Todas as amostras apresentaram um comportamento ôhmico no intervalo de tensão de 20 e 160V, como pode ser visto na figura 4.15. As medidas da corrente no escuro em 100V são dadas na tabela 4.3. A presença de Ga na matriz do BTO aumenta a corrente no escuro em quatro ordens de grandeza e, além disso, não conseguimos detectar fotocorrente nos cristais.

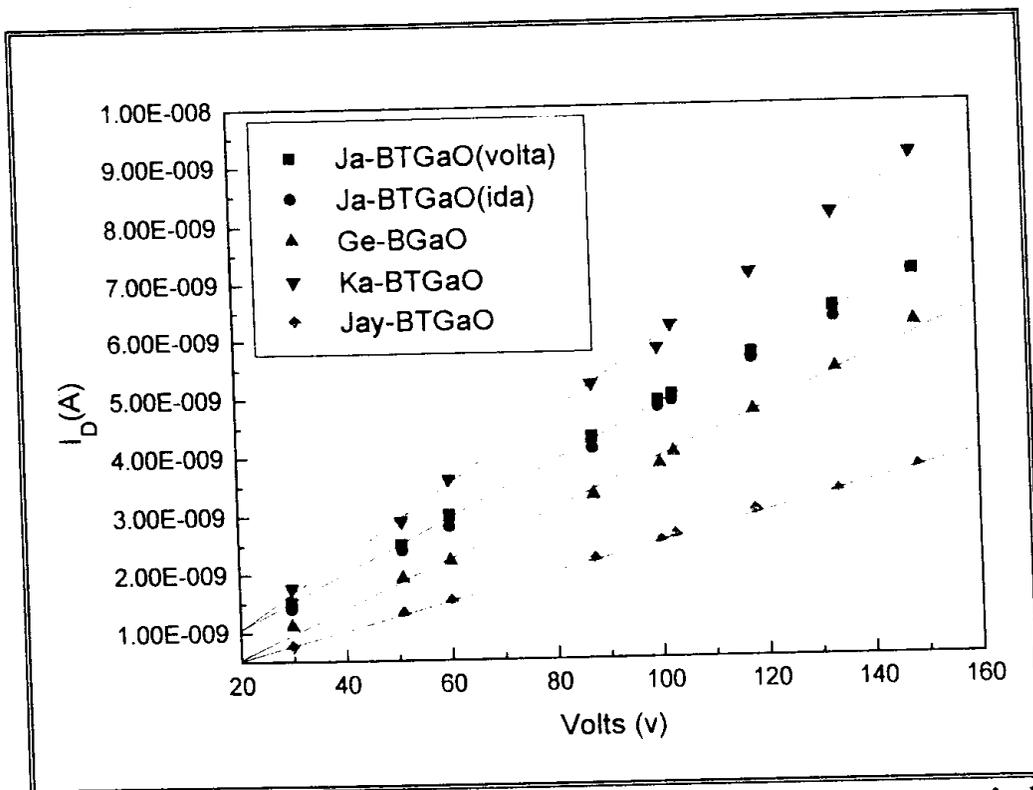


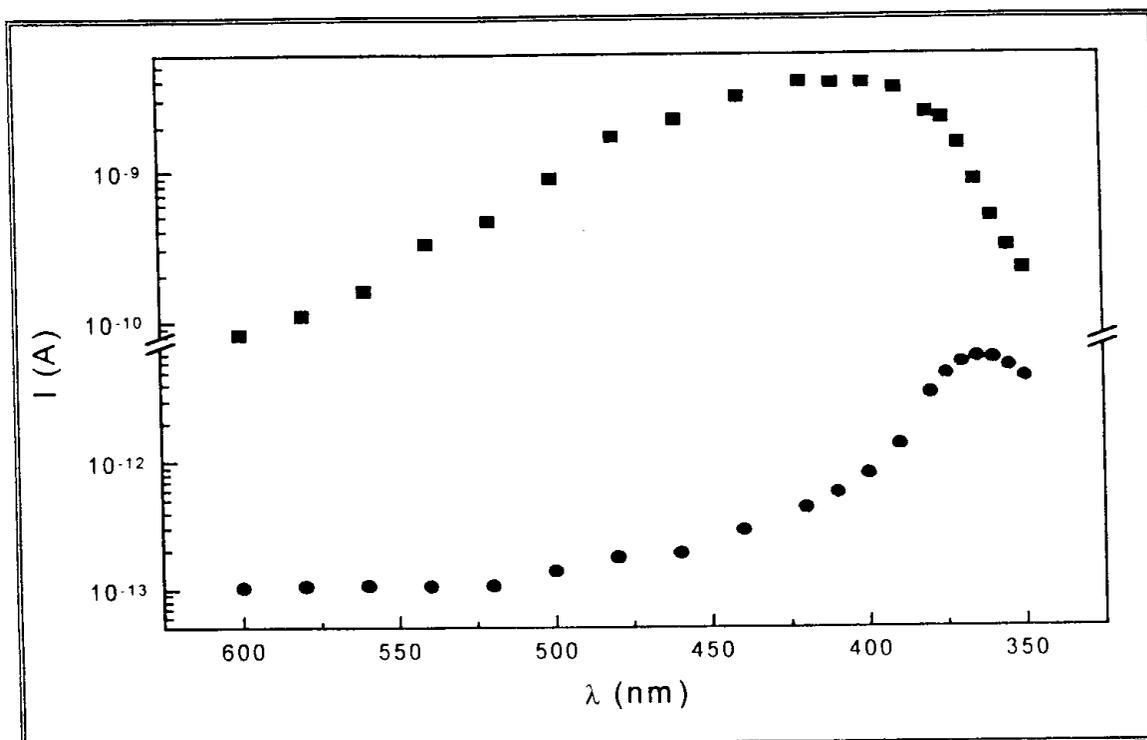
Figura 4.15.  $V \times I_D$  para as diferentes amostras analisadas. Comportamento ôhmico.

Tabela 4.3. Valores das correntes no escuro para as diferentes amostras em 100V.

AMOSTRA	$I_D$ (A)
BTO	$1.1 \cdot 10^{-13}$
Ja-BTGaO	$4.9 \cdot 10^{-9}$
Jay-BTGaO	$2.5 \cdot 10^{-9}$
Ka-BTGaO	$5.8 \cdot 10^{-9}$
Ge-BGaO	$3.8 \cdot 10^{-9}$

Este resultado corrobora a conclusão de que o gálio produz uma inibição ou diminuição no efeito fotorrefrativo, como foi sugerido por Coya et.al.[34]. Segundo eles, a diminuição da eficiência de difração está relacionada com a redistribuição de portadores de sinais opostos e, que o  $\text{Ga}^{3+}$ , desempenha a função de um doador eletrônico que popula armadilhas profundas, onde buracos armadilhados em antisítios do bismuto devem ser o responsável por uma compensação de carga.

Na figura 4.16 apresentamos o espectro da fotocondutividade para duas amostras de BTO preparadas nos laboratórios do G.C.C. O espectro indicado em preto corresponde a uma amostra crescida neste trabalho e, em vermelho, a uma amostra crescida por Jesiel[43]. A diferença significativa entre elas pode ser associada a presença de impurezas, não intencionais, no cristal de BTO preparado no decorrer deste trabalho. Segundo Bodarev et.al.[71] o pico no espectro da fotocondutividade em 380nm para o BTO nominalmente puro está associado a uma excitação entre bandas de portadores de cargas livres, e a presença de um ombro no espectro entre 420-540nm, associado a fotoexcitação de impurezas. Desta forma o comportamento diferente no espectro da fotocondutividade entre 425-550nm, da amostra preparada em nosso trabalho, pode ser também relacionada com a fotoexcitação de impurezas. A diferença na magnitude da fotocorrente também está associada a presença destas impurezas não intencionais.



**Figura 4.16.** Comportamento da fotocorrente para uma amostra de BTO crescido neste trabalho, em preto, e crescido por Jesiel [43], em vermelho.

#### 4.2.4. COEFICIENTE ELETROÓPTICO

---

O *efeito eletroóptico* é uma modificação do índice de refração do material devido a aplicação de um campo elétrico estático. A magnitude da modificação no índice de refração, a partir da aplicação do campo elétrico, é expressa pelo *coeficiente eletroóptico*. De forma geral, o coeficiente eletroóptico é dado por um tensor, chamado *tensor eletroóptico*. A forma, porém não a magnitude deste tensor, pode ser derivada das considerações de simetria que impõe qual dos 18 coeficientes  $r_{ij}$ , elementos da

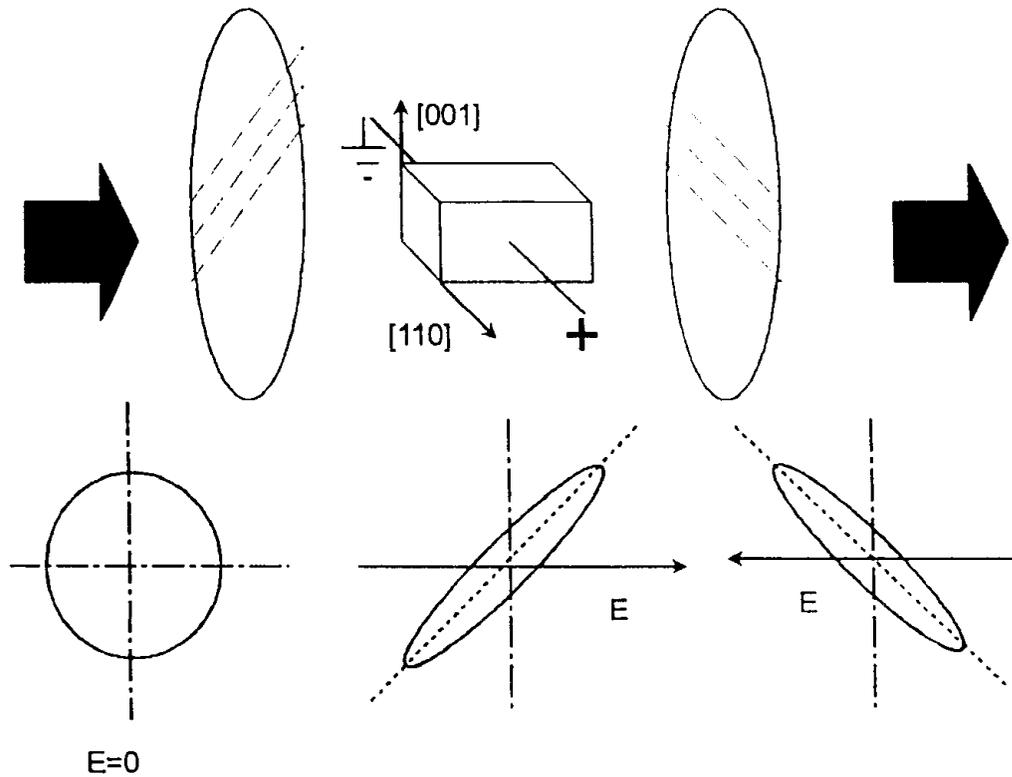
matriz que representa o tensor, são não nulos, além das relações que existem entre os coeficientes restantes [72].

Os cristais da família sillenita possuem a estrutura cúbica pertencendo ao grupo pontual  $I23$ . Desta forma seu tensor eletroóptico possui apenas três elementos não nulos e iguais:  $r_{41}=r_{52}=r_{63}$  enquanto que os demais elementos são todos nulos [73-75].

A medida do coeficiente eletroóptico nos cristais da família sillenita é uma caracterização muito importante pois, este parâmetro está intimamente relacionado com a eficiência de difração fotorrefrativa, equação 4.1[73-75]. Enquanto as medidas de atividade óptica são facilmente realizadas por métodos simples, e já considerados clássicos, medir o coeficiente eletroóptico torna-se bastante complexo devido a coexistência da birrefringência linear induzida, dos efeitos de piezeletricidade e fotoelásticidade[73-75]. Estes efeitos não são possíveis de ser separados, indiferente de qual configuração seja utilizada. O método proposto nos trabalhos [73-75] permite o cálculo de um *coeficiente eletroóptico efetivo* nos cristais levando em conta o fato de que a elipsidade de uma radiação emergente do cristal é função de todos os efeitos mencionados anteriormente, dado por  $r_{\text{eff}} = r_{41} + p_{44}d_{14}$ , onde  $p_{44}$  e  $d_{14}$  são os coeficientes fotoelástico e piezelétricos, respectivamente, sendo o seu produto conhecido como efeito eletroóptico secundário[74].

Sob a ação de um campo elétrico, como indicado na configuração mostrada pela figura 4.17, o elipsoide de índice de refração projetado sobre o plano de incidência da luz passa a ser uma elipse com eixos a  $45^\circ$  dos eixos principais do cristal, girando  $90^\circ$  ao se mudar o sinal do campo elétrico aplicado. Sendo que a elipsidade da polarização da luz emergente em um cristal de BTO é uma função da birrefringência

linear induzida pelo campo, e portanto, do coeficiente eletroóptico, a medida da elipsidade fornecerá o valor de  $r_{41}$ .



**Figura 4.17.** Orientações do campo elétrico e da luz incidente no cristal e elipsóides de índices para diferentes campos aplicados, para o caso do BTO.

Para o caso específico do BTO, sob a ação de um campo elétrico aplicado no eixo [110] e incidindo luz linearmente polarizada, duas ondas planas se propagam através do cristal tendo polarizações com a mesma elipsidade, porém com sentidos opostos de rotação, com correspondentes índices de rotação  $n \pm \Delta n$ , onde  $n$  é o índice de refração do cristal sem a presença de campo elétrico aplicado e  $\Delta n$  é obtido através da expressão:

$$\Delta n = \frac{n^3 r_{41} E_0}{2} \quad (4.6)$$

onde  $E_0$  é o valor do campo elétrico aplicado ao cristal e  $r_{41}$  é o coeficiente eletroóptico efetivo. As duas ondas possuem diferenças de fase dada por:

$$\phi^2 = \delta^2 + \rho^2 \quad (4.7)$$

onde  $\delta$  é diferença de fase devido a birrefringência linear, e  $\rho$  é diferença de fase devido a atividade óptica, dada por  $2\rho_S l$ , com  $\rho_S$  sendo o valor específico da atividade óptica e  $l$  a espessura do cristal, caminho óptico. Devido a esta birrefringência um feixe linearmente polarizado torna-se elipticamente polarizado e a relação (ao quadrado) dos eixos principais dessa elipse são calculados pela função visibilidade:

$$V_\theta = \frac{I_{MAX} - I_{MIN}}{I_{MAX} + I_{MIN}} = \frac{1 - \varepsilon^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (4.8)$$

onde  $I_{MAX}$  e  $I_{MIN}$  são, respectivamente, as intensidades máxima e mínima, medidas através do fotodiodo, para uma dada direção de polarização incidente,  $\theta$ , e  $\varepsilon$  é a elipsidade da polarização da luz emergente do cristal.

De acordo com Henry et.al.[82], a função visibilidade pode fornecer a diferença de fase devido a birrefringência linear,  $\delta$ , tomando-se duas posições de polarização incidente,  $\theta$  e  $\theta + 45^\circ$  :

$$V_{\theta}^2 + V_{\theta+45^{\circ}}^2 = 1 + \left[ 1 - \frac{\delta^2}{2} \left( \frac{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}{\frac{\phi}{2}} \right)^2 \right]^2 \quad (4.9)$$

$\delta$  está relacionado com  $r_{41}$  como:

$$\delta = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) \Delta n d = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) n^3 r_{41} E_0 l \quad (4.10)$$

onde  $l$  é distância entre os eletrodos e o produto  $E_0 l$  representa a diferença de potencial aplicada.

A equação(4.10) pode ser reescrita de forma simplificada, como:

$$\delta = aV \quad \text{eq.(4.10)}$$

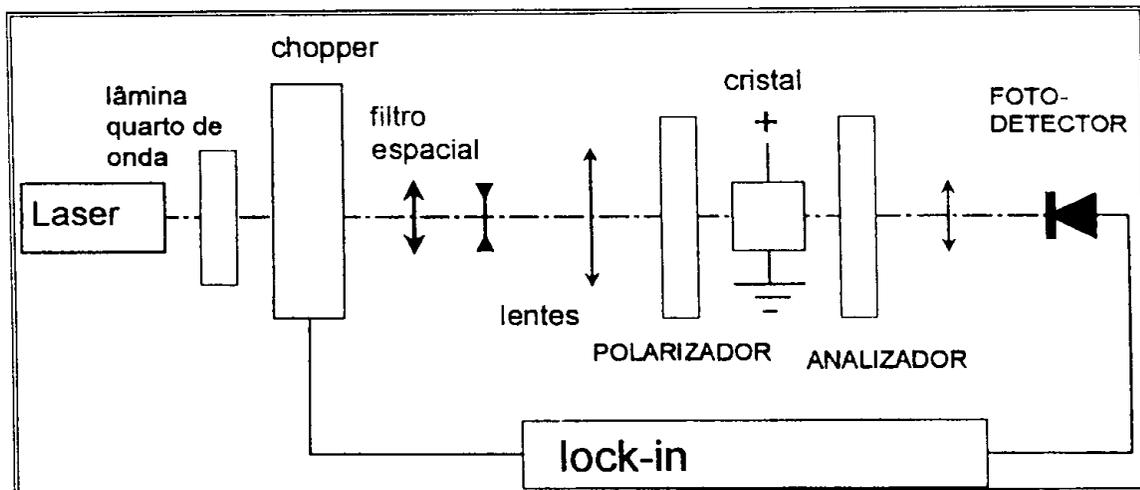
onde  $a$ , por comparação, é definido como  $\mathbf{a} \equiv \frac{2\pi}{\lambda} n^3 r_{41} \frac{l}{d}$ , com  $d$  é a distância entre

os eletrodos . Reagrupando as equações (4.10) e (4.6) e (4.8) encontramos:

$$V_{\theta}^2 + V_{\theta+45^\circ}^2 = 1 + \left[ 1 - \frac{2V^2 a^2 \sin^2 \left( \frac{\sqrt{a^2 V^2 + \rho^2}}{2} \right)}{a^2 V^2 + \rho^2} \right]^2 \quad \text{eq.(4.11)}$$

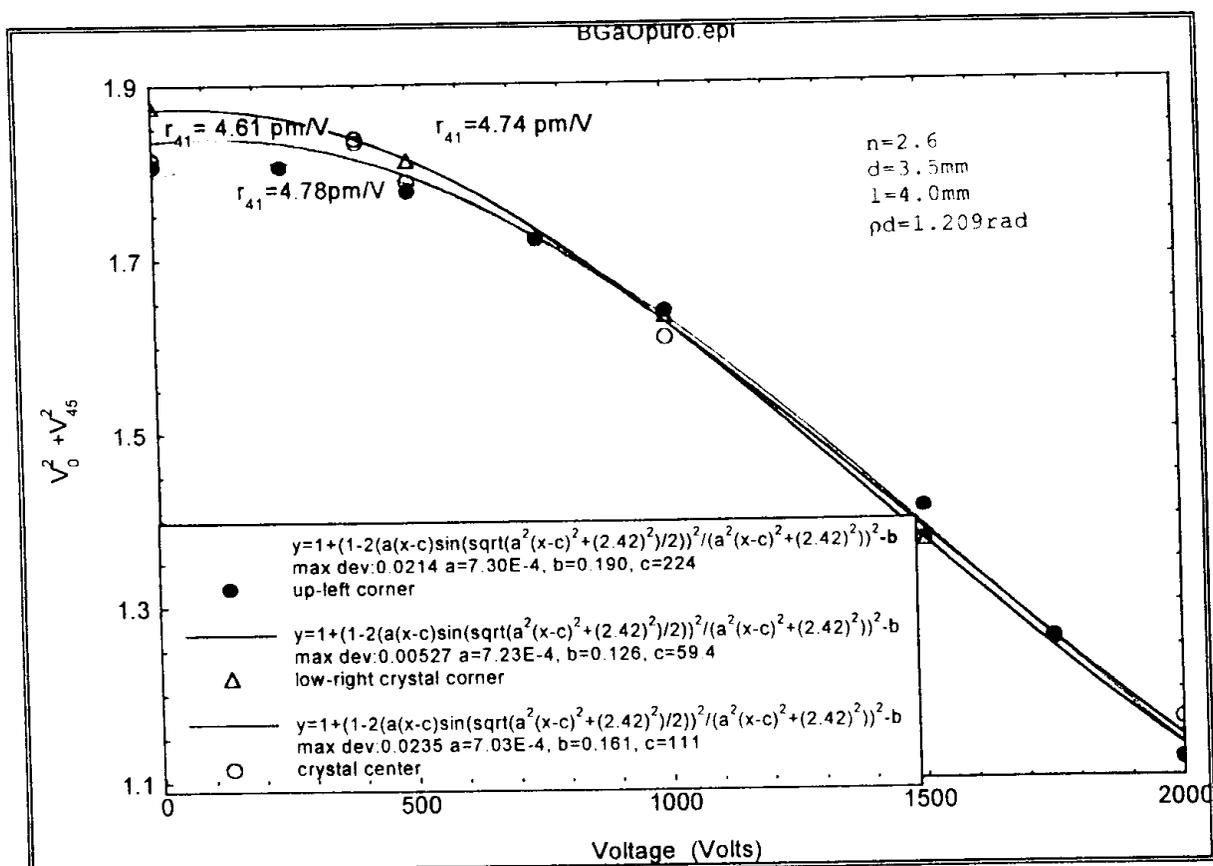
Apartir da equação (4.11), podemos graficar a função visibilidade em função do campo elétrico  $E_0$ . A constante  $a$ , na equação (4.10), é facilmente obtida a partir de um ajuste dos dados experimentais, no gráfico da figura 4.18. Conhecido o valor de  $a$ , o caminho óptico, a distância entre os eletrodos e o índice de refração do cristal, podemos obter o coeficiente eletroóptico.

Em nosso trabalho, as medidas foram realizadas utilizando-se a montagem experimental, mostrada em diagrama de blocos na figura 4.19, existente no *Laboratório de Óptica, do Instituto de Física "Gleb Wataghin", da Universidade Estadual de Campinas*. A montagem consiste de uma fonte de laser de He-Ne, uma lâmina quarto de onda, um filtro espacial, lentes divergentes e convergentes, um polarizador colocado entre a fonte e o cristal e outro logo após (analisador), um fotodetector, um amplificador lock-in sincronizado com o sinal da fonte fornecido pelo "chopper" e, finalmente, uma fonte de tensão dc aplicada ao cristal, não mostrada no diagrama de blocos.



*Figura 4.19.* Diagrama de blocos da montagem experimental utilizada para medida do coeficiente eletroóptico, na UNICAMP.

Realizamos medidas em três amostras provenientes dos cristais Ge-BGaO, Ja1-BTGaO e Ka-BTGaO, com o laser sendo aplicado na face polida ao longo da direção [110]. O índice de refração, utilizado para o cálculo do coeficiente eletroóptico, foi considerado como sendo o do BTO nominalmente puro. Nós não medimos o índice de refração dos cristais de BTGaO e BGaO. O valor de  $n$  usado, equação 4.5, foi calculado,  $n=2,561$ , para o comprimento de onda do laser He-Ne(633nm).



**Figura 4.18.** Função visibilidade para a amostra de BGO nominalmente puro em três pontos diferentes. Os valores apresentados no gráfico foram calculados para  $n$  igual a 2,6.

Os valores do coeficiente eletroóptico efetivo,  $r_{41}$ , medidos estão mostrados na tabela 4.4. Verificamos que a presença do Ga na matriz do BTO não altera significativamente o valor do coeficiente. O cristal Ka-BTGaO (30% de substituição) apresentou um decréscimo em  $r_{41}$  da ordem de 1%, o Ja1-BTGaO (10 % de substituição) 4,5% e o cristal Ge-BGaO (BGO nominalmente puro) um valor de  $r_{41}$  da ordem de 15% mais baixo do que o valor do BTO nominalmente puro, considerando o valor apresentado por [76]. Entretanto, considerando o valor de  $r_{41}$  para o BTO nominalmente puro crescido nós, a variação de  $r_{41}$  para os cristais de BTGaO e BGO são de 4, 7 e 5%, respectivamente.

Para o cristal Ge-BGaO efetuamos uma média de três medidas com o feixe do laser incidindo em três pontos diferentes na amostra, no intuito de investigar a influência do efeito “core”, a variações de composição e a possibilidade de blindagem do campo elétrico. O ajuste entre a curva da função visibilidade e os pontos experimentais está mostrado na figura 4.18. A primeira medida, linha azul, corresponde ao feixe de luz incidindo no canto superior esquerdo da amostra; a, linha vermelha, corresponde ao feixe de luz incidindo no centro e a última medida realizada, linha preta, com feixe do laser incidindo no canto inferior direito do cristal.

**Tabela 4.4** Coeficiente eletroóptico das amostras de BTGaO e BGaO. Para comparação são dados os valores de  $r_{41}$  para o BTO nominalmente puro e dopado simultaneamente com cálcio e gálio (0,2 e 0,18wt%, respectivamente) extraído de[76]

$n_{\text{BTO}}(\lambda=633\text{nm})=2,561$			
Amostras	Potência Rotatória ( $\rho_s=2\text{pl}$ )(rad)	Valores de $a$ obtido através do ajuste da $V_{\theta}+V_{\theta+45}$ vs $V$ (diferença de potencial)	Coeficiente eletroóptico $r_{41}$ (pm/V)
BTO[76]	-----	-----	5.66
BTO[77]	-----	-----	5.20
BTO: Ca, Ga[76]	-----	-----	5.01
Ja1-BTGaO (X=10% de substituição)	2.07	$1.39 \times 10^{-3}$	5.4
Ka-BTGaO (X=30% de substituição)	2.49	$1.43 \times 10^{-3}$	5.6
BGaO	2.42	$7.18 \times 10^{-4}$	4.9

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Os objetivos deste trabalho foram a síntese, o crescimento e a caracterização de cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  (BTGaO) para avaliar suas potencialidades tecnológicas em dispositivos do estado sólido, especialmente para registro holográficos. Em particular, o presente trabalho representa uma continuidade de um projeto de desenvolvimento de compostos da família sillenita – materiais fotorrefrativos - iniciado há mais de cinco anos no Grupo de Crescimento de Cristais em cooperação com o Laboratório de Óptica do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas.

A incorporação do Ga em  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  e o seu limite de solubilidade foram estudados utilizando-se síntese do estado sólido e os resultados analisados por difração de raios-X. Através de experimentos de substituição estequiométrica, do tipo  $6 \text{Bi}_2\text{O}_3 : (1-x) \text{TiO}_2 : x/2 \text{Ga}_2\text{O}_3$ , teremos solução sólida somente no intervalo de  $0 \leq x < 0,2$ . Para  $x \geq 0,2$  coexistem fases espúrias após o processo de síntese. Considerando o caráter não-estequiométrico do cristal de BGaO ( $\text{Bi}_{12}[\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{19,5}$ ), conforme sugerido na literatura, soluções sólidas de BTGaO foram preparadas sem a presença de quaisquer fases espúrias. O parâmetro de rede dos compostos com gálio foram ligeiramente maior do que o do  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  puro e todos ainda pertencem a família sillenita (grupo espacial I23). Os pontos de fusão dos  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  diminuíram com o aumento da presença do Ga. Este estudo sistemático de preparação não tem sido ainda reportado na literatura.

Cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  e  $\text{Bi}_{12}[\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{19,5}$  foram puxados a partir de uma fase líquida com excesso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  devido a fusão incongruente dos compostos. Cristais de boa qualidade estrutural e óptica foram preparados a taxas de 0,2 -0,3 mm/h com rotação do cristal de 5-30 rpm, na atmosfera ambiente. Especificamente cristais de BTGaO com 10% e 30% de substituição de Ga foram livres de quaisquer defeitos macroscópicos e homogêneos em sua cor. Por outro lado, cristais puxados a partir de fase líquida com elevados teores de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  apresentaram policristalinidade, inclusões e cores. As estrias de crescimento foram presentes em todos os cristais. Através de sua presença identificamos que a interface sólido/líquido no início do cristal foi altamente facetada e convexa para a fase líquida. A sua existência pode ser associada a flutuações de temperatura e/ou de velocidade, mas a sua origem ainda não foi completamente entendida. Medidas de composição dos cristais mostraram que o coeficiente de segregação efetivo do Ga na matriz de BTO foi maior do que um. Experimentos realizados a partir da mesma fase líquida, denominado de segundo crescimento, evidenciaram a deficiência de Ga nos cristais, uma vez que foram sistematicamente mais escuros do que os primeiros puxados. Este estudo detalhado também é uma contribuição inédita do presente trabalho.

Na avaliação das propriedades ópticas dos cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  verificamos que a atividade óptica aumenta com a presença do Ga na matriz do BTO, de  $6,4^\circ/\text{mm}$  (BTO nominalmente puro) para  $9,8^\circ/\text{mm}$  para BTGaO (30% de substituição de Ga). Para o BGO puro o valor da atividade óptica obtido foi de  $15,9^\circ/\text{mm}$ , aproximadamente 150% maior do que o do BTO. O coeficiente de absorção dos cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  também diminuiu em todo o espectro do visível. A sua maior transparência nesta região

do espectro eletromagnético está associada ao deslocamento de sua borda de absorção para maiores energias. Em cristais crescidos a partir de mesma fase líquida, segundo crescimento, a sua transparência foi menor no visível e uma pré-borda de absorção esteve presente. Esta pré-borda foi associada por Zaldo et. al [35] à presença do  $\text{Bi}^{3+}$  no sítio tetraédrico. No entanto, estudos mais detalhados ainda necessitam ser realizados. A corrente no escuro para os cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{20}$  foi quatro ordens de grandeza superior a do BTO e nenhuma fotocorrente foi detectada na região do visível. Além disso, o coeficiente eletroóptico destes cristais também diminuiu em relação ao BTO.

Destas caracterizações ópticas podemos afirmar que a presença do Ga na matriz de BTO não qualifica-o como material adequado a registro holográfico. Por outro lado, um estudo de outras propriedades físicas poderá viabilizar a sua utilização em dispositivos optoeletrônicos e até mesmo como meio laser ativo, se dopado com algum elemento terra-rara.

Finalmente, acreditamos que a realização do presente trabalho foi de fundamental importância para a continuação da pesquisa em cristais fotorrefrativos no País, intensificando ainda mais a interação com outros grupos de pesquisa.

---

## CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] **G.Bandoli, D.Barreca, E.Brescacin, G.A.Rizzi, E.Tondello.** *Chemical Vapor Deposition*, **2(9)**,238-242 (1996)
- [2] **E.M.Levin, R. S. Roth** - *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **68A,2**. 189-195(1964).
- [3] **E.M.Levin, R. S. Roth** - *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **68A, 2**, 197-206(1964).
- [4] **B.Aurivillins, L.G. Sillén** - *Nature*, **155, No 3932**, 305(1945).
- [5] **L.Arizmendi,J.M.Cabrera,F.Agulló-López**– *Intern. J. Optoelectronics* **7,149** (1992).
- [6] **S.C.Abrahams, J.L.Bernstein and C.Svensson** - *J. Chem. Phys.* **71**, 788 (1979).
- [7] **W.Rehwald, K.Frick, G.K.Lang and E.Meier** - *J. Appl. Phys.* **47**, 1292(1976)
- [8] **Hou S.L.,R.B.Lauer and R.E.Aldrich.**- *J.Appl.Phys.* **44**, 2652 (1973).

- [9] **A.B.Dubovskii, A.A.Mar'in, G.A.Sidorenko, A.A. Fotchenkov** - *Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **422,187** (1977).
- [10] **J. Kapelewski and H.:Sobierajski** *J. Tech. Phys.* **18,195**(1977)
- [11] **V.A.Belyaev, Yu.F.Biryulin, A.D.Bondarev, E.I.Leonov, O.A. Lupal and Yu.V.Shmartsev** - *Sov.Tech.Phys.Lett.* ,**41, 478** (1978).
- [12] **Yu.L.Kopylov, V.B.Kravchenko and V.V.Kucha** - *Sov. Tech. Phys. Lett.***8,88**(1982).
- [13] **P.K.Grewal and M.J.Lea** - *J.Phys.Solid St.Phys.* **16,247**(1983).
- [14] **B.C.Grabmaier and R.Oberschimid** - *Phys.Stat.Solid.*, **96a, 199** (1986).
- [15] **V.N.Moiseenko , B.Orel, M.Klainsek, T.V.Panchenko** - *Sov. Phys. Solid State.* **26, 1958** (1984).
- [16] **M.Tapiero, N.Benjelloun, J.P.Zielinger, S.El Hamed and C. Nouguet** - *J. Appl. Phys.*,**64,4006** (1988).
- [17] **N.Benjelloun, M.Tapiero and J.P.Zielinger** - *J. Appl. Phys.* **64, 4013** (1988)
- [18] **W.Wardzynskii, H.Szymczak and K.Pataj** - *J. Phys. Chem. Sol.* **43, 767** (1982).

- [19] **S.H.M.Efendiev, V.E.Bagiev, A.Kh.Zeinally, M.Grandolfo and P. Vecchia** - *Ferroelectrics*, **43**,217(1982).
- [20] **W.Wardzynskii, H.Szymczak, M.T.Borowiec, K.Pataj, T. Lukaszewicz and J.Zmija** - *J. Phys. Chem. Sol.*, **46**,1117(1985).
- [21] **W.Wardzynski, M.Baran, and H.Szymaczak** - *Physica 111B*, **47** (1981).
- [22] **M.G.Jani, and L.E.Halliburton** - *J.Appl.Phys.* **64**,2022(1987)
- [23] **L.B.Kuleva, E.I.Leonov and V.M.Orlow** - *Sov.Phys.Solid State* **29**, 1240 (1987).
- [24] **G.Barbonas, Yu.G.Zarestkii, E.I.Leonov, Yu.I.Ukhanov and Sileika A.** - *Sov.Phy.Collect*, **21**,39(1981).
- [25] **S.E. Sarkisov and A.A.Kamiseskii** - *Phys.Stat.Sol.*, **95a**,64(1986)
- [26] **S.C.Abrahams, J.L.Benstein and C.Svensson** - *J.Chem.Phys.*, **71**, 788(1979)
- [27] **Y.H.Ja** - *Optics Commun.* **42**,377(1982).
- [28] **A.R.Tanguay, S.Mroczkowski Jr. and R.C.Barker** - *J.Crystal Growth* **42**,431(1977).

- [29] **V.Sainov, M.Gospodinov, S.Sainov and V.Marinova** - *Optics Communications* **101**, 5-9(1993).
- [30] **F.Mersh, K.Buse, W.Sauf, H.Hesse, and Krätzig** - *Phys.Stat.Sol.(a)* **140**,273(1993).
- [31] **V.Tassev, G. Diankov and M.Gospodinov** – *Mater. Res. Bull.* **30(10)**,1263-1267,(1995).
- [32] **S.Riehemann, Dirksen and G.von Bally** - *Sol.Stat.Commun* **95 (8)** 529-532 (1995).
- [33] **D.Dirksen, F.Rickermann, S. Riehemann and G.von Bally** - *Phys. Stat. Sol.(a)***153**,547(1996).
- [34] **C.Coya and C.Zaldo, V.V. Volkov and A.V.Egorysheva, K. Polgár and A.Péter** - *J. Opt.Soc.Am.(b)* **13(5)**,908(1996).
- [35] **C. Zaldo and C.Coya, J.L.G.,Fierro, K.Polgár, L.Kovács, and Zs. Zaller** - *J. Phys. Chem. Solids* **57(11)**,1667-1672(1996).
- [36] **V.V.Prokofiev, C.J.Lima, M.R.B.Andreeta, A.C.Hernandes, J.F. Carvalho, A.A.Kamshilin, T.Jaaskelainen** - *Proc. Topical Meeting on Photorefractive Materials: Effects and Devices, August 11-14, Kiev, Ukraine* 228-231(1993).
- [37] **V.V.Prokofiev, N.J.H.Gallo, J.F.Carvalho, A.C.Hernandes,** - *Proc. Topical Meeting on Photorefractive Materials: Effects and Devices, August 11-14, Kiev, Ukraine* - p. 121-123(1993).

- [38] V. V.Prokofiev, J.P.Andreeta, C.J.Lima, M.R.B.Andreeta, A.C. Hernandez, J.F.Carvalho, A.A.Kamshilin, T.Jaaskelainen - *Journal of Crystal Growth* 137, 528 - 534(1994).
- [39] V.V.Prokofiev, J.F.Carvalho, J.P.Andreeta, N.J.H.Gallo, A.C. Hernandez, J.Frejlich, A.A.Feschi, P.M.Garcia; J.Macaiba; A.A. Kamshilin, T.Jääskeläinen - *Crystal Research Tech.*, 30(2): 171-176, 1995.
- [40] V.V.Prokofiev, J.P.Andreeta, C.J.Lima, M.R.B.Andreeta, A.C.Hernandes, J.F.Carvalho, A.A.Kamshilin, T. Jääskeläinen - *J. Optical Materials* 4(2,3), 433 - 436, (1995).
- [41] V.V.Prokofiev, J.P.Andreeta, C. J. Lima, M.R.B.Andreeta, A.C. Hernandez, J.F.Carvalho, A.A.Kamshilin, T.Jääskeläinen - *Optical Materials*, 4(4): 521-527, 1995.
- [42] J.F.Carvalho, A.C.Hernandes, J.P.Andreeta, M.Siu-Li - *Pesq. Desenv. tecnol.*, 1996 (aceito).
- [43] J.F.Carvalho - Crescimento e Caracterização de Monocristais Fotorrefrativos-BSO e BTO. Dissertação de Mestrado, DFCM/IFQSC, USP, 1994.
- [44] J.C.Brice - *J. Crystal Growth*, 295, 2, (1968).
- [45] J.C.Brice, M.J.Hight, O.F.Hill, and P.A.C.Whiffin - *Philips Tech.Rev.* 37,250-262(1977)

- [46] **J.C.Brice, T.M.Bruton, O.F.Hill, and P.A.C.Wiffin** – *J. Crystal Growth*, **24/25**,429(1974).
- [47] **R.A.Laudise** - The Growth of Single Crystals. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.,U.S.A.,1970.
- [48] **N.Kobayashi and T.Arizumi** - *J.Aplied Physics*, **9**, 361(1970)
- [49] **N.Kobayashi** - *J.Crystal Growth* **52**(1981)425-434
- [50] **C.D.Brandle** - Melt growth of large crystals. In: “Crystals Growth of Electronic Materials”, E.Kaldis(Editors). North-Holland, Amsterdam,1985.
- [51] **M.T.Santos, J.C.Rojo, A.Cintas, L.Arizmendi, E.Diéguez** - *J. Crystal Growth* **156**, 413-420 (1995).
- [52] **N. Kobayashi and T. Arizumi** - *J.Crystal Growth* **30**,177-184 (1975)
- [53] **M.T.Santos, J.C.Rojo, A.Cintas, L.Arizmendi, E.Diéguez** - *Materials Research Bulletin* **31**, 389-396(1996)
- [54] **P.A.C.Whiffin and J.C.Brice** – *J. Crystal Growth* **91**,10(1971).
- [55] **T.M.Bruton** – *J. Sol. State Chemistry* **9**, 173(1974)
- [56] **A.A.Ballman and H.Brawn P.K.Tien and R.J.Martin** - *J.Crystal Growth* **20**,251-255(1973)

- [57] **B.Cockayne** – *J. Crystal Growth* **42**, 413 (1977)
- [58] **J.Doerschel and U.Geisler** - *J.Crystal Growth* **121**,781(1992)
- [59] **S.J.Fan, G.Shen, W.Wang, J.Li and X.Le** - *J.Crystal Growth* **99**, 811 (1990)
- [60] **D.S.Robertson and I.M.Young** - *J.Mat.Science* **17**,1729(1982)
- [61] **X.Xu, J.Liao, B.Shen, X.Chen and Ch.He** - *J.Crystal Growth* **133**, 267 (1993)
- [62] **P.J.Picone** - *J.Crystal Growth* **87**,421(1988)
- [63] **A.R.Tanguay, S.Hausshul, P.Skveshtarov, S.Dobрева and A. Sampil** - *Mater. Res. Bull.* **27**,1415(1992)
- [64] **J.I.Goldstein and H.Yakowitz (editors)** – Practical Scanning Electron Microscopy. Plenum Press, New York (1977)
- [65] **Paulo Acioly M. dos Santos, M.P.Garcia and J.Frejlich** - *J. Appl. Phys.* **66**,247(1989)
- [66] **H.R.Bube** - *Photoconductivity of solids*. RCA Laboratories. Princeton New Jersey (1967)

[77] **Marco A.F.Dias, A.C.Hernandes, J.F.Carvalho and Jaime Frejlich** –  
Proceedings of the Symposium on Laser and Their Applications, pág 272 –  
274(1997).

PUBLICAÇÃO E PARTICIPAÇÕES  
EM CONGRESSOS

1. **A. R. Lobato**, A. C. Hernandes "*Crescimento e Caracterização dos cristais  $Bi_{12}Ti_{1-x}Ga_xO_{20}$* ". Livro de Resumos. III Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, São Carlos - SP, pág.116, 1-3 de abril de 1998.
2. **A. R. Lobato**, J. F. Carvalho, A. C. Hernandes "*Growth and optical properties of  $Bi_{12}Ti_{(1-x)}Ga_xO_{20}$  sillenite crystals*". Livro de Resumos do XXI Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, Caxambu-MG, pág. 221, 1-3 de junho de 1998.
3. **A. R. Lobato**, J. F. Carvalho, A. C. Hernandes "*Synthesis and crystal growth of  $\gamma$ -bismuth oxide doped with gallium ions*" - *Materials Research* - submetido em maio de 1998.