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

OK

102/1994/101
[REDACTED]
1101027

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO
DE
MONOCRISTAIS FOTORREFRATIVOS
-BSO E BTO-

Jesiel Freitas Carvalho

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre em Ciências - Área de Concen-
tração em Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

São Carlos
1994

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560-970 - São Carlos - SP

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JESIEL FREITAS CARVALHO** APRESENTADA À
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/05/1994 Brasil

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Prof. Dr. René Ayres Carvalho

Prof. Dr. Jaime Frejlich

IFSC

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
LIVROÇÃO

Agradeço

Ao Dr. José Pedro Andreeta pela orientação e apoio constantes;

Ao Dr. Antônio Carlos Hernandes pela amizade, pelo incentivo e pelas muitas horas de estimulantes e esclarecedoras discussões que clarearam os caminhos para a execução deste trabalho;

Ao Dr. Nelson José Heraldo Gallo pelo estímulo e interesse permanentes;

Aos demais colegas do Grupo de Crescimento de Cristais, Matteo, Cássio, Frigo, Lima, Marcello e Erika, Cláudia, Carlão, que, de diferentes formas e permanentemente, deram imprescindível contribuição;

Aos demais membros do corpo técnico e administrativo do DFCM que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do trabalho;

Ao CNPq-RHAE pela bolsa de estudo.

Jesiel Carvalho

Ao meu filho Caio,
recém-chegado.

Aos meus pais e irmãos,
aos quais devo quase
tudo do pouco de bom
que eu tenho.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
2 SISTEMA DE CRESCIMENTO	5
2.1 Descrição do Forno	5
2.2 Distribuição de Temperatura	7
3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE BSO	16
3.1 Resultados Experimentais	18
4 CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE BTO	26
4.1 Resultados Experimentais	27
5 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS	34
5.1 Defeitos Macroscópicos em Cristais de BSO e BTO	34
5.2 Determinação da Densidade de Deslocações por Ataque Químico Seletivo	43
5.2.1 Soluções de Ataque	45
5.2.2 Ataque Químico em BSO	46
5.2.3 Ataque Químico em BTO	50
5.3 Microanálise Eletrônica	54
5.3.1 Preparação dos Padrões e Amostras para Análise	56
5.3.2 Medidas em Cristais de BSO	57
5.3.3 Medidas em Cristais de BTO	59
5.4 Análise Cristalográfica	63
5.4.1 Preparação das Amostras e Condições de Medida	70
5.4.2 Cálculo dos Parâmetros de Rede	71
5.4.2.1 Parâmetro de Rede do BSO	71
5.4.2.2 Parâmetro de Rede do BTO	74
5.4.3 Análise de Estrutura do BSO e BTO pelo Método de Rietveld	76

5.4.3.1 Estrutura do BSO	76
5.4.3.2 Estrutura do BTO	80
5.5 Atividade Óptica	85
5.5.1 Atividade Óptica do BSO	86
5.5.2 Atividade Óptica do BTO	87
6 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

Crescimento e Caracterização de Monocristais Fotorrefrativos —BSO e BTO—

Jesiel Freitas Carvalho

RESUMO

Neste trabalho crescemos monocristais de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) e de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO). Os cristais de BSO foram crescidos pela técnica de Czochralski a partir da fase líquida com composição molar $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$. Os melhores resultados foram obtidos para taxas de puxamento entre 1 e 2,5mm/h, a velocidade de rotação foi mantida constante em 20rpm. Os cristais de BTO foram crescidos pelo método "top-seeded solution Growth" (TSSG) a partir da composição molar $10\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{TiO}_2$, com taxas de puxamento menores que 0,3mm/h e velocidade de rotação entre 16 e 30 rpm.

A qualidade dos cristais foi avaliada utilizando microscopia óptica e eletrônica, corrosão seletiva e raios-x. Por microscopia óptica identificamos os defeitos macroscópicos e discutimos sua natureza e possíveis causas. Utilizando a técnica de ataque químico seletivo, analisamos a morfologia das figuras de ataque e estimamos a densidade de deslocamentos. Visando identificar defeitos de estequiometria, fizemos medidas de composição por microanálise eletrônica. Para a caracterização cristalográfica, calculamos o parâmetro de rede por difração de raios-x usando o método do pó e confirmamos a estrutura cristalográfica através do método de Rietveld. E, ainda, medimos a atividade óptica que é uma constante característica dos cristais.

Growth and Characterization of BSO and BTO Photorefractive Single Crystals

Jesiel Freitas Carvalho

ABSTRACT

In this work we grew $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals. The BSO crystals have been grown from the melt composition of $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$ by the Czochralski method. The best results were obtained at pulling rates from 1 to 2.5mm/h, the rotation rate of 20rpm was constant. The BTO crystals have been grown by the top-seeded solution growth technique from a $10\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{TiO}_2$ solution with pulling rates less than 0.3mm/h and rotation rates from 16 to 30rpm.

The crystal quality was examined by optical and scanning electron microscopy, selective etching, and x-ray diffraction. We identified the macroscopic defects by optical microscopy and discussed their nature and probable origin. Using selective etching, we analyzed the etching pits morphology and evaluated the dislocation density. To identify stoichiometric defects, composition measurements by electron probe microanalysis were made. To obtain crystallographic characterization, we calculated the cell parameter by powder method x-ray diffraction and used the Rietveld method to verify the crystallographic structure. And, also, we measured the optical activity, a constant of the crystals.

(iv)

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A fase γ do óxido de bismuto (γ - Bi_2O_3) foi primeiro identificada por Sillén em 1937[1]. A partir deste trabalho, vários pesquisadores - Schumb and Rittner(1943), Aurivillius and Sillén(1945), Gattow and Schröder(1962), Levin and Roth (1964)[1,2] - dedicaram-se não só ao estudo desta fase do óxido de bismuto, mas também à síntese de outros compostos acrescentando-se pequenas quantidades de óxidos de vários elementos ao Bi_2O_3 . Os compostos assim obtidos são isoestruturais ao γ - Bi_2O_3 e sua estrutura é conhecida como sillenita (grupo espacial I23). Atualmente, existem mais de 40 compostos que possuem esta estrutura[3]. O grupo varia em composição desde o Bi_2O_3 puro a compostos de Bi_2O_3 com GeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 [4].

A maior atenção, no entanto, devido suas notáveis propriedades, tem estado voltada para os compostos de óxido de bismuto do tipo $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, onde $\text{M} = \text{Ge}$, Si ou Ti , respectivamente identificados como BGO, BSO e BTO. A preparação de monocristais com estas composições e o estudo de suas propriedades começou entre o final da década de 60 e o início dos anos 70 e continuam sendo objeto de recentes e intensas pesquisas. Estes cristais são piezoelétricos, eletro e elastoópticos, opticamente ativos e fotocondutivos[5]. De extraordinário interesse é a combinação do apreciável efeito fotocondutivo que eles apresentam com o efeito eletroóptico, que resulta no assim chamado efeito fotorrefrativo.

O efeito fotorrefrativo consiste em mudanças opticamente induzidas no índice de refração do cristal. Estas mudanças são geralmente explicadas do seguinte modo: quando luz de um conveniente comprimento de onda incide sobre um cristal, fotoelétrons são gerados, migram na rede e são subsequentemente capturados em novos sítios. As cargas espaciais resultantes

dão surgimento a uma distribuição de intensidade de campo elétrico no material a qual muda o índice de refração via o efeito eletroóptico[6]. Os cristais fotorrefrativos encontram aplicações, entre outras, em processamento óptico de sinal, holografia dinâmica e conjugação de fase[6].

Segundo Günter e Huignard[7] os cristais fotorrefrativos têm demonstrado potencialidades muito promissoras porque eficientes interações de feixes e grandes coeficientes de ganho são agora obtidos com lasers de baixa potência. Para gravações holográficas, em contraste com materiais fotográficos, as redes fotoinduzidas em monocristais fotorrefrativos adaptam-se em tempo real a qualquer mudança das propriedades espaciais dos feixes de gravação; por outro lado, a fotosensibilidade de alguns cristais é comparável àquela dos filmes fotográficos. Para eles a otimização adicional dos materiais deverá estimular um crescente interesse em não linearidades fotorrefrativas para aplicações em dispositivos ópticos de processamento de informação e controle de frente de onda de lasers.

Comparados com outros materiais fotorrefrativos, os cristais com estrutura sillenita (BGO, BSO e BTO) são caracterizados por possuírem alta sensibilidade fotorrefrativa e resposta rápida[6]. Entre eles, o BTO é o mais promissor, pois possui parâmetros fotorrefrativos mais elevados e atividade óptica mais baixa[8].

As aplicações destes cristais requerem estritos requisitos quanto à qualidade óptica do material, incluindo homogeneidade do índice de refração, uniformidade de densidade óptica e ausência de defeitos espalhadores de luz[9]. Segundo Arizmendi e outros[10], um bom conhecimento do comportamento fotorrefrativo e, conseqüentemente, a otimização da resposta correspondente dependem de um sólido conhecimento dos defeitos físicos no cristal. Infelizmente, o conhecimento das estruturas de defeitos e processos nestes materiais está ainda em estágio muito preliminar; e esta é uma séria dificuldade, já que impurezas não controladas ou defeitos parecem ser responsáveis pelas marcantes diferenças no comportamento de cristais de origens distintas[10].

Laboratórios de pesquisa, acadêmicos e industriais, de vários países têm se dedicado ao estudo dos processos de crescimento, estruturas de defeitos e propriedades destes materiais. Esta dissertação é resultado dos primeiros esforços de pesquisa voltados para a sua preparação no Brasil.

Consideramos que a realização deste trabalho justificase pelas seguintes razões principais: i) Os cristais de BSO e BTO apresentam propriedades eletro-ópticas de grande interesse científico e potencialidade tecnológica; ii) o estudo dos processos de crescimento e a caracterização destes materiais é de grande relevância e atualidade científica; iii) com o domínio do processo de preparação, criamos, no país, a disponibilidade de amostras para pesquisas relacionadas com suas propriedades ópticas. Os laboratórios nacionais que pesquisam estas propriedades têm importado cristais de outros países.

Nosso trabalho foi essencialmente experimental e atuamos em todas as etapas do processo de crescimento e caracterização dos cristais.

Preparamos o sistema de crescimento adaptando um equipamento comercial, originalmente construído para crescimento de monocristais de silício. Fizemos modificações que possibilitaram o acesso a taxas de puxamento mais baixas e contruímos e determinamos a distribuição de temperatura do forno.

Com relação ao processo de crescimento, preparamos a fase líquida a partir do carbonato de bismuto e dos óxidos de silício e de titânio; fizemos investigações com o objetivo de otimizar os parâmetros de crescimento e crescemos cristais a partir dos quais foram preparadas amostras de boa qualidade. Abordamos aspectos técnicos da preparação de amostras como tratamento térmico, corte e polimento.

No processo de caracterização dos cristais, fizemos observações por microscopia óptica para identificar os defeitos macroscópicos e discutimos sua natureza e possíveis causas. Utilizando a técnica de ataque químico seletivo, analisamos a morfologia das figuras de ataque e estimamos a densidade de deslocamentos. Visando identificar defeitos de estequiometria, fizemos medidas de composição por microanálise eletrôni-

ca. Para a caracterização cristalográfica, calculamos o parâmetro de rede por difração de raios-x utilizando o método do pó e confirmamos a estrutura cristalográfica através do método de Rietveld. E, finalmente, medimos a atividade óptica que é uma constante característica dos cristais.

Podemos destacar, como sendo o principal resultado deste trabalho, a superação de dificuldades experimentais que permitiram a obtenção de cristais com qualidade óptica e estrutural comparável aos resultados referidos na literatura. Por outro lado, os esforços para o domínio dos processos básicos de crescimento tiveram o efeito de treinamento para etapas futuras de pesquisas relacionadas com os mecanismos de crescimento e caracterização de defeitos em cristais.

Capítulo 2

SISTEMA DE CRESCIMENTO

Neste capítulo apresentaremos as características do equipamento utilizado no crescimento dos cristais de BSO e BTO. Trataremos dos detalhes de sua construção e da distribuição de temperatura do forno. Este último item inclui medidas do perfil axial, cálculo do gradiente axial na interface líquido/ambiente, avaliação do gradiente radial e medidas de flutuações de temperatura.

2.1 Descrição do Forno

Para crescer os cristais de BSO e BTO utilizamos os sistemas de rotação e puxamento de cristais e a base de apoio de um equipamento de crescimento fabricado pela Kokusai Electric Co., modelo DP-1300(3). Escolhemos este equipamento devido à estabilidade de sua estrutura e às boas características, tanto mecânica como do controle eletrônico, dos sistemas de rotação e puxamento.

Como este equipamento foi originalmente construído para preparação de monocristais de silício, foi necessário modificar o sistema de puxamento visando obter velocidades compatíveis com o crescimento de cristais óxidos. Originalmente as taxas de puxamento podiam variar de 0 até 5 mm/min. Adaptamos um mecanismo de redução que permite o acesso independente a dois intervalos de velocidades: de 0 a 5 mm/h, adequado ao crescimento do BSO e de 0 a 1 mm/h conveniente para o BTO.

O forno de crescimento propriamente dito foi por nós construído. Um desenho esquemático é mostrado na figura 2.1. Ele é constituído de um cilindro central de alumina no qual está enrolado a resistência -fio de Kanthal 18- formando uma hélice com passo de 5 milímetros. A resistência total é de 28Ω

e a potência máxima 1150W. Sobre a resistência foi colocada 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

Figura 2.1 - Desenho esquemático do forno de crescimento (corte transversal). (1) Cerâmica para isolamento; (2) orifício para passagem do dedo-frio; (3) orifício para observação; (4) tubo cilíndrico de alumina; (5) refletor (shield) de alumina; (6) cadinho de platina; (7) material para crescimento; (8) base de apoio do cadinho, em cerâmica; (9) resistência de fio de Kanthal; (10) lã de vidro para isolamento; (11) parede metálica externa; (12) fundo do forno, em cerâmica; (13) termopar Pt x Pt10%Rh para monitoramento da temperatura; (14) termopar Pt x Pt10%Rh para o controlador da temperatura.

com cerâmica refratária. No interior do cilindro central ficam a base de apoio do cadinho, um refletor(shield) destinado a melhorar o acoplamento térmico entre as paredes do forno e o cadinho, e dois termopares de Pt x Pt10%Rh.

Um dos termopares, cuja junção está posicionada rente à parede do forno e, portanto, próximo à resistência, alimenta um controlador de temperatura microprocessado Ciklos, modelo CM4808, com precisão nominal de $\pm 1^\circ\text{C}$. O outro termopar, destinado a monitorar a temperatura no fundo do cadinho, conecta-se a um termômetro digital Fluke, modelo 2190A, com saída para um registrador gráfico.

2.2 Distribuição de Temperatura

No crescimento por Czochralski, como de resto em qualquer método de crescimento de cristais, controlar as flutuações locais e conseguir uma adequada distribuição de temperatura são fatores decisivos para a obtenção de bons resultados. Nesta seção apresentaremos resultados que permitem avaliar as características do nosso forno quanto ao controle e distribuição de temperatura. As medidas foram realizadas a 930°C utilizando um termopar de Pt x Pt10%Rh ligado a um termômetro digital Fluke, modelo 2190A.

A figura 2.2 mostra o perfil axial de temperaturas para o forno vazio. As medidas foram realizadas com o termopar deslocando-se ao longo do eixo central do forno. O erro de medida é de aproximadamente 2°C . A posição $z=0$ corresponde à base sobre a qual é assentado o cadinho. O intervalo entre $z\approx 30\text{mm}$ e $z\approx 70\text{mm}$ corresponde a uma região de temperatura aproximadamente constante. Como os cadinhos utilizados para crescimento têm 60mm de altura, a região com temperatura constante começa na posição que corresponde aproximadamente ao meio do cadinho e termina cerca de 10mm acima de sua extremidade superior. Isto assegura que a interface cristal/líquido esteja sempre dentro desta região. Para $z>70\text{mm}$, temos o efeito da perda de calor pela entrada do forno resultando em elevado

gradiente de temperatura. Devemos notar, no entanto, que este perfil será alterado pela presença do cadinho, pois ele modifica as condições de condução de calor no interior do forno.

Figura 2.2 - Perfil axial de temperatura medido com o forno vazio. O erro na medida de T é de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Para avaliar o perfil axial de temperatura com cadinho e carga, fizemos medidas com uma carga de BSO até 20mm abaixo da borda do cadinho. Os resultados são apresentados na figura 2.3, onde $z=0\text{mm}$ corresponde ao fundo do cadinho, $z=40\text{mm}$ é a altura da coluna de líquido e $z=60\text{mm}$ o extremo superior do cadinho. As medidas foram feitas com o termopar deslocando-se no

eixo do forno desde $z=0\text{mm}$ até $z=65\text{mm}$. Para facilitar a discussão dos resultados dividimos o gráfico em quatro regiões:

- região A: de 0 até $\sim 10\text{mm}$;
- região B: de ~ 10 até $\sim 30\text{mm}$;
- região C: de ~ 30 até $\sim 50\text{mm}$;
- região D: de ~ 50 até 65mm .

Figura 2.3 - Perfil axial de temperatura com o cadinho com carga no interior do forno. O erro em T é de $\pm 1^\circ\text{C}$.

A região A é mais quente e com temperatura aproximadamente constante. Esta região tem temperatura mais elevada porque o fundo do cadinho está isolado por uma cerâmica refratária.

ria e, conseqüentemente, o fluxo de calor é essencialmente do fundo do cadinho para a fase líquida. A situação oposta, isto é, a perda de calor pela fase líquida através do fundo do cadinho, não é desejável pois pode levar ao surgimento de nucleações parasitas. Na região B temos um decréscimo de temperatura que resulta da diferença entre as temperaturas no topo e no fundo do cadinho. A região C inclui a interface líquido/ambiente e as regiões imediatamente acima e abaixo dela. É a zona de maior interesse pois aí ocorre o crescimento dos cristais. A pequena variação de temperatura nesta região pode ser entendida se observarmos que acima da interface líquido/ambiente temos ainda 20mm de parede do cadinho formando um refletor que atua no sentido de homogeneizar a temperatura. Uma maior variação de temperatura deve ser esperada para uma coluna de líquido mais alta. O comportamento da região D é fortemente influenciado pela zona acima do cadinho, resultando num rápido decréscimo da temperatura.

A diferença radial de temperatura foi medida para a configuração da figura 2.3. Encontramos que a diferença de temperatura entre o centro e a borda do cadinho, medida na superfície do líquido, é $\sim 12^{\circ}\text{C}$. Supondo que a temperatura cresça linearmente do centro para a borda, o que corresponde a uma situação extrema, podemos calcular o gradiente radial pelo quociente $\Delta T/R$, onde $\Delta T \sim 12^{\circ}\text{C}$ e $R = 2,3\text{cm}$ é o raio do cadinho. Isto resulta no valor de $\sim 5^{\circ}\text{C/cm}$. Porém, medidas de temperatura em outros pontos da superfície do líquido indicam que a temperatura varia mais suavemente na região central do que próximo à borda do cadinho. Isto é mais apropriado, já que a situação ideal no crescimento por Czochralski requer um gradiente radial nulo. Podemos, portanto, com as medidas que fizemos, afirmar apenas que em torno do centro do cadinho o gradiente radial é menor que 5°C/cm .

Visando estimar o gradiente de temperatura na interface líquido/ambiente fizemos as medidas mostradas na figura 2.4. Para obter uma condição mais próxima da situação real de crescimento, prendemos o termopar no dedo-frio e colocamos no cadinho uma carga igual àquela usada no início de cada experi-

Figura 2.4 - 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 .

mento de crescimento, ou seja, com a superfície do líquido aproximadamente 5mm abaixo do topo do cadinho. A posição $z=0\text{mm}$ corresponde à situação em que apenas a ponta do termopar estava submersa no líquido. Usando esta referência, medimos a temperatura para z variando de -9 até 9mm . Fizemos a interpolação polinomial para os pontos com z entre -3 e 4mm e encontramos que o melhor ajuste é dado pelo seguinte polinômio:

$$T(z) - T(9) = 23,56 - 6,65z + 0,29z^2 + 0,23z^3 - 0,03z^4$$

O valor estimado do gradiente foi tomado como a derivada desta função em $z=0$, isto é, $-6,5^\circ\text{C/mm}$.

Usando o mesmo procedimento, fizemos medidas com a coluna de líquido 5mm mais baixa, isto é, ~10mm abaixo da borda do cadinho, e encontramos um valor para o gradiente de aproximadamente $5,5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. A variação Δz do nível do líquido durante o crescimento de um cristal é pequena. Por exemplo, para um cristal típico, com massa de 200g, $\Delta z \sim 15\text{mm}$. Levando isso em conta, podemos notar que a diferença entre o gradiente antes e depois do crescimento não é muito grande, o que revela outra boa característica do forno. Com estes resultados podemos estimar que o gradiente na interface líquido/ambiente, para as condições de crescimento que adotamos, deve estar entre 40 e $65^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Deve ser evidenciado, entretanto, que o gradiente de temperatura na interface líquido/ambiente é diferente do gradiente na interface líquido/cristal. Este último deve ser bem menor que o primeiro. Esta diferença está relacionada com as modificações dos fluxos de calor próximo à interface devido à presença do cristal. Para estimar o gradiente na interface cristal/líquido é necessário que sejam feitas medidas adicionais durante o crescimento. Isto deve ser objeto de um trabalho futuro.

Para finalizar a análise térmica do forno, devemos tratar ainda das oscilações de temperatura. Na figura 2.5 é mostrado o registro de temperatura feito com a ponta do termopar aproximadamente 2mm acima do nível do líquido. Observamos oscilações inferiores a $0,2^{\circ}\text{C}$. No registro da figura 2.6 a ponta do termopar estava ~2mm abaixo da superfície do líquido. As oscilações chegam a $\sim 2,0^{\circ}\text{C}$, cerca de 10 vezes maiores que a máxima variação encontrada no registro anterior.

Tais oscilações são características de sistemas com esta geometria. Elas estão relacionadas aos processos de convecção térmica resultantes dos gradientes de temperatura presentes na fase líquida. Laudise[11] refere-se a registros, feitos sob condições idênticas àsquelas utilizadas para obtenção dos resultados da figura 2.6, onde variações de temperatura maiores que 5°C são verificadas. Whiffin e Brice [12] encontraram, em registros feitos com a ponta do termopar ~2mm

dentro do líquido, oscilações da ordem de 2°C . Instabilidades maiores podem ser introduzidas pela rotação do cristal[13].

Figura 2.5 - Registro de temperatura feito com a ponta do termopar a $\sim 2\text{mm}$ acima da superfície do líquido.

Figura 2.6 - Registro de temperatura feito com a ponta do termopar $\sim 2\text{mm}$ abaixo da superfície do líquido.

Instabilidades térmicas deste tipo na interface cristal/líquido produzem pequenas mudanças periódicas na taxa de crescimento do cristal que podem levar ao aparecimento de imperfeições cristalinas identificadas como bandas ou estrias. Este tipo de oscilações não pode ser eliminado apenas melhorando o sistema de controle da temperatura no forno. A rigor, elas não podem ser inteiramente suprimidas, pois não podemos

prescindir dos gradientes térmicos para o crescimento de cristais. Sua minimização, entretando, pode ser obtida pela redução, tanto quanto possível, dos gradientes térmicos[11] e pela diminuição da altura da coluna de líquido[12].

Figura 2.7 - Registro de temperatura feito durante o crescimento com a ponta do termopar no fundo do cadinho.

Figura 2.8 - Registro de temperatura feito durante o crescimento com a ponta do termopar no fundo do cadinho.

Nas figuras 2.7 e 2.8 são mostrados os registros de temperatura feitos com o termopar colocado no fundo do cadi-

nho. As medidas foram realizadas durante o crescimento de cristais. O comportamento predominante, verificado em todos os registros, é aquele da figura 2.7, com oscilações menores que $0,3^{\circ}\text{C}$. Perturbações com amplitude e período maiores, como mostrado na figura 2.8, são também verificadas. Estas ocorrem eventualmente e separadas por períodos de várias horas.

O que podemos verificar é que nosso sistema de controle de temperatura é bom e que as oscilações maiores, que podem ser causadoras de imperfeições nos cristais, são derivadas de processos convectivos associados aos gradientes de temperatura presentes no ambiente de crescimento.

Capítulo 3

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE BSO

Vários trabalhos têm sido publicados tratando dos diversos aspectos envolvidos no crescimento de cristais de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) pela técnica de Czochralski[9,10,14-25], pelo método hidrotermal[26], por Bridgman[27] e no crescimento de fibras monocristalinas[28,29]. A técnica de Czochralski tem sido a mais amplamente usada e vários autores têm comunicado o crescimento, por esta técnica, de cristais com boa qualidade óptica. Porém, o aparecimento de defeitos estruturais, principalmente estrias e "core", tem sido referido em vários trabalhos[9,16,18,19,27].

Figura 3.1 - Parte do diagrama de fase do sistema Bi_2O_3 - SiO_2 . "Liq" composição do líquido. "Sol" composição do sólido.[15]

Os cristais de BSO são usualmente crescidos com o líquido tendo a composição estequiométrica $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$. Entretanto, como mostra o diagrama de fase na figura 3.1, são possíveis variações de composição tanto na fase líquida como na fase sólida. Escrevendo a composição do material como $\text{Bi}_x\text{SiO}_{1.5x+2}$, verifica-se que x pode variar de 10 a 14 no líquido e de 11,77 a 12,05 no cristal[15]. Os valores máximo e mínimo no cristal e no líquido não são correspondentes. Como é mostrado no diagrama de fase, as combinações m_1 (composição no líquido)- c_1 (composição no cristal) e m_2 - c_2 é que correspondem aos valores extremos de x no cristal. O crescimento de cristais quando x difere significativamente de 12 na fase líquida, requer baixas taxas de crescimento, pois, do contrário, inclusões de excesso de óxido aparecem no cristal[15]. Pode ser observado que a temperatura de crescimento também muda com a composição do líquido. Cristais com diferentes composições podem apresentar diferenças nas suas propriedades e no conteúdo de defeitos pontuais intrínsecos[10].

A temperatura de fusão do BSO é $895 \pm 5^\circ\text{C}$ [15]. O crescimento pode ser feito tanto por aquecimento resistivo como indutivo. A maioria dos trabalhos, entretanto, usa aquecimento indutivo. Devido a alta reatividade do líquido, são utilizados cadinhos feitos de platina pura. Usualmente os cristais são crescidos a partir de sementes do mesmo material orientadas nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ e em atmosfera de oxigênio ou no ar. As velocidades de puxamento e rotação durante o crescimento e as taxas de resfriamento do cristal após o crescimento dependem do diâmetro do cristal, dos gradientes de temperatura e outros parâmetros.

Brice e outros[15] estudaram as condições de crescimento do BSO e encontraram que a taxa de crescimento máxima, f_{max} , para obtenção de cristais livres de inclusões é proporcional a $R^{-1/2}$ se o cristal tiver raio $R < 15\text{mm}$. Se $R > 15\text{mm}$, são necessárias taxas de puxamento menores para evitar a quebra do cristal durante o crescimento provocada por tensões térmicas. Os resultados de Brice podem ser resumidos do seguinte modo:

$$\begin{array}{ll} f_{\max} \propto R^{-1/2}, & R < 15\text{mm} \\ f_{\max} \propto R^{-3/2}; & R > 15\text{mm} \end{array}$$

A taxa de rotação dos cristais também apresenta um limite superior. Brice e outros [14,15] encontraram que acima de uma taxa de rotação crítica o crescimento estável é impossível porque o diâmetro do cristal varia rapidamente e de uma maneira incontrollável. Esta taxa de rotação crítica é função do gradiente de temperatura no líquido, da sua viscosidade, do raio do cristal e do cadinho e da taxa de puxamento. Na referência [15], Brice e outros mostram os valores, encontrados experimentalmente, para o gradiente de temperatura, taxa de crescimento e velocidade de rotação crítica para cinco combinações diferentes de diâmetros do cristal e cadinho.

O resfriamento do cristal após crescido deve obedecer a certos critérios visando evitar que os gradientes térmicos provoquem o desenvolvimento de trincas. Segundo Brice e outros [15] a taxa máxima de resfriamento para um cristal com 20mm de raio é de 20°C/h para temperaturas próximas ao ponto de fusão e de 35-40°C/h para valores próximos da temperatura ambiente. Para cristais com raio de 10mm, taxas aproximadamente quatro vezes maiores são satisfatórias.

3.1 Resultados experimentais

Neste trabalho, os cristais foram crescidos a partir da composição estequiométrica $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$. A fase líquida inicial foi preparada a partir da mistura, nas proporções apropriadas, de carbonato de bismuto, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (99,5%), e óxido de silício, SiO_2 (99,9%). Inicialmente a mistura era aquecida até 700°C, e deixada nesta temperatura por aproximadamente 12 horas. Isto é necessário para eliminação do dióxido de carbono pela decomposição térmica do carbonato de bismuto segundo a reação

Concluída esta etapa, a composição restante, constituída de óxido de bismuto e óxido de silício na proporção molar de 6:1, era aquecida até 950°C e deixada nesta temperatura por cerca de 72 horas visando a homogeneização do líquido. Ao final deste período, a temperatura era abaixada e o crescimento iniciado. Após cada experimento a carga do cadinho era repostada seguindo o mesmo procedimento.

Utilizamos sementes tanto do próprio BSO como de cristais de BGO ($Bi_{12}GeO_{20}$) orientadas na direção $\langle 100 \rangle$ e com dimensões aproximadas de 4x4x30mm³. A fixação das sementes ao dedo-frio era feita usando fios de platina.

Um cadinho de platina com 3% de irídio tendo diâmetro interno de 46mm e altura interna de cerca de 60mm foi utilizado na preparação do BSO. O volume de líquido no início do crescimento era de aproximadamente 95ml e foi mantido o mesmo para a maioria dos experimentos.

Para iniciar o crescimento, primeiro abaixávamos a temperatura até próximo da temperatura de crescimento e a seguir abaixávamos o dedo-frio até que a extremidade da semente tocasse o líquido. Esta posição era mantida durante alguns minutos para fusão de uma pequena parte da semente visando obter de uma superfície de contato menor e lisa. Em seguida a temperatura do líquido era ajustada para a temperatura de crescimento, encontrada experimentalmente, e o puxamento era iniciado. Alterações posteriores da temperatura eram feitas para controlar o diâmetro do cristal.

Realizamos doze experimentos de crescimento de BSO. A taxa de rotação de 20 rpm foi mantida a mesma para todos eles. Os parâmetros variados foram a taxa de puxamento e o diâmetro do cristal. Como não dispunhamos de controle automático de diâmetro, o diâmetro do cristal era monitorado visualmente e os ajustes feitos através de mudanças na temperatura. As taxas de puxamento variaram entre 3,5mm/h e 1mm/h e os diâmetros dos cristais entre 15 a 24mm. Como os cristais apresentaram faces

bem definidas, resultando numa secção transversal com forma poligonal, consideramos como "diâmetro" do cristal o diâmetro da circunferência inscrita neste polígono. A secção transversal do cristal é ilustrada na figura 3.2. As faces {100} são sempre as mais proeminentes, enquanto aquelas com índices {110} são significativamente menos desenvolvidas. A indexação das faces foi obtida pelo método de Laue.

Figura 3.2 - Representação esquemática da secção transversal do cristal de BSO. As direções cristalográficas foram confirmadas pelo método de Laue.

Os melhores resultados foram obtidos para as seguintes combinações: taxa de crescimento média $f=3,3\text{mm/h}$ com diâmetro médio do cristal $d=15\text{mm}$ e taxa de crescimento $f=1,4\text{mm/h}$ com diâmetro $d=21\text{mm}$. O diâmetro médio foi estimado para a região abaixo do cone de crescimento inicial. A taxa de crescimento média foi estimada usando a equação seguinte, que é derivada com base na conservação de massa na interface cristal/líquido [30], e é escrita como

$$f = \frac{f_p \rho_L R_c^2}{\rho_L R_c^2 - \rho_s R^2}$$

onde:

f_p é a taxa de puxamento,

$\rho_L = 7,63 \text{ g/cm}^3$ [15] é a densidade do líquido,

$\rho_c = 9,206 \text{ g/cm}^3$ [15] é a densidade do cristal,

R_c o raio do cadinho e

R é o raio do cristal.

Taxas de crescimento maiores resultaram em cristais com alto conteúdo de inclusões. As figuras seguintes mostram alguns cristais obtidos dos experimentos mais ilustrativos.

Figura 3.3 - Cristal BSO-J3. $f = 3,9 \text{ mm/h}$,
 $d = 16 \text{ mm}$, $l = 57 \text{ mm}$ e $m = 99 \text{ g}$.

Figura 3.4 - Cristal BSO-J2. $f = 3,3 \text{ mm/h}$,
 $d = 15 \text{ mm}$, $l = 54 \text{ mm}$ e $m = 95 \text{ g}$.

Na figura 3.3 é mostrado o cristal BSO-J3. A taxa de crescimento média foi $f=3,9\text{mm/h}$, o diâmetro médio $d=16\text{mm}$, o comprimento do cristal é $l=57\text{mm}$ e sua massa $m=99\text{g}$. O cristal apresentou alta densidade de inclusões. Os veios vistos na sua superfície refletem este fato.

A figura 3.4 mostra o BSO-J2 crescido com $f=3,3\text{mm/h}$, $d=15\text{mm}$, $l=54\text{mm}$ e $m=95\text{g}$. A parte inicial apresentou muitas inclusões e a parte final, após pequena redução do diâmetro, ficou transparente e livre de inclusões. A presença de inclusões no início do crescimento, o que ocorreu para quase todos os experimentos que realizamos, pode estar relacionada com a forma da interface cristal-líquido. No estágio inicial do crescimento a interface é usualmente convexa e facetada e temos constatado que, nesta situação, há o aparecimento de inclusões na periferia do cristal. A densidade de inclusões diminui se a taxa de crescimento é diminuída. Neste estágio ocorre, também, uma modificação na forma da interface. A convexidade diminui progressivamente e, subitamente, a interface passa de convexa a plana para, logo em seguida, tornar-se côncava. Estas modificações ocorrem entre o cone inicial de crescimento e uma parte da região com diâmetro constante. Estas transições bruscas são também acompanhadas pela captura de inclusões.

O cristal mostrado na figura 3.5 é o BSO-J7 com taxa de crescimento média $f=3\text{mm/h}$, $d=23\text{mm}$, $l=73\text{mm}$ e $m=306\text{g}$. A parte inicial tem alta densidade de inclusões, a parte intermediária é transparente e livre de inclusões macroscópicas e a parte final volta a ter muitas inclusões. A perda de qualidade cristalina na parte final do cristal foi causada pela redução brusca no diâmetro do cristal provocada pelo aumento da temperatura. Inclusões relacionadas com a redução rápida no diâmetro foram observadas por Brice e outros[14].

A figura 3.6 mostra o cristal BSO-J6 crescido com taxa de puxamento $f_p=3\text{mm/h}$, $l=55\text{mm}$ e $m=254\text{g}$. A parte inicial apresenta boa qualidade, porém, o abaixamento muito rápido da temperatura levou ao aumento excessivo do diâmetro, que provocou a captura de inclusões com consequente quebra da qualidade cristalina.

Figura 3.5 - Cristal BSO-J7. $f = 3\text{mm/h}$, $d = 23\text{mm}$,
 $l = 73\text{mm}$ e $m = 306\text{g}$.

Figura 3.6 - Cristal BSO-J6. $f_p = 3\text{mm/h}$,
 $l = 55\text{mm}$ e $m = 254\text{g}$.

No nosso sistema os melhores resultados são obtidos para taxas de crescimento menores que 3mm/h e diâmetro do cristal $d \leq 20$ mm. Taxas de crescimento da ordem de 1mm/h são necessárias para diminuir a densidade de inclusões na fase inicial de crescimento. Estes valores da velocidade de crescimento são inferiores àqueles prescritos por Brice e outros [15]. Isto é uma indicação de que, no nosso forno, o gradiente na interface cristal/líquido é menor que aquele sugerido por Brice.

Mesmo sob as melhores condições de crescimento por nós utilizadas, os cristais apresentaram defeitos estruturais indesejáveis. Os dois principais problemas são a transição na forma da interface e a ocorrência de estrias. No capítulo 6 discutiremos mais detalhadamente a natureza e possíveis causas dos defeitos mais importantes que ocorrem nos cristais de BSO.

Ao final do processo de crescimento, os cristais eram submetidos a tratamento térmico objetivando minimizar as tensões internas geradas pelos gradientes de temperatura. Em geral, os cristais eram submetidos a dois estágios de tratamento, ambos no ar. O primeiro tinha lugar dentro do próprio forno de crescimento. Ao final do crescimento, o cristal era deixado na posição em que se desprendera do líquido, a temperatura era abaixada, a uma taxa de $\sim 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, até 800°C e esta temperatura era mantida constante por aproximadamente 12 horas. Em seguida a temperatura era abaixada lentamente até a temperatura ambiente. A outra fase de tratamento térmico era feita em forno separado e constituía-se dos seguintes estágios:

- i) Aquecimento: da temperatura ambiente até 800°C a uma taxa de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$;
- ii) Temperatura constante: 800°C por 48 a 72 horas;
- iii) Resfriamento: de 800°C até a temperatura ambiente a uma taxa de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Somente após o tratamento térmico os cristais eram preparados para a realização de medidas ópticas. O corte e polimento dos cristais foi feito no laboratório de preparação de amostras do Grupo de Crescimento de Cristais/DFCM/IFQSC.

Para cortá-los foi utilizada uma serra diamantada. A lapidação foi realizada numa matriz de ferro fundido utilizando como abrasivo alumina com granulação de $9,5\mu\text{m}$. No polimento final foi usado sílica ($0,05\mu\text{m}$) sobre uma matriz de poliuretano. Amostras monocristalinas de BSO cortadas e polidas são mostradas na figura 3.7.

Figura 3.7 - Amostras de BSO cortadas e polidas.

Tentativas de crescer o BTO a partir da composição $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{TiO}_2$, pelo método de Czochralski, resultaram em materiais contendo somente Bi_2O_3 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [32]. Como mostra o diagrama de fase da figura 4.1 os cristais devem ser crescidos a partir da fase líquida com composição entre 4 e 12 moles% de TiO_2 . A maioria dos autores tem crescido o BTO a partir de composições entre 8 e 11 moles% de óxido de titânio. Em proporções molares de Bi_2O_3 para TiO_2 isto corresponde aproximadamente ao intervalo de 11:1 até 8:1.

Monocristais de BTO são usualmente crescidos utilizando fornos com aquecimento resistivo. Devido a alta reatividade do líquido, são utilizados cadinhos feitos de platina pura ou ouro [39]. Os cristais podem ser crescidos a partir de sementes do mesmo material orientadas nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ e em atmosfera de oxigênio ou no ar. As velocidades de puxamento e rotação bem como as taxas de resfriamento do cristal após o crescimento apresentam dependência em relação ao diâmetro do cristal, aos gradientes de temperatura e outros parâmetros. Tipicamente as taxas de puxamento não excedem 0.5mm/h. Velocidades acima deste valor resultam em cristais com inclusões de óxido de bismuto [37]. Têm sido usadas velocidades de rotação variando de 6 até 60rpm. No entanto, valores em torno de 20rpm têm sido preferidos.

4.1 Resultados experimentais

Neste trabalho, crescemos os cristais de BTO a partir da composição molar $10\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{TiO}_2$. A fase líquida inicial foi preparada a partir da mistura, nas proporções apropriadas, de carbonato de bismuto, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (99,5%), e óxido de titânio TiO_2 (Merck, Optipur). Inicialmente a mistura era aquecida até 700°C , e deixada nesta temperatura por aproximadamente 12 horas, para eliminação do dióxido de carbono pela decomposição térmica do carbonato de bismuto segundo a reação

Concluída esta etapa, a composição restante, constituída de óxido de bismuto e óxido de titânio na proporção molar de 10:1, era aquecida até 950°C e a massa fundida era deixada nesta temperatura por cerca de 72 horas visando sua homogeneização. Findo este procedimento, o crescimento era iniciado. Ao final de cada experimento de crescimento a carga do cadinho era repostada seguindo o mesmo procedimento e com o cuidado de recuperar a composição molar de 10:1.

Utilizamos sementes tanto do próprio BTO como de cristais de BSO e BGO orientadas na direção <100> e com dimensões aproximadas de 4x4x30mm³. A fixação das sementes ao dedo-frio era feita usando fios de platina.

Um cadinho de platina pura com diâmetro interno de 48mm e altura interna de cerca de 55mm foi utilizado na preparação do BTO. O volume de líquido no início do crescimento era de aproximadamente 90ml e foi mantido o mesmo para a maioria dos experimentos.

O crescimento era iniciado abaixando a temperatura do líquido até próximo da temperatura de crescimento e, então, a posição do dedo-frio era ajustada até que a semente tocasse a superfície do líquido. Esta posição era mantida durante alguns minutos para fusão de uma pequena parte da semente. Em seguida a temperatura do líquido era ajustada para a temperatura de crescimento, encontrada experimentalmente, e o puxamento iniciado. Alterações posteriores da temperatura eram feitas para controlar o diâmetro do cristal, monitorado visualmente.

Realizamos vários experimentos de crescimento de BTO. A taxa de rotação de 20rpm foi utilizada na preparação da maioria dos cristais. Em alguns experimentos fizemos ensaios alterando a velocidade de rotação, com o objetivo de estudar o seu efeito sobre a forma da interface cristal/líquido. As taxas de puxamento variaram entre 0,20 e 0,35mm/h. Obtivemos cristais com diâmetros entre 15 e 25mm. Como no caso do BSO, os cristais apresentaram faces laterais bem definidas. As fa-

ces {100} são as mais proeminentes, seguidas das faces {110}, menos desenvolvidas. A secção transversal do cristal é ilustrada na figura 4.2 onde os índices foram obtidos pelo método de Laue.

Figura 4.2 - Representação esquemática da secção transversal do cristal de BTO. As direções cristalográficas foram confirmadas pelo método de Laue.

No nosso sistema, obtivemos os melhores resultados para velocidades de puxamento iguais ou inferiores a 0.3mm/h e o diâmetro médio do cristal inferior a 20mm. O diâmetro médio foi estimado para a região abaixo do cone de crescimento inicial. Taxas de puxamento mais elevadas resultaram em cristais com muitas inclusões. Na figura 4.3 são mostrados cristais crescidos com taxa de rotação de 20rpm e taxa de puxamento em torno de 0,30mm/h. Nos cristais de BTO tivemos, também, em quase todos os experimentos, a incorporação de inclusões na fase inicial do crescimento. Este fenômeno está relacionado com a forma da interface cristal/líquido através dos mesmos

mecanismos já discutidos em relação ao BSO.

Figura 4.3 - Cristais de BT0 crescidos com taxa de puxamento $\sim 0,30\text{mm/h}$ e velocidade de rotação de $\sim 20\text{rpm}$.

Na figura 4.4 são mostrados três cristais crescidos com a mesma taxa de puxamento de $0,25\text{mm/h}$ mas com diferentes velocidades de rotação. O cristal da esquerda (BT0-J8) foi crescido com rotação de 18 rpm, o do centro (BT0-J12) com 30 rpm e o da direita (BT0-J10) com 16 rpm. Este resultado mostra que a forma da interface apresenta forte dependência em relação à velocidade de rotação. Como podemos notar os cristais crescidos com rotação mais baixa apresentaram interface acentuadamente convexa, enquanto o BT0-J12 crescido com 30 rpm

apresentou interface plana no estágio de crescimento em que foi retirado do líquido.

Figura 4.4 - Cristais de BTO crescidos com diferentes velocidades de rotação. Da esquerda para a direita: BTO-J8, BTO-J12 e BTO-J10.

O polimento de duas faces $\{100\}$ paralelas à direção de crescimento e opostas uma à outra revelou, no entanto, que o BTO-J12 apresentou interface convexa no início do crescimento. O efeito da alta taxa de rotação foi o de apressar a transição na forma da interface. Mas, como resultado, a densidade de inclusões na fase inicial do crescimento é menor no BTO-J12 que nos outros dois cristais.

É fácil notar que a interface do BTO-J10 tem convexidade menor que a do BTO-J8, apesar de ter sido crescido com velocidade de rotação mais baixa. Podemos entender esta diferença se observarmos que a forma de crescimento do BTO-J10 foi um pouco diferente da do BTO-J8. Apesar dos diâmetros finais deles serem aproximadamente o mesmo (24 e 23mm, respectivamen-

te), o BTO-J10 "abriu" mais rápido e ficou com massa maior (70g), enquanto o BTO-J8 teve o seu diâmetro aumentado mais lentamente, ficando com massa final menor (49g). Como a condutividade térmica do cristal é pequena e o gradiente de temperatura na interface cristal/líquido depende do volume do cristal, podemos supor que o gradiente na interface de crescimento do BTO-J10 é menor que o do BTO-J8, no estágio em que o crescimento deles foi interrompido. Verifica-se experimentalmente que a forma da interface depende, também, do gradiente de temperatura na interface, quanto maior ele é, maior a convexidade da interface[39]. Portanto, podemos concluir que a diferença entre os gradientes é responsável pela menor convexidade da interface de crescimento do BTO-J10. Isto mostra que, além da taxa de rotação, existe um efeito adicional dos fluxos de calor através do cristal sobre a forma da interface cristal/líquido.

Os cristais de BTO apresentaram, como o BSO, defeitos estruturais indesejáveis. Os principais defeitos que ocorrem nos dois cristais são muito semelhantes e serão tratadas conjuntamente, com maior detalhe, no próximo capítulo.

Figura 4.5 - Cristais de BTO cortados e polidos. A diferença de cor resulta de diferenças nas espessuras dos cristais.

O tratamento térmico dos cristais de BTO seguiu o mesmo procedimento já descrito para o BSO. A diferença está apenas na temperatura, o tratamento do BTO foi feito a 700°C. Os critérios para estabelecimento das taxas de aquecimento e resfriamento foram os mesmos utilizados para o BSO.

A preparação de amostras para medidas, feito o tratamento térmico, também seguiu o mesmo processo adotado para o BSO. Lapidagem em matriz de ferro fundido utilizando alumina (9,5µm) e polimento final com sílica (0,05µm) em matriz de poliuretano. Na figura 4.5 são vistas amostras de BTO, provenientes de diferentes cristais, cortadas e polidas.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

5.1 DEFEITOS MACROSCÓPICOS EM CRISTAIS DE BSO E BTO

Vários tipos de defeitos macroscópicos são comuns em cristais de BSO e BTO. Alguns deles são difíceis de serem evitados e constituem-se em importante obstáculo para a obtenção de cristais com alta qualidade óptica. Das dificuldades encontradas na preparação destes cristais, destacamos a presença de inclusões[14-17,23,33,37,38], a mudança na forma da interface durante o crescimento[18,19,23,25], o aparecimento de uma coluna central mais escura, identificada na literatura como "core"[9,16,18,19,27,37-39], e a ocorrência de estrias, ou bandas, perpendiculares à direção de crescimento[9,18,19,27,35,39].

*Figura 5.1 - BSO-J12.
f ~1,4mm/h, l ~65mm.*

O cristal BSO-J12 é mostrado na figura 5.1 com duas faces {100} polidas, possibilitando, assim, a observação do interior do cristal. É uma figura de grande interesse porque ilustra os principais tipos de defeitos macroscópicos que ocorrem tanto nos cristais de BSO como de BTO. Na parte inicial existe uma coluna central mais escura, o "core", circundada por um cone de inclusões. O exame ao microscópio revela, pela forma das estrias que, nesta região, a interface de crescimento é acentuadamente convexa e facetada. Em cristais retirados do líquido durante este estágio de crescimento foi observado, na frente de cristalização, a existência de uma face {100}, perpendicular à direção de crescimento, e quatro faces {110} formando ângulos de 45° com a primeira. As inclusões, nesta fase do crescimento, parecem incorporar-se ao cristal através das faces {110}. Em seguida a interface vai tornando-se progressivamente menos convexa e, ao mesmo tempo, a quantidade de inclusões diminui bruscamente. Nesta parte a coluna central torna-se mais visível. No estágio seguinte a interface passa de convexa a plana e a quantidade de inclusões volta a aumentar. Devemos notar que o "core" desaparece quando a interface deixa de ser convexa. A interface plana existe em uma curta região do cristal, a partir de onde ela passa a côncava. Temos uma pequena alteração no diâmetro do cristal, acompanhada de uma camada com muitas de inclusões. A partir daí, a forma da interface mantém-se côncava, não são observadas inclusões macroscópicas e as estrias tornam-se progressivamente mais espaçadas.

A seguir analisaremos cada um destes defeitos.

i) **Inclusões** - Neste trabalho, observamos o aparecimento de inclusões nas seguintes situações: quando foram utilizadas altas taxas de puxamento, quando o diâmetro do cristal foi reduzido bruscamente, quando o diâmetro do cristal aproximou-se do diâmetro do cadinho, quando a interface, no estágio inicial do crescimento, era acentuadamente convexa e facetada e durante as transições na forma da interface. As figuras 5.2 e 5.3 ilustram o aspecto das inclusões em cristais de BSO e BTO.

Figura 5.2 - Inclusões no cristal BSO-J12. Fotografia feita ao microscópio óptico com luz transmitida. Aumento de 50x.

Figura 5.3 - Inclusões no cristal BTO-J9. Fotografia feita ao microscópio óptico com luz transmitida. Aumento de 50x.

As inclusões são ausentes quando as taxas de puxamento são menores que 3mm/h para o BSO e menores que 0.3mm/h para o BTO, a interface é aproximadamente plana e o diâmetro do cristal é mantido constante e menor que a metade do diâmetro do cadinho.

Analizamos, por microanálise eletrônica, o conteúdo das inclusões em cristais de BTO e verificamos que elas contêm excesso de óxido de bismuto, coincidindo com os resultados obtidos por Bruton e outros[33] e por Okano e outros[37]. Outros pesquisadores[15,17] verificaram que as inclusões são formadas por excesso de qualquer um dos óxidos que compõem os cristais. Inclusões de Pt foram encontradas em cristais de BSO[17]. Nas medidas feitas em nossos cristais, utilizando microanálise eletrônica, não detectamos este tipo de inclusões.

ii) **Inclusões *versus* mudança na forma da interface** - A mudança na forma da interface de crescimento, descrita acima para o cristal BSO-J12, foi verificada na maioria dos experimentos de crescimento, tanto de BSO como de BTO. Esta ocorrência é indesejável porque ela é sempre acompanhada da captura de inclusões. Somente após a estabilização da forma da interface o cristal adquire qualidade óptica, isto é, torna-se transparente e livre de inclusões macroscópicas.

Segundo Brice[30] a forma da interface é função de várias variáveis e não há ainda uma análise completa dos mecanismos envolvidos na sua definição.

Os resultados do crescimento de BTO com diferentes velocidades de rotação, apresentados no capítulo 4, mostraram a forte dependência que a forma da interface tem com relação a este parâmetro de crescimento. Esta dependência é explicada em termos de alterações nos padrões de fluxo no interior do líquido, que levam a modificações na distribuição de temperatura[19,22,40,41]. Para baixas taxas de rotação, o padrão de fluxo predominante é a convecção livre, correspondendo a uma interface convexa; com o aumento na velocidade de rotação o padrão muda para convecção forçada e a interface passa a concava[22]. Em termos da distribuição de temperatura no líquido,

o que ocorre é que, com baixas taxas de rotação, a interface é convexa devido a existência de uma coluna descendente de líquido mais frio e com altas taxas de rotação é gerada uma coluna ascendente de líquido mais quente fazendo com que a interface torne-se côncava[19].

Carruthers[40] mostrou que, no crescimento pelo método de Czochralski, além da taxa de rotação, o diâmetro do cristal, o gradiente de temperatura no líquido, o raio do cadinho e o nível do líquido são fatores importantes que afetam a transição no padrão dos fluxos convectivos e, portanto, a inversão na forma da interface. Também os gradientes de temperatura axial e radial afetam a forma e estabilidade da interface[22]. Isto é confirmado pelos resultados do capítulo 4, onde constatamos que a forma da interface depende dos fluxos de calor através do cristal.

Nos nossos experimentos, a inversão na forma da interface ocorreu, durante o crescimento, para velocidades de puxamento e rotação constantes e na região do cristal com diâmetro estabilizado. Portanto, o que podemos supor é que a inversão na forma da interface foi causada pela modificação nos fluxos de calor através do cristal, isto é, por alterações nos gradientes radial e axial. Por outro lado, como mostra o resultado do crescimento do BTO-J12 (figura 4.4), a utilização de velocidades de rotação maiores apressam a transição na forma da interface. Isto é vantajoso pois restringe os efeitos da transição a uma região bem menor do cristal.

iii) "Core" - Este tipo de defeito aparece como uma coluna com coloração mais escura no centro do cristal. Ele tem sido encontrado tanto em cristais de BSO[9,16,18,19,27] como de BTO[37-39]. Segundo Picone[19] a formação e estrutura do "core" não é bem conhecida. Sua origem tem sido associada com a presença, na interface de crescimento, de faces com baixos índices de Miller[9,18] e alguns pesquisadores[18,19,38] têm verificado que ele só aparece quando a interface é convexa. A coloração mais escura tem sido atribuída à presença de impurezas[9,16,18]. Picone[19], no entanto, verificou, por análise

térmica diferencial (DTA), uma pequena deficiência de silício na região do "core" quando analisou cristais de BSO. Ele verificou, ainda, que nesta região existe um padrão de estrias, perpendiculares à direção de crescimento, muito bem definido.

Em nossos cristais, o "core" apareceu apenas no início do crescimento quando a interface era convexa. À medida que ela passava a plana e côncava este defeito desaparecia. Sua evolução pode ser acompanhada na figura 5.1. Nós também observamos padrões de estrias bastante nítidos na região do "core". Sua ocorrência é mostrada nas figuras 5.4 e 5.5 para cristais de BSO e BTO, respectivamente. Não conseguimos verificar variações de composição em medidas feitas por microanálise eletrônica.

iv) Estrias - Estrias são particularmente evidentes em cristais dopados ou que apresentem algum grau de não estequiometria[42]. Segundo Cockayne[43], em materiais óxidos crescidos por fusão, é a ausência e não a presença de estrias que constitui fato notável. Elas são variações composicionais que surgem de flutuações na taxa de crescimento. Em crescimento de óxidos pelo método de Czochralski estas flutuações têm sido relacionadas principalmente com variações de temperatura causadas por instabilidades convectivas na fase líquida; a força motriz para a convecção é derivada principalmente de líquido quente proveniente da base e das paredes do cadinho que sobe e desloca o líquido mais frio presente na superfície do material fundido[43]. O fluxo convectivo é complicado pela rotação do cristal e é muito dependente de fatores como profundidade do líquido, gradientes de temperatura, dimensões do cristal e cadinho e parâmetros do material[43].

Alguns autores[11,42-44] indicam que é possível reduzir as flutuações de temperatura, e, portanto, as estrias, através da redução dos gradientes de temperatura e da diminuição da profundidade do líquido. Obviamente, este meio não possibilita a supressão total das oscilações, pois existe um limite para a redução destes parâmetros. O volume do líquido restringe as dimensões do cristal a ser crescido e o uso de

Figura 5.4 - Padrão de estrias no cristal BSO-J12 que mostra a convexidade da interface no início do crescimento. Foto feita ao microscópio óptico com aumento de 50x.

Figura 5.5 - Padrão de estrias no cristal BTO-J12 mostrando a forma convexa da interface no início do crescimento. Foto feita ao microscópio óptico em aumento de 50x.

baixos gradientes, além de requerer velocidades de crescimento pequenas, pode levar ao aparecimento de outros problemas, como o surgimento de facetas e maior facilidade para a incorporação de inclusões. Brice[12] usou um recurso alternativo à diminuição da altura da camada de líquido. Ele colocou defletores ("baffles") no interior do líquido e com isso conseguiu diminuir as oscilações de temperatura e produzir cristais de niobato de bário e estrôncio livres de estrias.

Vários autores têm comunicado o aparecimento de estrias em cristais de BSO[9,18,19,27] e de BTO[35,39] e relacionam o seu aparecimento com inomogeneidades térmicas no líquido. Nos cristais que nós crescemos elas apresentaram-se como a principal fonte de defeitos. Sua ocorrência é ilustrada nas figuras 5.4 e 5.5.

Nos cristais de BSO o espaçamento entre as estrias, na região de maior densidade, variou de 10 a 20 μ m. Para taxas de puxamento mais baixas, como no caso do BSO-J12 (fig. 5.1), após a interface estabilizar-se com forma côncava, o espaçamento entre elas aumentou bastante, chegando a cerca de 3mm, e praticamente desaparecendo no final do cristal. Nos cristais de BTO o espaçamento entre as estrias variou de 10 a 35 μ m.

Poderíamos tentar relacionar as frequências de oscilações de temperatura nos registros que fizemos com a frequência de ocorrência das estrias. Porém, isto não é possível porque os registros feitos durante o crescimento, o foram com a ponta do termopar posicionada no fundo do cadinho, uma posição muito afastada da interface de crescimento. Uma correlação segura só pode ser feita para medidas realizadas onde ocorrem as oscilações responsáveis pelo aparecimento das estrias, isto é, próximo à interface de cristalização. O que podemos supor é que, como as oscilações no fundo do cadinho têm período de aproximadamente 5 minutos e amplitude da ordem 0,3°C, devem ocorrer variações de temperatura com períodos diferentes, possivelmente menores, e amplitudes maiores na interface de crescimento, já que entre estas duas posições temos o efeito de amortecimento da massa de líquido e das paredes do cadinho. Isto permite-nos considerar que as oscilações térmicas provocadas por

processos convectivos podem ser a causa do aparecimento de estrias nos nossos cristais. No entanto, é necessário trabalho adicional para o entendimento mais preciso deste fenômeno.

Um estudo sistemático visando relacionar as instabilidades térmicas com a presença de estrias em cristais de BSO e BTO para, a partir disso, encontrarem-se as condições para sua eliminação, não foi ainda realizado. A primeira etapa da continuação do nosso trabalho com estes materiais estará voltada para este objetivo. Estudaremos o efeito da altura da coluna de líquido e da diminuição dos gradientes térmicos sobre a ocorrência de estrias em cristais de BTO.

Ao concluir esta análise dos defeitos macroscópicos presentes nos nossos cristais de BSO e BTO, podemos enfatizar que os dois principais obstáculos à obtenção de cristais com alta qualidade óptica são a transição na forma da interface, que é sempre acompanhada de inclusões, e a presença de estrias. Apesar destes problemas, foi possível obter amostras adequadas a aplicações ópticas. As figuras 3.7 e 4.5 ilustram este fato. Os efeitos de espalhamento de luz das estrias podem ser minimizados cortando as amostras de modo que as faces para incidência de luz não sejam paralelas à direção de crescimento.

5.2 Determinação da Densidade de Deslocações por Ataque Químico Seletivo

Deslocação¹ é um defeito linear que está associado com o deslizamento de planos cristalográficos de suas posições ideais. As deslocações podem ser geradas por uma multiplicidade de mecanismos. Podem aparecer diretamente na frente de cristalização ou no volume do cristal quando ele, recentemente crescido, entra em uma região mais fria; podem ser inerentes à semente usada no crescimento; e sua densidade depende também do conteúdo de impurezas no cristal[45]. Sua densidade é comumente empregada como uma medida da perfeição estrutural de cristais.

Diversas técnicas, tais como ataque químico seletivo, topografia por raios-x, decoração e fotoelasticidade, permitem a observação de deslocações em cristais. Entre elas a técnica de ataque químico é a mais amplamente usada devido sua confiabilidade, rapidez e simplicidade[46].

O aspecto da superfície de um cristal, quando submetido a lenta dissolução, revela que a solubilidade não é uniforme para todos os pontos e tal anomalia está associada a imperfeições da rede cristalina. A interpretação deste fato pode ser feita com base em um processo inverso ao do crescimento, sendo que os átomos que estão no campo elástico de uma deformação apresentam maior energia livre e, em decorrência, maior solubilidade[47]. Ao redor do ponto onde uma linha de deslocação emerge na superfície este efeito é bastante pronunciado, fazendo com que o ataque químico controlado possibilite, por

¹ Para nos referir ao defeito cristalográfico identificado em língua inglesa como "dislocation", usamos o termo deslocação (ou deslocamento) porque (i) esta é uma tradução mais precisa (L.L.Sell: *Technical Dictionary*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953; A.Houaiss: *Dicionário Inglês-Português*, Record, Rio de Janeiro, 1982), (ii)reflete melhor o significado físico do defeito e (iii)é o termo mais comumente usado em trabalhos em Física (V.R.Dumke: *Uma Contribuição ao Estudo dos Fenômenos Termoplásticos em LiF*, tese apresentada em concurso para Professor Titular do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1980; C.Kittel: *Int. à Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978).

meio da observação das figuras de ataque (etch pits), o estudo das deslocções e suas configurações.

Entretanto, o uso da técnica de ataque químico para observação de deslocções requer cuidado, pois outros defeitos da rede, como aglomerados de vacâncias e impurezas, também servem como sítios de dissolução mais rápida. Há, porém, características que distinguem os padrões devido a deslocções daqueles devido a outros defeitos.

Segundo Sangwal[46], como os aglomerados de vacâncias e impurezas estão localizados aleatoriamente no interior do cristal, as figuras de corrosão devidas a eles não persistem sob ataque prolongado ou sob a alternância de ataque e polimento e não representam uma dissolução localizada. Ao contrário, linhas de deslocções não terminam dentro do cristal e por isso, se elas estão presentes, figuras de razoável profundidade e geometria são produzidas.

Neste trabalho, para confirmar a correspondência entre figuras de ataque e deslocções, cortamos, perpendicularmente à direção de crescimento, amostras com espessuras entre 1 e 3 milímetros, que foram polidas em ambas as faces e submetidas a ataque químico. Em seguida, comparamos os padrões revelados nas duas faces e verificamos que para cada figura observada em uma delas, havia outra na face oposta, a menos de pequenas translações, na mesma posição. Este procedimento é equivalente ao ataque químico prolongado e à alternância ataque-polimento. Além disso, a ocorrência de figuras de ataque agrupadas em linha, representando contornos de grão de pequeno ângulo, é outra evidência de que as figuras de ataque correspondem a deslocções[46,48].

Usamos a técnica de ataque químico seletivo com o objetivo principal de determinar a densidade de deslocções em amostras selecionadas dos melhores experimentos, visando uma avaliação da perfeição estrutural daquelas amostras potencialmente adequadas para experimentos ópticos. Além disso, dedicamo-nos também ao exame da morfologia das figuras de ataque. Um estudo sistemático das relações existentes entre os parâmetros de crescimento e as figuras de ataque e suas configurações de-

ve ser objeto de um próximo trabalho.

5.2.1 Soluções de Ataque

Usamos duas soluções diferentes para o ataque químico dos cristais de BSO e BTO. A composição delas é dada a seguir:

i) **Solução I:** 1 mol/l de bromo(Br_2) em etanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);

ii) **Solução II:** 21% em peso de HNO_3 (65%) e 18% em peso de HCl (39%) em água.

A solução I foi antes utilizada por L.S.Shatskaja e outros[49] para ataque químico em cristais de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), crescidos por Czochralski, usando amostras com faces perpendiculares à direção $\langle 100 \rangle$. As figuras reveladas foram depressões (pits) com forma piramidal as quais foram atribuídas a deslocamentos. A confirmação da relação entre figuras de ataque e deslocamentos foi obtida usando a técnica de ataques sucessivos de uma mesma região da amostra.

A solução II é uma variação daquela primeiro utilizada por M.Demianiuk e outros[50] também para o ataque de amostras de BGO crescidas por Czochralski com faces $\{100\}$. A diferença entre a solução que usamos e a usada por Demianiuk e outros é que esta continha também iodo (I_2). O valor que eles encontraram para a densidade média de deslocamentos, estimada como a densidade de figuras de ataque, foi da ordem de 10^5 cm^{-2} .

A escolha destas soluções foi motivada pelo fato de serem o BGO, BSO e BTO cristais isoestruturais e com propriedades físicas muito afins. Portanto, os bons resultados que elas apresentaram na revelação de deslocamentos em BGO deveriam também ser esperados quando usadas em BSO e BTO. Isto foi plenamente confirmado para o ataque em faces perpendiculares à direção $\langle 100 \rangle$. Entretanto, quando usadas para atacar faces perpendiculares à direção $\langle 110 \rangle$, os padrões revelados não apresentaram definição com qualidade equivalente. Isto levou-

nos a restringir nosso estudo a faces {100}. Resultados semelhantes foram obtidos no ataque químico de fibras monocristalinas de BTO[51].

5.2.2 Ataque Químico em BSO

Utilizamos nesta investigação amostras em forma laminar com faces paralelas ao plano {100}, criteriosamente polidas em ambas as faces. A limpeza das superfícies, precedendo ao ataque, foi feita com solventes orgânicos (álcool etílico ou acetona). O ataque químico foi realizado imergindo as amostras nas soluções de ataque durante 60 segundos. Durante a imersão, as amostras foram submetidas a movimentos suaves visando evitar alterações de composição na interface cristal-solução, provocadas pela dissolução do cristal. Após retiradas da solução, as amostras foram imediatamente imersas em solvente orgânico e agitadas vigorosamente; a seguir as superfícies foram feitas limpas e secas usando papel e algodão. Para observação dos padrões de corrosão foi utilizado um microscópio óptico de polarização "Olympus BHA-P", com sistema fotográfico "Olympus PM-10-A", tendo opções de amplificação de 50, 100, 200, 400 e 1000 vezes.

Várias amostras foram atacadas e examinadas; entre elas, selecionamos três, as quais, pela qualidade de sua preparação e do ataque químico, apresentaram padrões bem definidos que permitiam, com segurança, analisar a morfologia das figuras e quantificar a densidade de deslocamentos. Em outros experimentos tivemos problemas relacionados, por exemplo, com o estado da superfície da amostra antes do ataque -ou o polimento não estava bom ou a superfície era a do cristal como crescido- e em alguns casos com o processo de corrosão -uso da mesma solução várias vezes ou tempo de ataque muito longo.

O processo de corrosão revelou, como padrões de ataque, depressões(pits) com forma piramidal. Verificamos que as figuras de ataque correspondiam a depressões através da observação, ao microscópio óptico, do sentido do movimento vertical

da platina do microscópio necessário para deixar a condição de focalização da "base" da figura para atingir a focalização do seu "topo". As figuras 5.6 e 5.7 mostram os padrões de ataque com foco na "base" e no "topo", respectivamente, evidenciando sua forma piramidal. A profundidade estimada destas figuras variou entre 30 e 45 μm .

Figura 5.6 - Figuras de ataque reveladas pela solução II na face (100) do BSO. Foco na "base" da figura.

Figura 5.7 - Figuras de ataque reveladas pela solução II na face (100) do BSO. Foco no "topo" da figura.

As figuras de ataque apresentaram a mesma orientação sobre a superfície da amostra. As arestas da "base" da figura relacionam-se aproximadamente com as direções cristalográficas do cristal do modo como é esquematicamente mostrado na figura 5.8. Deve-se destacar que o aspecto morfológico das figuras, obtidas tanto com a solução I, como com a solução II, é aproximadamente o mesmo, a menos de uma pequena diferença no desenvolvimento relativo das figuras ao longo das diagonais da

"base da pirâmide", como pode ser visto comparando-se as figuras 5.6 e 5.7 (solução II) com a figura 5.9 (solução I). No entanto, as figuras reveladas pela solução I (maior dimensão: $\approx 11\mu\text{m}$) são menores que as reveladas pela solução II (maior dimensão: $\approx 70\mu\text{m}$) por um fator de

aproximadamente 6 vezes. Isto indica que a velocidade de corrosão da solução II é maior que a da solução I.

Figura 5.8 - Relação aproximada entre as direções cristalográficas e as arestas das figuras de ataque no BSO.

Figura 5.9-Figuras de ataque reveladas pela solução I na face (100) do BSO.

Uma característica morfológica geral das figuras de ataque, que é confirmada pelos nossos resultados, é que elas possuem a simetria da face sobre a qual ocorrem[46]. O grupo espacial do BSO é o I23, cujos planos {100} possuem simetria de ordem dois, a qual é verificada para as figuras de ataque nas faces {100} do cristal, como pode ser visto nas figuras 5.6 a 5.9.

Nas amostras que examinamos predominaram as figuras de ataque isoladas e com distribuição aleatória; porém, alguns padrões especiais foram observados, como aglomerados e contornos de grão de baixo ângulo. Ao determinar a densidade de deslocamentos não fizemos distinção entre os vários padrões; todas as figuras de ataque foram indistintamente contadas.

Fizemos a contagem com amplificação de 400 vezes, correspondendo a uma área de observação de $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Em áreas tão pequenas a densidade de figuras variou de 0 até $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Para áreas maiores, correspondendo a 10 vezes o valor acima, a densidade de deslocamentos variou de 10^4 a 10^5 cm^{-2} , com predominância de valores da ordem de 10^4 cm^{-2} . A tabela 5.1 fornece os valores médios das densidades totais de deslocamentos para as três amostras selecionadas (S1, S2 e S3) e, para efeito de comparação, valores encontrados na literatura são também citados. A densidade de deslocamentos medida nos nossos cristais, da ordem de 10^4 cm^{-2} , é intermediária entre os valores encontrados nos outros trabalhos e está dentro do intervalo de valores típicos para cristais óxidos crescidos por Czchralski.

Tabela 5.1 - Densidade média de deslocamentos em BSO. Dados comparativos.

AMOSTRA S1	AMOSTRA S2	AMOSTRA S3	Ref. [52]	Ref. [23]
$5 \cdot 10^4$ cm^{-2}	$4 \cdot 10^4$ cm^{-2}	$2 \cdot 10^4$ cm^{-2}	$3 \cdot 10^3$ cm^{-2}	10^4 a 10^5 cm^{-2}

5.2.3 Ataque Químico em BTO

Utilizamos amostras laminares com faces paralelas ao plano $\{100\}$ e polidas em ambas as faces. Os procedimentos quanto à limpeza das superfícies, tempo e cuidados durante o ataque adotados na investigação do BTO foram idênticos àqueles usados para o BSO. Também aqui selecionamos três amostras para análise. A figura 5.10 mostra uma parte da face (100) do BTO atacada pela solução I; podemos ver figuras distribuídas aleatoriamente e alinhadas formando contornos de grãos de baixo ângulo.

A morfologia das figuras de ataque reveladas no BTO é muito parecida com aquelas identificadas no BSO. As figuras são depressões com forma piramidal; as arestas da "base da pirâmide" relacionam-se de modo idêntico com as orientações cristalográficas no cristal, como é mostrado na figura 5.11; as figuras do BTO também apresentam simetria de ordem dois. As diferenças entre as figuras nos dois cristais residem no fato

Figura 5.10 - Figuras de ataque reveladas pela solução I na face (100) do BTO.

de que, no BTO, elas são mais alongadas numa das direções $\langle 100 \rangle$ e as arestas aproximadamente paralelas aos planos $\{110\}$ são mais desenvolvidas no BTO que no BSO; estas diferenças são mais acentuadas nas figuras reveladas pela solução II. As figuras 5.12 e 5.13 mostram padrões de ataque sobre faces $\{100\}$ do BTO revelados, respectivamente, pelas soluções I e II. As figuras reveladas pela solução I são menores que as reveladas pela solução II por um fator de aproximadamente 5 vezes.

Figura 5.11 - Relação esquemática entre as direções cristalográficas e as arestas das figuras de ataque no BTO.

Figura 5.12 - Figuras de ataque reveladas pela solução I na face (100) do BTO.

Figura 5.13 - Figura de ataque revelada pela solução II na face (100) do BTO.

A contagem das figuras de ataque no BTO foi realizada também com amplificação de 400 vezes. Em áreas de $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ a densidade de deslocações variou de 0 até $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Em áreas correspondendo a 10 vezes este valor a variação foi de $1 \cdot 10^4$ a $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Os valores médios para as três amostras selecionadas são dados da tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Densidade média de deslocações nas amostras de BTO.

AMOSTRA T1	AMOSTRA T2	AMOSTRA T3
$5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$

Como pode ser visto dos resultados acima, a densidade de deslocções nos cristais de BTO é da mesma ordem de grandeza que a do BSO, ou seja, 10^4 cm^{-2} , estando, portanto, dentro do intervalo típico de valores encontrados para cristais óxidos. Não existe na literatura, que seja de nosso conhecimento, dados disponíveis sobre a densidade de deslocções em cristais de BTO crescidos por Czochralski que pudessem ser usados para comparação. O único resultado independente foi obtido para fibras monocristalinas de BTO[51], tendo sido encontrado o valor de 10^5 cm^{-2} .

5.3 Microanálise Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta vários modos de análise, cada um dos quais emprega como sinal uma diferente forma de energia proveniente da interação do feixe eletrônico com a amostra sendo analisada. Esta interação pode produzir elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-x característicos e fótons de diversas energias. Cada modo proporciona informações sobre diferentes propriedades físicas e químicas[53,54]. Em particular, a microanálise eletrônica usa a emissão de raios-x característicos para medir composição química.

A base da microanálise eletrônica é a lei de Moseley que relaciona o comprimento de onda dos raios-x característicos com o número atômico do átomo responsável pela emissão [53]. A lei de Moseley pode ser escrita como

$$\lambda = K(Z - \sigma)^{-2}$$

onde K e σ são constantes que diferem para cada série de raios-x característicos. Com base nisto, são utilizadas duas técnicas espectroscópicas de raios-x: espectroscopia de dispersão em comprimento de onda, WDS (wavelength-dispersive spectroscopy), na qual é usado o comprimento de onda da radiação característica para identificação dos elementos químicos; e espectroscopia de dispersão em energia, EDS (energy-dispersive spectroscopy), que usa a energia dos fótons.

A espectroscopia WDS utiliza um monocristal como analisador do espectro emitido pela amostra. Os raios-x gerados na amostra incidem no cristal analisador e se a condição de Bragg é satisfeita, eles serão difratados e detectados por um contador proporcional. O sinal do detector é amplificado, convertido para um pulso de tamanho padrão por um analisador monocal e, então, armazenado. A análise WDS compreende, portanto, o armazenamento das intensidades de raios-x em função do ângulo de difração do cristal, a conversão das posições dos picos para comprimentos de onda através da lei de Bragg e, finalmente, usando a relação de Moseley, a associação dos com-

primentos de onda detectados à presença de elementos específicos.[54]

Na técnica EDS os fótons da radiação característica são coletados por um detector de estado sólido e transformados em pulsos de carga, os quais são convertidos para pulsos de voltagem em um pré-amplificador sensível a carga. Estes sinais são então amplificados em um amplificador principal e passados a um analisador multicanal onde os pulsos são distribuídos por voltagem (permanecendo proporcionais à energia dos fótons incidentes). A distribuição de energia (voltagem) é então mostrada ou armazenada num dispositivo de saída. Usando a lei de Moseley é possível relacionar os picos de raios-x característicos, agora discriminados em energia, aos elementos presentes na amostra em estudo.[54]

O WDS tem limite de detecção de 0,01% e o EDS de 0,1% (em peso); o WDS pode ser usado para medidas quantitativas quando $Z \geq 4$, enquanto o EDS deve ser usado para $Z \geq 11$ [55]. Além disso, como o WDS tem melhor resolução de energia, ele possibilita que os detalhes finos de um espectro sejam melhor identificados[56]. Por outro lado, enquanto no WDS só se pode analisar um elemento por vez, no EDS é possível detectar grande parte da tabela periódica simultaneamente[53].

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 correção dos dados. O que é medido é a razão(k) entre as intensidades dos raios-x provenientes dos elementos da amostra e as intensidades oriundas dos mesmos elementos nos padrões. Uma vez que as razões k tenham sido obtidas, assegurando-se que a amostra e os padrões tenham sido examinados sob condições experimentais idênticas, elas devem ser corrigidas para vários efeitos. Em microanálise eletrônica as correções são usualmente feitas usando o método ZAF.

A correção ZAF pode ser expressa da seguinte maneira:

$$C_x = C_s k ZAF$$

onde C_x é a concentração do elemento x na amostra, C_s é a con-

centração de x no padrão, k é a razão entre as intensidades relativas no padrão e na amostra, Z é a correção para número atômico, A é a correção para absorção e F é a correção para fluorescência. O método ZAF possibilita o uso de padrões na forma de elementos puros ou compostos simples para análise de amostras complexas constituídas de vários elementos. Análises quantitativas produzem resultados com precisão entre 1 e 5% relativo (% da quantidade presente).[55]

O contraste de número atômico é outro recurso do MEV que pode ser usado em investigação de composição química. Isto é possível porque o retroespalhamento de elétrons aumenta com o aumento do número atômico. Ao examinar uma amostra multifase, sua imagem formada por elétrons retroespalhados mostrará regiões com alto sinal correspondendo a número atômico mais alto, com baixo sinal correspondendo a número atômico mais baixo e regiões de números atômicos intermediários produzindo níveis de sinais intermediários[54]. A imagem em vídeo é ajustada de modo que as partes da amostra com números atômicos maiores aparecem em branco, com menores em preto e aquelas com números intermediários apresentam várias tonalidades de cinza. Esta técnica não permite uma análise quantitativa, mas prontamente mostra se a composição da amostra é uniforme ou não[53].

Neste trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia EDS e o contraste de número atômico para examinar os cristais de BSO e BTO. Fizemos as medidas no laboratório de microscopia eletrônica do Grupo de Materiais do DFCM/IFQSC/USP que possui um microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960 equipado para microanálise por EDS com correção ZAF.

5.3.1 Preparação dos Padrões e Amostras para Análise

Usamos como padrões elementos puros de Bi, Si e Ti em forma cristalina. Eles foram polidos e encapsulados em resina epóxi. A peça resultante foi fixada num porta-amostra específico, usando tinta prata condutiva, e foi recoberta com carbo-

no para assegurar bom contato elétrico, necessário para o escoamento da corrente do feixe.

Os cristais de BSO e BTO foram selecionados dos melhores experimentos de crescimento, visando amostras livres de inclusões macroscópicas. Cada amostra foi cortada e criteriosamente polida, tomando-se o cuidado de manter a planicidade de suas faces. Após o polimento foi feita limpeza usando solvente orgânico e ultra-som. As amostras assim preparadas foram então coladas nos porta-amostras com tinta prata e recobertas com carbono.

Em todas as análises foi assegurado que as medidas dos padrões e das amostras fossem feitas sob as mesmas condições experimentais. As condições mais favoráveis de medida foram estabelecidas como sendo: 20 kV para aceleração dos elétrons do feixe; tempo de contagem de 100 segundos; uso da camada K para quantificação do Si e Ti e da camada M para quantificação do Bi.

5.3.2 Medidas em Cristais de BSO

Não conseguimos obter resultados quantitativos seguros na análise EDS dos cristais de BSO. Os valores medidos para as concentrações de Si e Bi distanciaram muito dos valores teóricos esperados e, além disso, apresentaram grandes variações. A concentração de Si, no conjunto das medidas, variou de 7,06 átomos% a 5,16 átomos%, o que corresponde a uma variação de 4 a 33% do erro percentual relativo calculado em relação ao valor esperado de 7,69 átomos%. Para cinco medidas consecutivas num mesmo cristal, sob as mesmas condições experimentais e numa mesma área, o erro percentual relativo da concentração de Si variou de 8 a 25%.

Evidentemente estes resultados não podem ser atribuídos a variações na composição química dos cristais. Primeiro porque não temos reprodutibilidade de medidas; depois, uma variação tão grande de composição não é consistente com o diagrama de fase do material, cuja estrutura sillenita é confir-

mada pelas medidas cristalográficas [seção 5.4]. Por outro lado, medidas qualitativas por contraste de número atômico indicaram que os cristais apresentam composição homogênea.

A explicação para estes resultados deve ser procurada no espectro de raios-x característicos do BSO. A figura 5.14 mostra uma parte dele onde podemos observar que a linha K do Si está em sobreposição com a linha M ζ do Bi - os dois picos rotulados à esquerda. A baixa resolução em energia do EDS não permite a separação delas. E a situação é agravada devido a baixa intensidade relativa da linha K do Si que é elemento minoritário no cristal. Esta sobreposição de picos é que deve ser responsável pelas acentuadas diferenças nas medidas para quantificação do silício. Para obtenção de resultados quantitativos seguros é necessária a separação dos picos. Existem duas possibilidades de se fazer isto. Uma delas seria, usando o próprio espectro EDS, tentar separar os picos através de recursos computacionais. A outra, mais segura, seria a utilização do WDS, que possui melhor resolução de energia. Porém, nenhuma destas possibilidades eram disponíveis e, em consequência, a microanálise eletrônica do BSO ficou prejudicada.

Figura 5.14 - Parte do espectro de raios-x característicos do BSO obtido no MEV/EDS.

5.3.3 Medidas em Cristais de BTO

O espectro de raios-x característicos do BTO obtido no MEV/EDS é mostrado na figura 5.15, onde podemos notar que as linhas características do Ti são bem separadas, em energia, das linhas do Bi. Isto cria uma situação de medida mais favorável. Entretanto, persistem dificuldades relacionadas com as características do mate-

rial. Na análise EDS do BTO são quantificados os elementos Bi e Ti. O Bi é o elemento majoritário (concentração estequiométrica em massa: 87,2% de Bi e 1,7% de Ti) e possui número atômico muito maior que o do Ti ($Z_{Bi}=83$, $Z_{Ti}=22$). Estas diferenças, particularmente se são usados padrões na forma de elementos puros, como é o caso, interferem negativamente na eficácia da aplicação do modelo de correção ZAF e na determinação dos fatores k devido, por exemplo, às diferenças entre os números atômicos mé-

dios da amostra e dos padrões e à relação pico-"background" mais baixa para o Ti. Apesar disso, obtivemos resultados com desvios que não se distanciam daqueles característicos da técnica.

Analizamos amostras de três cristais diferentes. Em cada uma fizemos medidas em pontos separados por aproximadamente a mesma distância. O sumário das medidas é apresentado na tabela 5.3 na forma de quantidades relativas de Bi e Ti por

Figura 5.15 - Parte do espectro de raios-x característicos do BTO obtido no MEV/EDS.

fórmula química do BTO.

Tabela 5.3 – Quantidades relativas de Bi e Ti por fórmula química do BTO para os cristais analisados.

BTO-4		BTO-5		BTO-9	
Bi (± 0.2)	Ti (± 0.09)	Bi (± 0.2)	Ti (± 0.07)	Bi (± 0.2)	Ti (±0.08)
12.1	0.93	12.0	0.98	12.1	0.95
12.0	0.97	12.1	0.93	12.1	0.92
12.0	1.01	12.1	0.92	12.0	0.96
12.0	0.97	12.0	0.96	12.1	0.95
12.1	0.93	12.1	0.95	12.1	0.94
12.0	0.98	--	--	--	--
12.1	0.94	--	--	--	--
12.0	0.98	--	--	--	--
12.0	0.98	--	--	--	--

Com os resultados da tabela e cálculos estequiométricos para determinação da quantidade de oxigênio, podemos escrever a fórmula química média dos cristais analisados como:

Os erros indicados na tabela e nas fórmulas químicas correspondem àqueles experimentalmente estimados pelo sistema de análise e quantificação. Convertendo estes valores para percentagem da quantidade medida, em átomos, o erro de medida é de 1,7% para o Bi e varia de 7 a 9% para o Ti. O erro percentual mais elevado para o Ti está relacionado com as características da amostra referidas anteriormente. Os gráficos das figuras 5.16 e 5.17 ilustram os resultados das medidas para o Ti e Bi, em átomos por fórmula, no BTO-4. Neles fica evidente que as variações nos valores medidos estão compreendidas dentro do intervalo de erro experimental.

Figura 5.16 - Medidas da quantidade de Bi, em átomos por fórmula química, no cristal BTO-4.

Figura 5.17 - Medidas da quantidade de Ti, em átomos por fórmula química, no cristal BTO-4.

Se comparamos as fórmulas médias obtidas para os três cristais com a fórmula estequiométrica, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, veremos que o erro percentual relativo é de $\approx 1\%$ para o Bi e varia de 3 a

6% para o Ti. Podemos ainda, considerando todos os resultados, escrever a fórmula média dos cristais como

Neste caso o erro percentual relativo será de $\approx 1\%$ para o Bi e de 4% para o Ti. Devemos notar que as diferenças entre as fórmulas médias calculadas e a fórmula estequiométrica esperada são menores que os erros de medida. Portanto, podemos concluir que nossos cristais, dentro do erro experimental, apresentam a composição esperada e que possíveis variações devem ser inferiores, em átomos por fórmula, a $1,7\%$ para o Bi e 9% para o Ti, que correspondem aos valores máximos do erro experimental.

5.4 Análise Cristalográfica

Apresentaremos nesta secção resultados obtidos a partir de medidas de difração de raios-x pelo método do pó. Com estas medidas calculamos os parâmetros de rede usando os ângulos de Bragg e, através do método de Rietveld[57], confirmamos as estruturas cristalográficas dos cristais de BSO e BTO. Antes de passarmos aos resultados, discutiremos brevemente o procedimento utilizado para o cálculo dos parâmetros de rede e os fundamentos do método Rietveld.

i) Cálculo do Parâmetro de Rede.

A determinação do parâmetro de rede é um dos importantes pontos na caracterização cristalográfica de um material. Sua medida é feita por um processo bastante indireto mas pode resultar em alta precisão. Para um cristal cúbico, em particular, o parâmetro de rede a está relacionado aos espaçamentos d_{hkl} das famílias de planos da rede pela equação

$$(5.1) \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

onde h, k e l são os índices de Miller. Se medimos os ângulos de Bragg θ_{hkl} para as famílias de planos h, k, l , podemos calcular os valores de d_{hkl} usando a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (5.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada. Conhecendo os valores de d_{hkl} e os índices h, k, l correspondentes, podemos calcular o parâmetro a .

Portanto, tendo o difratograma de pó do cristal, a primeira coisa a fazer é indexar as reflexões, isto é, encontrar o conjunto de valores hkl para cada reflexão 2θ medida pelo difratômetro. Afortunadamente, isto é relativamente fácil de ser feito para o caso de um cristal cúbico. Das eq. (5.1) e

(5.2) nos encontramos que

$$\frac{4\sin^2\theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

fazendo $s=h^2+k^2+l^2$, podemos escrever

$$s = \frac{a^2}{d_{hkl}^2} \quad (5.3)$$

onde s é um número inteiro. Se encontramos os valores de s , podemos indexar as reflexões usando uma tabela das formas quadráticas dos índices de Miller. Mas na eq.(5.3) só conhecemos os valores de d^2 . O procedimento, então, é procurar, por tentativa e erro, o valor constante a^2 que dividido por todos os valores d^2 resulte em números inteiros. Isto é fácil de ser conseguido se escolhemos uma reflexão particular com espaçamento interplanar d_1 , preferencialmente com 2θ pequeno, tal que

$$a^2 = nd_1^2 \quad (5.4)$$

e então fazemos $n=1,2,\dots$, e testamos cada valor de a^2 , assim obtido, na eq. (5.3) até encontrarmos o valor que satisfaça a condição de que s seja inteiro para todos os valores de d . Feito isto, teremos os valores s e, conseqüentemente, os conjuntos de índices hkl para cada reflexão.

Para obter o erro no cálculo de a , nós diferenciamos (5.1) com respeito a d , (5.2) com respeito a θ e combinamos os resultados para obter

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \Delta\theta \quad (5.5)$$

que é a expressão para o erro relativo em a . Como $\cot\theta$ aproxima-se de zero quando θ aproxima-se de 90° , $\Delta a/a$ também aproxima-se de zero nestas condições. Portanto, a chave da precisão em medidas do parâmetro de rede está em usar reflexões com valores de 2θ o mais próximo possível de 180° . [58]

Como não é possível observar-se uma reflexão com $2\theta=180^\circ$, onde $\Delta a/a=0$, é usado extrapolação gráfica para mini-

mizar os erros sistemáticos no cálculo de a . Pode-se mostrar que se os valores medidos de a são plotados contra certas funções de θ , que expressem a dependência funcional dos erros instrumentais em relação a θ , os pontos resultantes podem ser ajustados por uma linha reta. A minimização dos erros é obtida extrapolando esta linha para $2\theta=180^\circ$.

A forma destas funções depende do tipo de instrumento de medida utilizado. Para o caso do difratômetro automático não é possível derivar uma única função de extrapolação que seja inteiramente satisfatória porque os erros instrumentais não apresentam o mesmo tipo de dependência em θ . Cullity[58] sugere plotar os parâmetros de rede calculados contra $\cos^2\theta/\sin\theta$ e $\cos^2\theta$ e usar o resultado que melhor se ajustar a uma linha reta.

Com relação à precisão que pode ser alcançada com esta técnica, Cullity[58] afirma que um erro de 0.001Å pode ser conseguido com boa técnica experimental e o uso de uma função de extrapolação apropriada. E que a melhor precisão que pode ser esperada é de 0,0001Å, mas isto só pode ser obtido com considerável esforço experimental e computacional.

ii) Método de Rietveld.

O método de Rietveld[57] de refinamento de estruturas a partir de difratogramas de pó é amplamente usado com dados obtidos por difração de neutrons e também, em escala crescente, com dados de raios-x[59]. O refinamento é obtido a partir de um modelo de estrutura aproximado e do difratograma de pó medido. O método consiste em calcular um difratograma usando o modelo inicial e, por um processo iterativo, refinar os parâmetros de entrada até que o melhor ajuste entre o difratograma calculado e o observado seja obtido. Ele não é, por si, um método de solução de estrutura e em consequência o sucesso do refinamento depende do modelo de partida[60].

Existem vários programas de computadores para aplicação do método. Neste trabalho nós utilizamos a versão DBWS-9006 (Sakthivel e Young)[61] do programa original DBW2.9 (Young e Wiles)[59]. Este programa pode ser usado eficien-

temente tanto para análise de dados obtidos por difração de neutrons como por difração de raios-x. O programa[61] usa o algoritmo de Newton-Raphson para minimizar a quantidade

$$\sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

onde

$w_i = 1/y_i$,

y_i = intensidade observada no i-ésimo passo,

y_{ci} = intensidade calculada no i-ésimo passo,

e a soma é sobre todos os pontos.

As intensidades calculadas y_{ci} são determinadas a partir da expressão

$$y_{ci} = A \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K + y_{bi}$$

onde

A é o fator de escala,

K representa os índices de Miller, hkl, para uma reflexão de Bragg,

L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

F_K é o fator de estrutura,

ϕ é a função do perfil de reflexão,

θ_K é o ângulo de Bragg para a K-ésima reflexão,

P_K é a função de orientação preferencial,

y_{bi} é a intensidade do "background" que pode ser fixada ou refinada.

A função do perfil é selecionada para cada experimento. Neste trabalho usamos a função "pseudo-Voigt", adequada a resultados de raios-x, que é dada por

$$\eta L + (1 - \eta) G$$

onde G é uma função gaussiana dada por

$$\frac{\sqrt{c_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp[-c_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]$$

e L é uma lorentziana

$$\frac{\sqrt{c_1}}{\pi H_K} \frac{1}{[1 + c_1 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]}$$

Nestas funções $c_0=4\ln 2$, $c_1=4$ e H_K é a largura a meia altura (FWHM) da K-ésima reflexão de Bragg. E, finalmente, η é um parâmetro de mistura que pode ser refinado como uma função linear de 2θ onde as variáveis refinadas são NA e NB e é escrito como

$$\eta = NA + NB \times 2\theta$$

Os procedimentos de minimização por mínimos quadrados levam a um conjunto de equações normais envolvendo derivadas de todas as intensidades calculadas, y_{ci} , com respeito a cada parâmetro ajustável e são solucionadas por inversão da matriz normal com elementos M_{jk} formalmente dados por

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right]$$

os quais são aproximados suprimindo o primeiro termo entre colchetes. x_j e x_k são parâmetros ajustáveis.

Devido às relações entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades serem não lineares, o modelo de partida deve ser próximo do modelo correto, ou os procedimentos de refinamento não levarão a um mínimo global[60].

Os parâmetros que podem ser ajustados simultaneamente no processo de refinamento incluem:

- ▶ parâmetros de rede,
- ▶ posições atômicas (x,y,z),
- ▶ número de ocupação,
- ▶ parâmetros de vibração térmica,
- ▶ parâmetros de ajuste do perfil (assimetria e largura),
- ▶ orientação preferencial,
- ▶ função do "background",
- ▶ correção para o zero de 2θ,
- ▶ fator de escala global,
- ▶ fator de temperatura global.

Entre as informações de entrada requeridas estão

- ▶ valores iniciais de todos os parâmetros variáveis,
- ▶ varredura por passo do padrão de difração com iguais incrementos em 2θ,
- ▶ limites de 2θ e regiões excluídas nos dados,
- ▶ comprimento de onda da radiação,
- ▶ especificação do "background",
- ▶ símbolo do grupo espacial,
- ▶ símbolo químico e valência de cada átomo,
- ▶ número de fases,
- ▶ escolha da função de perfil,
- ▶ número máximo de ciclos.

O programa calcula vários parâmetros que permitem avaliar a qualidade dos resultados obtidos. O desvio padrão estimado (σ_j) do j-ésimo parâmetro é calculado pela fórmula:

$$\sigma_j = \sqrt{M_{jj}^{-1} \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{N - P + C}}$$

onde

M_{jj}^{-1} é o elemento diagonal na inversa da matriz normal,

N é o número de observações (isto é de y_1),

P é o número de parâmetros ajustados,

C é o número de restrições impostas.

Deve ser notado que o desvio padrão não é o erro experimental provável, ele é o erro provável devido somente a erros aleatórios. O erro provável real e a precisão dos resultados do refinamento Rietveld são talvez melhor avaliados comparando-se estes com os resultados obtidos para monocristais do mesmo material [60].

Vários fatores R são calculados como:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{cl}|}{\sum_i y_i} \quad (\text{R do padrão}),$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{cl})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (\text{R ponderado do padrão}),$$

$$R_e = 100 \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (\text{R esperado}),$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |''I_{K0}'' - I_{Kc}|}{\sum_k ''I_{K0}''} \quad (\text{R de Bragg}),$$

$$R_F = 100 \frac{\sum_k ||''F_{K0}''| - |F_{Kc}||}{\sum_k |''F_{K0}''|} \quad (\text{R do fator de estrutura}),$$

Em R_B e R_F os símbolos " I_{K0} " e " F_{K0} " são colocados entre aspas porque as intensidades " I_{K0} " não são realmente observadas. Elas são calculadas alocando as intensidades y_1 , realmente observadas, nas intensidades de Bragg " I_{K0} " baseando-se nas intensidades calculadas I_{K0} . Do ponto de vista matemático, R_{wp} é o mais significativo destes valores de R porque o numerador é o resíduo sendo minimizado [59]

Um outro critério numérico útil é o valor S , calculado pela fórmula

$$S = \frac{R_{wp}}{R_o}$$

Este número dá uma medida da qualidade do ajuste entre os padrões observado e calculado. Um valor S de 1,3 ou menor é usualmente considerado muito satisfatório [60].

5.4.1 Preparação das Amostras e Condições de Medida

Utilizamos cristais livres de inclusões macroscópicas selecionados dos melhores experimentos de crescimento. Eles foram triturados num almofariz de ágata até a obtenção de um pó muito fino e homogêneo. O pó foi peneirado diretamente sobre o porta-amostra, que consiste de uma placa plana contendo uma camada de graxa de silicone para retenção dos grânulos cristalinos. Foram tomados cuidados para criar uma camada homogênea sobre toda a superfície de interesse do porta-amostra, sem interferir no posicionamento aleatório dos cristalitos.

As medidas foram realizadas no difratômetro automático Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B, do Grupo de Cristalografia do DFCM/IFQSC/USP. Os difratogramas foram obtidos usando radiação $K\alpha$ do Cu [$\lambda(K\alpha_1)=1,5405\text{\AA}$ e $\lambda(K\alpha_2)=1,5443\text{\AA}$] no modo de varredura por passos. O intervalo de medida em 2θ foi de 5 a 120° ,

com passos de 0.02° e contagem de 1 minuto em cada passo. O mesmo difratograma foi utilizado tanto para o cálculo dos parâmetros de rede como para a análise Rietveld.

5.4.2 Cálculo dos Parâmetros de Rede

Foram medidas 52 reflexões para o BSO e BTO. Seguindo o procedimento apresentado no início desta secção, calculamos os espaçamentos interplanares d , indexamos as reflexões e calculamos os valores de a para cada 2θ medido. Usamos apenas as reflexões devidas à radiação $K\alpha_1$ do Cu, com comprimento de onda $\lambda(K\alpha_1)=1,5405\text{\AA}$. Feito isto, para efeito de extrapolação, plotamos os valores calculados de a contra os valores das funções $\cos^2\theta$ e $\cos^2\theta/\sin\theta$. O melhor ajuste linear foi obtido com $\cos^2\theta/\sin\theta$, por isso, seguindo a sugestão de Cullity[58], usamos o gráfico construído com esta função para obter o valor de a por extrapolação para $2\theta=180^\circ$. Os resultados para o BSO e BTO são apresentados a seguir.

5.4.2.1 Parâmetro de Rede do BSO

Os dados experimentais obtidos para o BSO, com valores de 2θ , hkl e a , é apresentado na tabela 5.4. O gráfico dos valores de a contra $\cos^2\theta/\sin\theta$ é mostrado na figura 5.18. Usamos apenas valores para $2\theta \geq 35.54^\circ$, pois isto resultou em melhor ajuste da curva. O valor do parâmetro de cela do BSO, obtido por extrapolação para $2\theta=180^\circ$, é $a=10,104\text{\AA}$. Como o processo de extrapolação visa minimizar os erros sistemáticos, a precisão na medida do parâmetro de rede pode ser tomada como a precisão no cálculo de a para a reflexão com maior ângulo de Bragg medido, ou seja, a reflexão para $2\theta=117,70^\circ$. Neste caso teremos

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \times 100 \right| = 100 \frac{1}{2} \frac{\pi}{180} \cot\theta \Delta(2\theta)^\circ = 0,01\%$$

onde $\Delta(2\theta)^\circ=0,02^\circ$, que é o valor do passo utilizado na medida

do padrão de difração.

Figura 5.18 - Curva de extrapolação para o cálculo do parâmetro de rede do BSO.

Por outro lado, devemos levar em conta que os erros instrumentais, no caso do difratômetro, não podem ser eliminados por uma única função de extrapolação e, além disso, devemos considerar a ocorrência de erros aleatórios, que são melhor estimados pelo desvio médio padrão. Tendo isto em mente, calculamos o desvio médio padrão (σ), tomando como valor mais provável o valor obtido por extrapolação, e encontramos que $\sigma=0,005\text{\AA}\approx 0,05\%$. Este valor é significativamente maior que o anterior, porém, ele certamente corresponde a uma estimativa mais realística do erro de medida. Portanto, escrevemos o valor do parâmetro de rede do BSO como:

$$a = 10,104 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Tabela 5.4 - Valores de 2θ , hkl e a para o BSO. $\lambda(K\alpha_1) = 1,5405\text{\AA}$.

n	2θ	hkl	a(Å)	n	2θ	hkl	a(Å)
1	12,36	110	10,1187	27	71,00	730	10,1016
2	17,54	200	10,1037	28	73,80	732,651	10,1012
3	21,52	211	10,1059	29	76,56	811,741, 554	10,1009
4	24,92	220	10,0974	30	77,94	820,644	10,0994
5	27,90	310	10,1037	31	79,28	653	10,1015
6	30,64	222	10,0989	32	80,64	822,660	10,1008
7	33,16	321	10,0998	33	81,98	831,750, 743	10,1016
8	35,54	400	10,0951	34	84,66	752	10,1020
9	37,78	411,330	10,0938	35	86,00	840	10,1017
10	39,90	420	10,0957	36	87,32	910,833	10,1030
11	41,94	332	10,0950	37	88,66	842	10,1024
12	43,90	422	10,0949	38	90,00	921,761, 655	10,1017
13	45,80	510,431	10,0932	39	92,66	930,851, 754	10,1022
14	49,40	521	10,0961	40	95,32	932,763	10,1031
15	52,84	530,433	10,0940	41	98,02	941,853, 770	10,1018
16	54,48	600,442	10,0968	42	99,36	1000,860	10,1024
17	56,10	611,532	10,0972	43	102,08	1020,862	10,1018
18	57,66	620	10,1024	44	103,46	950,943	10,1009
19	59,28	541	10,0936	45	104,80	1022,666	10,1032
20	60,80	622	10,0967	46	106,20	1031,952, 765	10,1020
21	62,30	631	10,0992	47	109,00	871,855, 774	10,1018
22	63,82	444	10,0957	48	110,40	1040,864	10,1027
23	65,28	710,550, 543	10,0981	49	111,82	1033,961	10,1032
24	66,72	640	10,1007	50	113,26	1042	10,1033
25	68,18	721,633, 552	10,0985	51	114,72	1110,954, 873	10,1032
26	69,60	642	10,0997	52	117,70	1121,1051, 963	10,1027

5.4.2.2 Parâmetro de Rede do BTO

Os resultados para o BTO, com valores de 2θ , hkl e a , são apresentados na tabela 5.5. O gráfico dos valores de a contra $\cos^2\theta/\sin\theta$ está mostrado na figura 5.19. Usamos apenas valores para $2\theta \geq$

$41,64^\circ$, pois isto resultou em melhor ajuste da curva. O valor do parâmetro de cela do BTO, obtido por extrapolação, é $a=10,176 \text{ \AA}$. Como discutido para o caso do BSO, a precisão na medida do parâmetro de rede poderia ser tomada como a precisão no cálculo de a para a reflexão

com maior ângulo de Bragg medido, ou seja, a reflexão para $2\theta=119,36^\circ$. Neste caso, o erro relativo percentual no valor de a seria 0.01%.

Porém, pelas razões já apresentadas, usaremos como estimativa de erro o desvio médio padrão (σ), calculado do mesmo modo que para o BSO. O valor encontrado para o BTO foi $\sigma=0,006\text{\AA} \approx 0,06\%$. Portanto, escrevemos o valor do parâmetro de rede do BTO como:

$$a = 10,176 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

Figura 5.19 - Curva de extrapolação para o cálculo do parâmetro de rede do BTO.

Tabela 5.5 - Valores de 2θ , hkl e a para o BTO. $\lambda(K\alpha_1) = 1,5405\text{\AA}$.

n	2θ	hkl	a(Å)	n	2θ	hkl	a(Å)
1	17,44	200	10,1612	27	75,94	811,741, 554	10,1708
2	21,38	211	10,1713	28	77,30	820,644	10,1698
3	24,74	220	10,1697	29	78,62	653	10,1724
4	27,72	310	10,1680	30	79,96	822,660	10,1721
5	30,42	222	10,1702	31	81,28	831,750, 743	10,1733
6	32,92	321	10,1714	32	83,94	752	10,1723
7	35,26	400	10,1727	33	85,26	840	10,1723
8	37,50	411,330	10,1664	34	86,56	910,833	10,1740
9	39,60	420	10,1691	35	87,88	842	10,1735
10	41,64	332	10,1645	36	89,20	921,761, 655	10,1730
11	43,58	422	10,1654	37	90,54	664	10,1707
12	45,46	510,431	10,1647	38	91,84	930,851, 754	10,1720
13	49,04	521	10,1656	39	94,44	932,763	10,1746
14	52,44	530,433	10,1655	40	97,10	941,853, 770	10,1731
15	54,08	600,442	10,1658	41	98,40	1000,860	10,1751
16	55,68	611,532	10,1672	42	101,12	1020,862	10,1711
17	58,80	541	10,1686	43	102,42	950,943	10,1741
18	60,34	622	10,1663	44	103,78	1022,666	10,1734
19	61,82	631	10,1697	45	105,12	1031,952, 765	10,1745
20	63,34	444	10,1642	46	107,88	871,855, 774	10,1732
21	64,78	710,550, 543	10,1674	47	109,26	1040,864	10,1736
22	66,20	640	10,1709	48	110,64	1033,961	10,1747
23	67,64	721,633, 552	10,1694	49	112,06	1042	10,1741
24	69,04	642	10,1713	50	113,50	1110,954, 873	10,1732
25	70,42	730	10,1740	51	116,38	1121,1051, 963	10,1742
26	73,22	732,651	10,1699	52	119,36	1130,970	10,1738

5.4.3 Análise de Estrutura do BSO e BTO pelo Método Rietveld

Nosso objetivo, ao usar o método Rietveld de refinamento de estruturas, foi demonstrar que nossos cristais apresentam uma única fase com a estrutura sillenita característica. Não objetivamos, a rigor, refinar os dados de estrutura já disponíveis na literatura. Mesmo porque, resultados obtidos a partir de monocristais são, tipicamente, mais precisos do que aqueles que podem ser obtidos por difração de raios-x pelo método do pó. O refinamento Rietveld é geralmente utilizado quando não se dispõe de monocristais. Seu uso, neste caso, justifica-se pela maior facilidade na coleta e interpretação dos dados.

Para implementação do método, utilizamos como modelos de partida estruturas resolvidas por métodos de monocristais. Seguimos a estratégia de refinamento sugerida por Young[60] de começar com um intervalo pequeno para 2θ e, de início, refinar separadamente cada um dos seguintes parâmetros: fator de escala, deslocamento, "background", parâmetro de rede, orientação preferencial, coordenadas atômicas. Em seguida, refinamos estes parâmetros conjuntamente e continuamos aumentando o intervalo de 2θ e o número de parâmetros refinados até chegarmos aos resultados finais.

5.4.3.1 Estrutura do BSO

Para o refinamento de estrutura do BSO usamos os resultados de Abrahams e outros[62] como modelo de partida. Os parâmetros estruturais refinados foram as posições atômicas - x, y e z do Bi, O(1), O(2) e O(3)- e o parâmetro de rede. As tentativas de refinar os fatores de vibração térmica e os números de ocupação levaram a resultados fisicamente inconsistentes e/ou ao aumento do fator R_{wp} . Por esta razão, estes parâmetros foram mantidos com os valores do modelo inicial. Usamos os fatores de vibração térmica anisotrópicos. Alguns dados

do refinamento são apresentados na tabela 5.6. O valor de $S=1,38$ mostra uma boa convergência do processo de refinamento.

Tabela 5.6 - Dados do processo de refinamento do BSO.

Comprimento de onda: 1,5405 ($K\alpha_1$) e 1,5443 ($K\alpha_2$)
Grupo espacial: I23
Intervalo de $2\theta(^{\circ})$: 10 a 110
Número de parâmetros estruturais refinados: 13
Número de parâmetros do perfil de difração: 17
$R_p(\%) = 11,10$
$R_{wp}(\%) = 14,00$
$R_a(\%) = 10,13$
$R_B(\%) = 8,66$
$R_F(\%) = 5,79$
$S = 1,38$

Os valores dos parâmetros estruturais calculados no processo de refinamento são apresentados na tabela 5.7 ao lado dos resultados do modelo de partida. Ao invés de usar o desvio padrão gerado pelo programa como estimativa de erro, usamos o erro calculado em relação aos resultados de Abrahams, conforme sugerido por Young[60].

Na figura 5.20 são comparados os difratogramas calculado e medido. Os pontos representam as intensidades medidas e a linha contínua o perfil calculado, as marcas em cruz indicam as posições angulares das reflexões de Bragg e a linha contínua inferior representa as diferenças entre o perfil medido e calculado.

O bom acordo entre o padrão medido e calculado mostra que a estrutura derivada do processo de refinamento representa bem a realidade estrutural dos nossos cristais. Além disso, os parâmetros estruturais que obtivemos não apresentam grandes desvios em relação aos de Abrahams[62]. A combinação destes dois fatos confirma que nossos cristais apresentam a estrutura sillenita característica do BSO.

Tabela 5.7 – Valores dos parâmetros de estrutura do modelo inicial e obtidos neste trabalho para o BSO.

Parâmetro		Ref.[62]	Deste trabalho	$\delta(\%)$
a(Å)		10,10433(5)	10,106(2)	0,02
Bi	x	0,17564(4)	0,1751(5)	0,3
	y	0,31741(4)	0,3165(10)	0,3
	z	0,01592(4)	0,0157(2)	1,4
Si	x	0	0	--
	y	0	0	--
	z	0	0	--
O(1)	x	0,1348(9)	0,1345(3)	0,2
	y	0,2523(9)	0,2520(3)	0,1
	z	0,4858(8)	0,4855(3)	0,06
O(2)	x	0,1950(10)	0,1959(10)	0,5
	y	0,1950	0,1959	--
	z	0,1950	0,1959	--
O(3)	x	0,9059(9)	0,904(2)	0,2
	y	0,9059	0,904	--
	z	0,9059	0,904	--

Figura 5.20 - Difrátogramas do BSO. (...)observado; (—)calculado; (+++) reflexões de Bragg; (— inferior)diferença entre os difratogramas.

Para concluir a análise cristalográfica do BSO apresentamos na tabela 5.8 valores do parâmetro de rede, provenientes de diferentes fontes, para comparação com os resultados obtidos neste trabalho. Como pode ser notado, nossos resultados, considerando o erro experimental, estão em bom acordo com os valores obtidos por outros pesquisadores.

Tabela 5.8 - Valores do parâmetro de rede do BSO.

extrapolação	Rietveld	ref.[62]
10,104(5)	10,106(2)	10,10433(5)
ref.[63]	ref.[18]	ref.[4]
10,1032(4)	10,103	10,104

5.4.3.2 Estrutura do BTO

No refinamento de estrutura do BTO usamos os resultados de Radaev e Simonov[64] obtidos por difração de neutrons em monocristais. Os parâmetros de estrutura refinados foram as posições atômicas $-x$, y e z do Bi, O(1), O(2) e O(3)- e o parâmetro de rede. Tentativas de refinar os fatores de vibração térmica e os números de ocupação levaram a resultados fisicamente inconsistentes e ao aumento do fator R_{wp} . Estes parâmetros foram, por esta razão, mantidos com os valores do modelo original. Usamos fatores de vibração térmica isotrópicos por não dispormos dos resultados completos de Radaev e Simonov que incluem os fatores anisotrópicos. Na tabela 5.9 estão alguns dados do processo de refinamento. O valor de $S=1,69$ pode ser considerado bom. Em geral, é considerado que o refinamento convergiu se S está entre 1 e 2.

Tabela 5.9 - Dados do processo de refinamento do BTO.

Comprimento de onda: 1,5405 ($K\alpha_1$) e 1,5443 ($K\alpha_2$)
Grupo espacial: I23
Intervalo de $2\theta(^{\circ})$: 10 a 110
Número de parâmetros estruturais refinados: 13
Número de parâmetros do perfil de difração: 17
$R_p(\%) = 13,14$
$R_{wp}(\%) = 18,27$
$R_e(\%) = 10,78$
$R_B(\%) = 6,14$
$R_F(\%) = 4,56$
$S = 1,69$

Os valores calculados dos parâmetros estruturais estão na tabela 5.10 junto aos resultados do modelo de partida. Seguindo o mesmo critério utilizado para o BSO, o erro foi calculado em relação aos resultados de Radaev e Simonov[64].

Na figura 5.21 são comparados os difratogramas calculado e medido. Os pontos representam as intensidades medidas e a linha contínua o perfil calculado, as marcas em cruz indicam as posições angulares das reflexões de Bragg e a linha contínua inferior representa as diferenças entre o perfil medido e calculado.

Para o BTO, o valor de S e alguns dos valores R são maiores que aqueles encontrados para o BSO. Apesar disso, existe um bom acordo entre o padrão medido e calculado, mostrando que a estrutura derivada do processo de refinamento representa a realidade estrutural dos nossos cristais. Comparado ao BSO, os desvios entre nossos resultados e os de Radaev e Simonov[64] são maiores. Uma razão para estas diferenças deve estar no fato de termos usado, na análise do BTO, uma aproximação isotrópica para as vibrações térmicas dos átomos. Porém, mesmo com tais diferenças, consideramos que estes resultados atendem ao objetivo almejado de confirmar a estrutura sillenita dos cristais de BTO que crescemos.

Tabela 5.10 - Valores dos parâmetros de estrutura do modelo inicial e obtidos neste trabalho para o BTO.

Parâmetro		Ref.[64]	Deste trabalho	$\delta(\%)$
a(Å)		10,186(3)	10,178(8)	0,08
Bi	x	0,17647(4)	0,1764(1)	0,04
	y	0,31874(4)	0,3186(1)	0,04
	z	0,01544(4)	0,0153(1)	0,9
Si	x	0	0	--
	y	0	0	--
	z	0	0	--
O(1)	x	0,13451(6)	0,130(4)	3,4
	y	0,25032(6)	0,246(4)	1,8
	z	0,48666(6)	0,482(4)	0,9
O(2)	x	0,19217(7)	0,194(2)	0,9
	y	0,19217	0,194	--
	z	0,19217	0,194	--
O(3)	x	0,89636(7)	0,899(3)	0,3
	y	0,89636	0,899	--
	z	0,89636	0,899	--

Figura 5.21 - Difrátogramas do BTO. (...)observado; (—)calculado; (+++) reflexões de Bragg; (— inferior)diferença entre os difratogramas.

Para finalizar a análise cristalográfica do BTO apresentamos na tabela 5.11 valores do parâmetro de rede, provenientes de diferentes fontes, para comparação com os resultados obtidos neste trabalho. Como podemos notar, há uma dispersão nos valores do parâmetro a entre os vários trabalhos. Nossos resultados estão dentro do intervalo definido por estes valores.

Tabela 5.11 - Valores do parâmetro de rede do BTO.

extrapolação	Rietveld	ref. [64]
10,176(6)	10,178(8)	10,186(3)
ref. [65]	ref. [4]	ref. [31]
10,188(6)	10,177	10,176

5.5 Atividade Óptica

Os cristais fotorrefrativos da família sillenita são opticamente ativos, isto é, se luz linearmente polarizada passa através destes cristais, o plano de polarização da luz sofre uma rotação. O ângulo de rotação por unidade de comprimento do caminho óptico no cristal é chamado rotação específica(ρ) e é característica do material. Portanto, podemos expressar ρ como

$$\rho = \frac{\Phi}{d} \quad (5.6)$$

onde Φ é o ângulo de rotação do plano de polarização e d é comprimento do caminho óptico no cristal. Nesta secção apresentaremos os resultados de medidas de ρ em várias amostras de BSO e BTO.

Figura 5.22 - Arranjo experimental utilizado nas medidas de atividade óptica.

As medidas foram realizadas com luz de comprimento de onda $\lambda=633\text{nm}$ utilizando o aparato mostrado na figura 5.22. Inicialmente, a orientação relativa do polarizador e analisador era ajustada para a condição de polarização cruzada. Em seguida, o cristal era inserido entre eles e o analisador era

girado até a recuperação da condição de polarização cruzada. A magnitude do ângulo de rotação do analisador corresponde ao valor de Φ na equação 5.6 e o sentido da rotação diz se o cristal é dextro ou levorrotatório. Para luz propagando-se na direção do observador, o cristal será dextrorrotatório se ele gira o plano de polarização da luz no sentido horário. E será levorrotatório se ocorre o contrário. De acordo com esta convenção, os cristais que crescemos, tanto o BSO como o BTO, são dextrorrotatórios.

5.5.1 Atividade Óptica do BSO

Fizemos medidas em sete amostras de BSO obtidas de três cristais diferentes. Na tabela 5.12 estão os valores medidos de Φ e d e os resultados calculados da rotação específica ρ . Tomando a média dos valores calculados, podemos escrever o valor de ρ como

$$\rho = 22,1 \pm 0,5 \text{ } ^\circ/\text{mm}$$

onde o erro foi tomado como o erro na medida de Φ . As referências [66, 67 e 68] dão o valor de $\rho=22^\circ/\text{mm}$, estando, portanto, em excelente acordo com o resultado médio que obtivemos.

Tabela 5.12 - Valores de Φ , d e da rotação específica(ρ) para o BSO.

	1	2	3	4	5	6	7
$\Phi(^\circ)$	25,0	24,5	59,0	56,0	87,0	214,0	217,0
$d(\text{mm})$	1,1	1,1	2,7	2,6	4,0	9,7	9,8
$\rho(^\circ/\text{mm})$	22,7	22,3	21,9	21,5	21,8	22,1	22,1

5.5.2 Atividade Óptica do BTO

Para calcular o valor da rotação específica do BTO fizemos medidas em cinco amostras obtidas de três cristais diferentes. Na tabela 5.13 estão os valores de Φ , d e ρ . Calculando a média sobre todos os valores obtidos de ρ chegamos ao seguinte resultado

$$\rho = 6,5 \pm 0,5 \text{ } ^\circ/\text{mm}$$

onde o erro foi considerado igual ao de Φ .

Tabela 5.13 - Valores de Φ , d e da rotação específica (ρ) para o BTO.

	1	2	3	4	5
$\Phi(^{\circ})$	39,0	38,5	16,5	50,5	52
$d(\text{mm})$	5,8	5,9	2,6	7,8	7,8
$\rho(^{\circ}/\text{mm})$	6,7	6,5	6,3	6,5	6,7

Na tabela 5.14 estão valores de ρ obtidos por outros pesquisadores para comparação com o resultado obtido neste trabalho. Como é evidente, nosso resultado está em bom acordo com aqueles.

Tabela 5.14 - Valores da rotação específica(ρ) do BTO medidos a $\lambda=633\text{nm}$.

	deste trabalho	ref. [69]	ref. [70]	ref. [39]	ref. [29]
$\rho(^{\circ}/\text{mm})$	$6,5 \pm 0,5$	6,3	6,49	$6,2 \pm 0,2$	6,3

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos um estudo experimental sistemático dos processos de preparação de cristais de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) e os caracterizamos quanto à qualidade cristalina. Esse estudo, o primeiro desenvolvido no país, possibilitou-nos adquirir a tecnologia de crescimento destes materiais, que são de grande interesse para aplicações em processamento óptico de sinais, holografia dinâmica e conjugação de fase[6], entre outras.

O equipamento de crescimento utilizado, em parte construído em nossos laboratórios e em parte adaptado de um comercial, permite o acesso a um grande intervalo de velocidades de puxamento (de 0.1 até 5.0mm/h) tornando-o versátil para preparação de novos compostos óxidos com pontos de fusão de até 1000°C. Além disso, o forno apresenta boa estabilidade e distribuição de temperatura.

No crescimento do BSO verificamos que, para as características do nosso forno, é necessário a utilização de velocidades de puxamento abaixo dos valores típicos referidos na literatura para obtenção de cristais livres de inclusões. Os melhores resultados foram obtidos para velocidades de puxamento menores que 2,5mm/h e diâmetro do cristal menor ou igual a 20mm. Mesmo sem um sistema de controle automático de diâmetro, conseguimos cristais com diâmetro aproximadamente constante, com as faces {100} e {110} bem definidas. Apesar do aparecimento de defeitos característicos deste material, conseguimos obter amostras cristalinas com boa qualidade óptica.

Os melhores resultados de crescimento de cristais de BTO foram obtidos para taxas de puxamento inferiores a 0.3mm/h. Experimentos sistemáticos mostraram que a forma da interface cristal/líquido apresenta forte dependência com relação à velocidade de rotação, baixas velocidades correspon-

dendo a interface convexa e altas a interface côncava; mostraram também que ela depende dos fluxos de calor através do cristal. Quanto à forma da interface, a melhor situação de crescimento ocorre quando a interface é plana ou levemente côncava, o mesmo sendo válido para o BSO. Conseguimos obter cristais com diâmetro aproximadamente constante e faces características bem definidas. A partir deles foram preparadas amostras com boa qualidade óptica.

Identificamos quatro tipos principais de defeitos macroscópicos: inclusões na forma de excesso de óxido de bismuto, um "core" com coloração levemente mais escura, a inversão na forma da interface e a ocorrência de estrias. Para taxas de puxamento no intervalo acima referido, as inclusões ocorrem apenas na fase inicial do crescimento, associadas com elevada convexidade da interface e com a transição na sua forma. Redução maior na velocidade de puxamento diminui a quantidade de inclusões. O "core" aparece somente quando a interface é convexa, o que ocorre, para as velocidades de rotação que adotamos, na fase inicial do crescimento. A transição na forma da interface e a ocorrência de estrias revelaram-se como os principais obstáculos à obtenção de cristais com alta qualidade óptica. A mudança na forma da interface é sempre acompanhada da captura de inclusões e as estrias destroem a homogeneidade óptica dos cristais.

A presença de estrias não inviabiliza a utilização dos cristais para medidas ópticas. Seus efeitos de espalhamento podem ser minimizados pela seleção das melhores partes do cristal e pelo corte das amostras de modo que as faces para incidência de laser não sejam paralelas à direção de crescimento. Porém, sem a eliminação de tais defeitos não é possível evitar que amostras distintas se comportem de maneira diferente. Estudo adicional é necessário para encontrar condições de crescimento que permitam sua eliminação. Investigações sistemáticas visando esclarecer as relações entre seu aparecimento e oscilações térmicas resultantes dos processos convectivos na fase líquida, serão objeto das próximas etapas de trabalho com estes materiais.

O ataque químico seletivo mostrou que a densidade de deslocamentos em nossos cristais é da mesma ordem de grandeza (10^4 cm^{-2}) de resultados encontrados por outros pesquisadores para estes materiais. As medidas de composição química por microanálise eletrônica mostraram, dentro do erro experimental, que os cristais de BTO apresentam a composição estequiométrica esperada. A análise por raios-x confirmou a estrutura cristalográfica dos cristais e as medidas de atividade óptica estão em excelente acordo com os resultados referidos na literatura.

O trabalho de caracterização revelou que nossos cristais apresentam qualidade compatível com os resultados obtidos por outros pesquisadores. O uso de amostras em aplicações fotorefrativas no Laboratório de Óptica do IFGW da UNICAMP confirmam que os cristais apresentam as características necessárias a estas aplicações.

Portanto, acreditamos que a realização deste trabalho contribuiu para o desenvolvimento da pesquisa com cristais fotorefrativos no país e que ele poderá ser de valia para futuros trabalhos relacionados à preparação e caracterização deste tipo de materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]E.M.Levin and R.S.Roth: *Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi_2O_3* . Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, **68A**, 189, (1964).

[2]E.M.Levin and R.S.Roth: *Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi_2O_3* . Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, **68A**, 197, (1964).

[3]S.F. Radaev and V.I. Simonov: *Structural features of γ -phase Bi_2O_3 and its place in the Sillenite family*. Acta Cryst., **B48**, 604, (1992).

[4]A.A.Ballman, H.Brown, P.K.Tien, R.J.Martin: *The growth of single crystalline waveguiding thin films of piezoelectric sillenites*. Journal of Crystal Growth, **20**, 251, (1973).

[5]R. Oberschmid: *Absorption centers of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals*. Phys. Stat. Sol. (a), **89**, 263, (1985).

[6]P.Günter and J.-P.Huignard (editors): *Photorefractive Materials and Their Applications I*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.

[7]P.Günter and J.-P.Huignard (editors): *Photorefractive Materials and Their Applications II*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.

[8]V.Sainov, M.Gospodinov, S.Sainov and V.Marinova: *Holographic characteristics of doped BTO crystals*. Optics Communications, **101**, 5, (1993).

[9]A.R.Tanguay,Jr., S.Mroczkowski and R.C.Barker: *The Czochralski growth of optical quality bismuth silicon oxide ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$)*. Journal of Crystal Growth, **42**, 431, (1977).

[10]L.Arizmendi, J.M.Cabrera and F.Agulló-Lopez: *Material properties and photorefractive behaviour of BSO family crystals*. International Journal of Optoelectronics, **7**, 149, (1992).

- [11]R.A.Laudise: *The Growth of Single Crystals*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., U.S.A., 1970.
- [12]P.A.C.Whiffin and J.C.Brice: *The suppression of thermal oscillations in Czochralski growth*. Journal of Crystal Growth, 10, 91, (1971).
- [13]J.C.Brice: *Analysis of the temperature distribution in pulled crystals*. Journal of Crystal Growth, 2, 395, (1968).
- [14]J.C. Brice, T.M. Bruton, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin: *The Czochralski growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals*. Journal of Crystal Growth, 24/25, 429, (1974).
- [15]J.C. Brice, M.J. Hight, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin: *Pulling large bismuth-silicon-oxide crystals*. Philips Tech. Rev., 37, 250, (1977).
- [16]S.A. Kukushkin, A.I. Maksikov, A.A. Petrov: *Impurity distribution over the crystallization front in growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals by Czochralski method*. Sov. Phys. Tech. Phys. 25, 261, (1980).
- [17]E.N. Voskresenskaya, Yu.F. Kargin, V.M. Skorikov and V.V. Konstantinov: *Defects in single crystals of compounds with the sillenite type structure*. Inorg. Mater., 18, 84, (1982).
- [18]K. Tada, M. Tatsumi: *Development of large BSO single crystals*. Sumitomo Electric Technical Review, 25, 97, (1986).
- [19]P.J.Picone: *Core formation in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$* . Journal of Crystal Growth, 87, 421, (1988).
- [20]M.H. Garrett: *Properties of photorefractive non-stoichiometric bismuth silicon oxide, $\text{Bi}_x\text{SiO}_{1.5x+2}$* . J. Opt. Soc. Am. B, 8, 78, (1991).
- [21]V.V.Prokofiev, N.J.H.Gallo, J.F.Carvalho, A.C. Hernandez, J.Frehlich, A.A.Freschi, P.M.Garcia, J.Maracaiba: *$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Photorefractive Single Crystals*. Topical Meeting on Photorefractive Materials: Effects and Devices, Kiev, Ukraine, 1993.

[22]J.Martinez-Lopez, M.A.Caballero, M.T.Santos, L.Arizmendi and E.Dieguez: *Solid-liquid interface in the growth of sillenite-type crystals*. Journal of Crystal Growth, 128, 852, (1993).

[23]R.Gopalakrishnan, D.Krishnamurthy, D.Arivuoli, P.Ramasamy: *Growth of bismuth silicon oxide and bismuth germanium oxide crystals by the Czochralski technique and their characterization*. Optical Engineering, 32, 682, (1993).

[24]D.Krishnamurthy, R.Gopalakrishnan, D.Arivuoli, P.Ramasamy: *Growth of bubble-free bismuth silicon oxide and bismuth germanium oxide crystals under conditions of forced convection in the melt*. Journal of Materials Science Letters, 12, 1218, (1993).

[25]Xu Xuewu, Liao Jingying, Shen Bingfu, Chen Xianqiu and He Chongfan: *Polar habits of the $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals grown by the Czochralski method*. Journal of Crystal Growth, 134, 337, (1993).

[26]J.Larkin, M.Harris, J.E.Cormier: *Hydrothermal growth of bismuth silicate (BSO)*. Journal of Crystal Growth, 128, 871, (1993).

[27]Xu Xuewu, Liao Jingying, Shen Bingfu, Shao Peifa, Chen Xianqiu and He Chongfan: *$Bi_{12}SiO_{20}$ single crystal growth by the Bridgman method*. Journal of Crystal Growth, 133, 267, (1993).

[28]V.V.Prokofiev, J.P.Andreeta, C.J.Lima, M.R.B. Andreeta, A.C.Hernandes, J.F.Carvalho, A.A.Kamshilin, T. Jaaskelainen: *Growth of Single Crystal Photorefractive Fibers of $Bi_{12}SiO_{20}$ and $Bi_{12}TiO_{20}$* , Topical Meeting on Photorefractive Materials: Effects and Devices, Kiev, Ukraine, 1993.

[29]V.V.Prokofiev, J.P.Andreeta, C.J.Lima, M.R.B. Andreeta, A.C.Hernandes, J.F.Carvalho, A.A.Kamshilin, T. Jaaskelainen: *Growth of Single-Crystal Photorefractive Fibers of $Bi_{12}SiO_{20}$ and $Bi_{12}TiO_{20}$ by the Laser-Heated Pedestal Growth Method*. Aceito para publicação no "Journal of Crystal Growth" em 11/93.

[30]J.C.Brice: *The Growth of Crystals from liquids*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1973.

[31]A.D.Morrison: *Some properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$* . *Ferroelectrics*, 2, 59, (1971).

[32]T.M. Bruton: *Study of the liquidus in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$* . *Journal of Solid State Chemistry*, 9, 173, (1974).

[33]T.M. Bruton, J.C. Brice, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin: *The flux growth of some $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ crystals by the top seeded technique*. *Journal of Crystal Growth*, 23, 21, (1974).

[34]A.V.Kosov and V.Yu.Endrzheevskaya: *Mechanism and kinetics of bismuth titanate synthesis*. *Inorg. Mater.*, 22, 1490, (1986).

[35]S.W.McCahon, D.Rytz, G.C.Valley, M.B.Klein, and B.A.Wechsler: *Hologram fixing in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ using heating and an ac electric field*. *Applied Optics*, 28, 1967, (1989).

[36]D. Rytz, B.A. Wechsler, C.C. Nelson and K.W. Kirby: *Top-seeded solution growth of BaTiO_3 , KNbO_3 , SrTiO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$* . *Journal of Crystal Growth*, 99, 864, (1990).

[37]Y. Okano, H. Wada, T. Fukuda and S. Miyazawa: *Bulk single crystal growth of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ by the Czochralski method*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, L1307, (1991).

[38]M.Gospodinov, S.Haussiihl, P.Sueshtarov, S.Dobreva and A.Sampil: *Growth and physical properties of bismuth titanate crystals*. *Mat. Res. Bull.*, 27, 1415, (1992).

[39]F.Mersch, K.Buse, W.Sauf, H.Hesse, and E. Kratzig: *Growth and characterization of undoped and doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals*. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 140, 273, (1993).

[40]J.R.Carruthers: *Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals*. *Journal of Crystal Growth*, 36, 212, (1976).

[41]A.D.W.Jones: *An experimental model of the flow in Czochralski Growth*. *Journal of Crystal Growth*, 61, 235, (1983).

[42]B.R.Pamplin (editor): *Crystal Growth*, Pergamon Press, Oxford, 1980.

[43]B.Cockayne: *The melt growth of oxide and related single crystals*. *Journal of Crystal Growth*, 42, 413, (1977).

[44]J.C.Brice: *Controlling heat transport during crystal pulling*. Acta Electronica, 16, 291, (1973).

[45]A.A.Chernov: *Modern Crystallography III, Crystal Growth*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.

[46]K.Sangwal: *Etching of Crystals*. North-Holland, Amsterdam, 1987.

[47]V.R.Dumke: *Uma Contribuição ao Estudo dos Fenômenos Termoplásticos em LiF*. Tese apresentada em concurso para Professor Titular do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1980.

[48]W.J.P.van Enckevort and F.Smet: *Optical characterization of crystal dislocations: the case of bismuth germanate*. In: "Crystal Growth and Characterization of Bismuth Germanate (BGO)", F.M.Smet, thesis, Catholic University of Nijmegen, The Netherlands, 1989.

[49]L.S.Shatskaja, A.V.Kosov and V.M.Skorikov: *Selective etching of bismuth germanium oxide in waterless solutions of bromide*. Izv. Akad. Nauk USSR, Neorg. Mater., 14, 702, (1978). (em Russo)

[50]M.Demianiuk, T.Lukasiewicz, J.Zmija: *The study of microstructure of $Bi_{12}GeO_{20}$ crystals by chemical etching*. Biuletyn WAT, XXV, n°9, 85, (1976). (em Polonês)

[51]C.J.Lima, J.F.Carvalho, M.A.P. da Silva, M.A. Aegerter, M.R.B.Andreeta, A.C.Hernandes, J.P.Andreeta: *Utilização do MEV no estudo de figuras de ataque químico em fibras monocristalinas de $Bi_{12}TiO_{20}$* . XIV Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, Anais, III, 165, (1993).

[52]J.J.Sluss,Jr., F.P.Doty: *A defect-revealing A-B chemical etchant for $Bi_{12}SiO_{20}$* . Journal of Materials Science Letters, 11, 190, (1992).

[53]D.B.Holt: *Microcharacterization of crystals using the scanning electron microscope*. In: "Crystal Growth of Electronic Materials", E.Kaldis (editor). North-Holland, Amsterdam, 1985.

[54]J.I.Goldstein and H.Yakowitz (editors): *Practical Scanning Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 1977.

[55]D.E.Newbury, D.C.Joy, P.Echlin, C.E.Fiori and J.I.Goldstein: *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 1987.

[56]W.Rechner, R.Schneider: *Analytical electron microscopy: combined imaging, diffraction and spectroscopical methods*. In: "Electron Microscopy in Solid State Physics", H.Bethge and J.Heydenreich (editors). Elsevier, Amsterdam, 1987.

[57]H.M.Rietveld: *A profile refinement for nuclear and magnetic structures*. J.Appl.Cryst., 2, 65, (1969).

[58]B.D.Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading (Massachusetts, USA), 1978.

[59]D.B.Wiles and R.A.Young: *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*. J.Appl.Cryst., 14, 149, (1981).

[60]R.A.Young: *Using the Rietveld Method at RSS-92*. Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1992.

[61]A.Sakthivel and R.A.Young: *User's Guide to Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC*. Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1992.

[62]S.C.Abrahams, J.L.Bernstein, C.Svensson: *Crystal structure and absolute piezoelectric d_{14} coefficient in laevorotatory $Bi_{12}SiO_{20}$* . J.Chem.Phys., 71, 788, (1979).

[63]O.F.Hill, J.C.Brice: *The composition of crystals of bismuth silicon oxide*. Journal of Materials Science, 9, 1252, (1974).

[64]S.F.Radaev, V.I.Simonov: *Structures of sillenites and atomic mechanisms of their isomorphic substitutions*. Sov. Phys. Crystallogr., 37, 484, (1992).

[65]D.C.N.Swindells, J.L.Gonzalez: *Absolute configuration and optical activity of laevorotatory $Bi_{12}TiO_{20}$* . Acta Cryst., B44, 12, (1988).

[66]A.Feldman, W.S.Brower,Jr., and D.Horowitz: *Optical activity and faraday rotation in bismuth oxide compounds*. Applied Physics Letters, 16, 201, (1970).

[67]P.Bayvel, M.McCall, and R.V.Wright: *Continuous method for measuring the electro-optic coefficient in $Bi_{12}SiO_{20}$ and $Bi_{12}GeO_{20}$* . Optics Letters, 13, 27, (1988).

[68]Y. Nagao and Y. Mimura: *Properties of $Bi_{12}SiO_{20}$ single crystals containing first row transition metal*. Mat. Res. Bull., 24, 239. (1989).

[69]A.J.Fox and T.M.Bruton: *Electro-optic effects in the optically active compounds $Bi_{12}TiO_{20}$ and $Bi_{40}Ga_2O_{63}$* . Applied Physics Letters, 27, 360, (1975).

[70]J.P.Wilde, L.Hesselink, S.W.McCahon, M.B.Klein, D.Rytz, and B.A.Wechsler: *Measurement of electro-optic and electrogyratory effects in $Bi_{12}TiO_{20}$* . J.Appl.Phys., 67, 2245, (1990).