

Universidade Federal de Goiás (UFG)

Caracterizações óptica e elétrica de cristais
de Bi_2TeO_5 crescidos por um método de duplo
cadinho

Zanine Vargas Fabris

Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho

Goiânia, 22 de janeiro de 2015.

Universidade Federal de Goiás (UFG)

Caracterizações óptica e elétrica de cristais
de Bi_2TeO_5 crescidos por um método de duplo
cadinho

Zanine Vargas Fabris

Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho

Tese apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor
em Física pela Universidade
Federal de Goiás.

Goiânia, 22 de janeiro de 2015.

*À família pelo eterno apoio
Aos amigos que, distantes ou não,
sempre se fizeram presentes.*

AGRADECIMENTOS

Ao orientador por, entre outros vários motivos, nortear esta pesquisa.

Aos professores doutores, Jaime Frejlich do Laboratório de Óptica da UNICAMP, Ivan de Oliveira do grupo de Óptica e Modelagem Numérica da Faculdade de Tecnologia da UNICAMP em Limeira, Laura Fornaro, Ivana Aguiar, María Eugenia Pérez Barthaburu do grupo de semicondutores compostos do Centro Universitário da Região Leste, Rocha-Uruguai, Eudes Borges de Araújo do grupo de Ferroelétricos do Departamento de Física e Química na Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (DFQ-UNESP) de Ilha Solteira e Antonio Carlos Hernandez do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos (IFSC-USP) pelas várias medidas e caracterizações.

Às doutoras Tatiane Oliveira dos Santos e Renata Montenegro pelas diversas contribuições experimentais e de interpretações.

Aos Thiago Martins Amaral que atualmente realiza doutoramento no IFSC-USP e Tércio de Castro Silva que atualmente realiza doutoramento no Instituto de Química da UNESP em Araraquara e que realizaram parte de suas formações no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (IF-UFG) pelas contribuições científicas, discussões e amizade.

Ao técnico Cassio Domenicucci do IFSC-USP pelo aprendizado da técnica de polimento utilizada no material de pesquisa e por auxiliar no processamento das amostras.

Ao Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (Labmic) pelas caracterizações.

Aos professores, funcionários e colegas do IF-UFG que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Física e a Universidade Federal de Goiás pela oportunidade.

A CAPES, CNPq, FAPEG e FUNAPE pelo suporte financeiro.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos

Publicados:

Crystal growth of Bi_2TeO_5 by a double crucible Czochralski method

Journal of Crystal Growth

Volume 401, 795, 2014.

J.F. Carvalho, Z.V. Fabris, I. de Oliveira and J. Frejlich

Holographic recording and characterization of photorefractive Bi_2TeO_5 crystals at 633 nm wavelength light

Journal of Applied Physics

Volume 115, 163514, 2014.

I. de Oliveira, J. F. Carvalho, Z. V. Fabris and J. Frejlich

Aceito:

Bi_2TeO_5 as a novel material for ionizing radiation detection

IEEE TNS Transactions on Nuclear Science

L. Fornaro, J. F. Carvalho, M. Pérez Barthaburu, I. Aguiar, Z. V. Fabris, H. B. Pereira

Em progresso:

Photoconductivity and optical spectroscopy study in Bi_2TeO_5 single crystals

R. Montenegro, Z. V. Fabris and J.F. Carvalho

AC electrical properties of Bi_2TeO_5 single crystals

E. B. Araújo, Z. V. Fabris and J.F. Carvalho

Resumos para congressos

XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – 2014

AC and DC electrical measurements in bismuth tellurite single crystals

Z. V. Fabris, J. F. Carvalho, T. M. Amaral and A. C. Hernandez

Electrical conductivity of Bi_2TeO_5 single crystals under the incidence of ionizing radiation

Z. V. Fabris, R. M. Pereira, J. F. Carvalho, I. Aguiar, M. Pérez Barthaburu, and L. Fornaro

XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – 2013

Conductivity and photoconductivity of photorefractive Bi_2TeO_5

Z. V. Fabris, E. Dominicucci, I. Oliveira, J. Frejlich and J. F. Carvalho

XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – 2012

Bi_2TeO_5 Crystal Growth

Z. V. Fabris and J. F. Carvalho

IX Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão – CONPEEX – 2012

Crescimento e caracterização de cristais de Bi_2TeO_5 por um método de Czochralski modificado

Z. V. Fabris e J. F. Carvalho

XXVIII Semana da Física - UFG – 2011

Crescimento de Cristais de Telurito de Bismuto

Z. V. Fabris e J. F. Carvalho

I Reunião Anual de Usuários do Labmic – 2011

Estudos de MEV/EDS em monocristais de Bi_2TeO_5

Z. V. Fabris e J. F. Carvalho

VIII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais – 2010

Crescimento e Caracterização de Cristais de Bi_2TeO_5

Z. V. Fabris e J. F. Carvalho

Índice

Lista de figuras.....	01
Lista de tabelas.....	05
Resumo.....	06
Abstract.....	07
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	08
CAPÍTULO 2 – Bi₂TeO₅: BREVE REVISÃO.....	12
CAPÍTULO 3 – CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	27
3.1 – Método de Czochralski.....	27
3.2 – Crescimento de cristais de BTeO.....	30
3.2.1 – Sistema de duplo cadinho.....	31
3.2.2 – Fabricação de semente cristalina.....	35
3.2.3 – Velocidade de rotação e taxa de puxamento.....	40
3.2.4 – Cristais de BTeO.....	44
3.2.5 – Processamento de amostras.....	47
3.3 – Estudo da estabilidade térmica do cristal de BTeO.....	52
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ELÉTRICAS.....	57
4.1 – Espectroscopia óptica e vibracional.....	57
4.2 – Caracterizações elétricas.....	71
4.2.1 – Medidas dc.....	71
4.2.2 – Medidas ac.....	77
4.3 – Medidas holográficas.....	84
4.4 – Medidas fotovoltaicas.....	89
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

Lista de figuras

- Figura 2.1** – Diagramas de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, (a) em todo intervalo possível e [28] (b) da fase rica em TeO_2 [29]..... 13
- Figura 2.2** – Projeção do plano (001) da estrutura cristalina do BTeO , no modelo de bolas e traços. O retângulo em destaque equivale a uma célula unitária do material no plano de projeção. Os traços que conectam os átomos representam as interações entre os mesmos, sendo as ligações representadas por traços contínuos, enquanto linhas tracejadas representam interações mais fracas. [30]..... 14
- Figura 2.3** – Representação esquemática das coordenações com oxigênios dos três cátions de Bi^{3+} ($\text{Bi}(1)$, $\text{Bi}(2)$ e $\text{Bi}(3)$) e do cátion de Te^{4+} ($\text{Te}(1)$) na estrutura do BTeO . [30]..... 15
- Figura 2.4** – Dispersão dos índices de refração do BTeO nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ juntamente com as suas curvas ajustadas pela equação de Sellmeier (quadro inserido). Os parâmetros de ajuste foram $S_{11} = 3,842$, $S_{21} = 4,042$, $S_{31} = 4,211$ e $\lambda = 219,0$ nm. [34]..... 18
- Figura 2.5** – Transmissão óptica do BTeO medida a temperatura ambiente em um monocristal com 1 mm de espessura na direção de medida ($\langle 100 \rangle$). [20]..... 18
- Figura 2.6** – Curvas de fotocorrente (linha contínua) do BTeO antes (1) e após (2) 19 exposição à luz, e coeficiente de absorção (linha pontilhada-3). [35].....
- Figura 2.7** – Espectro Raman do BTeO medido para uma série de configurações de 21 polarização distintas da radiação de excitação e de coleta de dados [38].....
- Figura 2.8** – Diagrama de Nyquist do BTeO . [44]..... 25
- Figura 2.9** – Condutividade dc do BTeO em função do inverso da temperatura. [44]..... 25
- Figura 3.1** – Representação esquemática da técnica de crescimento de cristais por 28 Czochralski. (A) o material a ser crescido é fundido em um cadinho acima do qual há uma semente presa em um dedo-frio. (B) A semente toca a fase líquida de crescimento e a temperatura é então abaixada para favorecer a fase sólida. (C) Inicia-se então o processo de puxamento ascendente e a temperatura é ajustada para controlar o diâmetro do cristal. Todo o processo é realizado mantendo-se o dedo-frio com uma velocidade de rotação controlada.....
- Figura 3.2** – Ilustração do sistema de duplo cadinho utilizado para se criar uma 32 atmosfera supersaturada de TeO_2 próxima à interface de crescimento dos cristais de BTeO , utilizado no trabalho de mestrado do autor. [26].....
- Figura 3.3** – Desenho do forno de Czochralski modificado utilizado neste trabalho..... 34
- Figura 3.4** – Cristal BTeO crescido pelo método de Czochralski modificado a partir de 36 uma placa retorcida de platina presa ao dedo-frio. O cristal foi crescido com taxa de puxamento de 0,36 mm/h e velocidade de rotação de 15 rpm. O cristal apresenta aproximadamente 60 mm de comprimento e diâmetro variando entre 5 e 22 mm. O processo teve duração de 107 h.....

- Figura 3.5** – Padrão de difração obtido pelo método de Laue do plano (100) do BTeO. Os números indicam os índices de Miller dos planos cristalinos a cada ponto indexado..... 38
- Figura 3.6** – Padrão de difração obtido pelo método de Laue do plano (010) do BTeO. Os números indicam os índices de Miller dos planos cristalinos a cada ponto indexado..... 39
- Figura 3.7** – Padrão de difração obtido pelo método de Laue do plano (001) do BTeO. Os números indicam os índices de Miller dos planos cristalinos a cada ponto indexado..... 40
- Figura 3.8** – Micrografia destacando as bolhas que se formam em cristais de BTeO durante o crescimento. Algumas bolhas podem se estender por longos veios..... 42
- Figura 3.9** - (a) Micrografia destacando a capa opaca (1) que envolve cristais de BTeO crescidos com velocidade de rotação de 5 rpm. A região (2) é BTeO com alta densidade de defeitos. (b) Representação esquemática da formação da camada mais pobre em óxido de telúrio que forma a capa que envolve o cristal. [26, 49]..... 43
- Figura 3.10** – Micrografia da camada externa opaca, de padrão cerâmico, que envolve cristais de BTeO crescidos com velocidade de rotação de 5 rpm..... 43
- Figura 3.11** – Cristal de BTeO, como crescido, obtido pelo método de Czochralski modificado com taxa de rotação de 15 rpm e velocidade de puxamento de 0,27 mm/h em uma semente monocristalina orientada na direção <001>. O cristal apresenta dimensões aproximadas de 50 mm na direção de crescimento, 9 mm na direção <010> e 5 mm na direção <100>. O processo de crescimento durou 189 h. Destaque para o TeO₂ depositado na tampa do forno..... 45
- Figura 3.12** – Cristal de BTeO, como crescido, obtido pelo método de Czochralski modificado com taxa de rotação de 15 rpm e velocidade de puxamento de 0,31 mm/h em uma semente monocristalina orientada na direção <001>. O cristal apresenta dimensões aproximadas de 70 mm na direção de crescimento, 11 mm na direção <010> e 7 mm na direção <100>. O processo de crescimento durou 183 h..... 46
- Figura 3.13** – Técnica de embutimento utilizada em processos de polimento de amostras de BTeO..... 48
- Figura 3.14** – Exemplos de cristais de BTeO processados..... 49
- Figura 3.15** – Imagem tridimensional de uma superfície clivada de cristal de BTeO (plano (100))..... 50
- Figura 3.16** – Perfis lineares da superfície clivada no plano (100) (linha (a)) e da superfície polida no plano (001) (linha (b))..... 51
- Figura 3.17** – Imagem tridimensional de uma superfície polida de cristal de BTeO (plano (001))..... 51
- Figura 3.18** – Exemplos de monocristais de BTeO aquecidos a (a) 800 °C e a (b) 600 °C com as superfícies (010) e (001) opacas, degradadas pela perda de telúrio..... 53
- Figura 3.19** – Superfície (001) de cristais de BTeO aquecido a (a) 600 °C e (b) 800 °C. Os quadros inseridos destacam as diferentes morfologias encontradas em cada caso..... 54
- Figura 3.20** – Superfície (010) de cristais de BTeO aquecido a (a) 600 °C e (b) 800 °C.... 55

- Figura 3.21** – Projeção da estrutura do BTeO vista do plano (001) [30-modificado] com destaque em vermelho para dois canais, nomeados 1 e 2..... 56
- Figura 4.1** – Espectro de absorção do Bi_2TeO_5 para suas três direções cristalográficas principais. As espessuras das amostras utilizadas nas medidas são apresentadas juntamente as medidas e representadas na forma $d_{\langle xxx \rangle}$ na figura. O quadro inserido destaca a região do visível onde bandas são observáveis..... 59
- Figura 4.2** – Coeficiente de absorção do BTeO nas três direções cristalográficas..... 60
- Figura 4.3** – Espalhamento Raman do BTeO com feixe de excitação de 785 nm incidindo sobre as faces (010) e (100). As bandas encontradas foram indexadas por números de 1 a 20..... 63
- Figura 4.4** – Espectro de luminescência do BTeO excitado com radiação de 350 nm, iluminado na face (100). Os quadrados pretos representam os dados originais, a linha contínua a curva final ajustada por gaussianas e as curvas pontilhadas representam os cinco picos utilizados para o ajuste centrados em 2,50 eV, 2,73 eV, 2,88 eV, e 3,04 eV. ... 68
- Figura 4.5** – Espectro de luminescência do BTeO excitado com radiação de 350 nm, iluminado na face (010). Os quadrados pretos representam os dados originais, a linha contínua a curva final ajustada por gaussianas e as curvas pontilhadas representam os cinco picos utilizados para o ajuste centrados em 2,50 eV, 2,71 eV, 2,86 eV e 3,01 eV. 69
- Figura 4.6** – Espectro de luminescência do BTeO excitado com radiação de 350 nm, iluminado na face (001). Os quadrados pretos representam os dados originais, a linha contínua a curva final ajustada por gaussianas e as curvas pontilhadas representam os cinco picos utilizados para o ajuste centrados em 2,54 eV, 2,71 eV, 2,86 eV e 3,04 eV. 70
- Figura 4.7** – Curvas de densidade de corrente em função do campo aplicado em BTeO... 72
- Figura 4.8** – (a) Coeficientes de fotocondução do BTeO para as três direções cristalográficas. **E** refere-se à direção do campo aplicado. (b) Destaque para o coeficiente de fotocondutividade do material com campo paralelo a direção $\langle 001 \rangle$, onde degraus da curva de fotocondutividade são melhor observados..... 76
- Figura 4.9** – Diagramas de Nyquist do BTeO entre 260 °C e 300 °C realizadas com campo paralelo a direção cristalográfica $\langle 001 \rangle$ 78
- Figura 4.10** – Diagramas de Nyquist do BTeO entre 280 °C e 310 °C realizadas com campo paralelo a direção cristalográfica $\langle 010 \rangle$ 79
- Figura 4.11** – Diagramas de Nyquist do BTeO entre 430 °C e 460 °C realizadas com campo paralelo a direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ 79
- Figura 4.12** – Curvas de condutividade elétrica ac do BTeO em função do inverso da temperatura para campos elétricos aplicados paralelamente às direções (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 010 \rangle$ e (c) $\langle 100 \rangle$ 81
- Figura 4.13** – Curvas de histerese ferroelétrica do BTeO entre 2 Hz e 8 Hz. Quadro inserido apresentando histerese ferroelétrica do BTeO para campo com frequência de 1 Hz..... 83

Figura 4.14 – Gravação de holograma de índice de refração com diferença de fase $\varphi = \varphi_p$ referente padrão de franjas de gravação. [65 - modificado]..... 86

Figura 4.15 – Curvas de apagamento holográfico em cristais de BTeO gravados com laser de 633 nm. A tabela inserida destaca os tempos de resposta de apagamento das redes gravadas. [66 – modificado]..... 87

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Bandas de espalhamento Raman obtidas neste trabalho e por Domoratskii <i>et al</i> [38] com feixe de excitação incidindo sobre a face cristalográfica (100) do BTeO.....	64
Tabela 4.2 – Bandas de espalhamento Raman obtidas neste trabalho e por Domoratskii <i>et al</i> [38] com feixe de excitação incidindo sobre a face cristalográfica (010) do BTeO.....	65
Tabela 4.3 – Posição do centro das bandas de emissão luminescente do BTeO excitado com 350 nm. A última coluna refere-se a bandas encontradas por Wolfert e Blasse [56] possivelmente associadas a átomos de Bi.....	70
Tabela 4.4 – Resultado das medidas fotovoltaicas no BTeO nas três direções cristalográficas.....	88

Resumo

O telurito de bismuto, Bi_2TeO_5 , aqui nomeado BTeO é um material ferroelétrico impróprio, fotocrômico, fotorrefrativo, opticamente biaxial, com ampla janela óptica, entre outras várias características interessantes quanto às propriedades elétricas e ópticas, como por exemplo, apresentar propriedades fotovoltaicas, como descoberto neste trabalho.

O crescimento e processamento de monocristais de BTeO possui duas dificuldades inerentes, a alta pressão de vapor do óxido de telúrio à temperatura de fusão do telurito de bismuto e a presença de um plano de clivagem acentuado em sua estrutura, paralelo ao plano (100). Assim sendo, a obtenção de boas amostras para caracterização do material exige uma série de cuidados específicos, além de depender invariavelmente da experiência do responsável pela manipulação do objeto de estudo.

Este trabalho é dedicado ao estudo minucioso dos diversos parâmetros vinculados ao crescimento de monocristais de BTeO a partir de um método de Czochralski modificado com sistema de duplo cadinho cujo conceito é inédito. Em nosso caso, utilizamos uma mistura de óxidos no cadinho externo com quantidade maior do óxido volátil em relação ao cadinho interno a fim de formar uma atmosfera supersaturada do mesmo e, pela formação desta atmosfera, controlar a estequiometria da fase líquida de crescimento, reduzindo os efeitos de evaporação na mesma. Além disso, também destacamos uma série de detalhes importantes para a obtenção de amostras de boa qualidade, como a realização de cortes e polimento do cristal embutido em resina acrílica para minimizar a probabilidade de clivagens durante tais processos.

Finalmente, uma série de caracterizações foi realizada tanto por espectroscopia óptica (absorção óptica, espalhamento Raman e luminescência) quanto das propriedades elétricas do material (condutividade, fotocondutividade e espectroscopia de impedância). Medidas das propriedades fotorrefrativas do material foram realizadas pela primeira vez com comprimento de onda de 633 nm e os resultados sugeriram que o material poderia ser fotovoltaico, hipótese testada e comprovada neste trabalho.

Abstract

Bismuth tellurite, Bi_2TeO_5 , here labeled BTeO has a lot of properties like improper ferroelectricity, photochromic, photorefractive, with two optical axes large optical window and another interesting optical and electrical properties, as recently we discovered, photovoltaic effect.

BTeO single crystal growth and processing has two inherent difficulties, high vapor pressure of tellurium oxide close to bismuth tellurite melting point and BTeO cleavage plane parallel to (100) plane. So, BTeO factory good sample for material characterization require singular precautions and depends on researcher experience invariably.

Present work is dedicated to detailed study of BTeO single crystals growth parameters in a modified Czochralski method with unpublished concept double crucible system. In our case, we used oxides mix on external crucible with volatile oxide bigger quantity related to internal crucible to create a supersaturated atmosphere used to control crystal growth liquid phase stoichiometry reducing tellurium oxide evaporation. We also highlighted important details about good quality samples production, like crystal cut and polish enclosed in acrylic resin to avoid cleavages during this processes.

Finally, we characterized BTeO by optical spectroscopy (optical absorption, Raman scattering and luminescence) and electrical properties (conductivity, photoconductivity and impedance spectroscopy). We measured BTeO photorefractive properties with 633 nm wavelength for the first time and results suggested that material could be photovoltaic, hypothesis tested and confirmed in the present work.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Materiais com capacidade de armazenamento holográfico, como os cristais fotorrefrativos, têm sido amplamente estudados devido a suas variadas possibilidades de aplicações tecnológicas e ao interesse científico e tecnológico que há nas relações entre suas propriedades e funções.

As investigações relacionadas ao desenvolvimento dos meios de registro voltam-se tanto para a procura por novos materiais, como para a melhoria das características ópticas, elétricas e estruturais dos materiais já conhecidos, por exemplo, através da inserção de dopantes. Os materiais, quanto à natureza do registro holográfico, podem ser divididos entre aqueles para gravação irreversível e os materiais para registro dinâmico. Fotopolímeros e termoplásticos são exemplos do primeiro tipo, enquanto os últimos são, principalmente, os cristais fotorrefrativos.

Nos cristais fotorrefrativos é a combinação da fotocondutividade com o efeito eletro-óptico que permite o registro de informação, sob a forma de modulação do índice de refração no volume do material.

O efeito fotorrefrativo teve sua primeira descrição realizada em 1966 [1] quando foram observadas inhomogeneidades, induzidas pela luz no índice de

refração de cristais ferroelétricos de niobato e tantalato de lítio. O fenômeno foi considerado danoso à óptica dos dispositivos não-lineares baseados nesses cristais, uma vez que provocam o espalhamento de luz em experimentos onde atuam como moduladores eletro-ópticos ou geradores de segundo harmônico.

Dois anos depois, Chen [2] propôs que tais materiais poderiam ser utilizados no armazenamento de grandes quantidades de informação via holografia, por permitirem escrita e leitura dos hologramas no volume do material. Entre 1969 e 1971 [3, 4], os primeiros modelos físicos para descrever o efeito fotorrefrativo foram propostos, e foi realizado o estudo em um material fotorrefrativo não ferroelétrico, o silicato de bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ - BSO). Ainda nas décadas de 70 e 80, estudos [5, 6] foram realizados no intuito de testar os modelos propostos e possíveis aplicações para o fenômeno. Dentre as aplicações dos materiais fotorrefrativos podem ser citadas: o processamento de imagens [7], memória holográfica [8], interferometria dinâmica [9], detecção de vibração mecânica [10], dispositivos de armazenamento em mídias mais duráveis [11] e microscopia [12].

Materiais fotorrefrativos podem apresentar resposta lenta ou rápida, podendo ser utilizados como elementos de memória óptica ou em dispositivos para processamento óptico em tempo quase real, e admitem um número indeterminado de ciclos de gravação e apagamento sem degradação ou fadiga. Os cristais fotorrefrativos LiNbO_3 , BaTiO_3 , SBN e o BTeO são exemplos de cristais de resposta lenta, enquanto BSO, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) e o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) são exemplos de materiais fotorrefrativos rápidos. Para o caso do BTeO, mostraremos que, apesar do material quase sempre ter sido publicado com sendo de resposta lenta nas últimas décadas [13 - 17] ele apresenta, na verdade, dois mecanismos de gravação concorrentes, um de resposta rápida e um de resposta lenta.

O BTeO é um cristal relativamente novo e suas propriedades físicas gerais não foram ainda completamente investigadas. Poucos grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo deste cristal e relativamente poucos estudos têm sido publicados sobre a estrutura de defeitos, o efeito de impurezas intencionais, suas relações com as propriedades ópticas, elétricas, fotoelétricas e fotorrefrativas, bem

como as condições de crescimento do cristal [15-24]. Por exemplo, a eficiência de difração ainda pouco investigada [13, 14 e 17], as propriedades ferroelétrica [25] cuja publicação foi realizada em revista em russo e de difícil acesso ou ainda os coeficientes eletro-ópticos que jamais foram estudados ou sequer citados em alguma publicação. Além de apresentar boas perspectivas como meio para gravação holográfica permanente, o estudo do BTeO interessa porque muitos problemas relacionados aos processos associados ao efeito fotorrefrativo estão em aberto. Vale destacar ainda que o material é um óxido com ponto de fusão baixo (905 °C) e tal característica permite o crescimento dos cristais com equipamentos mais simples e barato que aqueles com mais alto ponto de fusão.

O crescimento de cristais de BTeO foi objeto da dissertação de mestrado do autor [26], onde não só realizamos um estudo do crescimento de cristais pelo método de Czochralski como obtivemos amostras de razoável qualidade cristalina, suficientes para confirmarmos a existência da fase única via refinamento Rietveld, fazer a indexação do padrão de difração de raios X obtido pelo método Laue do plano (100) do material e calcular, via medidas de absorção óptica, o *gap* óptico do material que está em boa concordância com o resultado encontrado na literatura [27].

Neste trabalho crescemos monocristais de BTeO por um método de Czochralski modificado com um sistema inédito de duplo cadinho, que permite bom controle da estequiometria da solução de crescimento e, por conseguinte permitiu a obtenção de amostras cristalinas de excelente qualidade. Caracterizamos os cristais com relação à absorção óptica, espalhamento Raman e fotoluminescência, realizamos medidas de condutividade e fotocondutividade. Além disso, verificamos de forma inédita que o BTeO apresenta propriedades fotovoltaicas. Experimentos de gravação holográfica em BTeO foram realizados em colaboração com o Laboratório de Óptica do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP de Campinas-SP, e com o grupo de Óptica e Modelagem Numérica (GOMNI) da Faculdade de Tecnologia da UNICAMP em Limeira-SP. As propriedades elétricas ac, assim como as medidas de espalhamento Raman foram estudadas em colaboração com o grupo de Ferroelétricos do Departamento de

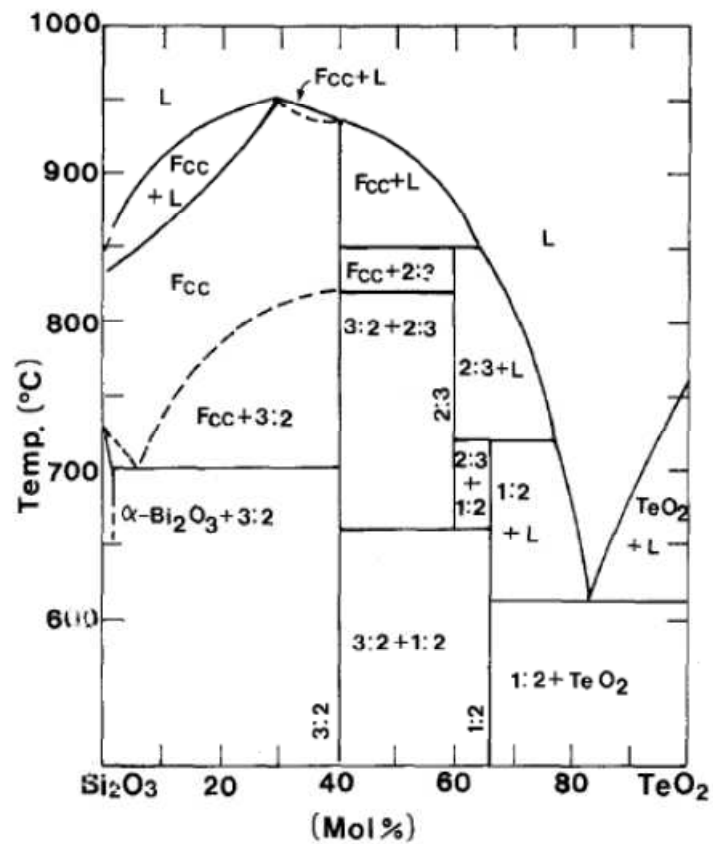
Física e Química na Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (DFQ-UNESP) de Ilha Solteira. Medidas de fotocondutividade com incidência de raios gama foram realizadas em colaboração com o grupo de semicondutores compostos do Centro Universitário da Região Leste, Rocha-Uruguaí.

CAPÍTULO 2

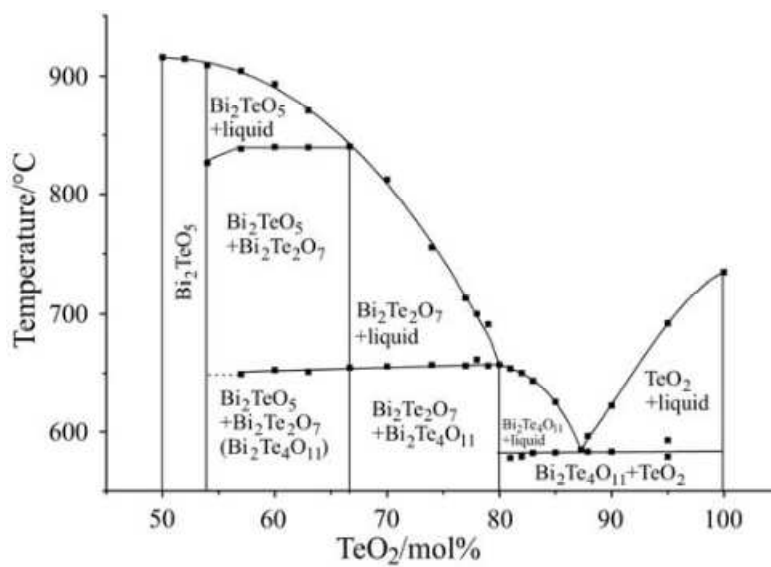
Bi₂TeO₅: BREVE REVISÃO

Diagrama de fases

O BTeO corresponde a uma das fases estáveis do sistema Bi₂O₃-TeO₂, para o qual inexistente um diagrama de fases bem determinado, o que é comprovado pela divergência de resultados na literatura [28, 29]. O primeiro resultado, de 1989 [28], é apresentado na figura 2.1 (a). Neste diagrama a fase Bi₂TeO₅ sequer é prevista. O resultado mais atual é de 2003 [29] e, apesar de ser restrito à região mais rica em TeO₂, é o que apresenta maior interesse do ponto de vista do crescimento de monocristais de telurito de bismuto. Neste diagrama, mostrado na figura 2.1(b), o BTeO é identificado como um composto não-estequiométrico que pode formar-se no intervalo rico em TeO₂ de composição variando de 50 a 54 moles% de TeO₂. Não há informação segura sobre o comportamento na região mais rica em Bi₂O₃. A composição estequiométrica funde congruentemente a 905±5 °C.



(a)



(b)

Figura 2.1 – Diagramas de fases do sistema Bi_2O_3 - TeO_2 , (a) em todo intervalo possível [28] e (b) da fase rica em TeO_2 [29].

Estrutura cristalina

O BTeO cristaliza no sistema ortorrômbico com grupo espacial $Abm2$, parâmetros de rede $a = 11,602 \text{ \AA}$, $b = 16,461 \text{ \AA}$ e $c = 5,523 \text{ \AA}$, possui 8 fórmulas por célula unitária e sua densidade é $7,83 \text{ g/cm}^3$ [19]. A figura 2.2 [30] apresenta a projeção da estrutura cristalina do telurito de bismuto no plano (001), onde as linhas contínuas representam ligações e as linhas tracejadas correspondem a interações mais fracas. Deste modo fica evidenciado o plano de clivagem, paralelo ao plano (100), horizontal na figura citada. Note-se que neste plano apenas interações fracas estão presentes entre oxigênios e o Bi(2) de células unitárias adjacentes, o que explica a grande facilidade de clivagem.

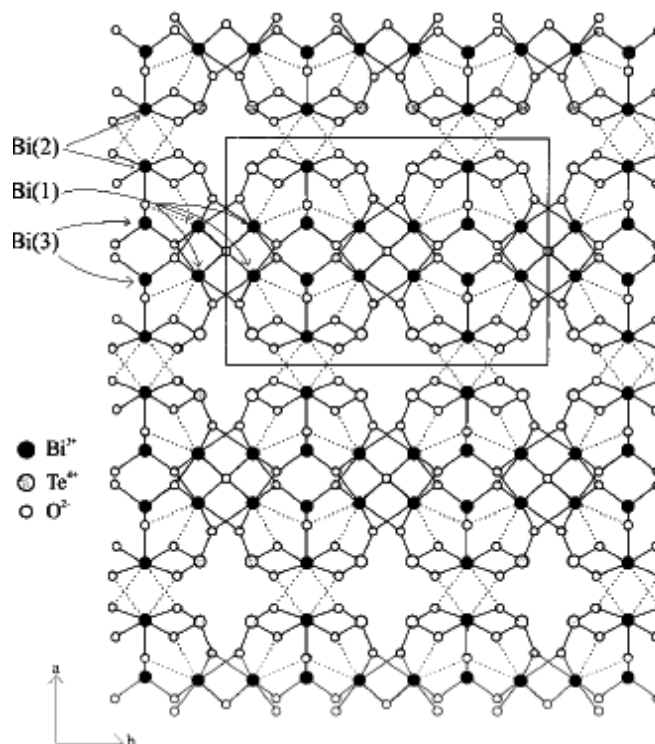


Figura 2.2 – Projeção do plano (001) da estrutura cristalina do BTeO, no modelo de bolas e traços. O retângulo em destaque equivale a uma célula unitária do material no plano de projeção. Os traços que conectam os átomos representam as interações entre os mesmos, sendo as ligações representadas por traços contínuos, enquanto linhas tracejadas representam interações mais fracas. [30].

O Bi^{3+} ocupa três sítios cristalográficos distintos, como indicado na figura 2.3 por Bi(1), Bi(2) e Bi(3), enquanto o Te^{4+} ocupa apenas um sítio, nomeado Te(1). O Bi(1) possui coordenação com cinco átomos de oxigênio, um O(1), dois O(2) e dois O(5). Já o Bi(2) também está fortemente ligado a cinco átomos de oxigênio, sendo um deles do tipo O(4), dois do tipo O(3) e dois do tipo O(6). O Bi(2) e os oxigênios aos quais está fortemente ligado do tipo O(3) e O(6) são coplanares. O Bi(3) apresenta três coordenações com oxigênios, sendo uma com O(4) e duas com O(5). Finalmente, o Te(1) apresenta três ligações com oxigênios, sendo um do tipo O(1), um do tipo O(3) e um do tipo O(6) [30].

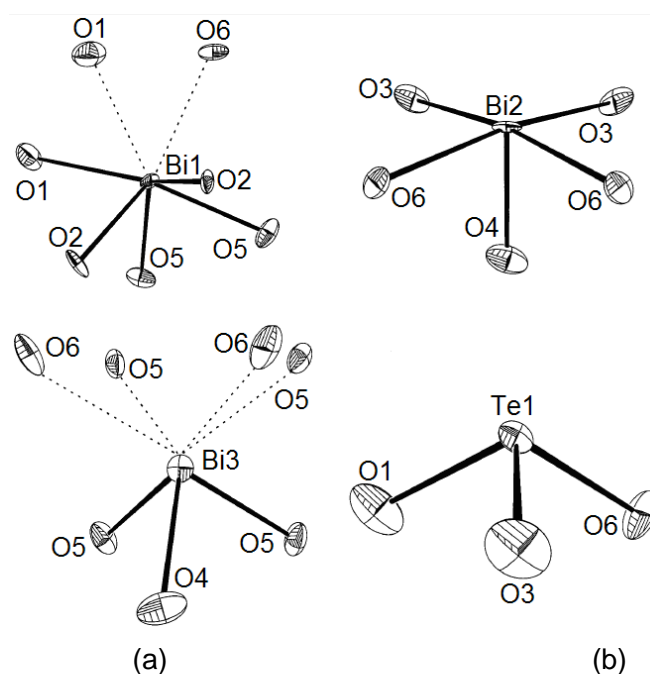


Figura 2.3 – Representação esquemática das coordenações com oxigênios dos três cátions de Bi^{3+} (Bi(1), Bi(2) e Bi(3)) e do cátion de Te^{4+} (Te(1)) na estrutura do BTeO. [30].

Os ambientes de coordenação dos cátions Bi^{3+} e Te^{4+} com átomos de oxigênio são assimétricos, o que lhes permite a presença de um par de elétrons não compartilhados [30]. Para o caso do Te^{4+} , este par de elétrons aponta para quatro direções, $\langle 110 \rangle$, $\langle \bar{1}10 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ e $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$. Assim, a polarização de par de elétrons associada ao Te^{4+} se cancela. O mesmo fenômeno ocorre para o Bi(1), para o qual a polarização dos pares de elétrons aponta para as mesmas direções. Para o Bi(2), as polarizações dos pares de elétrons apontam

aproximadamente para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle \bar{1}00 \rangle$, mas com um desvio de aproximadamente 15° em relação ao eixo c . O resultado final deste desvio gera um pequeno momento na direção $\langle 001 \rangle$. O último cátion Bi^{3+} , o Bi(3) tem seu par de elétrons não compartilhados sempre apontando paralelamente a direção $\langle 00\bar{1} \rangle$, produzindo um largo momento nesta direção [30].

Crescimento de cristais

Como o telurito de bismuto funde congruentemente, pode ser crescido a partir da fase fundida. No entanto, devido à elevada pressão parcial de vapor do TeO_2 na temperatura de fusão é usual crescer os cristais a partir da fase fundida contendo excesso de óxido de telúrio em relação à composição estequiométrica. Outro aspecto importante a ser considerado é a presença do plano de clivagem paralelo a (100). Para evitar a clivagem do cristal durante o crescimento por puxamento, eles são geralmente crescidos ao longo da direção cristalográfica [001] ou [010]. Apesar destas dificuldades, a técnica mais utilizada no crescimento do Bi_2TeO_5 é a técnica de Czochralski [15, 18, 20 e 31].

Földvári *et al* [20] foram os primeiros a reportar o crescimento de monocristais de BTeO com boa qualidade usando a técnica de Czochralski com composição de partida de 0,925 moles de Bi_2O_3 e 1,05 moles de TeO_2 , e velocidades de rotação entre 12 e 15 rpm e taxas de puxamento de 0,8 a 1,0 mm/h. Kumaragurubaran *et al* [18, 31] também cresceram cristais pelo mesmo método utilizando a mesma composição de partida e velocidades de rotação entre 9 a 40 rpm e taxas de puxamento de 0,3 a 5 mm/h. Em ambos os casos, os autores reportaram a ocorrência de inclusões e microbolhas.

Na referência [26] reportamos o crescimento de cristais de BTeO usando velocidades de rotação entre 5 e 15 rpm e taxas de puxamento de 0,1 a 0,8 mm/h, em um forno de relativamente baixo gradiente térmico ($\sim 35^\circ\text{C}/\text{cm}$). A técnica de crescimento por puxamento tem também sido usada com sucesso para o crescimento de cristais contendo vários tipos de dopantes [21, 24].

Outras duas técnicas foram também utilizadas no crescimento de cristais de BTeO: Zona flutuante (*Floating zone*, FZ) [32] e Bridgman [33]. Na primeira foram

obtidas fibras monocristalinas com diâmetro de até 3,5 mm, utilizando-se composições de partida entre 62,70 e 63,70 mol% de TeO_2 , um excesso de óxido de telúrio superior àquele tipicamente usado no crescimento por Czochralski (aproximadamente 52%). Na técnica de Bridgman, cadinhos de platina selados foram usados para evitar a perda por evaporação do TeO_2 , o que permitiu realizar o crescimento a partir da composição estequiométrica dos óxidos precursores. Os problemas principais desta técnica derivam do contato cristal/cadinho durante o crescimento e da dificuldade no uso de sementes para orientar o início da cristalização.

Propriedades ópticas

O telurito de bismuto é um óxido de largo bandgap, com valor entre 3,1 eV [27] e 3,2 eV [26]. O cristal de BTeO é biaxial negativo, com índices de $n_1 = 2,3203$, $n_2 = 2,3678$ e $n_3 = 2,4022$, para $\lambda = 632,8$ nm, onde 1, 2 e 3 referem-se às direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$, respectivamente. Mandula *et al* [34] mediram a dispersão dos índices de refração do BTeO. Os valores encontrados, as curvas ajustadas e seus parâmetros são apresentados na figura 2.4. O espectro de transmissão óptica do BTeO foi reportado, em 1990, por Földvári *et al* [20] e apresentou ampla janela óptica, no intervalo de 400 e 6500 nm, destacando um pequeno aumento na absorção entre 850 nm e 650 nm, como mostra a figura 2.5. Em 1992, Dubinskaya *et al* [35] reportam os resultados de absorção óptica e de densidade de fotocorrente do BTeO, como mostra a figura 2.6. A fotocorrente foi medida com e sem tratamento térmico, sendo a diferença nos resultados explicada em termos do efeito fotocromico.

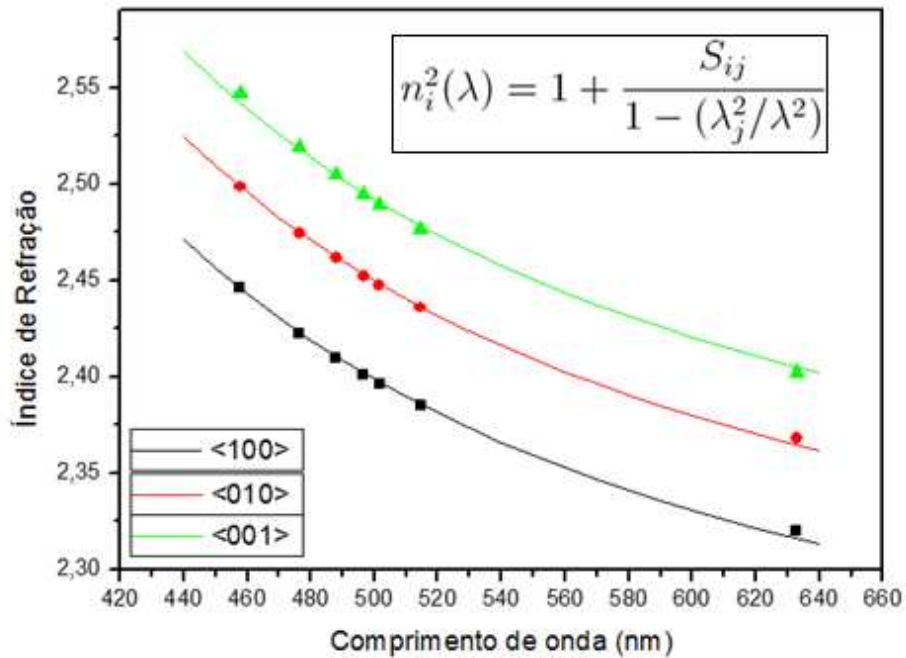


Figura 2.4 – Dispersão dos índices de refração do BTeO nas direções <100>, <010> e <001> juntamente com as suas curvas ajustadas pela equação de Sellmeier (quadro inserido). Os parâmetros de ajuste foram $S_{11} = 3,842$, $S_{21} = 4,042$, $S_{31} = 4,211$ e $\lambda = 219,0$ nm. [34]

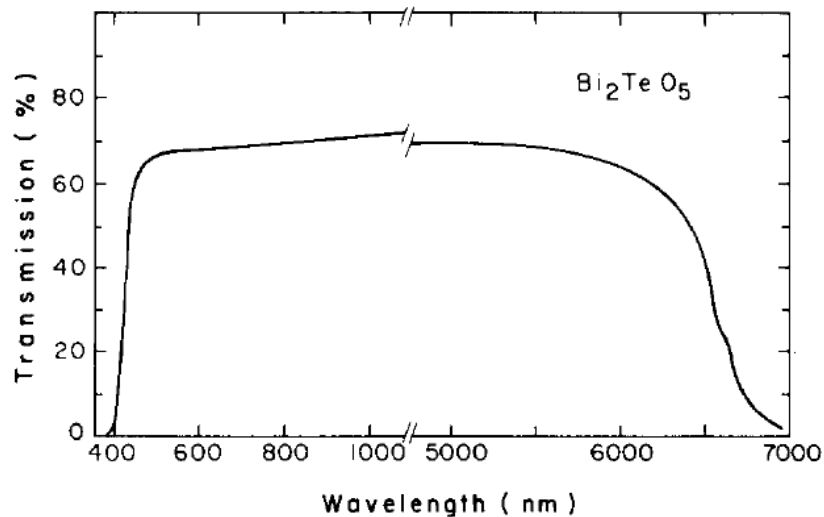


Figura 2.5 – Transmissão óptica do BTeO medida a temperatura ambiente em um monocristal com 1 mm de espessura na direção de medida (<100>). [20]

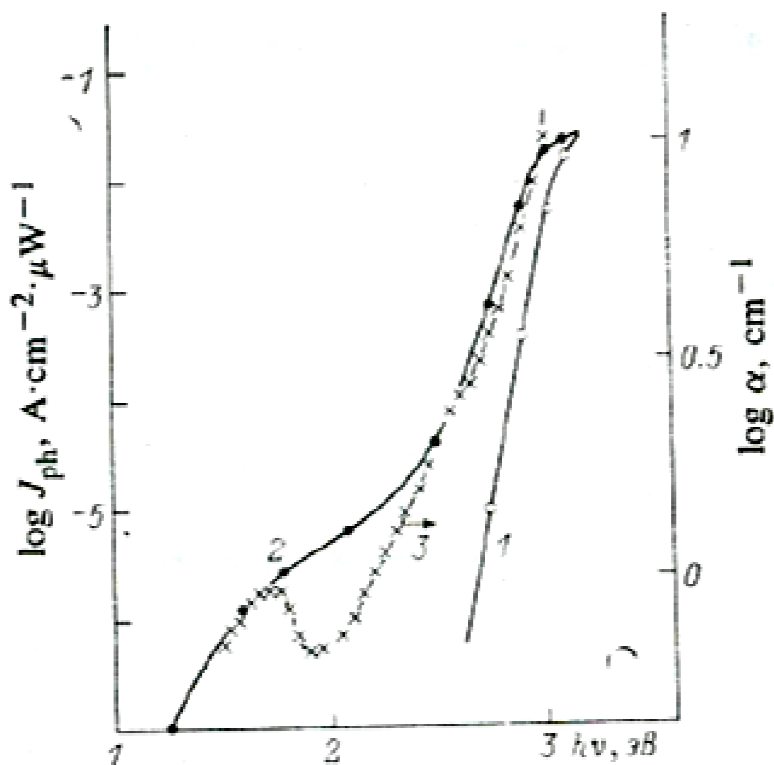


Figura 2.6 – Curvas de fotocorrente (linha contínua) do BTeO antes (1) e após (2) exposição à luz, e coeficiente de absorção (linha pontilhada-3). [35]

Espectroscopia vibracional

Földvári *et al* [36] estudaram o coeficiente de absorção na região do infravermelho do BTeO entre 10 K e a temperatura ambiente, e com luz polarizada nas direções $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$. Os espectros indicaram anisotropia no número de bandas bem resolvidas sendo maior o número de picos com a luz polarizada na direção $\langle 010 \rangle$ que na direção $\langle 001 \rangle$ e ambas apresentando um maior número de bandas que os testes feitos com luz não polarizada, segundo os autores. Isto sugere que a direção de campo elétrico da radiação eletromagnética pode ser determinante para a excitação de alguns estados vibracionais do material. As bandas também são melhor definidas quanto menor a temperatura. Testes foram realizados na região de 3800 a 3000 cm^{-1} , referente a íons OH^- , porém nenhum

sinal dos mesmos foi encontrado. Bandas de baixa intensidade foram reportadas entre 1500-900 cm^{-1} .

A caracterização do BTeO pela técnica de espalhamento Raman ainda é limitada [37, 38]. Klein *et al* [37], em publicação de 1998, estudam o material em temperaturas entre a ambiente e 890 K, feixe de excitação de 514,5 nm no intervalo entre 10 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , e com diferentes configurações de polarização dos feixes de excitação e medida. Em trabalho publicado no ano de 2000 [38] são apresentadas medidas realizadas à temperatura ambiente, com feixes de excitação de 633 nm e 532 nm também diferentes configurações de polarização dos feixes. Como no caso dos estudos de infravermelho, os espectros Raman se mostraram sensíveis tanto à mudança de temperatura [37] quanto à condição de polarização. As diferentes configurações de polarização também geram espectros com a presença/ausência de algumas bandas em relação às demais. Como esperado, os espectros não apresentaram mudanças significativas devido à mudança de energia fotônica do feixe de excitação [38]. Alguns dos resultados publicados em [38] para configurações distintas de polarização da radiação de excitação e medida são apresentados na figura 2.7. São ainda apresentadas na figura as posições das bandas calculadas pelos autores, com destaque para bandas selecionadas pelas configurações de polarização utilizadas. No gráfico superior da figura 2.7 são apresentados dois espectros com diferentes bandas selecionadas. Enquanto a curva superior apresenta bandas centras em 176 cm^{-1} e 652 cm^{-1} não observáveis no espectro inferior, a curva inferior apresenta bandas centradas em 258 cm^{-1} , 373 cm^{-1} e 726 cm^{-1} . No gráfico intermediário, a curva superior apresenta bandas centradas em 135 cm^{-1} e 697 cm^{-1} não observáveis no caso da curva inferior, o espectro inferior apresenta uma banda centrada em 681 cm^{-1} que não está presente na curva superior. Finalmente o gráfico inferior destaca uma banda centrada em 102 cm^{-1} selecionável pela configuração de polarização da radiação de estudo.

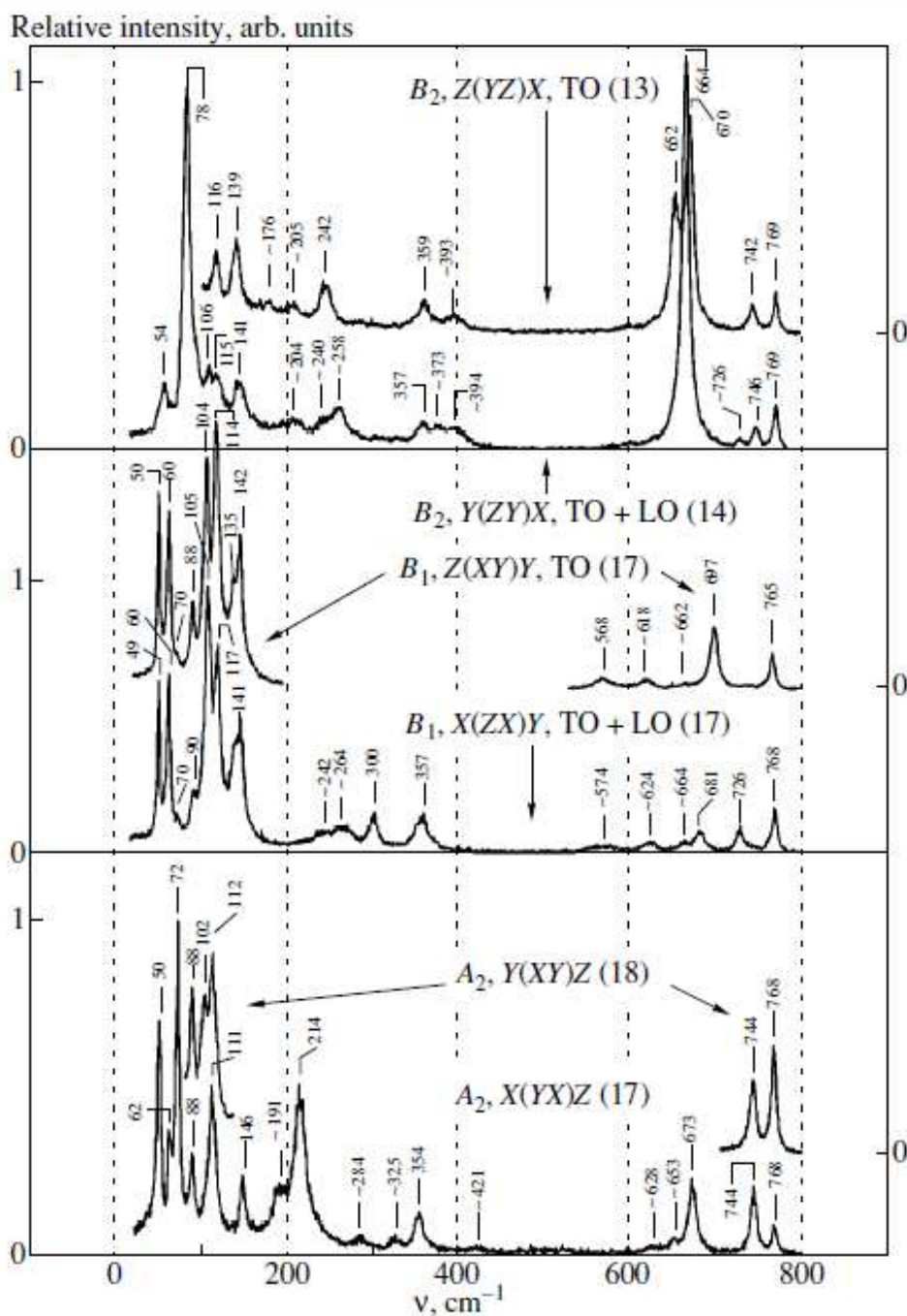


Figura 2.7 – Espectro Raman do BTeO medido para configurações de polarização distintas [38].

Fotoluminescência

Estudos de luminescência foram realizados em cristais de BTeO dopados com diversos terras-raras [39 – 42]. Os resultados demonstram que o érbio [39] e o hólmio [40] podem ocupar os três sítios de bismuto da estrutura, mas a maior parte dos dopantes se insere na posição do Bi(1).

Todos os dopantes testados mostraram boa resposta fotoluminescente. Destacam-se entre um e três picos mais intensos de emissão característica do terra-rara inserido, bem como entre níveis de elementos distintos no caso do cristal co-dopado com Yb e Tm [43].

A boa janela óptica do BTeO e os espaços livres dentro de sua célula unitária que permitem razoável deformação de sua estrutura para comportar íons de grande raio iônico, como os terras raras, tornam o material bom candidato a aplicações como matriz para lasers de estado sólido.

Holografia

A produção de boas amostras de cristais de BTeO nas últimas décadas esteve restrita a um grupo de pesquisa húngaro, único, até então, a reportar resultados de gravação holográfica no material [13 - 16]. A evolução de seus trabalhos será apresentada a seguir. O único grande acordo entre os artigos é a forte influência da anisotropia do material na sua capacidade de armazenamento holográfico, o que, de fato, também, foi observado neste trabalho; porém, ao contrário da maioria das publicações que apresentam o material como sendo de resposta lenta, mostraremos que o mesmo grava duas redes concorrentes, uma de resposta rápida e outra de resposta lenta.

No primeiro trabalho do grupo, publicado em 1991 [14], experimentos com mistura de quatro ondas foram realizados, sendo utilizada para escrita a linha de 476,5 nm de um laser de argônio e, para leitura, um laser de hélio-neônio (632,8 nm). Os feixes incidem na face (100), com feixe de escrita polarizado na direção $\langle 001 \rangle$ e o feixe de leitura polarizado na direção $\langle 010 \rangle$. Testes foram realizados com cristais obtidos a partir de precursores com diferentes graus de pureza. O cristal com concentração em moles/moles de $3,4 \times 10^{-5}$ para o ferro e 3×10^{-5} para

o Cr apresentaram melhores resultados que o cristal de mais alta pureza, com concentração em moles/moles de $2,4 \times 10^{-5}$ para o ferro e $1,3 \times 10^{-5}$ para o Cr, indicando que as impurezas não intencionais poderiam desempenhar papel importante nas capacidades fotorrefrativas do material.

No ano seguinte [13], medidas foram realizadas com o BTeO nominalmente puro e com dopagens, um cristal com cromo e outro com ferro, ambos com uma proporção de 10^{-3} mol/mol. Os testes novamente realizados com mistura de quatro ondas, agora utilizando tanto para escrita quanto para a leitura linhas 514,5 nm do laser de argônio. Testes de leitura com a linha de 632,8 nm de um laser de He-Ne também foram realizados. As medidas foram realizadas com a incidência dos feixes no plano (100), porém agora com todas as configurações possíveis de polarização dos feixes de escrita e leitura nas direções $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$. Os melhores resultados de eficiência de difração para ambos os feixes de leitura foram obtidos para o cristal dopado com cromo, porém os mesmos apresentam elevado escurecimento, devido ao efeito fotocromico, durante os processos de gravação. Os testes revelaram ainda que a gravação dos hologramas deve estar vinculados ao movimento dos íons O^{2-} na estrutura do material; o tempo de apagamento dos hologramas é mais longo no cristal dopado com ferro. Os valores de eficiência de difração encontrados até este ponto não alcançavam 1%. Este é o único artigo sobre gravação de hologramas em cristais de BTeO crescidos pelo grupo húngaro citado que apresenta referência a uma rede rápida gravada no material.

Após busca na melhora das condições de crescimento dos cristais de BTeO, um novo artigo é publicado em 1999 [15] em que as caracterizações fotorrefrativas novamente são realizadas com a técnica de gravação holográfica com mistura de quatro ondas, com gravação realizada usando a linha de 514,5 nm de comprimento de onda de um laser de argônio e a leitura realizada com feixes de 632,8 nm (laser de He-Ne). Com os melhores cristais obtidos, os autores conseguem, pela primeira vez, alcançar eficiências de difração de mais de 1% no material.

No ano seguinte [16] foram realizados os primeiros testes de gravação holográfica no material utilizando um dos feixes de escrita para apagar o holograma (comprimento de onda de 532 nm de um laser de Nd:YAG). O melhor resultado alcançado pelos autores foi obtido com a incidência dos feixes sobre o plano (010) com o padrão de franjas da grade ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ e polarização da luz incidente coincidindo com a direção $\langle 001 \rangle$ do BTeO. O valor de eficiência de difração encontrado foi de 44%. Os autores atribuem o salto nos valores obtidos não só a melhora da qualidade dos cristais, mas também a evolução dos equipamentos ópticos na década de 1990.

Propriedades elétricas

Hartmann [44], em 2001, publicou um estudo das propriedades elétricas do BTeO puro e dopado com cromo, com ambientes gasosos de ar atmosférico, oxigênio e argônio, entre a temperatura ambiente e 890 °C.

As medidas ac foram realizadas entre 5 Hz e 13 MHz. Alguns dos resultados são apresentados para as condições dadas, tal como o diagrama de Nyquist das medidas de impedância na direção $\langle 100 \rangle$ a 648 °C em atmosfera de oxigênio apresentada na figura 2.8.

Para o caso das medidas dc, a grande anisotropia da condutividade do material é revelada observando-se os resultados para as três direções cristalográficas. A figura 2.9 apresenta medidas realizadas em atmosfera de argônio.

Usando a parte real dos diagramas de Nyquist, o autor calcula a condutividade ac do material entre 600 °C e 810 °C. Utilizando as curvas de Arrhenius o autor obtém as energias de ativação do material na região, sendo seus valores 1,69 eV na direção $\langle 100 \rangle$, 1,16 eV na direção $\langle 010 \rangle$ e 1,08 eV na direção $\langle 001 \rangle$.

Medidas de condutividade dc também foram utilizadas para o cálculo de energias de ativação. Para o intervalo entre 150 °C e 500 °C, os valores encontrados foram de 0,83 eV na direção $\langle 001 \rangle$, 1,04 eV na direção $\langle 010 \rangle$ e 1,11 eV na direção $\langle 100 \rangle$. Acima de 680 °C a energia de ativação encontrada para a

direção <100> foi de 1,63 eV, enquanto que abaixo de 150 °C este valor foi de 0,29 eV, o que sugere fortemente que existem diferentes mecanismos de condução nas diferentes regiões de temperatura [44].

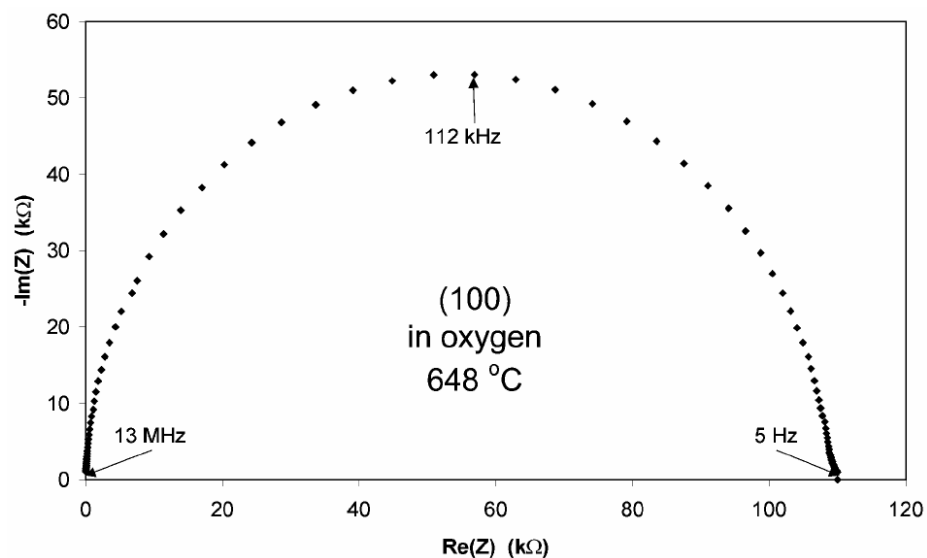


Figura 2.8 – Diagrama de Nyquist do BTeO. [44]

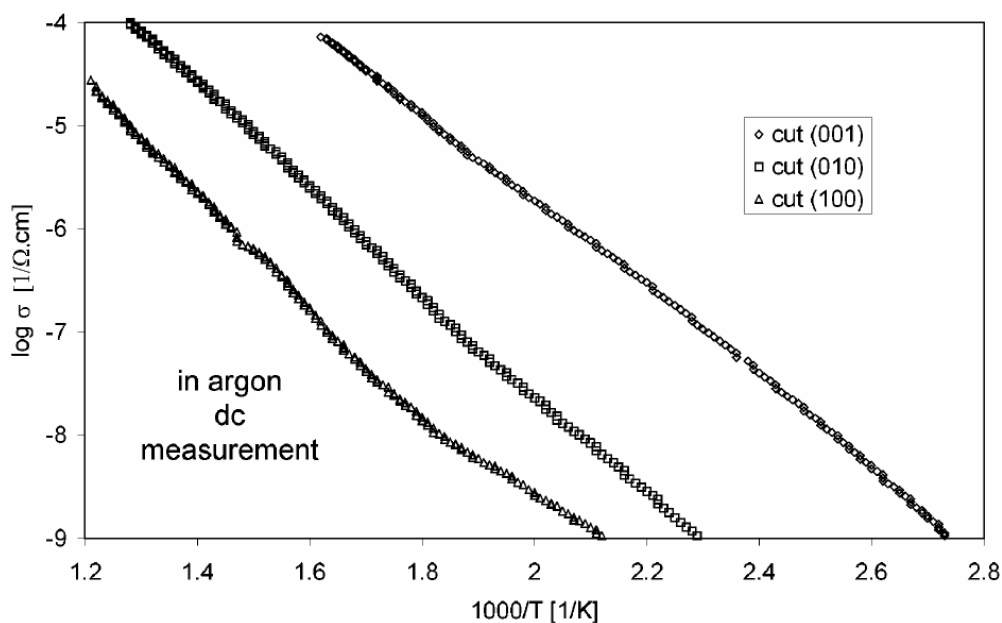


Figura 2.9 – Condutividade dc do BTeO em função do inverso da temperatura. [44]

O BTeO é um material piezoelétrico, segundo previsto por Mercurio *et al* [19], e é um material ferroelétrico impróprio [27]. Porém estudos de ambas as características foram reportadas em russo, em revistas de difícil acesso, que não pudemos localizar. Baseado em uma destas publicações, Sadovskaya *et al* [27] informaram uma temperatura de transição ferroelétrica do BTeO de 780 °C, mas não apresentaram detalhes de medidas ou informações adicionais, tais como medidas de polarização com campo elétrico, valores alcançados de polarização, curvas de histerese, suas formas ou possível dependência com a frequência do campo elétrico aplicado.

CAPÍTULO 3

CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Neste capítulo apresentaremos os principais resultados de crescimento de cristais de BTeO por um método de Czochralski modificado desenvolvido para permitir o controle de estequiometria da fase líquida de crescimento. Esta modificação se fez necessária devido a dificuldades inerentes ao processo de crescimento de cristais de BTeO vinculadas à alta pressão de vapor do TeO₂ na temperatura de fusão do material de interesse. As características peculiares do crescimento e do processamento das amostras são discutidas.

3.1 – Método de Czochralski

Esta sessão é dedicada à apresentação dos elementos essenciais do método de crescimento de cristais por Czochralski, uma técnica de crescimento por puxamento ascendente a partir da fase líquida do material de interesse. A figura 4.1 apresenta as principais características da técnica.

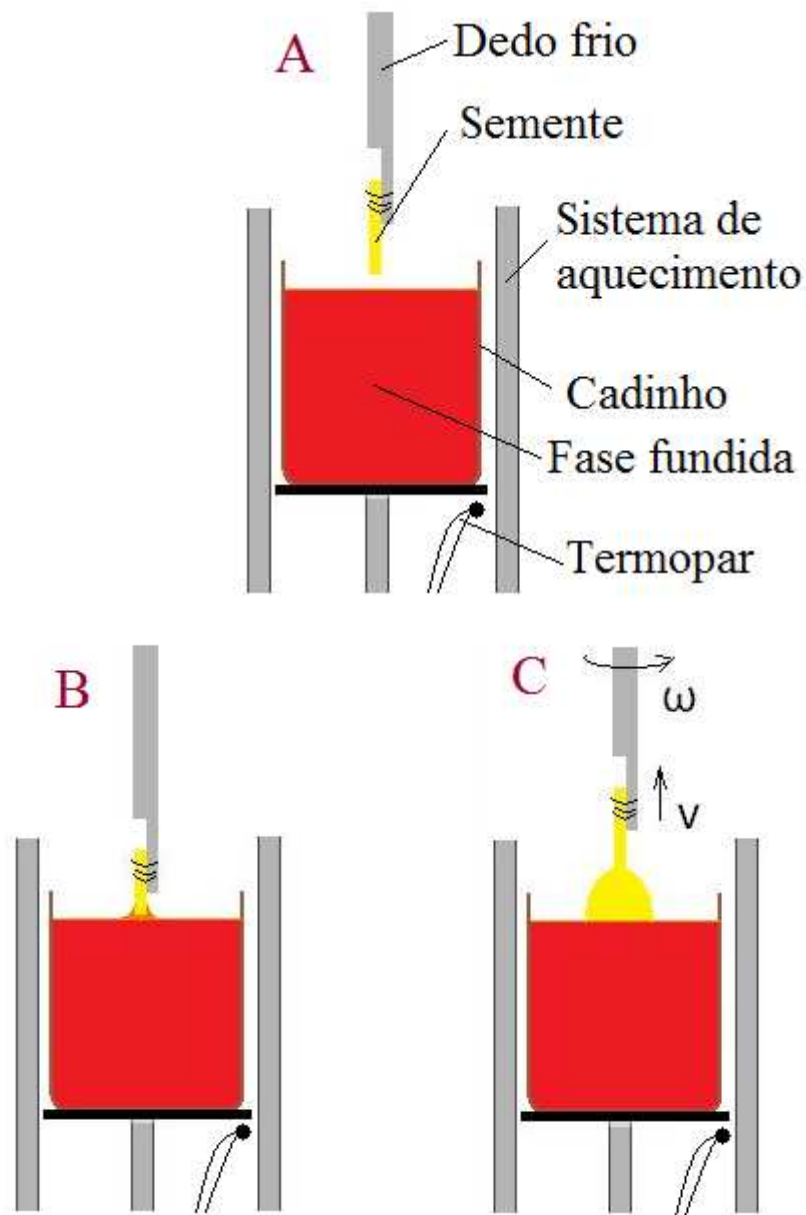


Figura 3.1 – Representação esquemática da técnica de crescimento de cristais por Czochralski. (A) o material a ser crescido é fundido em um cadinho acima do qual há uma semente presa em um dedo-frio. (B) A semente toca a fase líquida de crescimento e a temperatura é então abaixada para favorecer a fase sólida. (C) Inicia-se então o processo de puxamento ascendente e a temperatura é ajustada para controlar o diâmetro do cristal. Todo o processo é realizado mantendo-se o dedo-frio com uma velocidade de rotação controlada.

O processo de crescimento é iniciado em um monocristal do próprio material, cristalograficamente orientado, chamado semente. Na ausência de uma amostra deste tipo, uma semente de um material isoestrutural com parâmetro de rede próximo e que permite o crescimento por epitaxia pode ser utilizada. Caso estas alternativas não estejam disponíveis, pode ser utilizado como substrato para crescimento, um fio de um material de boa condutividade térmica e que seja quimicamente inerte em relação ao material a ser crescido. Neste caso, os processos de nucleação espontânea geram policristais que devem ser processados no intuito de obter alguma região de melhor cristalinidade a ser utilizada no próximo processo de crescimento como semente; em muitos casos uma série de experimentos de crescimento e processamento do material obtido se faz necessária até que se consiga um monocristal com dimensões suficientes de onde selecionar uma semente de boa qualidade.

A semente é fixada em uma haste, chamada de dedo-frio (ver figura 3.1 A), que deve apresentar condutividade térmica elevada, por se tratar da principal via de remoção do calor latente de solidificação liberado na interface de crescimento. O dedo-frio, o fio que prende a semente ao dedo-frio e o cadinho em que se funde o material a ser crescido devem ser de um material quimicamente inerte em relação ao material a ser crescido.

Para iniciar o crescimento, a semente é abaixada para estabelecer-se contato com a fase líquida (ver figura 3.1 B). O sistema é mantido a uma temperatura um pouco acima da temperatura de solidificação para completa dissolução e eliminação de eventuais núcleos espúrios. A temperatura é então ajustada observando-se os processos de crescimento/dissolução da fase sólida, até que se encontre a temperatura de equilíbrio.

Finalmente, inicia-se o puxamento ascendente do dedo-frio, com velocidades de puxamento e rotação controladas enquanto a temperatura é abaixada para favorecer a fase sólida (ver figura 3.1 C). O controle da temperatura influencia diretamente no diâmetro do cristal. A velocidade de rotação é importante para garantir a simetria térmica na interface cristal/líquido e contribui para os processos convectivos. Tanto as correntes de convecção forçadas pela rotação do

crystal em crescimento quanto as correntes de convecção naturais devido ao gradiente térmico têm importante função na homogeneização da fase líquida de crescimento, principalmente nos casos em que a composição de partida não é a mesma do material a ser crescido. Estes processos são realizados em um forno apropriado, tipicamente apresentando simetria cilíndrica e sistemas de aquecimento resistivo ou indutivo.

O crescimento dos cristais de BTeO reportados neste trabalho foi realizado usando um forno resistivo existente no IF-UFG. Ele é constituído de um núcleo cilíndrico de alumina no qual há, na parte externa, um enrolamento helicoidal de resistência filamenter de *Kanthal*. Para fixar e proteger essa resistência foi aplicada sobre ela uma camada de cimento refratário. Entre essa camada e a parede externa do forno foi utilizada lã de vidro como isolante térmico. Um controlador de temperatura microprocessado Eurotherm, modelo 2416, foi usado, tendo como sensor um termopar de Pt-Pt10%Rh (tipo S). A temperatura interna do forno é controlada com precisão de 0,2 °C. O forno apresenta um gradiente térmico axial de aproximadamente 35 °C/cm. O sistema de puxamento permite o controle estável (com retroalimentação) de taxas entre 0,01 mm/h e 10 mm/h. O equipamento responsável pela rotação do dedo-frio pode atuar com velocidades entre algumas poucas rotações por minuto até 100 rpm.

3.2 – Crescimento de cristais de BTeO

O crescimento de cristais de BTeO pela técnica Czochralski possui duas dificuldades características principais: o fato de o telurito de bismuto apresentar um plano de clivagem paralelo ao plano cristalográfico (100) e a alta pressão de vapor do TeO₂ à temperatura de fusão do BTeO. A clivagem gera o risco de o cristal romper-se durante o crescimento e a elevada pressão parcial do TeO₂ dificulta o controle da estequiometria. A pressão de vapor parcial do óxido de telúrio sólido é de 0,438 Pa a 605 °C e 3,62 Pa a 650 °C [29].

Para o caso do plano de clivagem, a melhor abordagem é manter este plano na direção vertical durante o processo de crescimento a fim de evitar a perda de pedaços do cristal em crescimento por clivagem e, conseqüentemente, a

possível perda de contato entre o cristal e a fase líquida. Já no caso da evaporação do óxido de telúrio, uma série de medidas foi adotada para tentar minimizar o problema.

Durante o trabalho de mestrado do autor [26] realizamos estudos com relação à síntese do material levando em conta a alta pressão de vapor parcial do TeO_2 . Nosso estudo demonstrou que a síntese preliminar do material é importante porque evita a perda de TeO_2 a temperaturas abaixo do ponto de fusão do BTeO . Sem a síntese prévia, a evaporação do TeO_2 inicia-se a temperaturas próximas a $770\text{ }^\circ\text{C}$, como verificado por medidas de análise térmica diferencial e termogravimétrica. Monitorando o resultado de síntese por difração de raios X e análise termogravimétrica, verificamos que o melhor programa de síntese é realizado com dois passos, um a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e outro a $750\text{ }^\circ\text{C}$, ambos por 24 horas. Adicionalmente a esta providência, é necessário também utilizar uma composição com excesso de TeO_2 . Realizamos uma série de experimentos de crescimento de cristais com composições diferentes na fase líquida de crescimento e verificamos que a composição $1\text{ Bi}_2\text{O}_3 : 1,1\text{ TeO}_2$ (correspondendo a 2,4 % em excesso de TeO_2) é a mais adequada em acordo com outros trabalhos [18, 20 e 31]. Os processos de síntese foram realizados com óxidos de alta pureza (Bi_2O_3 , Sigma-Aldrich 99,999% e TeO_2 , Sigma-Aldrich 99,99%) como materiais de partida.

3.2.1 – Sistema de duplo cadinho

Como já mencionado, o forno de Czochralski presente no IF-UFG apresenta um gradiente térmico axial de aproximadamente $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, um gradiente relativamente baixo e que permite o uso de taxas de crescimento lentas. Baixas velocidades de crescimento favorecem processos mais próximos do equilíbrio e conseqüentemente reduzem a probabilidade de formação de defeitos nos cristais em crescimento. O uso de baixas taxas de puxamento, entretanto, exige longos períodos de crescimento para a obtenção de cristais com boas dimensões. Processos de crescimento lentos, no caso do BTeO , apresentam uma dificuldade adicional vinculada à variação de composição da fase líquida de crescimento, devido à alta pressão de vapor do TeO_2 .

Com o intuito de minimizar a perda de óxido de telúrio durante o crescimento dos cristais de BTeO realizamos alguns testes durante o trabalho de mestrado do autor [26]. Usamos uma forma modificada do método de Czochralski, que consistia no uso de um duplo cadinho (dois cadinhos cilíndricos concêntricos de platina com 5% de ouro) com 30 e 40 mm de diâmetro interno. Na região entre cadinhos foi colocado TeO_2 cuja taxa de evaporação maior que a da solução de crescimento, poderia contribuir para gerar, próximo a interface de crescimento, uma atmosfera supersaturada de TeO_2 , limitando a perda parcial do óxido de telúrio pela solução de crescimento. Uma tampa cerâmica foi usada para cobrir a região entre cadinhos, visando restringir o transporte de vapor de óxido de telúrio para fora do sistema. A representação esquemática deste sistema de duplo cadinho é apresentada na figura 3.2.

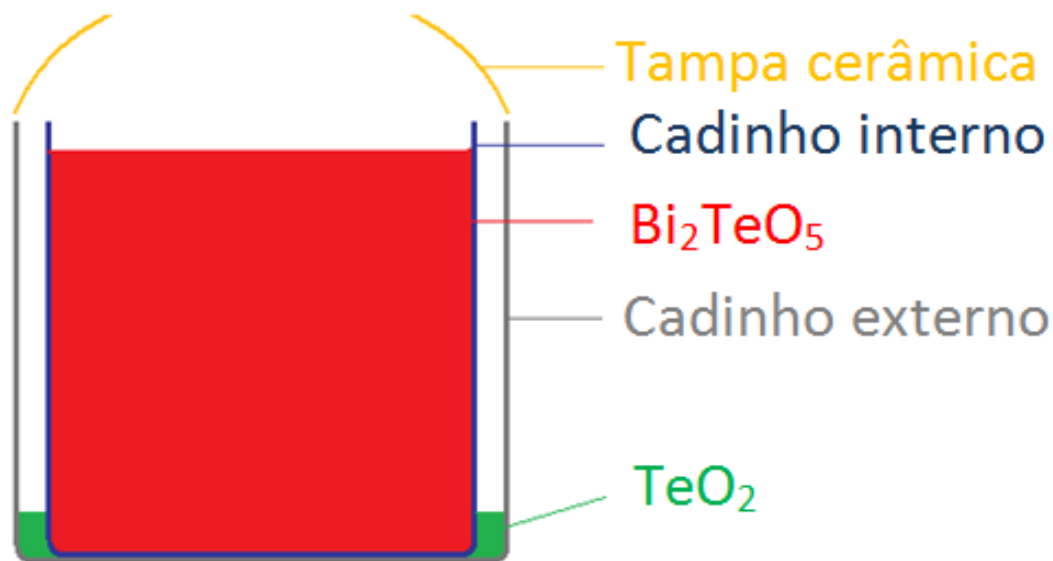


Figura 3.2 – Ilustração do sistema de duplo cadinho utilizado para se criar uma atmosfera supersaturada de TeO_2 próxima à interface de crescimento dos cristais de BTeO, utilizado no trabalho de mestrado do autor. [26]

Os testes realizados com esta configuração resultaram em uma importante variação estequiométrica da fase líquida de crescimento. A quantidade de vapor de TeO_2 proveniente do cadinho externo era muito elevada, produzindo uma

atmosfera extremamente supersaturada com este óxido, que condensava na fase líquida de crescimento. O óxido de telúrio dissolvido na solução de crescimento alterava sua estequiometria de uma forma significativa, ao ponto de tornar o líquido subresfriado, causando a perda de contato entre o cristal e a fase líquida. Como pode ser verificado através da análise do diagrama de fases na figura 2.1, o excesso de TeO_2 em relação à composição estequiométrica reduz a temperatura de equilíbrio sólido/líquido do BTeO . Por conta destes resultados, a abordagem foi abandonada naquela fase do trabalho.

No presente trabalho, demos continuidade ao esforço de produzir amostras de BTeO de alta qualidade retomando o sistema de duplo cadinho, mas com nova configuração, de modo a permitir o crescimento dos cristais por longo tempo e dentro da faixa de estequiometria útil de crescimento. Realizamos novos testes alterando a composição da fase líquida do cadinho externo, reduzindo o teor relativo de TeO_2 . Utilizamos uma mistura com proporção de $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : 7 \text{ TeO}_2$, que funde a uma temperatura cerca de 100°C abaixo da temperatura de fusão do BTeO (ver figura 2.1). A configuração final é mostrada na figura 3.3, onde se pode observar que a coluna com a mistura dos óxidos no cadinho externo está mais alta, do que aquela usada nos testes anteriores. Na presente configuração, a interface de contato líquido/ar está em uma posição cuja altura é aproximadamente igual à da interface cristal/líquido. Desse modo, a superfície do líquido no cadinho externo está mais fria do que nos testes anteriores, reduzindo também, por este mecanismo, a taxa de evaporação do TeO_2 .

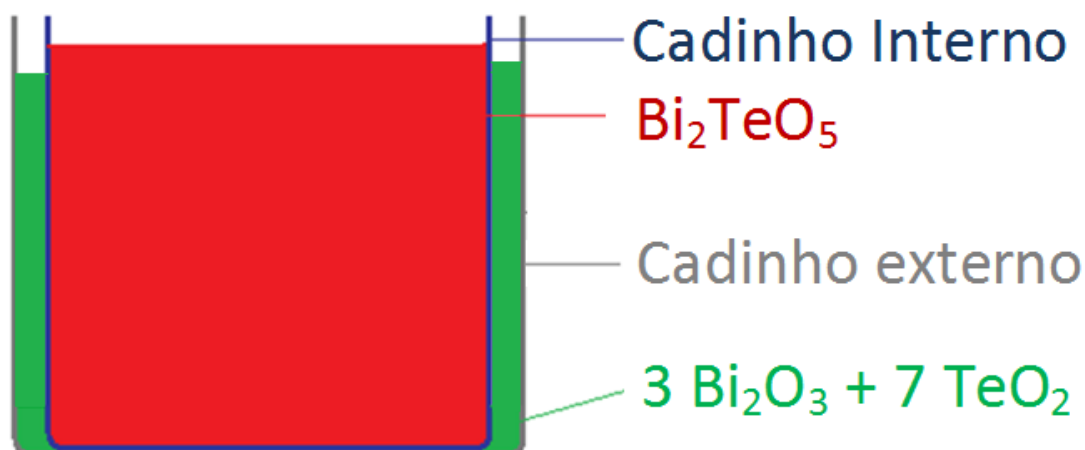


Figura 3.3 – Desenho do forno de Czochralski modificado utilizado neste trabalho.

Após os processos de crescimento, os materiais remanescentes tanto no cadinho interno quanto no cadinho externo foram parcialmente removidos para estudos de composição. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da UFG em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, JSM-6610, utilizando a técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS, do inglês, *Energy Dispersion Spectroscopy*). Um monocristal de Bi_2TeO_5 foi usado com padrão nas análises, supondo sua composição estequiométrica.

Para a fase líquida de crescimento, cuja composição de partida é 1 Bi_2O_3 : 1,1 TeO_2 , correspondendo a 52,4% em mols de TeO_2 , a composição média encontrada ao final do processo de crescimento foi de 57,6 mols % de TeO_2 . Este resultado mostra que mesmo esta nova configuração gera uma atmosfera supersaturada de TeO_2 com a condensação do óxido na fase líquida de crescimento. Porém, mesmo após 208 horas de crescimento a composição mantém-se na faixa estequiométrica útil, isto é, na região do diagrama de fases que permite o crescimento de BTeO. A variação na temperatura de equilíbrio entre a composição de partida e a composição final é de aproximadamente 7 °C, uma variação que pôde ser compensada pelo ajuste da temperatura do forno.

A análise de composição da mistura de óxidos na região entre cadinhos, inicialmente com 70,0 % de óxido de telúrio, apresentou uma composição média

no final do experimento de 66,9 % TeO₂, como esperado devido a sua evaporação.

Segundo nosso conhecimento, não há trabalho anterior que se refira ao uso de sistemas de duplo cadinho com o conceito que usamos. Isso é, de manter a estequiometria da fase líquida de crescimento através da reposição de massa do elemento volátil por intermédio de sua supersaturação na fase de vapor próximo à interface de crescimento, usando como fonte excesso desse elemento volátil no cadinho externo. É comum a prática, principalmente no crescimento de semicondutores, do uso de sistema de duplo cadinho com um canal direto de ligação entre fases líquidas para a reinjeção, na região de crescimento, de algum dos componentes do material a ser crescido [45 - 47]. Portanto, o uso que fizemos do sistema de duplo cadinho é inédito e mostrou-se adequado para o crescimento de cristais de BTeO de boa qualidade, como será evidenciado ao longo do trabalho.

3.2.2 – Fabricação de semente cristalina

Outro grande esforço empregado para obtenção de cristais de BTeO foi realizado a partir da busca por sementes de melhor qualidade. Neste sentido, um primeiro cristal foi crescido com a nova configuração de cadinho duplo. A nucleação foi realizada em uma placa retorcida de platina presa ao dedo-frio. O cristal obtido é mostrado na figura 3.4. Foram utilizadas velocidade de rotação de 15 rpm e taxa de puxamento de 0,36 mm/h.

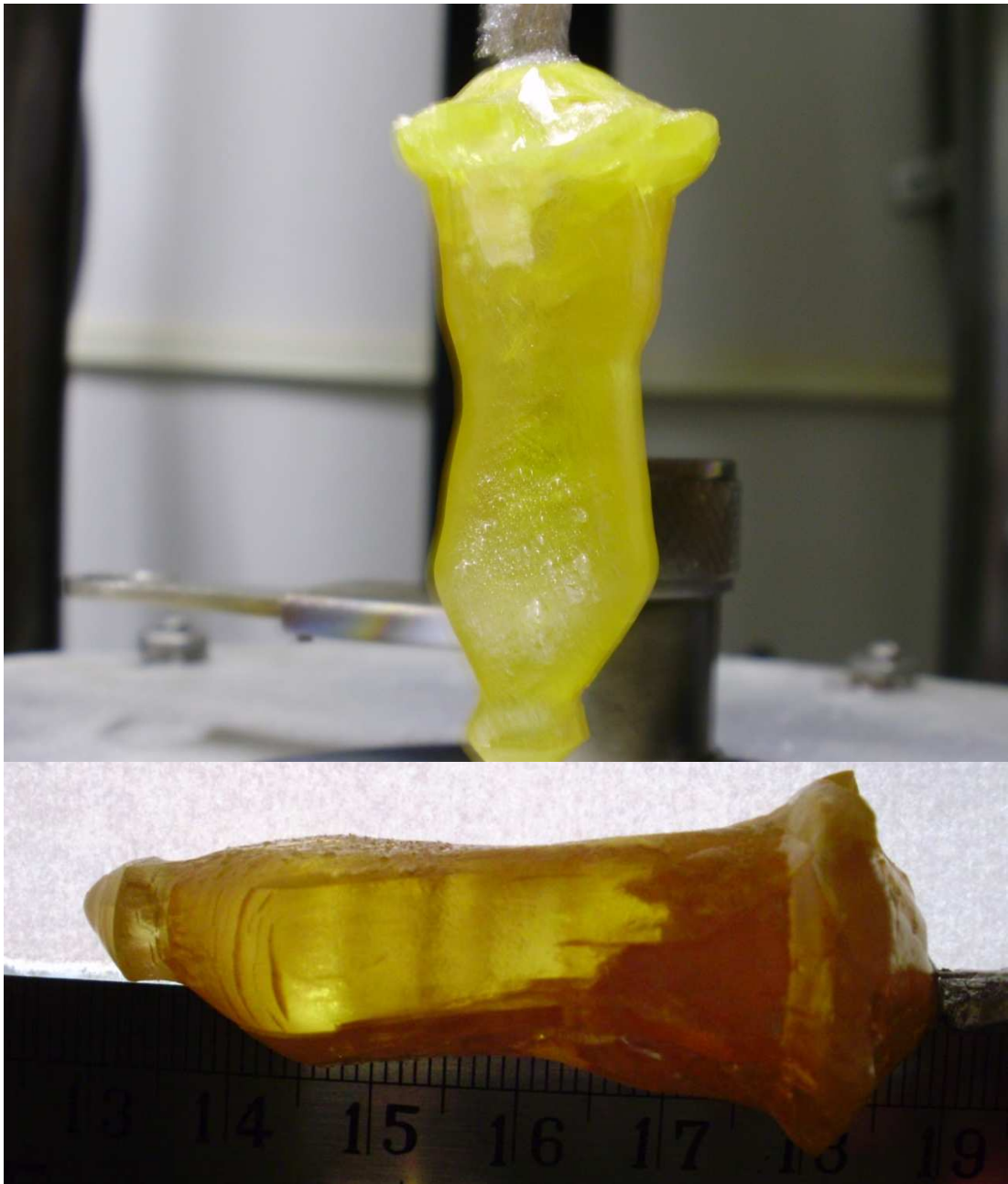


Figura 3.4 – Cristal BTeO crescido pelo método de Czochralski modificado a partir de uma placa retorcida de platina presa ao dedo-frio. O cristal foi crescido com taxa de puxamento de 0,36 mm/h e velocidade de rotação de 15 rpm. O cristal apresenta aproximadamente 60 mm de comprimento e diâmetro variando entre 5 e 22 mm. O processo teve duração de 107 h.

Deste cristal foi removida uma fração monocristalina de boa qualidade, mas com orientação cristalográfica aleatória. O processo de orientação cristalográfica deste monocristal, entretanto, foi facilitado pela existência do plano de clivagem que garante, *a priori*, a orientação bem definida do plano (100). Esta orientação foi realizada utilizando-se a técnica de difração de raios X pelo método de Laue.

As medidas foram realizadas utilizando uma fonte de raios X Phillips PW 1743 com alvo de tungstênio e diferença de potencial de 40 kV e corrente 30 mA aplicadas, tempo de exposição de três horas. Os padrões foram gravados em filmes fotográficos apropriados, produzidos comercialmente para análises de mamografia. A indexação dos pontos nos padrões de difração foi realizada utilizando-se o programa WSLaue [48].

Após um primeiro alinhamento visual do plano (100) do BTeO em relação à fonte de raios X, uma série de medidas foi realizada para garantir a condição de perpendicularidade do plano em relação à fonte. Uma nova série de medidas foi realizada para confirmar a posição exata dos planos (010) e (001). Os padrões de difração de raios X pelo método de Laue do BTeO na face (100) é apresentado na figura 3.5, na face (010) é mostrado na figura 3.6 e na face (001) pode ser visto na figura 3.7.

Os padrões de difração apresentam pontos bem definidos, o que caracteriza uma estrutura monocristalina de boa qualidade, uma vez que uma rede deformada gera pontos alargados, podendo chegar a padrões com círculos concêntricos, no caso de policristais.

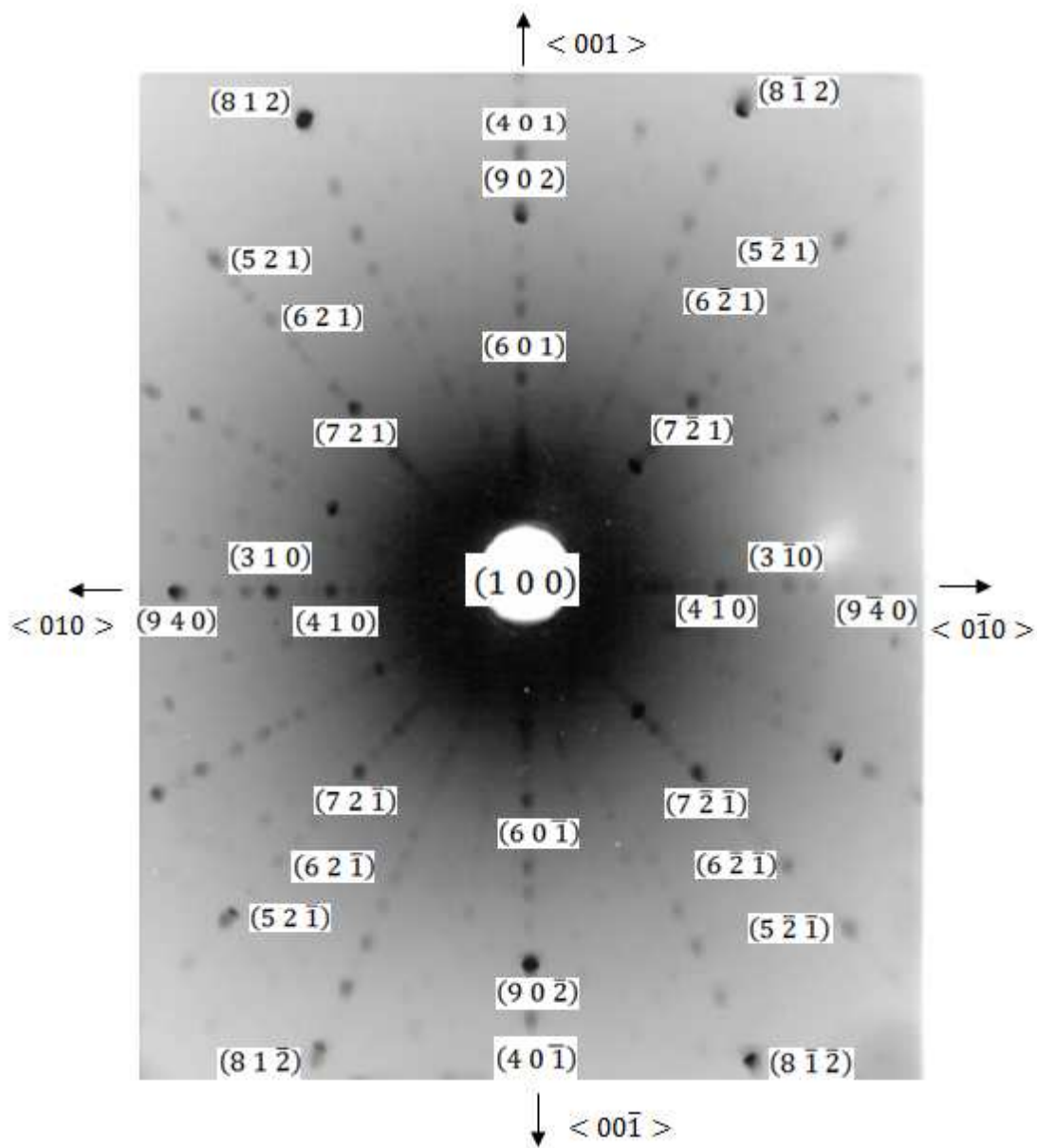


Figura 3.5 – Padrão de difração obtido pelo método de Laue do plano (100) do BTeO. Os números indicam os índices de Miller dos planos cristalinos a cada ponto indexado.

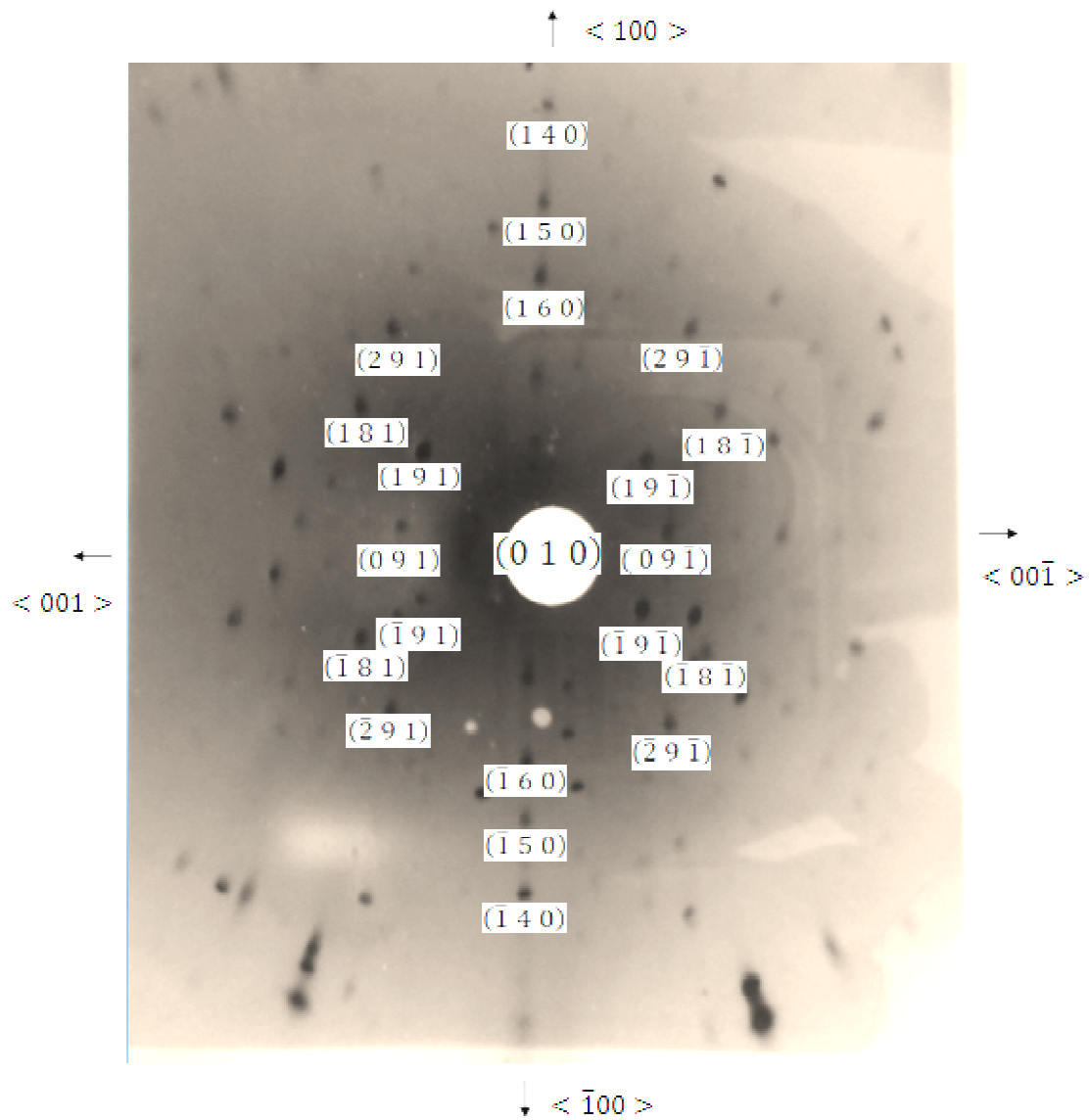


Figura 3.6 – Padrão de difração obtido pelo método de Laue do plano (010) do BTeO. Os números indicam os índices de Miller dos planos cristalinos a cada ponto indexado.

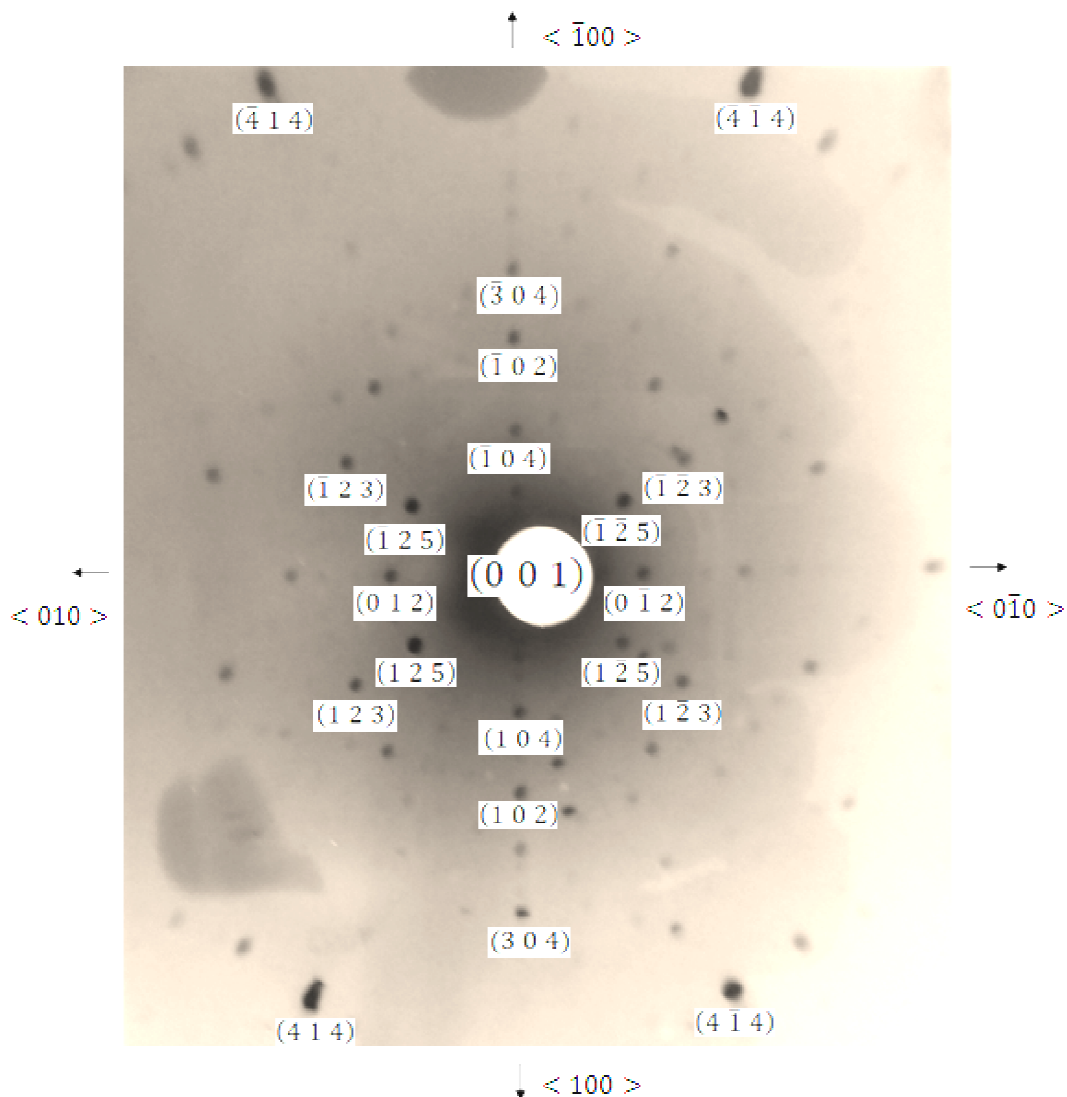


Figura 3.7 – Padrão de difração obtido pelo método de Laue do plano (001) do BTeO. Os números indicam os índices de Miller dos planos cristalinos a cada ponto indexado.

O monocristal orientado foi cortado convenientemente e usado como semente nos experimentos de crescimento seguintes.

3.2.3 – Velocidade de rotação e taxa de puxamento

O crescimento de cristais de BTeO também foi testado com relação às velocidades de rotação e puxamento e se mostrou sensíveis a ambas, sendo a rotação um parâmetro crítico do processo.

Puxamento

Altas velocidades de puxamento favorecem a formação de defeitos nos cristais em crescimento, principalmente por exigirem uma taxa elevada de solidificação, o que pode gerar instabilidades na interface de crescimento, levando à formação de defeitos como inclusões e bolhas. Taxas de puxamento no intervalo entre 0,1 a 0,8 mm/h foram anteriormente testadas para o BTeO [26]. O uso de velocidades de puxamento maiores que 0,4 mm/h levaram ao aparecimento de considerável quantidade de inclusões e bolhas. Essas bolhas podem ocorrer devido à alta pressão de vapor do TeO₂.

Para o caso da configuração final de duplo cadinho, usando baixas taxas de puxamento, não verificamos a formação de inclusões de outras fases sólidas. No entanto, a formação de algumas bolhas devido, possivelmente a evaporação do óxido de telúrio, ainda são verificadas. A figura 3.8 apresenta um exemplo deste tipo de defeito, com destaque para o fato de que algumas destas bolhas podem se estender por longos veios. Estes canais são possivelmente oriundos da coalescência de várias bolhas de vapor de TeO₂ nucleadas consecutivamente na interface cristal/líquido durante o crescimento. Vale destacar ainda que quanto menor a taxa de puxamento utilizada, maior o um tempo fornecido para que os núcleos de vapor formados na interface de crescimento migrem radialmente para fora do sistema. As baixas velocidades de rotação utilizadas neste trabalho, porém, fornecem uma pequena energia cinética a tais bolhas, o que diminui a tendência desta migração. Assim, velocidades de rotação maiores alterariam a dinâmica na interface sólido/líquido favorecendo a difusão e conseguinte dispersão dos núcleos de vapor para fora da interface de crescimento. Altas taxas de rotação para o caso do BTeO, entretanto, são indesejáveis devido ao risco de clivagem. Por conta da baixa taxa de rotação, o uso de baixas velocidades de puxamento reduz a possibilidade de fixação das bolhas no cristal em crescimento por fornecer tempo o suficiente para o deslocamento destes núcleos de vapor para a atmosfera.

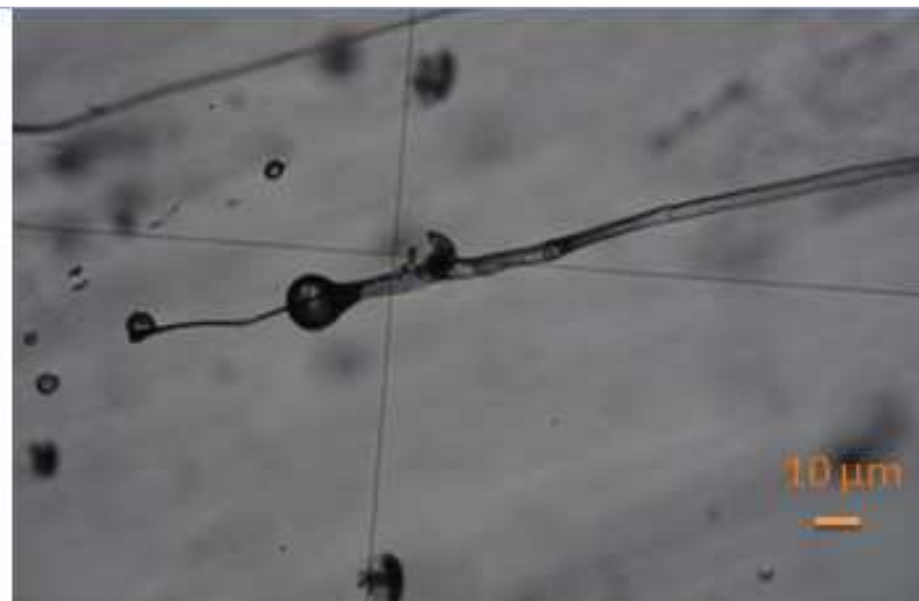


Figura 3.8 – Micrografia destacando as bolhas que se formam em cristais de BTeO durante o crescimento. Algumas bolhas podem se estender por longos veios.

Rotação

Para o caso do BTeO, não é interessante trabalhar-se com valores muito elevados de taxas de rotação, uma vez que tais taxas podem levar à clivagem do cristal em crescimento, interrompendo o processo. Tendo em vista este fato, os máximos valores de rotação testados nos processos de crescimento foram de 15 rpm.

Por outro lado, taxas excessivamente baixas de rotação também não são interessantes no caso deste material. Isso se deve ao fato de que processos de crescimento com velocidades de rotação de 5 rpm geram cristais envolvidos por uma capa opaca, como já reportamos anteriormente [26 e 49]. Uma imagem deste defeito pode ser vista na figura 3.9 (a). Esta capa foi objeto de estudo mais detalhado neste trabalho. Ela aparece porque a baixa taxa de rotação não é suficiente para homogeneizar a fase líquida, gerando, na superfície do líquido, uma camada estagnada mais pobre em TeO_2 , como ilustrado na figura 3.9 (b).

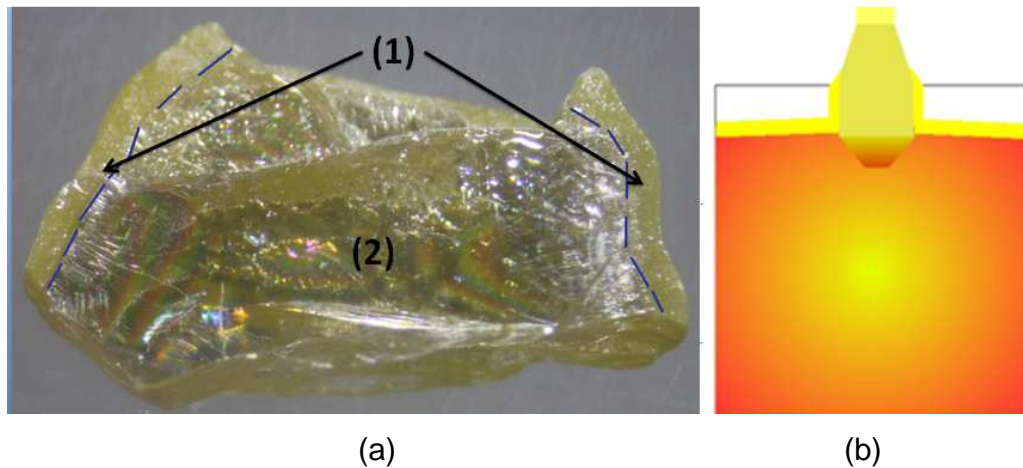


Figura 3.9 - (a) Micrografia destacando a capa opaca (1) que envolve cristais de BTeO crescidos com velocidade de rotação de 5 rpm. A região (2) é BTeO com alta densidade de defeitos. (b) Representação esquemática da formação da camada mais pobre em óxido de telúrio que forma a capa que envolve o cristal. [26, 49]

As regiões (1) e (2) indicadas na figura 3.9 (a) foram analisadas por MEV/EDS do LabMic-UFG. A região (1) apresenta um padrão característico de material cerâmico, cuja microestrutura é mostrada na figura 3.10. A composição média da cerâmica apresenta a proporção catiônica de três (3) átomos de Bi para cada átomo de telúrio e pode corresponder tanto à fase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ [28] quanto à fase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ [50, 51]. A região (2) é BTeO com alta densidade de defeitos.

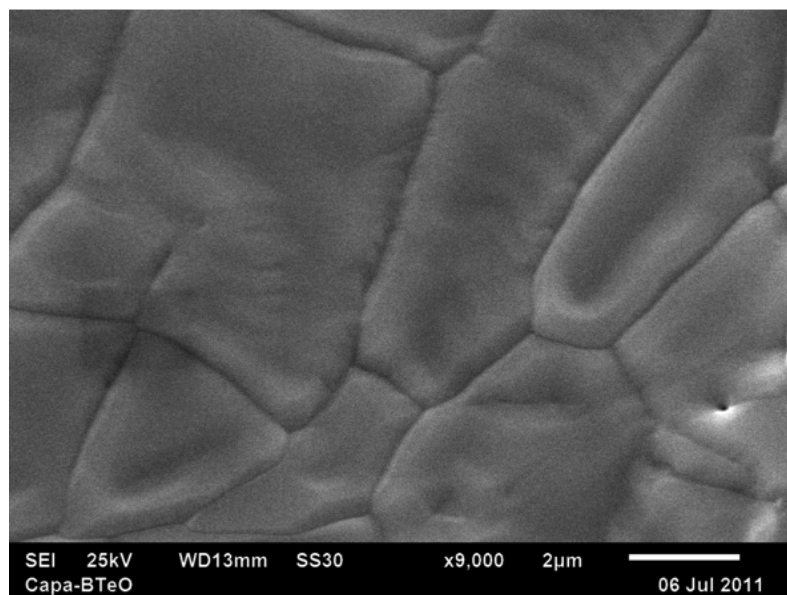


Figura 3.10 – Micrografia da camada externa opaca, de padrão cerâmico, que envolve cristais de BTeO crescidos com velocidade de rotação de 5 rpm.

Levando em conta as preocupações referentes a possíveis clivagens durante processos de crescimento e dos resultados obtidos com processos de crescimento de cristais realizados com taxa de rotação de 5 rpm, passamos a utilizar velocidades de rotação entre 10 e 15 rpm.

3.2.4 – Cristais de BTeO

Utilizando os resultados supracitados, foram realizados diversos processos de crescimento com as melhores condições obtidas ao longo de todo trabalho. As figuras 3.11 e 3.12 apresentam cristais crescidos com a nova técnica de cadinho duplo utilizada neste trabalho. A figura 3.11 destaca as duas partes da tampa do forno de crescimento, onde se pode observar uma grande quantidade de óxido de telúrio depositado. O aspecto leitoso nos primeiros centímetros do cristal crescido pode estar vinculado à perda de TeO_2 na superfície do cristal. Alguns aspectos dessa degradação de superfície serão detalhados na sessão 3.3.



Figura 3.11 – Cristal de BTeO , como crescido, obtido pelo método de Czochralski modificado com taxa de rotação de 15 rpm e velocidade de puxamento de 0,27 mm/h em uma semente monocristalina orientada na direção $\langle 001 \rangle$. O cristal apresenta dimensões aproximadas de 50 mm na direção de crescimento, 9 mm na direção $\langle 010 \rangle$ e 5 mm na direção $\langle 100 \rangle$. O processo de crescimento durou 189 h. Destaque para o TeO_2 depositado na tampa do forno.



Figura 3.12 – Cristal de Bi_2TeO_5 , como crescido, obtido pelo método de Czochralski modificado com taxa de rotação de 15 rpm e velocidade de puxamento de 0,31 mm/h em uma semente monocristalina orientada na direção $\langle 001 \rangle$. O cristal apresenta dimensões aproximadas de 70 mm na direção de crescimento, 11 mm na direção $\langle 010 \rangle$ e 7 mm na direção $\langle 100 \rangle$. O processo de crescimento durou 183 h.

Como já citado, o uso de velocidades de rotação maiores que 15 rpm para o caso do BTeO não é interessante, uma vez que taxas maiores podem levar a clivagem do cristal em crescimento. Assim, mesmo as taxas de rotação mais altas testadas não são suficientes para criar correntes de convecção forçadas muito elevadas, levando a crescimentos com interfaces sólido/líquido convexas durante todo o processo, como verificado visualmente durante os experimentos. Este monitoramento é realizado para observação do diâmetro do cristal em crescimento, cujo controle é realizado exclusivamente pela variação na temperatura do forno. Esta observação, entretanto, pode ser difícil, tanto pela alta temperatura do equipamento quanto pelas dimensões do cristal, tornando complexas as escolhas para a manutenção deste diâmetro do cristal. Tais dificuldades justificam a constante variação radial do cristal ao longo do crescimento bem como as variações de relevo do cristal, verificáveis na figura 3.12 e vinculadas ao hábito de crescimento do material, com tendência a formação de longas placas paralelas ao plano de clivagem do material na face (100).

3.2.5 – Processamento de amostras

A presença do plano de clivagem paralelo ao plano (100) na estrutura do BTeO dificulta o processamento de amostras, tanto no que diz respeito a cortes perpendiculares a este plano quanto ao polimento das demais faces podem levar a eventual clivagem do cristal devido às tensões envolvidas em ambos os casos.

Para evitar a clivagem do cristal durante o corte, as amostras foram envolvidas por uma resina acrílica e os cortes foram realizados com uma serra anular fina, de alta densidade de grãos de diamantes e com baixa velocidade de rotação, valores próximos a 30 rpm. Este procedimento foi realizado em máquina do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos (IFSC-USP).

Para evitar clivagem não intencional durante o polimento das faces (010) e (001), utilizou-se novamente o embutimento da amostra com resina acrílica, agora em um anel de vidro, como mostra a figura 3.13. Após o polimento o cristal é

removido do molde de contenção usando acetona como solvente durante aproximadamente 12 horas.

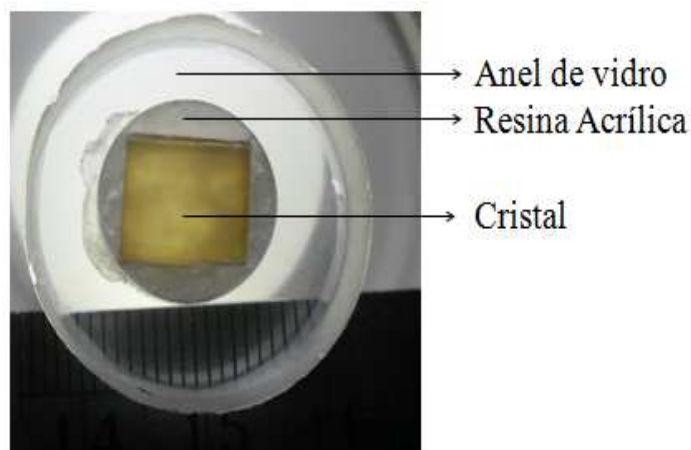


Figura 3.13 – Técnica de embutimento utilizada em processos de polimento de amostras de BTeO.

Estes procedimentos de processamento, tanto para corte como para polimento se mostraram necessários e foram eficazes para a obtenção de amostras com a qualidade requerida para caracterizações ópticas e fotoelétricas. A figura 3.14 mostra cristais cortados segundo orientação de difração de raios X pelo método de Laue e polidas. Cristais como estes foram utilizados nas medidas realizadas neste trabalho.

Visando verificar, em escala microscópica, a qualidade das superfícies cristalinas polidas e clivadas, medidas de microscopia de força atômica foram realizadas. Foi utilizado um microscópio Agilent Technologies 5500 do LabMic-UFG. Foram analisadas superfícies clivadas no plano (100) e a superfície polida no plano (001) do BTeO.

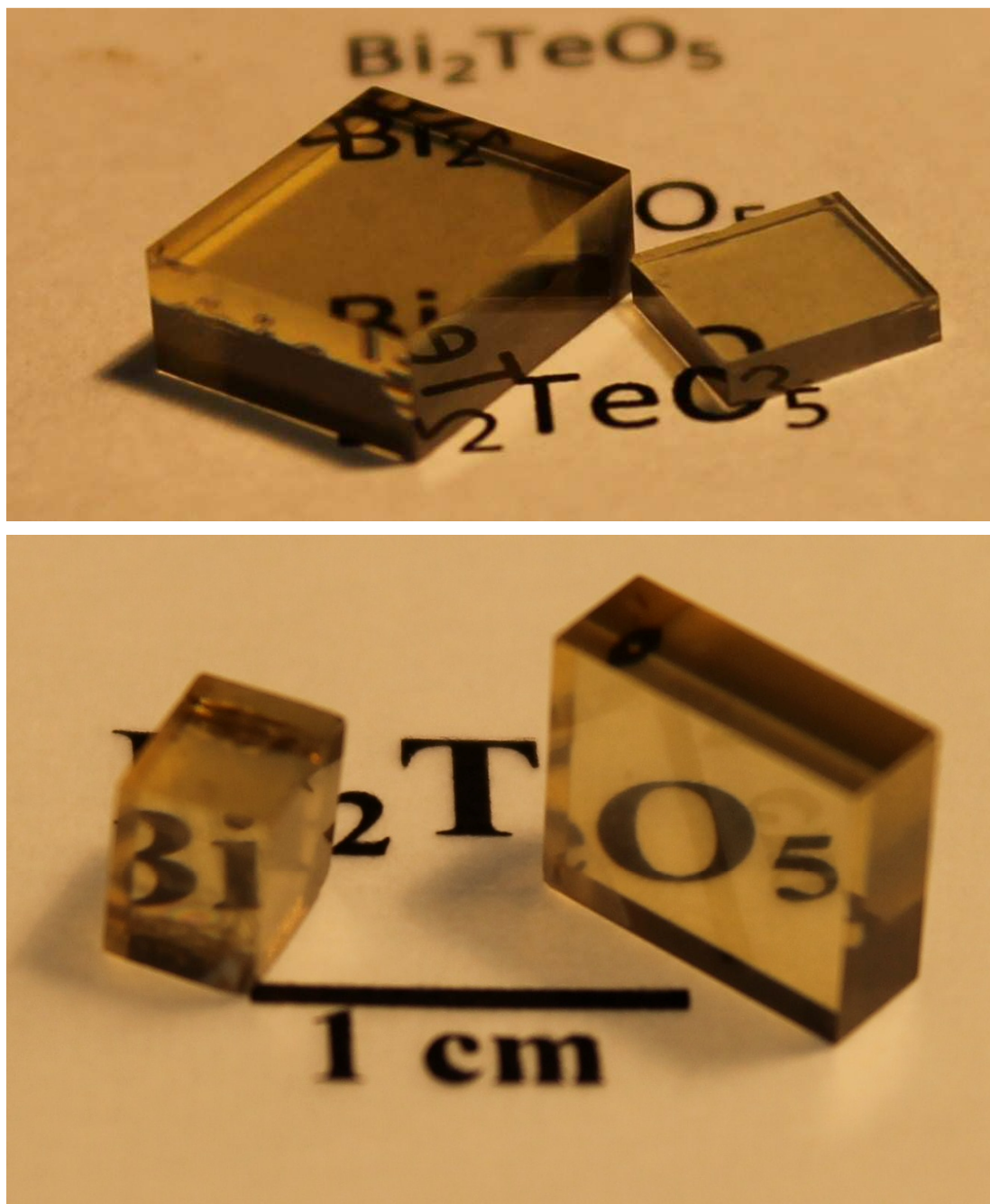


Figura 3.14 – Exemplos de cristais de BTeO processados.

A figura 3.15 mostra uma imagem típica da superfície clivada (100). Verifica-se a presença de dois degraus. O restante da superfície é lisa na escala de tamanho utilizada. Um perfil linear da superfície é mostrado na figura 3.16,

curva (a), com as medidas aproximadas das alturas de degraus na direção z de 0,93 nm e 3,52 nm, correspondendo aproximadamente a um e três parâmetros de rede na direção $\langle 100 \rangle$, cujo valor é de 11,602 Å.

A figura 3.17 mostra uma imagem típica da face (001) polida. Verifica-se uma rugosidade distribuída através de toda a superfície. A figura 3.16, curva (b), mostra um perfil linear desta imagem enfatizando que pode haver flutuações na direção z de até 13,4 nm.

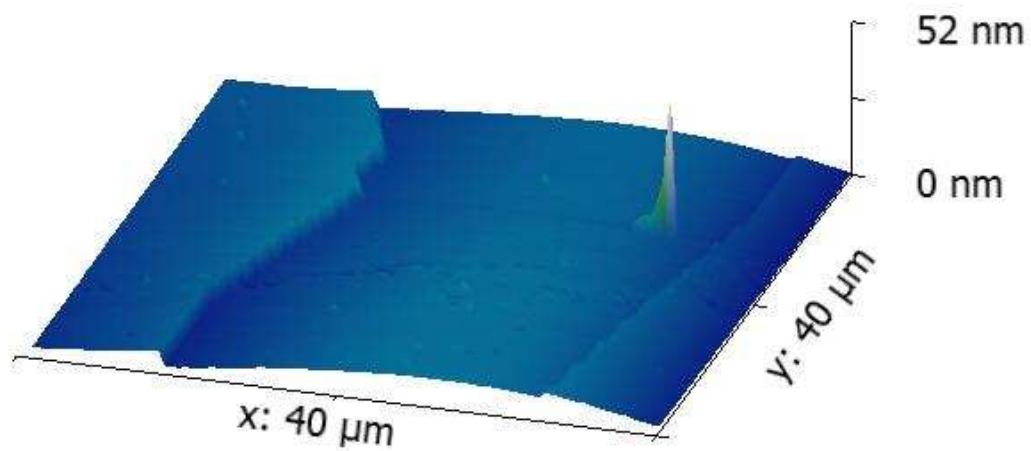


Figura 3.15 – Imagem tridimensional de uma superfície clivada de cristal de BTeO (plano (100)).

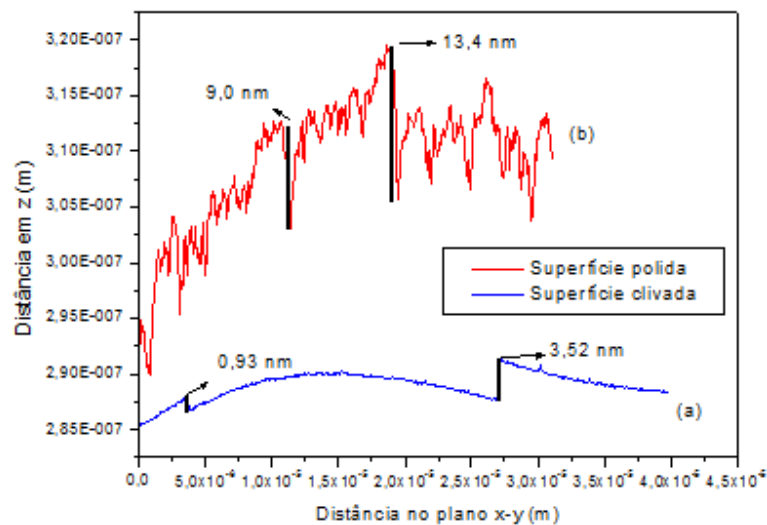


Figura 3.16 – Perfis lineares da superfície clivada no plano (100) (linha (a)) e da superfície polida no plano (001) (linha (b)).

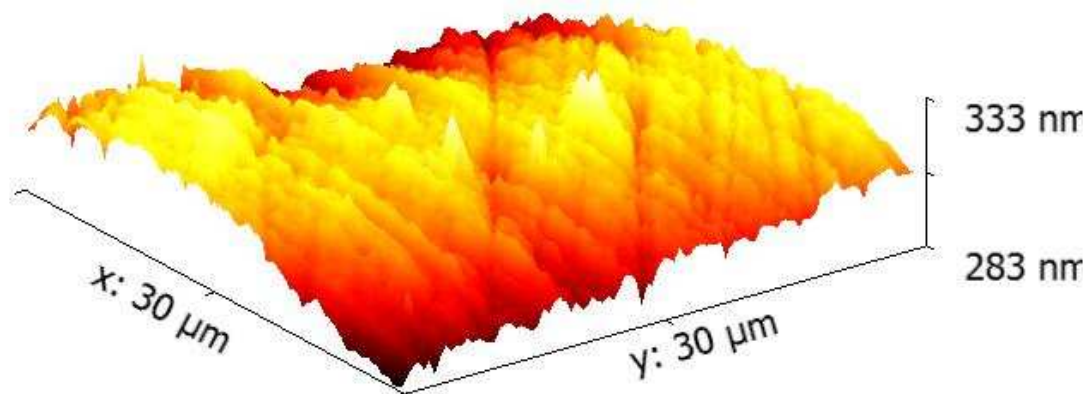


Figura 3.17 – Imagem tridimensional de uma superfície polida de cristal de BTeO (plano (001)).

Esses resultados demonstram que a superfície clivada é microscopicamente mais regular que a superfície polida. No entanto, mesmo a superfície polida, mais rugosa, apresenta irregularidades máximas da ordem de uma dezena de nanômetros, cerca de cinquenta vezes menores que os comprimentos de onda da radiação visível utilizada na caracterização óptica e eletro-óptica dos cristais. Logo, as superfícies cristalinas foram preparadas com a

qualidade óptica necessária para realização de medidas com incidência de luz sobre as amostras.

3.3 – Estudo da estabilidade térmica do cristal de BTeO

Alguns cristais de BTeO apresentaram de trincas durante o processamento, devido à presença de tensões térmicas geradas durante o crescimento. Realizamos uma tentativa de minimizar isso através do tratamento térmico pós crescimento a 700 °C. Porém o tratamento tornou a superfície do cristal opaca. Após esse resultado, os tratamentos térmicos posteriores ao crescimento foram abandonados.

Para realizar medidas elétricas no material com a variação de temperatura, entretanto, uma melhor compreensão dos fenômenos de degradação de superfície do material se fez necessária no intuito de se garantir que as medidas seriam realizadas somente em BTeO monocristalino. Para tanto, realizamos um estudo da estabilidade térmica dos cristais. Para temperaturas acima de 600 °C as superfícies (010) e (001) inicialmente polidas tornaram-se opacas, como mostra a figura 3.18 (b). A degradação das superfícies polidas é mais pronunciada para o tratamento térmico a 800 °C, figura 3.18 (a). No entanto, a superfície (100), que corresponde ao plano de clivagem, não apresenta efeito de degradação observável, como nas demais superfícies.

As faces dos cristais aquecidos a 600 °C e 800 °C foram estudadas por MEV/EDS. As micrografias são apresentadas nas figuras 3.19 e 3.20. As medidas de EDS do material recristalizado nas superfícies (010) e (001) revelam que foi obtida uma fase com a proporção de três cátions de Bi para cada cátion de Te, podendo corresponder às fases $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ [50, 51] ou $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ [28]. As medidas realizadas na superfície (100) não revelaram sinais de degradação relevantes ou a formação de outra fase cristalina.

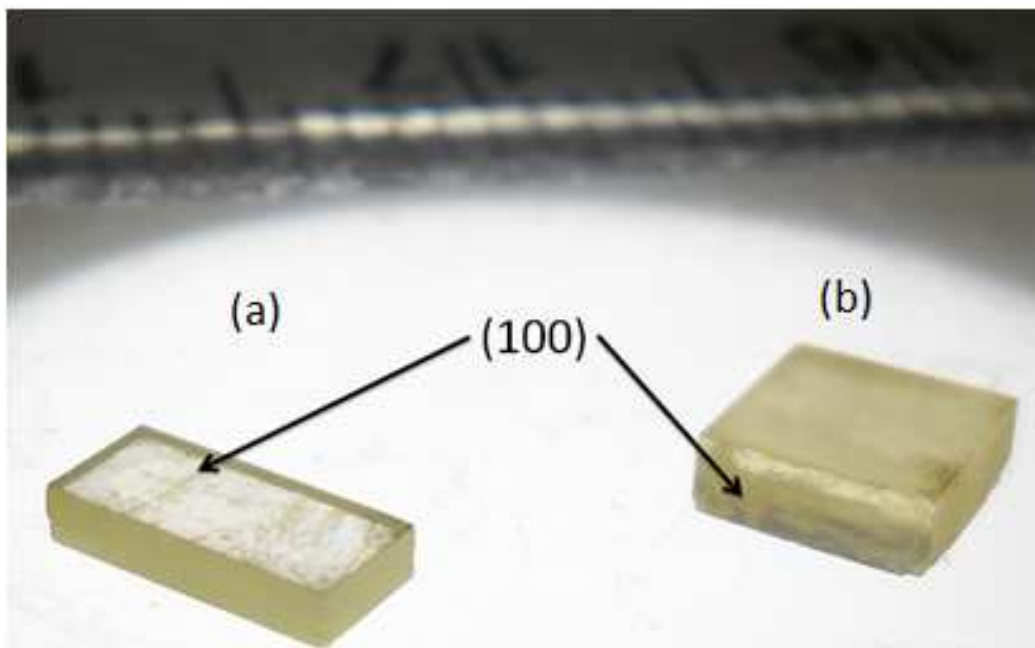


Figura 3.18 – Exemplos de monocristais de BTeO aquecidos à (a) 800 °C e à (b) 600 °C com as superfícies (010) e (001) opacas, degradadas pela perda de telúrio.

Para a face (001) do cristal de BTeO aquecido a 600 °C a superfície apresenta predominantemente cristais finos e bem definidos, como evidenciado no quadros inserido (I) da figura 3.19 (a), podendo ultrapassar 30 µm de comprimento e com hábitos de crescimento variados, como apresentado no quadro inserido (II) da figura 3.19 (a). Já no caso da face (001) do cristal de BTeO aquecido a 800 °C, além dos cristais menores (destaque no quadro inserido (I) da figura 3.19 (b)), também podemos encontrar placas largas, como as destacadas no quadro inserido (II) da figura 3.19 (b).

Já no caso da face (010) do BTeO os processos de recristalização apresentam uma textura de microestrutura típica de materiais cerâmicos. O efeito de coalescência é menor para o cristal de BTeO aquecido a 600 °C (figura 3.20 (a)) do que para o cristal aquecido a 800 °C (figura 3.20 (b)).

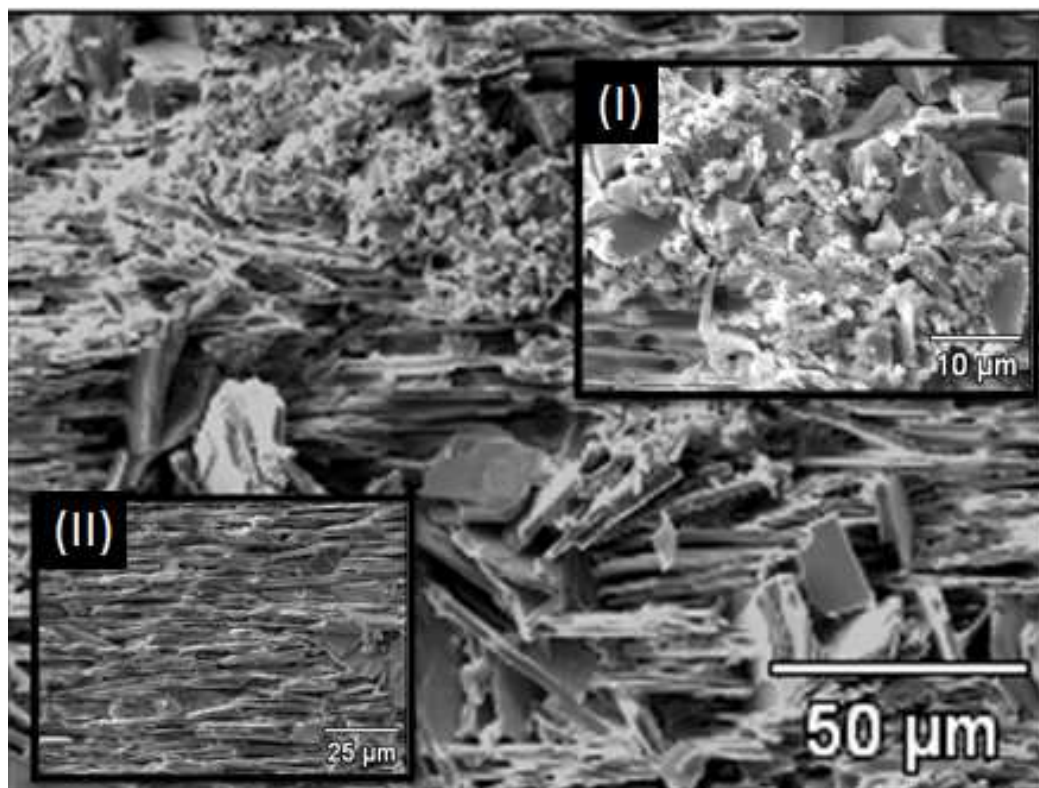
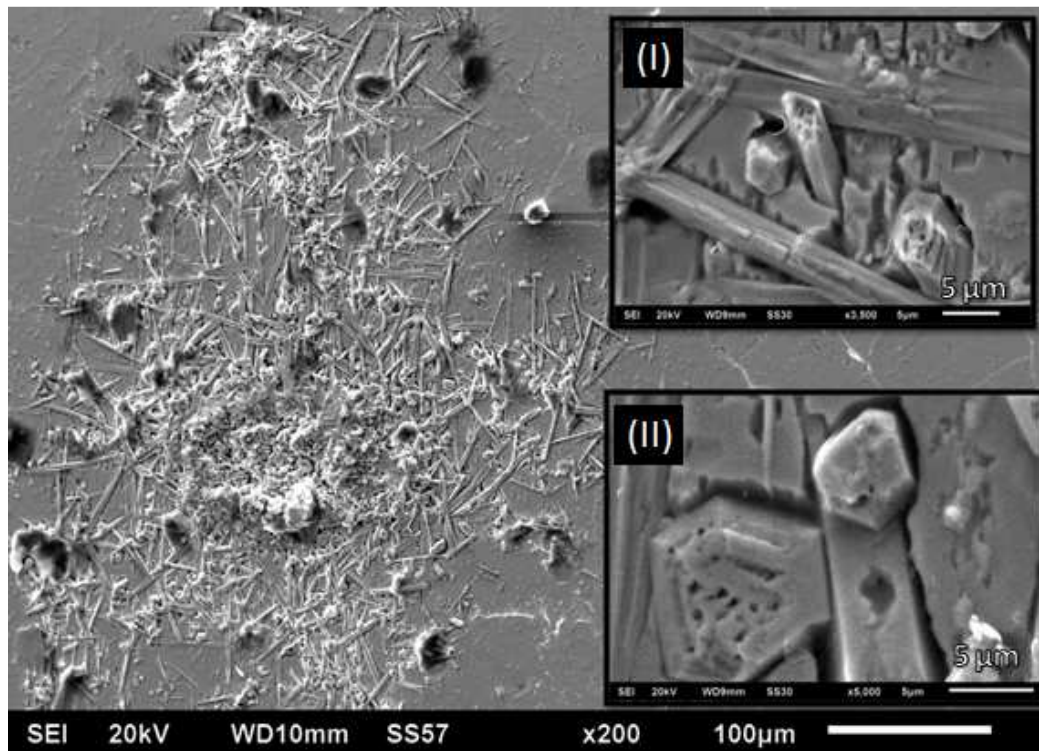
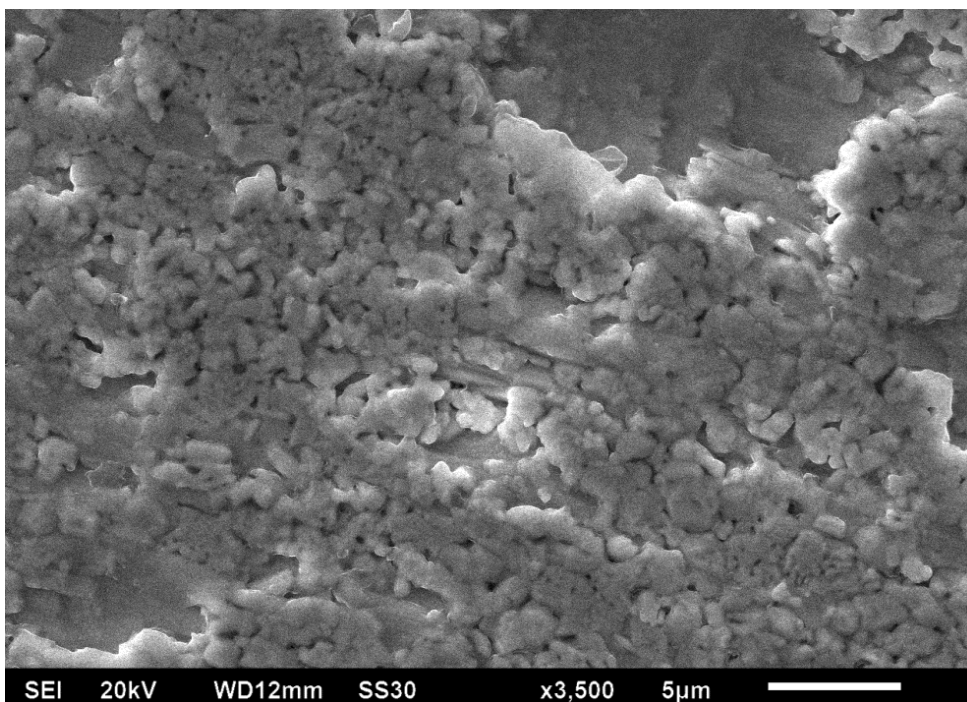
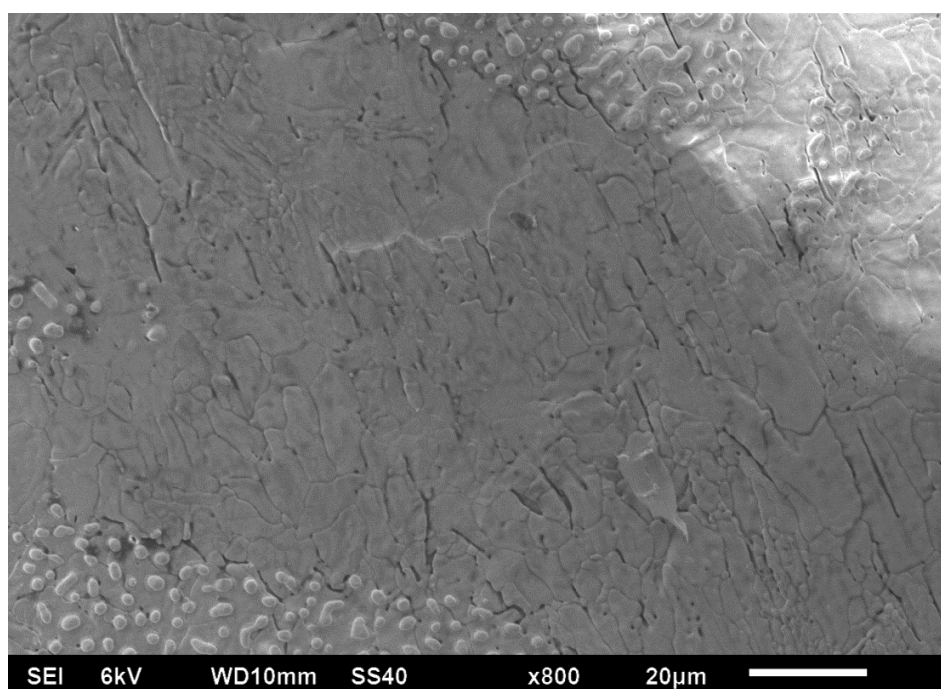


Figura 3.19 – Superfície (001) de cristais de BTeO aquecido à (a) 600 °C e (b) 800 °C. Os quadros inseridos destacam as diferentes morfologias encontradas em cada caso.



(a)



(b)

Figura 3.20 – Superfície (010) de cristais de BTeO aquecido à (a) 600 °C e (b) 800 °C.

Uma hipótese para a anisotropia da degradação de superfície dos cristais de BTeO aquecidos acima de 600 °C surge ao observarmos a projeção da estrutura na face (001). A figura 3.21 apresenta tal projeção, na qual canais nomeados 1 e 2 são destacados. O canal 1 projeta-se na direção $\langle 001 \rangle$ e possui apenas cátions de telúrio, o que pode facilitar a perda de Te nesta direção. O canal 2 aparece nas direções $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$, possuindo tanto cátions de telúrio quanto de bismuto, porém este último mais fortemente ligado, apresentando cinco ligações com átomos de oxigênio. A presença dos dois canais na direção $\langle 001 \rangle$ lhe oferece maior liberdade à difusão de Te para fora do cristal em relação à direção $\langle 010 \rangle$. Por outro lado a direção $\langle 100 \rangle$ não apresenta canais que possam facilitar os processos de difusão de átomos de telúrio para fora do cristal.

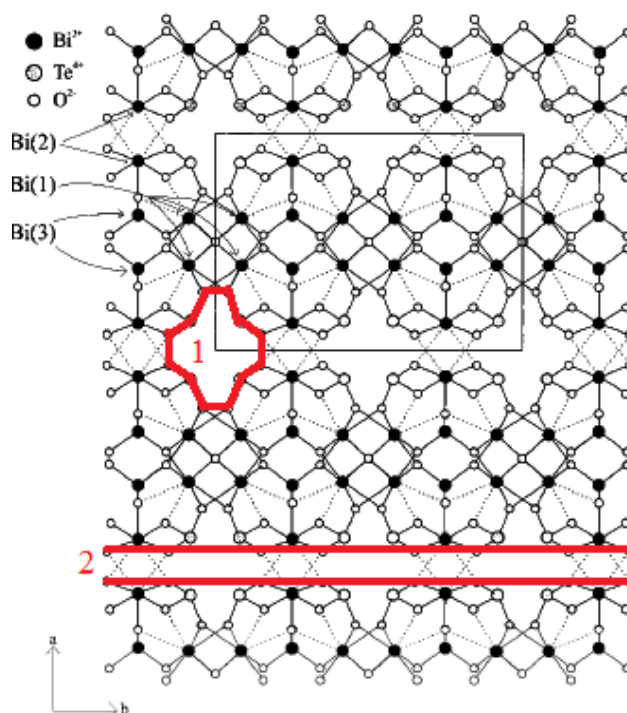


Figura 3.21 – Projeção da estrutura do BTeO vista do plano (001) [30-modificado] com destaque em vermelho para dois canais, nomeados 1 e 2.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ELÉTRICAS

O efeito fotorrefrativo é a combinação de duas outras propriedades: fotocondutividade e efeito eletro-óptico linear. A fotocondutividade é a capacidade que alguns materiais apresentam de alterar sua condução devido à incidência de radiação eletromagnética. Já o efeito eletro-óptico linear é responsável pela mudança no valor do índice de refração do material devido à aplicação de um campo elétrico. Deste modo a caracterização óptica e elétrica é fundamental para a compreensão dos fenômenos vinculados ao comportamento fotorrefrativo de um material.

Neste capítulo apresentamos os resultados da caracterização básica do BTeO com relação às propriedades ópticas e elétricas.

4.1 – Espectroscopia óptica e vibracional

Absorção óptica

Nesta técnica se utiliza a característica dos materiais de absorverem parcialmente a radiação eletromagnética que incide sobre os mesmos. Uma quantidade importante para especificar a absorção é a absorbância (A), definida por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

onde I_0 e I são, respectivamente, as intensidades incidente e transmitida pela amostra; a grandeza T é denominada transmitância.

A partir da medida da transmitância (ou absorvância) de um material é possível determinar seu coeficiente de absorção óptica, que corresponde a uma quantidade característica do material. A intensidade em função do caminho óptico no meio é dada por:

$$-dI = \alpha I_x dx$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica do material. Integrando nos limites da amostra, temos:

$$I' = I'_0 e^{-\alpha x}$$

resultado conhecido como Lei de Beer da absorção.

Além disso, uma parte R da luz é refletida em cada interface, levando à

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha x} + I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha x} R^2 e^{-2\alpha x} + \dots$$

onde os termos seguintes da soma no segundo membro referem-se às múltiplas reflexões internas. Esta é uma progressão geométrica cuja soma é:

$$I = I_0 \left[\frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \right] \quad (4.1)$$

sendo R o coeficiente de reflexão ou reflectância, que na condição de incidência normal é dado por

$$R = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2$$

com $n = n_2/n_1$. Se o material estiver imerso no ar, $n_1 = 1$ e $n = n_2$. A solução da eq. (4.1) é:

$$e^{-\alpha x} = \frac{1}{R^2} \left[\frac{-(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right] \quad (4.2)$$

com a qual se pode calcular o coeficiente α de absorção, conhecendo-se a espessura x da amostra, a transmitância (ou absorvância) e os índices de refração que permitem calcular o coeficiente de reflexão para incidência normal.

A transmissão óptica foi medida usando um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 do Grupo de Física de Materiais (GFM) do IF/UFG, no intervalo de 2200 nm a 390 nm, sendo as medidas realizadas com o feixe de incidência paralelo a cada uma das três direções cristalográficas do material. Os cristais usados apresentam dimensões na direção de medida de 3,95 mm em $\langle 100 \rangle$, 1,45

mm em $\langle 010 \rangle$ e 3,70 mm em $\langle 001 \rangle$. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.1.

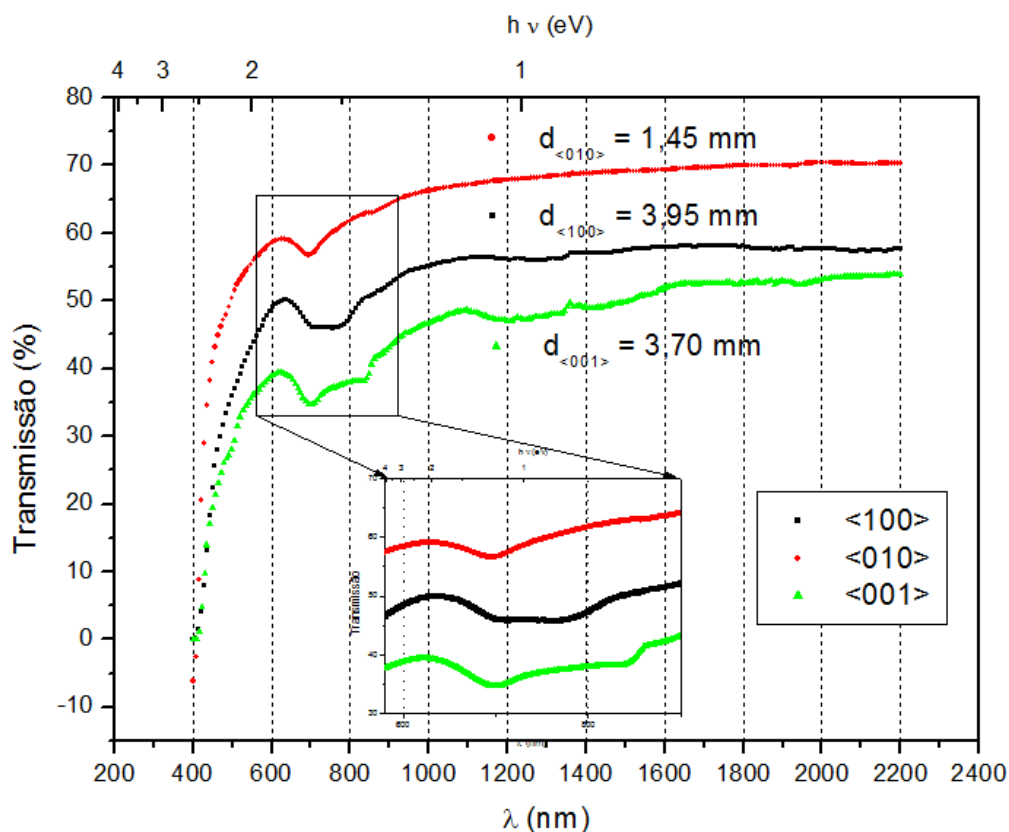


Figura 4.1 – Espectro de absorção do Bi_2TeO_5 para suas três direções cristalográficas principais. As espessuras das amostras utilizadas nas medidas são apresentadas juntamente as medidas e representadas na forma $d_{\langle xxx \rangle}$ na figura. O quadro inserido destaca a região do visível onde bandas são observáveis.

Nossas medidas revelaram que o BTeO apresenta janela óptica entre 2200 nm e aproximadamente 600 nm. Os resultados destacam a presença de bandas de absorção entre 900 e 600 nm, cujos padrões mudam de acordo com a direção de incidência da luz. O quadro inserido na figura 4.1 destaca esta região.

Földvári et al [20] mediram o espectro de transmissão óptica do BTeO na direção $\langle 100 \rangle$, verificando que o material apresenta boa transparência na região de comprimentos de onda entre 400 nm e 6500 nm, destacando a existência de uma absorção um pouco maior entre 650 nm e 850 nm. O resultado deles é condizente com o obtido neste trabalho, porém suas medidas restringem-se à iluminação na direção $\langle 100 \rangle$.

A figura 4.2 apresenta as curvas dos coeficientes de absorção para as três direções cristalográficas do BTeO. Estes coeficientes foram calculados utilizando a equação 4.1 e as medidas de transmissão reportadas na figura 4.1. Para descontar as múltiplas reflexões, a refletância foi calculada usando-se a curva de dispersão para o índice de refração do material para cada direção estudada [34].

A absorção óptica do BTeO, como já mencionado, apresenta evidente comportamento anisotrópico. A direção $\langle 100 \rangle$ apresenta o menor valor de coeficiente de absorção até energias fotônicas próximas à borda de absorção. A direção $\langle 001 \rangle$ apresenta o maior coeficiente de absorção no mesmo intervalo, enquanto a direção $\langle 010 \rangle$ apresenta um coeficiente de absorção intermediário em relação aos demais, com valores muito próximos aos da direção $\langle 100 \rangle$ de 1,3 eV a 1,6 eV e mais próximos da direção $\langle 001 \rangle$ a partir de 2,3 eV.

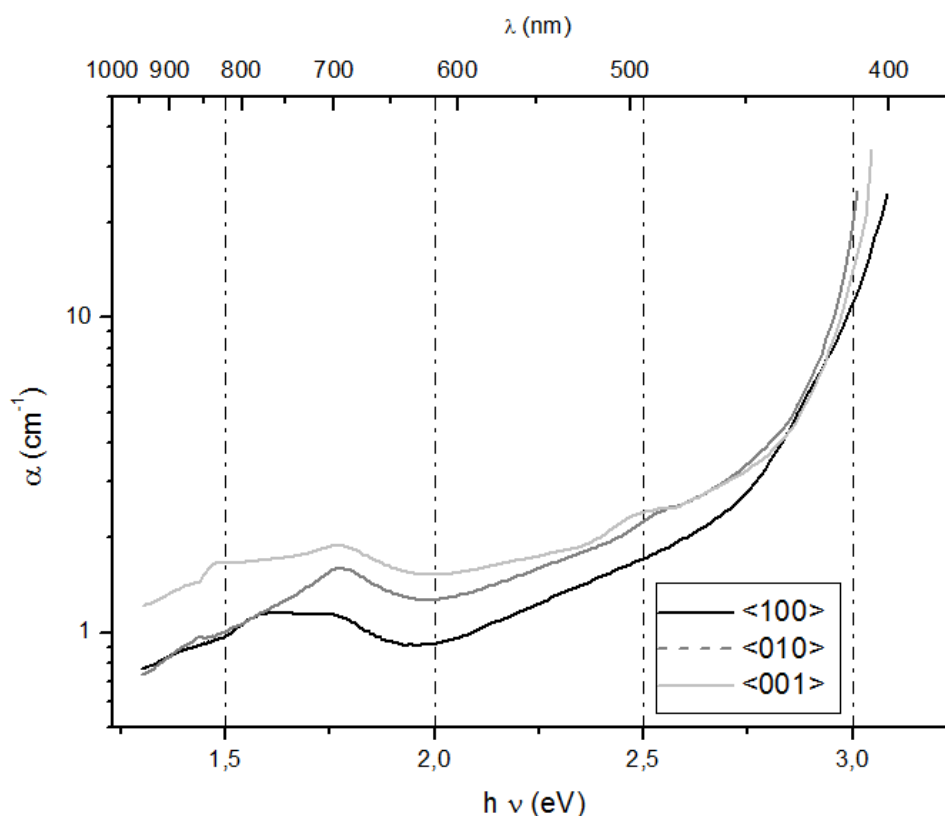


Figura 4.2 – Coeficiente de absorção do BTeO nas três direções cristalográficas.

O curva de absorção do BTeO na direção <001> apresenta duas bandas centradas em 1,48 eV e 1,77 eV. A banda de maior energia é igualmente observável nas demais direções. Entretanto, para o caso da direção <100> a banda de menor energia é deslocada em relação à posição para o caso da direção <001> e se encontra colapsada com o pico de maior energia. A banda de menor energia não aparece na direção <010>. Estudos adicionais para a compreensão da origem destas bandas se faz necessária. Estas bandas observadas no espectro de absorção não foram associadas a defeitos específicos, podendo ser devidas a defeitos intrínsecos ou impurezas químicas. Peter *et al* [21] reportam a presença de bandas nessa região associadas a impurezas de cromo e ferro, mas estudos específicos adicionais são necessários para estabelecer uma correlação segura entre as bandas observadas em nossas medidas e os defeitos que as originam.

Outra mudança no comportamento do coeficiente de absorção do BTeO é destacada para valores de comprimento de onda próximos a 2,5 eV. Um aumento da absorção do material na direção <001> ocorre entre 2,41 eV e 2,56 eV. Uma mudança parecida de inclinação da curva, porém menos evidente, ocorre para a direção <010>, entre 2,50 eV e 2,58 eV. O fenômeno não é observado na direção <100>. Um ombro de absorção próximo a 2,5 eV também é observado para o caso de materiais selenitas [52]. Os autores apresentam evidências de que tal comportamento pode estar associado ao um defeito anti-sítio ($\text{Bi}^{3+}+\text{h}^+$), bem documentado para o caso dos cristais selenitas.

Espalhamento Raman

Ao incidir-se radiação monocromática em um líquido ou sólido transparente uma porção da mesma é espalhada. Ao analisar-se esta porção espalhada, verifica-se que não somente o comprimento de onda incidente é mensurável, mas também outras duas porções, com comprimento de onda acima e abaixo. A parte espalhada que possui mesma frequência da onda incidente é conhecida como espalhamento Rayleigh, as outras duas porções são conhecidas por espalhamento Raman. A diferença de energia em relação ao feixe incidente se

deve a excitação e desexcitação de moléculas com relação a seus modos vibracionais, podendo ambos os processos ocorrer tanto para o nível fundamental quanto para um nível intermediário entre o nível fundamental e o nível de excitação. As diferenças energéticas entre o estado fundamental e os primeiros estados excitados para os modos vibracionais das diversas moléculas do material de estudos geram o espectro Raman característico deste material [53].

Como já destacado, os trabalhos de caracterização do BTeO com relação ao espalhamento Raman estão restritos a duas publicações [37, 38], ambas utilizando feixes de excitação e detecção polarizados. Neste trabalho realizamos medidas do espectro Raman do BTeO com radiação não polarizada visando ampliar conhecimentos com relação com relação às bandas características do mesmo.

Os espectros apresentados na figura 4.3 foram medidos no Grupo de Ferroelétricos do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (DFQ-UNESP) de Ilha Solteira, em um Microscópio Confocal Raman BX51-Voyage, Microscópio Nikon Eclipse 80i, 150 mW para 785 nm de excitação laser não polarizado. As medidas foram realizadas com a luz incidindo sobre as faces (100) e (010) do material. Devido a problemas técnicos, medidas com iluminação na face (001) não foram realizadas.

Os espectros foram separados em partes e ajustados por gaussianas usando o programa Origin 6.0 para determinação da posição das bandas. Foram identificadas 20 bandas que estão identificadas na figura 4.3. A banda centrada em 173 cm^{-1} só aparece para iluminação na direção [100], enquanto as bandas centradas em 235 cm^{-1} , 253 cm^{-1} e 697 cm^{-1} aparecem apenas para iluminação na direção [010]. As demais bandas são comuns às duas direções estudadas.

As bandas do espectro Raman do BTeO abaixo de 150 cm^{-1} estão possivelmente associados a vibrações do tipo Bi-O-Bi, Bi-O-Te e Te-O-Te, ou seja, podem ser tratados como interações entre os poliedros de coordenação entre cátions e oxigênios de diferentes tipos [37]. Já as bandas referentes à região acima de 150 cm^{-1} devem estar associados a interações dentro dos poliedros de

coordenação dos cátions [37]. As bandas referentes à região entre 150 cm^{-1} e 650 cm^{-1} estão possivelmente ligados aos poliedros de Bi coordenados com oxigênios e os picos referentes à região entre 650 cm^{-1} e 800 cm^{-1} podem ser devidos a vibrações nos poliedros coordenados de Te [37].

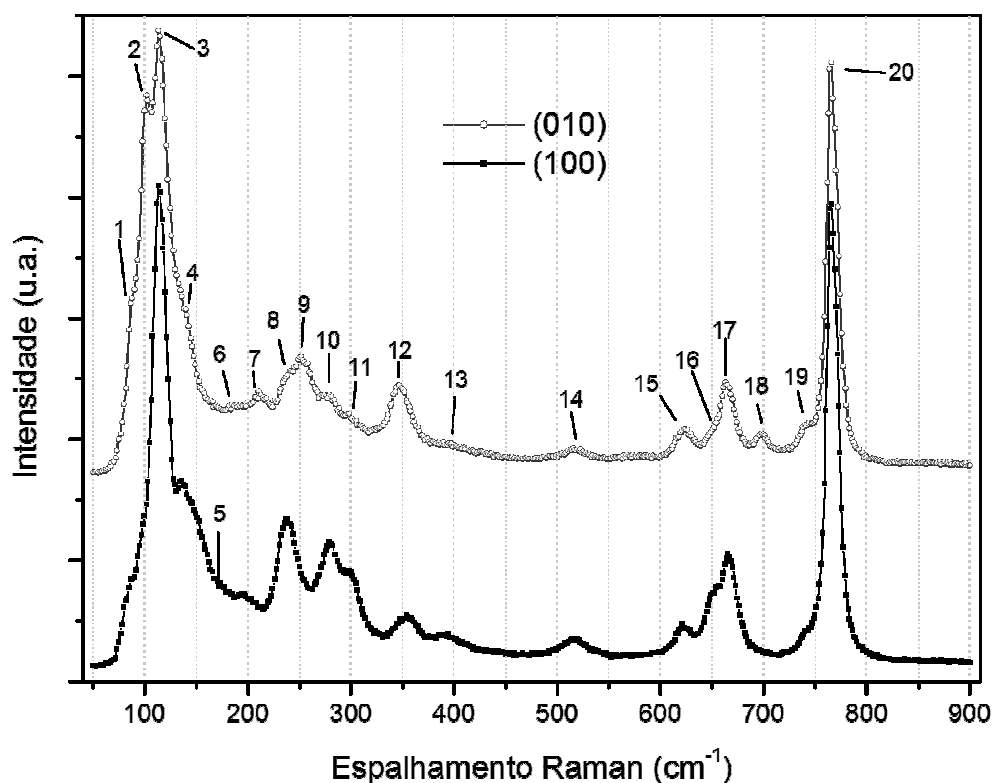


Figura 4.3 – Espalhamento Raman do BTeO com feixe de excitação de 785 nm incidindo sobre as faces (010) e (100). As bandas encontradas foram indexadas por números de 1 a 20.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam a comparação entre as bandas identificadas neste trabalho e os resultados reportados por Domoratskii e outros [38]. Em seu trabalho Domoratskii realiza um estudo com luz polarizada, enquanto nesse trabalho usamos luz não polarizada. Isso torna a comparação menos direta, mas mesmo assim confirma um bom acordo entre os resultados.

Tabela 4.1 – Bandas de espalhamento Raman obtidas neste trabalho e por Domoratskii et al [38] com feixe de excitação incidindo sobre a face cristalográfica (100) do BTeO.

#	Face iluminada (100)			
	<i>Polarização: Incidência: <010> Detector:<010> [38] ν (cm⁻¹)</i>	<i>Polarização: Incidência: <001> Detector:<100> [38] ν (cm⁻¹)</i>	<i>Polarização: Incidência: <010> Detector:<100> [38] ν (cm⁻¹)</i>	Neste trabalho ν (cm ⁻¹)
1	-	90	88	89
2	107	105	-	98
3	113	117	111	113
4	126	-	-	136
-	145	141	146	-
-	156	-	-	-
5	170	-	-	173
6	194	-	191	197
-	-	-	214	-
8	242	242	-	239
-	-	264	-	-
10	283	-	284	279
11	-	300	-	302
-	-	-	325	-
12	347	357	354	352
-	385	-	-	-
13	-	-	-	394
-	-	-	421	-
14	519	-	-	516
-	-	574	-	-
15	626	624	628	624
16	-	-	-	649
17	665	664	-	666
-	-	-	673	-
-	-	681	-	-
-	-	726	-	-
19	-	-	744	743
20	769	768	768	767

Tabela 4.2 – Bandas de espalhamento Raman obtidas neste trabalho e por Domoratskii et al [38] com feixe de excitação incidindo sobre a face cristalográfica (010) do BTeO.

#	<i>Polarização: Incidência: <001> Detector:<001> [38] ν (cm⁻¹)</i>	<i>Polarização: Incidência: <100> Detector:<100> [38] ν (cm⁻¹)</i>	<i>Polarização: Incidência: <001> Detector:<010> [38] ν (cm⁻¹)</i>	Neste trabalho (cm ⁻¹)
1	89	89	-	89
2	99	102	106	100
3	114	114	115	113
4	136	-	-	129
-	-	-	141	-
-	151	153	-	-
-	-	164	-	-
6	-	193	-	190
7	-	-	-	214
-	-	206	204	-
8	236	239	-	235
9	-	254	258	253
10	280	282	-	279
11	303	-	-	299
12	352	347	357	347
-	-	-	373	-
-	-	382	-	-
13	398	-	394	398
14	519	-	-	517
15	624	625	-	624
16	-	-	-	647
17	660	-	664	664
18	-	-	-	697
-	-	721	726	-
19	-	740	746	744
20	768	768	769	766

Os resultados obtidos neste trabalho estão em bom acordo com os publicados por Klein e outros [37] apresentando apenas algumas poucas bandas sem correspondência nas medidas realizadas pelos autores com feixe de excitação na mesma direção. Estas diferenças possivelmente possam ser explicadas pelo uso de luz não polarizada neste trabalho. Vale ressaltar, entretanto, que os próprios autores revelam a extinção de uma série de bandas para configurações diversas, destacando a importância de estudos para melhor detalhamento da influência da estrutura do BTeO e consequente melhor compreensão da extinção de bandas para cada configuração.

Vale ainda destacar que as bandas encontradas neste trabalho e que não possuem correspondente publicado em [38] para a incidência do feixe de excitação no mesmo plano possuem correspondentes em outras direções. A banda número 13 não possui correspondente para o feixe de excitação incidente sobre a face (100), porém possui um par de bandas próximo nos casos para o feixe de incidência na face (010) polarizado na direção $\langle 001 \rangle$ com polarização na detecção tanto para a direção $\langle 001 \rangle$ quanto na direção $\langle 010 \rangle$; a banda 7 não apresenta correspondente para o caso do feixe de excitação incidindo paralelamente a direção $\langle 010 \rangle$, entretanto uma banda correspondente pode ser observada para o caso do feixe de excitação incidindo paralelamente na face (100) polarizado na direção $\langle 010 \rangle$ e o feixe espalhado polarizado na direção $\langle 100 \rangle$. Finalmente, a banda 18 possui apenas um correspondente publicado [38], porém para o caso do feixe de excitação incidindo no plano (001) e polarizado na direção $\langle 100 \rangle$, sendo o feixe espalhado detectado com polarização na direção $\langle 010 \rangle$. Esta banda também é centrada em 697 cm^{-1} .

Fotoluminescência

De acordo com Blasse e Grabmaier [54], íons com configuração externa s^2 são importantes quanto ao seu comportamento luminescente. Para os autores, em princípio, sua espectroscopia é bem conhecida e a influência da rede hospedeira sobre suas propriedades é drástica e ainda pouco compreendida. No caso do BTeO, o Bi^{3+} apresenta configuração $6s^2$ e o Te^{4+} possui configuração $5s^2$. Além

disso, o BTeO possui três sítios distintos para o Bi^{3+} , o que pode ter grande influência no seu espectro de emissão luminescente. Medidas de fotoluminescência foram realizadas visando ampliar a compreensão do comportamento destes íons na matriz do BTeO.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento Fluorolog Horiba Jobin Yvon 3-221 do GFM no IF/UFG. Todas as faces cristalográficas principais foram testadas com feixes de excitação de 350 nm. O feixe de excitação incide com um ângulo de 30° em relação a cada face.

As figuras 4.4 a 4.6 apresentam os resultados obtidos, sendo a figura 4.4 referente à incidência na face (100), a figura 4.5 mostrando os resultados para o caso da incidência na face (010) e a figura 4.6 referente à incidência na face (001). As curvas foram deconvolvidas por bandas gaussianas com o programa Origin 6.0. As bandas foram indexadas por números de um a quatro e a posição do centro de cada uma das bandas está apresentada na tabela 4.3. A tabela mostra ainda duas bandas de luminescência encontradas por Wolfert e Blasse [55] para materiais dopados com bismuto, em medidas realizadas a temperaturas próximas de 4 K e que, segundo os autores, devem estar associadas à presença do dopante nas matrizes.

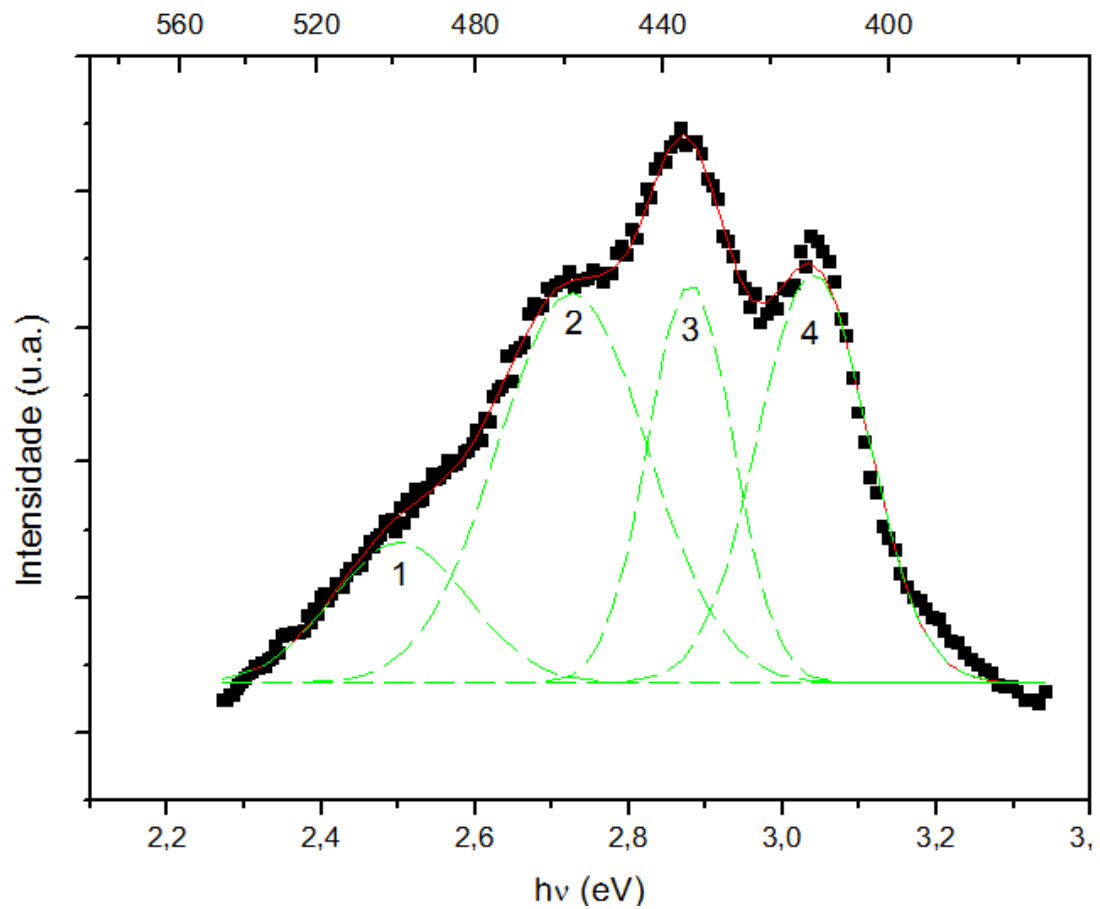


Figura 4.4 – Espectro de luminescência do BTeO excitado com radiação de 350 nm, iluminado na face (100). Os quadrados pretos representam os dados originais, a linha contínua a curva final ajustada por gaussianas e as curvas pontilhadas representam os quatro picos utilizados para o ajuste centrados em 2,50 eV, 2,73 eV, 2,88 eV e 3,04 eV.

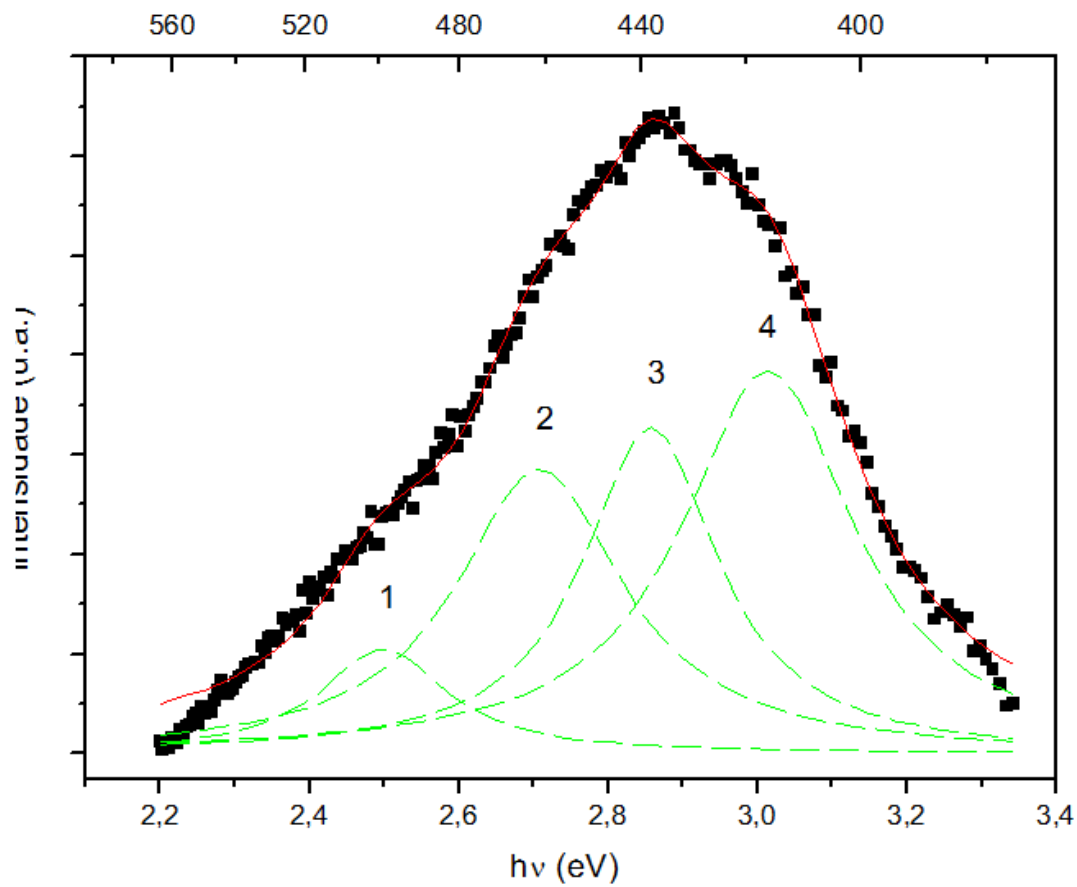


Figura 4.5 – Espectro de luminescência do BTeO excitado com radiação de 350 nm, iluminado na face (010). Os quadrados pretos representam os dados originais, a linha contínua a curva final ajustada por gaussianas e as curvas pontilhadas representam os quatro picos utilizados para o ajuste centrados em 2,50 eV, 2,71 eV, 2,86 eV e 3,01 eV.

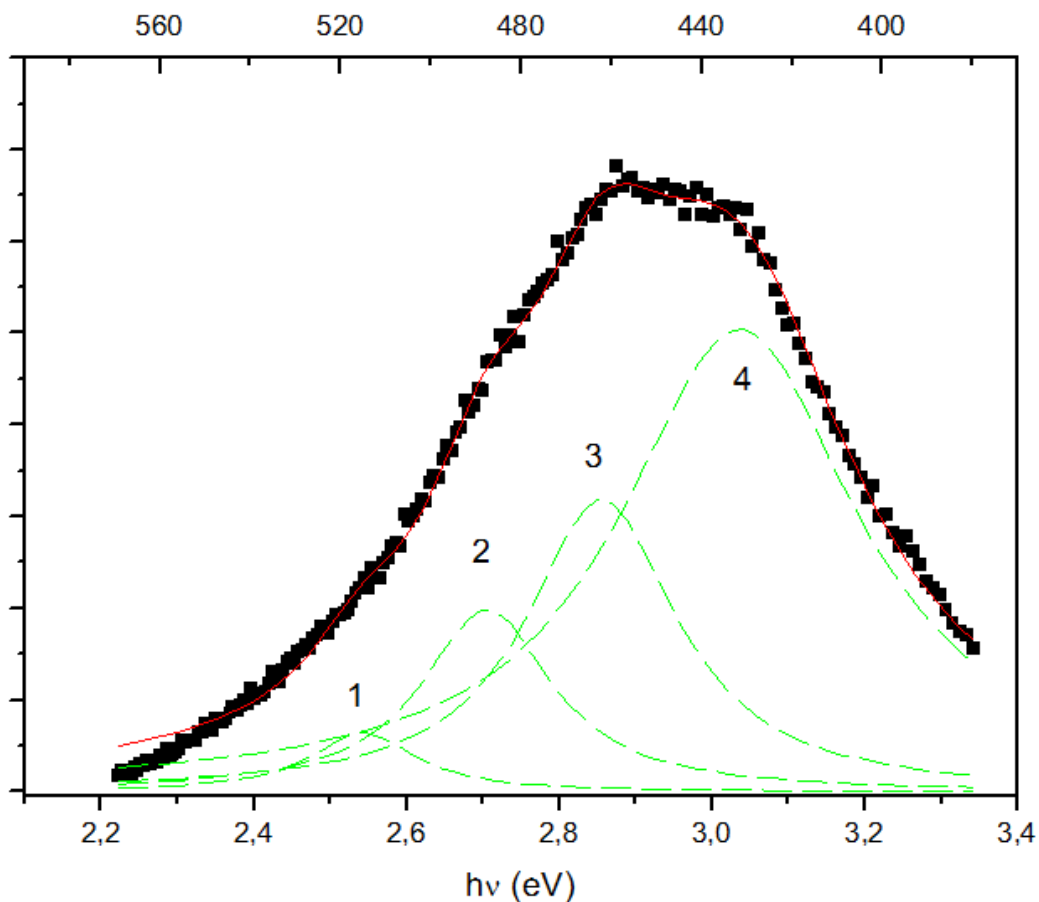


Figura 4.6 – Espectro de luminescência do BTeO excitado com radiação de 350 nm, iluminado na face (001). Os quadrados pretos representam os dados originais, a linha contínua a curva final ajustada por gaussianas e as curvas pontilhadas representam os quatro picos utilizados para o ajuste centrados em 2,54 eV, 2,71 eV, 2,86 eV e 3,04 eV.

Tabela 4.3 – Posição do centro das bandas de emissão luminescente do BTeO excitado com 350 nm. A última coluna refere-se a bandas encontradas por Wolfert e Blasse [55] possivelmente associadas a átomos de Bi.

#	(100) (eV)	(010) (eV)	(001) (eV)	Espécimes dopados com Bi (eV) [56]
1	2,50	2,50	2,54	2,66
2	2,73	2,71	2,71	-
3	2,88	2,86	2,86	-
4	3,04	3,01	3,04	3,08

Além das bandas medidas em [55], Timmermans *et al* [56] também publicam a existência de bandas de emissão no intervalo de energia destacado em materiais dopados com Bi^{3+} . As diferenças entre as posições dos centros das bandas em cada caso podem estar diretamente vinculadas aos diversos ambientes cristalográficos em que os átomos de Bi estão arranjados em cada matriz. Resultados de luminescência muito similares foram obtidos para cristais puros de dopados de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e que ainda serão publicados [57], reforçando a hipótese de que as bandas de luminescência obtidas neste trabalho para o BTeO devem estar vinculadas aos átomos de bismuto.

4.2 – Caracterizações elétricas

4.2.1 - Medidas dc

Condução

Para realizar as medidas apresentadas nesta sessão, foram utilizadas uma fonte de tensão dc Oxford TB 3A Tennelec e um eletrômetro Keithley 602 no modo amperímetro. As amostras analisadas foram cortadas paralelamente aos eixos cristalográficos a , b e c do BTeO e polidas. As medidas foram realizadas aplicando-se eletrodos de prata nas faces paralelas do cristal. A amostra utilizada para as medidas desta sessão apresenta a forma de paralelepípedo e possui dimensões de 5,55 mm na direção $\langle 100 \rangle$, 5,35 mm na direção $\langle 010 \rangle$ e 3,90 mm na direção $\langle 001 \rangle$. Foram coletados valores da corrente elétrica I correspondentes a valores de voltagem V aplicados entre 100 V e 500 V.

Como a amostra tem faces planas e paralelas, podemos escrever

$$E = V/d, \text{ e}$$

$$J = I/A,$$

onde E é o campo elétrico, J é a densidade superficial de corrente, o módulo de d é a distância entre os eletrodos e o módulo de A é a área destes eletrodos. Com os dados coletados e as dimensões da amostra podemos calcular a condutividade σ pela equação

$$J = \sigma E.$$

Isto é feito calculando a inclinação da reta no gráfico $J \times E$.

O tensor condutividade elétrica de um material ortorrômbico é dado por [58]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

onde, o primeiro índice subscrito na condutividade σ representa a direção da corrente e o segundo índice subscrito representa a direção de aplicação do campo.

Os resultados das medidas realizadas neste trabalho são mostrados na figura 4.7 e apresentam boa linearidade, o que evidencia a natureza ôhmica do contato entre o cristal e os eletrodos.

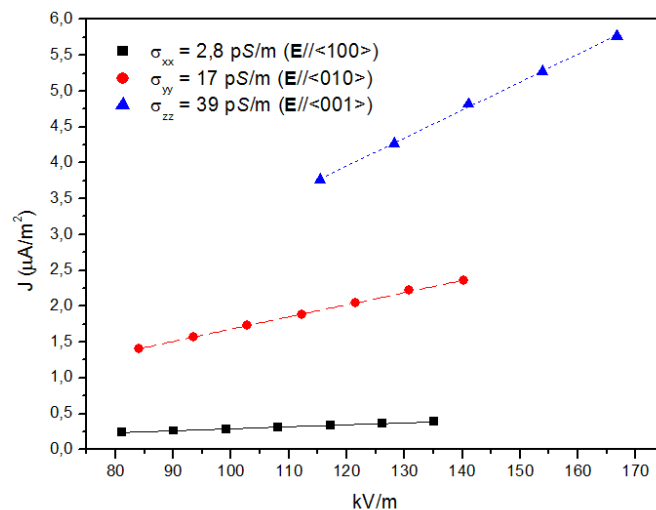


Figura 4.7 – Curvas de densidade de corrente em função do campo aplicado em BTeO.

. A partir destes resultados calculamos os termos do tensor condutividade elétrica do BTeO, em pS/m, que é

$$\begin{pmatrix} 2,8 & 0 & 0 \\ 0 & 17 & 0 \\ 0 & 0 & 39 \end{pmatrix}$$

Verifica-se que a condutividade na direção $\langle 100 \rangle$ é menor que para as demais direções, sendo a condutividade na direção $\langle 010 \rangle$ possui um valor intermediário e conseqüentemente a condutividade na direção $\langle 001 \rangle$ a maior.

A diferença nas condutividades pode ser explicada em termos da estrutura do cristal. Como mostra a figura 3.21, a existência de canais pode contribuir para o aumento na mobilidade de portadores fazendo com que a direção <001> possua maior condutividade pela presença de dois tipos de canais, a direção <010> apresenta condutividade intermediária devido a existência de apenas um tipo de canal (canal 1) e a direção <100> possui menor condutividade devido a ausência de canais nesta direção.

Fotocondução

A fotocondutividade é a capacidade que alguns materiais apresentam de variar sua condutividade elétrica devido à incidência de luz, isto é, a luz incidente excita portadores de carga, aumentando seu número na banda de condução. As medidas foram realizadas incidindo luz monocromática e nos cálculos leva-se em conta o coeficiente de absorção α do cristal. A intensidade da luz ao longo da amostra é dada por

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z} \quad (4.3)$$

onde $I(0)$ é a intensidade da luz no cristal, e z é a coordenada ao longo da amostra de espessura d pela qual a luz atravessa o cristal. A fotocorrente normalizada pela energia fotônica, resultante da aplicação de uma voltagem V ao material de interesse pode ser escrita como

$$di_{ph} = \sigma_{ph} \frac{V h}{l h \omega} dz \quad (4.4)$$

sendo l a distância entre eletrodos, h a altura da amostra e a área do eletrodo é $d \times h$. Por outro lado, a fotocondutividade é [59]:

$$\sigma_{ph} \equiv q \mu N_{ph}, \quad (4.5)$$

onde N_{ph} é a densidade de portadores de elétrons fotoexcitados na banda de condução, μ é a mobilidade da carga e q é o valor da carga. Dada a equação [60]

$$\frac{\partial N_{ph}(z)}{\partial t} = \alpha \Phi I(z) - \frac{N_{ph}}{\tau} \quad (4.6)$$

e a condição de equilíbrio quase-estacionário $\frac{\partial N_{ph}}{\partial t} = 0$, logo teremos

$$N_{ph}(z) = \tau \Phi \alpha I(z) \quad (4.7)$$

onde Φ é a eficiência quântica para geração de fotoelétrons e τ seu tempo de vida na banda de condução. Combinando-se as equações (4.3) e (4.5) a (4.7), obtemos

$$\sigma_{ph}(z) = (q \mu) [(\tau \Phi \alpha)(I(0)e^{-\alpha z})]. \quad (4.8)$$

A partir deste resultado, um coeficiente de fotocondução normalizado pela intensidade pode ser definido como

$$\underline{\sigma} = \frac{\sigma_{ph}(0)}{I(0)} = q\mu\tau\Phi\alpha. \quad (4.9)$$

Das equações (4.4) e (4.8) podemos computar a fotocorrente total

$$i_{ph} = \frac{V}{l} h q \mu \Phi \tau \frac{I(0)}{\hbar\omega} \int_0^d \alpha e^{-\alpha z} dz = \frac{V}{l} h q \mu \Phi \tau \frac{I(0)}{\hbar\omega} (1 - e^{-\alpha d}) \quad (4.10)$$

das equações (4.9) e (4.10) temos [61]

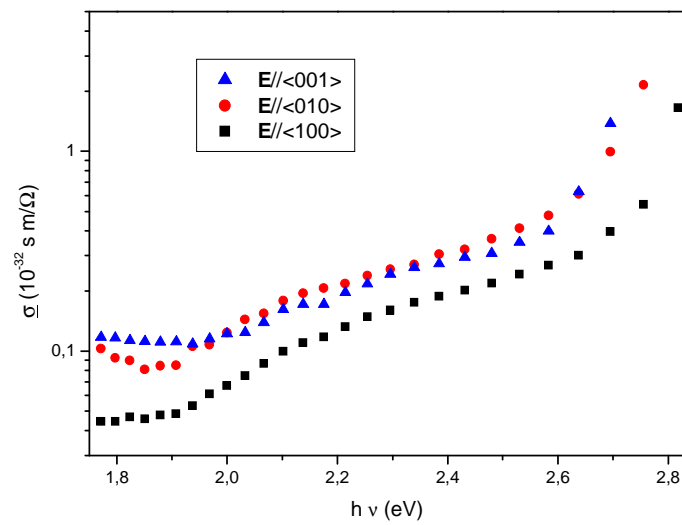
$$\underline{\sigma} = \frac{\hbar\omega l}{V I(0)} \frac{i_{ph}}{h} \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha d}}. \quad (4.11)$$

As medidas de fotocorrente volumétrica foram realizadas aplicando-se voltagens entre 100 V e 500 V ao material sob a incidência de luz no intervalo

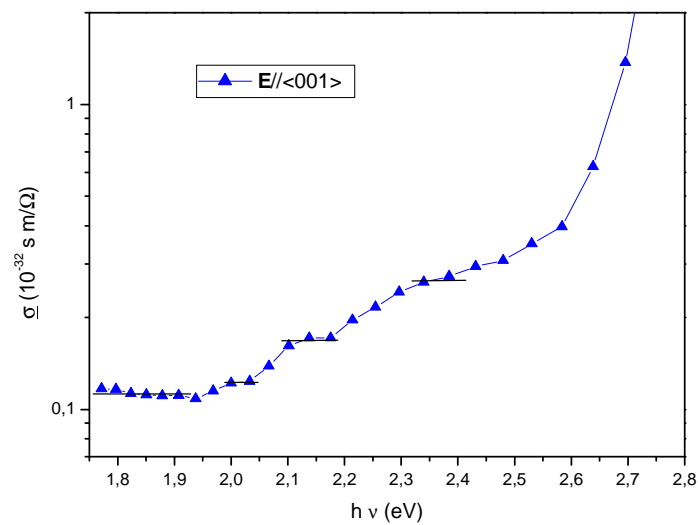
entre 700 nm e 440 nm. Correntes no escuro foram medidas antes dos cristais serem iluminados. A fotocorrente foi determinada subtraindo o valor da corrente no escuro da corrente medida total com o cristal sob iluminação, para cada campo elétrico aplicado.

Pelo fato do coeficiente de fotocondutividade ser normalizado pela intensidade luminosa, degraus em seu espectro estão relacionados com a presença de níveis doadores ou aceitadores de carga excitáveis com a energia de fóton incidente, conforme mostra a equação (4.9). A energia fotônica deve ser capaz de produzir excitação de cargas, e um aumento na fotocondutividade pode ser observado. Um degrau deve então surgir na curva de fotocondutividade. Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados na figura 4.8.

A figura 4.8 (a) apresenta a fotocondutividade do BTeO para o campo elétrico aplicado em cada uma das direções cristalográficas. Todas as curvas apresentam perfis similares, porém com valores muito próximos para as direções $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ enquanto que a direção $\langle 100 \rangle$ apresenta valores de fotocondutividade menor que as demais direções em todo intervalo estudado. Os estados de defeitos ficam melhor evidenciados com o campo aplicado na direção $\langle 001 \rangle$, o que facilita a análise. Para obter informações mais detalhadas dos degraus na fotocondutividade, o gráfico é apresentado na figura 4.8 (b). Quatro degraus que mostram a presença de estados localizados são destacados nos intervalos 1,70 eV – 1,92 eV, 1,98 eV – 2,04 eV, 2,09 eV – 2,16 eV e 2,35 eV – 2,40 eV. O aumento contínuo da fotocondutividade entre estes degraus deve estar vinculado à energia térmica, uma vez que as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Assim sendo, uma possibilidade para estudos com melhor resolução dos níveis de defeitos do BTeO pode ser realizada com medidas de fotocondutividade realizadas a temperaturas baixas. Os incrementos constantes nos intervalos de 2,48 eV a 2,58 eV e a partir de 2,65 eV sugerem a existência de um quase contínuo de níveis de defeito próximos à banda de valência.



(a)



(b)

Figura 4.8 – (a) Coeficientes de fotocondutividade do BTeO para as três direções cristalográficas. E refere-se à direção do campo aplicado. (b) Destaque para o coeficiente de fotocondutividade do material com campo paralelo a direção $\langle 001 \rangle$, onde degraus da curva de fotocondutividade são melhor observados.

4.2.2 - Medidas ac

Espectroscopia de impedância

Esta técnica consiste em submeter à amostra de interesse a campos elétricos alternados com frequências angulares variáveis $\omega = 2\pi f$ e de baixa amplitude, $V(t) = V_0 \exp[i\omega t]$. A corrente de resposta do material é $I = I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]$, onde Φ é o ângulo de fase entre tensão e corrente. A impedância $Z^*(\omega)$ é uma generalização da lei de Ohm, podendo ser descrita como $Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = |Z| \exp [i\Phi]$.

A técnica de espectroscopia de impedância leva em conta uma série de parâmetros e suas representações podem ser realizadas de diversas maneiras envolvendo grandezas como parte real e imaginária da permissividade elétrica, temperatura e frequência do campo aplicado. Em uma das representações, apresenta-se a parte imaginária da impedância em função de sua parte real. Esta representação é conhecida como diagrama de Nyquist. Para o caso mais simples de um sólido com apenas um mecanismo de condução, o diagrama de Nyquist será um semicírculo, cujo diâmetro é igual à resistência do material [62]. Quando o objeto de estudos apresenta mais de um mecanismo de condução, o diagrama de Nyquist do mesmo apresentará a forma de um semicírculo deformado. Neste caso também a diferença entre os pontos de encontro do diagrama de Nyquist com o eixo real do gráfico de impedância equivale à resistência do material à temperatura analisada, permitindo o cálculo de sua condutividade apenas com os parâmetros geométricos do material [62].

As medidas apresentadas nesta sessão foram realizadas no Grupo de Ferroelétricos do DFQ-UNESP de Ilha Solteira em um impedancímetro Agilent 4284A Precision. Foram utilizados eletrodos de tinta prata fixados com processo de cura a 150 °C por 30 minutos. Foram aplicadas voltagens ac de 0,5 V e frequências entre 40 Hz e 1 MHz, com temperaturas entre a ambiente e 500 °C. Medidas acima de 500 °C não foram realizadas devido à influência da degradação da superfície do cristal acima desta temperatura, como descrito no capítulo 3.

A figura 4.11 apresenta diagramas de Nyquist do BTeO com campo elétrico aplicado paralelamente a direção <001> no intervalo de temperatura entre 260 °C

e 300 °C. Já na figura 4.12 encontram-se os diagramas para campos paralelos a direção <010> de 280 °C a 310 °C. Finalmente os diagramas com campos aplicados na direção <100> entre 430 °C a 460 °C podem ser vistos na figura 4.13. Estes intervalos foram escolhidos por apresentarem semicírculos completos.

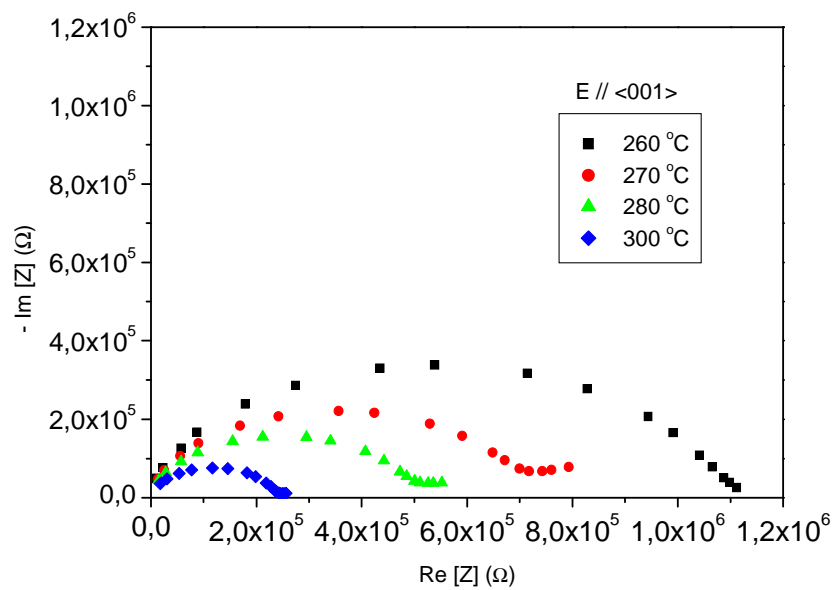


Figura 4.9 – Diagramas de Nyquist do BTeO entre 260 °C e 300 °C realizadas com campo paralelo a direção cristalográfica <001>.

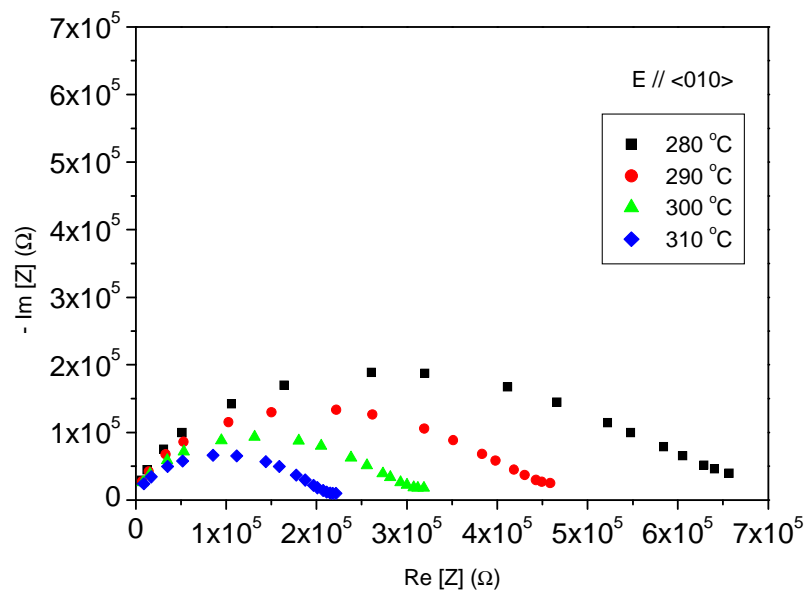


Figura 4.10 – Diagramas de Nyquist do BTeO entre 280 °C e 310 °C realizadas com campo paralelo a direção cristalográfica $\langle 010 \rangle$.

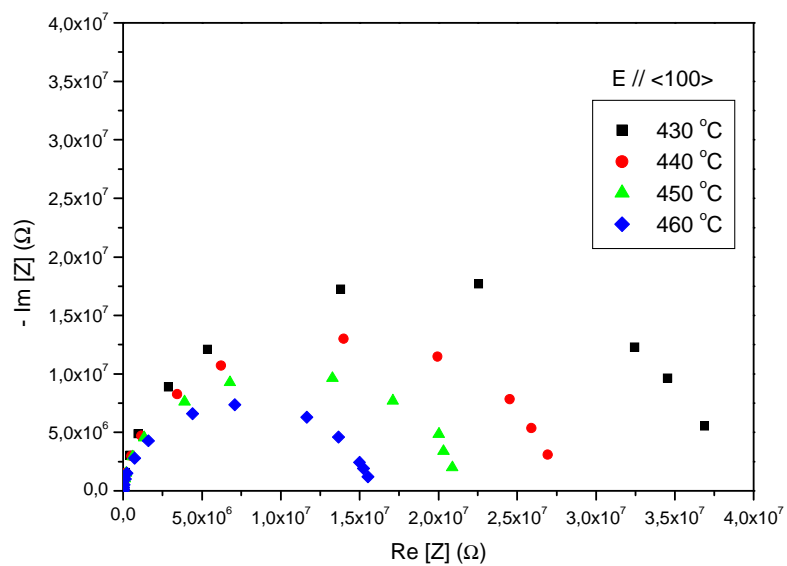


Figura 4.11 – Diagramas de Nyquist do BTeO entre 430 °C e 460 °C realizadas com campo paralelo a direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$.

Os diagramas do BTeO possuem a forma de semicírculos achatados, forma típica de materiais que apresentam mais de um mecanismo de condução, com a curva alcançando a origem para frequências mais altas. Para campos elétricos aplicados nas direções <010> e <001>, uma linha adicional, mais expressiva para temperaturas mais altas, se junta à curva para frequências mais baixas, ao lado direito do semicírculo. Esta linha adicional, para o caso de monocristais, é típica da interação de eletrodos [62].

Como usual para o caso do BTeO, as medidas de propriedades elétricas ac apresentam grande anisotropia. Para o caso dos diagramas de Nyquist, no intervalo de frequências estudado, enquanto para as direções <010> e <001> os semicírculos de impedância apresentam uma linha de adicional típica de interação de eletrodos para temperaturas próximas a 300 °C, para a direção <100>, mesmo a temperaturas acima de 450 °C os diagramas não apresenta esta linha.

Nas medidas apresentadas neste trabalho, para as direções <010> e <001>, os diagramas de Nyquist apresentam semicírculos completos com temperaturas menores que 300 °C, enquanto que para a direção <100> as curvas só se aproximam de semicírculos fechados a temperaturas próximas de 450 °C. Como pode ser visto em cada gráfico, tipicamente quanto maior a temperatura, menor a impedância, se todas demais condições de medidas forem idênticas. Porém, mesmo com as temperaturas mais altas em que obtivemos curvas completas para a direção <100> em relação às demais, os valores máximos obtidos tanto da parte real (resistência) como da parte imaginária da impedância são aproximadamente duas ordens de grandeza maiores que para as demais direções, ou seja, esta direção apresenta menor condutividade para o caso de campos elétricos ac assim como no caso das medidas dc apresentadas na sessão 4.2.1.

Para avaliar o comportamento da condutividade em função da temperatura fizemos os gráficos de $\ln(\sigma) \times (1/T)$ para verificar se os mesmos obedecem a uma equação do tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/kT], \quad (4.12)$$

onde σ é a condutividade do material, σ_0 é um fator pre-exponencial, E_a a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura, a inclinação de um gráfico de $\ln(\sigma) \times (1/T)$ será $-E_a/k$.

A parte real dos diagramas de Nyquist foi utilizada para determinação da condutividade do BTeO às temperaturas em destaque. A partir destas condutividades, foram feitos os gráficos apresentados na figura 4.14 que mostra as curvas de condutividade em função do inverso da temperatura, sendo o eixo das ordenadas apresentado em escala logarítmica natural. Destes gráficos foram calculadas as energias de ativação para cada direção do BTeO.

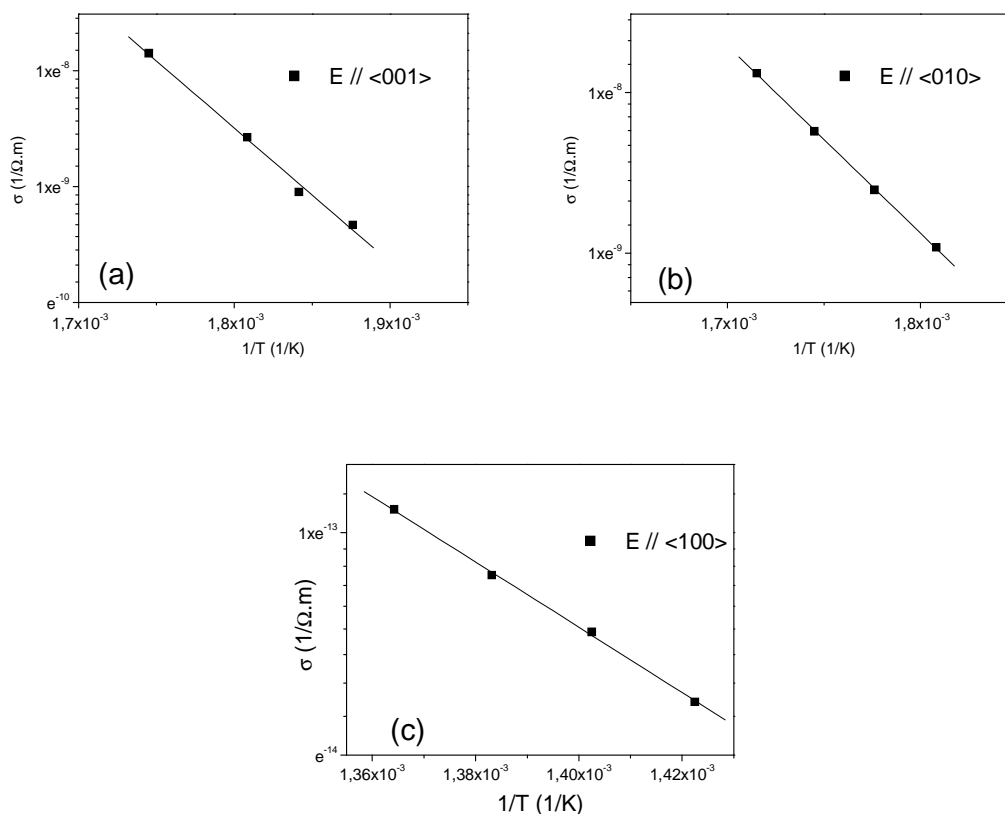


Figura 4.12 – Curvas de condutividade elétrica ac do BTeO em função do inverso da temperatura para campos elétricos aplicados paralelamente às direções (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 010 \rangle$ e (c) $\langle 100 \rangle$.

As curvas de $\ln(\sigma) \times (1/T)$ em todos os casos apresentaram boa linearidade, permitindo o cálculo da energia de ativação no material para cada uma das três direções cristalográficas do BTeO nos intervalos de temperatura citados. Para a direção <001>, o valor de energia de ativação encontrado foi de 0,90 eV enquanto que para a direção <010> o valor obtido foi de 0,92 eV enquanto que para a direção <100> a energia de ativação calculada foi de 1,26 eV, valor consideravelmente maior que o encontrado para as demais direções.

As energias de ativação encontradas são apresentadas na tabela 4.2 juntamente com os valores obtidos por Hartmann [44] utilizando a condutividade dc do material no intervalo entre 150 °C e 500 °C. Apesar das condições distintas de análise, o autor encontra valores próximos aos obtidos neste trabalho. A energia de ativação encontrada pelo autor na direção <100>, de 1,11 eV também é a maior, assim como o valor obtido para a direção <010>, de 1,04 eV é intermediário e a energia de ativação para a direção <001>, de 0,83 eV é a menor. Ressalte-se, entretanto, que os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho são maiores que os publicados por Hartmann nas direções <100> e <001> e é menor no caso da direção <010>.

Tabela 4.3 – Energias de ativação do BTeO.

Direção	<100>	<010>	<001>
Obtidos neste trabalho (ac)	1,26 eV	0,92 eV	0,90 eV
Hartmann (dc) [44]	1,11 eV	1,04 eV	0,83 eV

Como no caso da condutividade dc, o valor da condutividade na direção <001> é maior que na direção <010>. A direção <100> possui uma condutividade ac muito menor que as demais direções (também como no caso da condutividade dc) e, por conseguinte, a energia de ativação nesta direção é consideravelmente maior que nas demais.

Propriedades ferroelétricas

Foram realizadas medidas de polarizabilidade elétrica no BTeO para a direção $\langle 001 \rangle$ também no Grupo de Ferroelétricos do DFQ-UNESP de Ilha Solteira. A medida de tensão no circuito foi realizada utilizando um osciloscópio digital Agilent modelo 54622A. Como fonte de excitação foi utilizada um gerador de funções Agilent 33220A. O sinal do gerador modulou um amplificador de alta tensão Trek 610E, antes de ser ligado ao circuito. A amostra foi imersa em óleo de rícino para evitar faíscas, devido às altas tensões aplicadas.

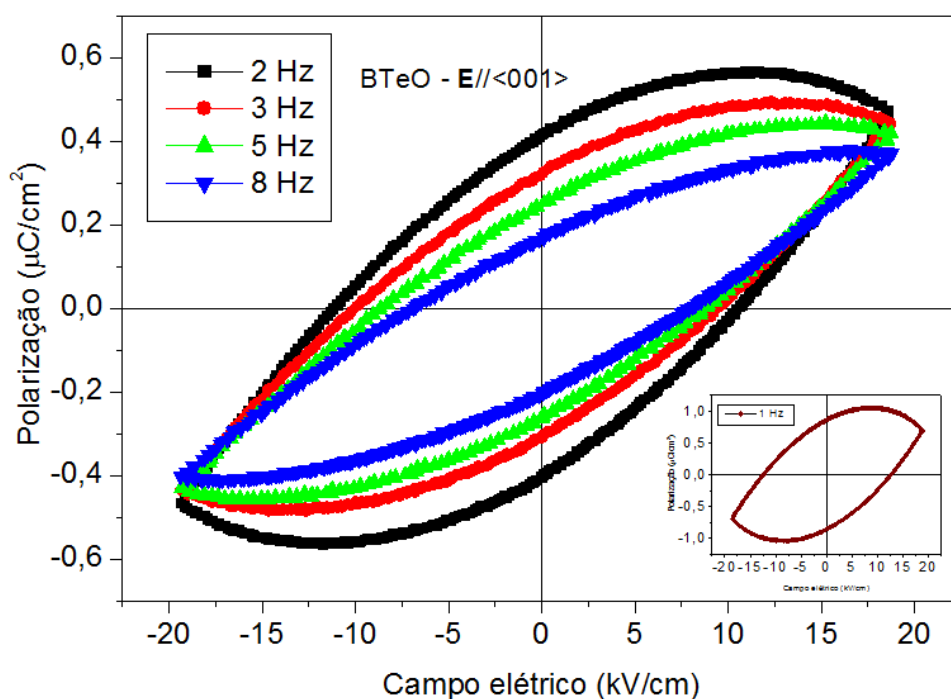


Figura 4.13 – Curvas de histerese ferroelétrica do BTeO entre 2 Hz e 8 Hz. Quadro inserido apresentando histerese ferroelétrica do BTeO para campo com frequência de 1 Hz.

Os resultados são apresentados na figura 4.15, onde histereses foram obtidas para baixas frequências (menores que 10 Hz). A polarização do material diminui com o aumento da frequência do campo, caracterizando uma polarizabilidade de resposta lenta.

As histereses ferroelétricas medidas apresentam curvas arredondadas nas bordas, devido à contribuição de corrente elétrica, como já observado por outros pesquisadores [63], por exemplo, em titanato zirconato de chumbo (PZT). Para o

caso do PZT, esta curva abaulada é observável para campos aplicados de até 10 kV/cm, enquanto que para campos aplicados próximos a 30 kV/cm são obtidas curvas saturadas sem perceptível abaulamento da histerese. No caso do BTeO, mesmo com todos os cuidados tanto com a limpeza da amostra como a imersão em óleo de rícino, faíscas atravessaram a superfície da amostra com campos aplicados próximos a 20 kV/cm.

Os máximos valores de polarização encontrados para o BTeO foram de 1, 0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ com o campo aplicado de frequência de 1 Hz, como destacado no quadro inserido da figura 4.15.

4.3 – Medidas holográficas

O BTeO apresenta uma série de propriedades interessantes, como já citado no capítulo dois, porém é a propriedade fotorrefrativa a de maior interesse tecnológico e científico [13-16].

Uma característica primordial para que um material seja fotorrefrativo é a presença de níveis de energia dentro do bandgap vinculados a defeitos intrínsecos ou extrínsecos gerados, por exemplo, pela inserção de dopantes em sua estrutura.

Para o caso mais simples, onde apenas elétrons podem ser portadores de cargas a serem excitados na estrutura do material, ao incidir-se luz com energia maior que diferença de energia entre o nível doador e a banda de condução, elétrons podem absorver a energia fotônica e serem elevados à banda de condução. No caso do padrão de interferência luminosa, nas regiões claras elétrons presentes são excitados para a banda de condução, podendo ser rearmadilhados em níveis nas franjas escuras (tal deslocamento pode ocorrer tanto por difusão como de forma forçada por algum campo elétrico externo aplicado ao material). Este processo gera um acúmulo de cargas de sinais opostos entre as franjas claras e escuras e, conseqüentemente, um campo elétrico efetivo entre as franjas. Este campo interno é suficiente para gerar uma modulação de índice de refração via efeito eletro-óptico. Esta modulação permite o armazenamento da informação do padrão luminoso, ou seja, a gravação do holograma no volume do material.

Se, ao invés de um objeto apenas espelhos forem utilizados para realizar a incidência da luz sob o material holográfico, será formado padrão de difração com franjas igualmente espaçadas no material. Caso esta configuração seja utilizada sobre um material fotorrefrativo, tanto a gravação da rede de difração holográfica quanto testes com feixe de prova e o apagamento da rede podem fornecer informações sobre as propriedades fotorrefrativas do material, tais como eficiência de difração e portadores de carga.

Propriedades fotorrefrativas

Os estudos e aplicações de efeito fotorrefrativo são realizadas por técnicas de mistura de onda nas quais o material é irradiado com um perfil senoidal de intensidade óptica criado pela interferência de duas ondas planas de comprimento de onda λ , formando um ângulo 2θ entre si. Esse padrão de intensidades cria uma grade associada ao índice de refração Δn , que pode ser medido quantitativamente pela difração de um feixe de prova que passa pela grade. Para grades fotorrefrativas, a eficiência de difração é [64]

$$\eta_n = (1 - e^{-\alpha d}) \operatorname{sen}^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta},$$

onde d é o comprimento de interação óptica no cristal e a mudança de índice de refração é

$$\Delta n = (1/2) n_0^3 r_{\text{eff}} E_{sc},$$

sendo n_0 o índice de refração do cristal e r_{eff} é o coeficiente eletro-óptico correspondente à orientação do cristal em relação à polarização do feixe de prova utilizado. O campo elétrico de carga espacial criado pelo deslocamento de cargas é

$$E_{sc} = \frac{NeL}{\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{KL}{1+(KL)^2} \right),$$

onde N é a densidade de cargas difundida ao longo de um comprimento L , ϵ é a constante dielétrica estática, $\mathbf{K} = 2\pi/\Lambda$ é o vetor da grade e Λ é o período da grade.

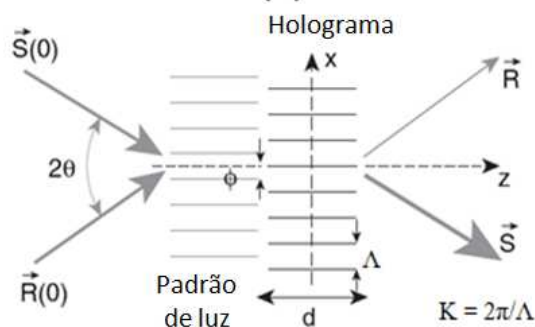


Figura 4.14 – Gravação de holograma de índice de refração com diferença de fase $\varphi = \varphi_p$ referente padrão de franjas de gravação. [65 - modificado]

A figura 4.14 apresenta o esquema de gravação de um holograma volumétrico de índice de refração com uma diferença de fase entre o padrão de luz e a grade holográfica; esta diferença de fase é importante a depender da técnica de mistura de ondas que se deseja utilizar. No caso da mistura de ondas, onde as intensidades $|\vec{S}(0)|$ e $|\vec{R}(0)|$ são conhecidas, os dados de intensidade $|\vec{S}|$ e $|\vec{R}|$ são coletados durante o processo de gravação, sem perturbar a gravação.

As medidas holográficas em cristais de BTeO obtidos neste trabalho foram realizadas com um laser de 633 nm no Grupo de Óptica e Modelagem Numérica da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Campinas (UNICAMP) em Limeira e com o Laboratório de Óptica da UNICAMP.

Testes foram realizados para determinação de diversos parâmetros a partir de medidas de apagamento de hologramas gravados. Foram analisadas a influência do tempo de gravação, da direção dos vetores de polarização da luz incidente e da posição do vetor \mathbf{K} da rede gravada em relação aos eixos cristalográficos do material, bem como a influência do módulo do vetor \mathbf{K} e da intensidade da luz incidente na eficiência de difração do holograma. Dois dos resultados de apagamento dos hologramas gravados no BTeO são apresentados na figura 4.14.

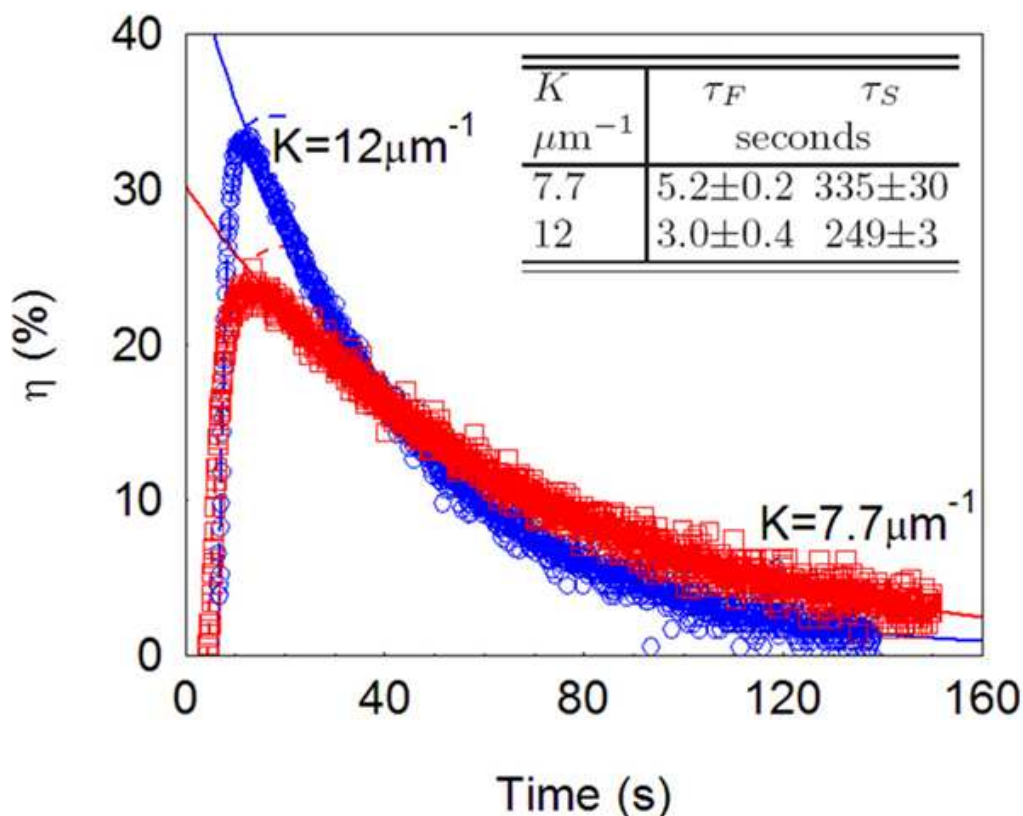


Figura 4.15 – Curvas de apagamento holográfico em cristais de BTeO gravados com laser de 633 nm. A tabela inserida destaca os tempos de resposta de apagamento das redes gravadas. [66 – modificado].

Os estudos revelaram a gravação de dois hologramas, sendo um rápido e um lento, que são baseados no movimento de cargas opostas, possivelmente elétrons e buracos. As curvas apresentadas na figura 4.15 mostram a evolução temporal do apagamento de hologramas gravados por 5 minutos e com o vetor da rede de difração \mathbf{K} com módulos iguais a $12 \mu\text{m}^{-1}$ (curva azul) e $7,7 \mu\text{m}^{-1}$ (curva vermelha); em destaque, a tabela com os tempos de resposta de carga rápido (τ_F) e lento (τ_S) em cada caso [66 - modificado]. Para o caso do vetor da rede de difração \mathbf{K} de $7,7 \mu\text{m}^{-1}$ τ_F vale ($5,2 \pm 0,2$) s, enquanto que τ_S vale (335 ± 30) s. Já para o do vetor da rede de difração \mathbf{K} de $12 \mu\text{m}^{-1}$ τ_F vale ($3,0 \pm 0,4$) s, enquanto que τ_S vale (249 ± 3) s.

Este é o primeiro estudo holográfico realizado em cristais de BTeO com comprimento de onda maior que 532 nm (1,96 eV). Este resultado é importante

principalmente por demonstrar que é possível excitar-se portadores de carga no material utilizando-se radiação eletromagnética com energias menores que dois elétrons-volt. Vale destacar ainda que, para materiais fotorrefrativos com gravação de duas redes, as aplicações tecnológicas se voltam principalmente para mídias de gravação duráveis.

Nossos estudos mostram que o material consegue alcançar eficiências de difração maiores que 30 % para o feixe de excitação com energia de aproximadamente 1,95 eV. A gravação das duas redes, uma de resposta rápida e outra de resposta lenta confirmam a existência de níveis doadores e aceitadores no bandgap do BTeO, ambos excitáveis com energias menores ou iguais à do laser vermelho utilizado.

4.4 – Medidas fotovoltaicas

Os altos valores de eficiência de difração apresentados pelo BTeO, que podem passar de 30%, sugeriram que o material poderia ser fotovoltaico, como no caso do niobato de lítio, uma vez que a gravação da rede de difração depende, entre outros, do deslocamento de cargas, ou seja, a existência de uma diferença de potencial naturalmente gerada pelo material auxilia na formação desta rede.

Testes foram realizados, com feixes laser expandidos de 543 e 633 nm. O resultados são apresentados na tabela 4.4, onde λ é o comprimento de onda da luz incidente, I é a corrente que atravessa o material, i é a intensidade da luz incidente, J é a densidade de corrente.

Tabela 4.4 – Resultado das medidas fotovoltaicas no BTeO nas três direções cristalográficas

FACES ELETRODOS	λ (nm)	I (pA)	i (W/m ²)	J (nA/m ²)	J/i (nA/W)
(001) e (00 $\bar{1}$)	633	0,54	104	18,2	0,17±0,02
(001) e (00 $\bar{1}$)	543	0,60	49,1	20,2	0,41±0,07
(010) e (0 $\bar{1}$ 0)	633	0,36	101	16,6	0,16±0,02
(010) e (0 $\bar{1}$ 0)	543	0,35	44,4	16,2	0,4±0,1
(100) e ($\bar{1}$ 00)	633	0,02	87,4	0,96	0,011±0,006
(100) e ($\bar{1}$ 00)	543	0,04	47,3	1,92	0,04±0,02

Nossos estudos comprovaram a existência da propriedade fotovoltaica no BTeO, que apresenta melhor resposta nas direções $\langle 001 \rangle$ e $\langle 010 \rangle$. Estes resultados tornam promissores estudos futuros com demais variáveis, tais como variação da corrente com a intensidade da luz, com luz polarizada, testes com outros valores de comprimento de onda, entre outros.

Além disso, estudos apontam que o movimento espontâneo de elétrons do efeito fotovoltaico volumétrico de materiais ferroelétricos pode estar associado à geração de fotoelétrons com distribuição assimétrica em seus momentos [67, 68]. Para o caso do BTeO, onde tanto os átomos de Bi^{3+} quanto de Te^{4+} apresentam um par de elétrons com configuração assimétrica ($6s^2$ para o bismuto e $5s^2$ para o telúrio), este par é um forte candidato para a geração de fotoelétrons com distribuição assimétrica e sua capacidade fotovoltaica, porém estudos adicionais são necessários para confirmar tal hipótese.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Dos resultados

No presente trabalho crescemos monocristais de BTeO utilizando uma técnica de duplo cadinho que, na forma usada, até onde é de nosso conhecimento, é inédita. O sistema de duplo cadinho foi utilizado para reduzir a perda de óxido de telúrio na fase líquida de crescimento devido a sua alta pressão de vapor à temperatura de fusão do BTeO. O controle da perda do óxido no cadinho interno se deu através da mais alta taxa de evaporação da fase líquida do cadinho externo, que continha um percentual maior de TeO₂. O uso desta técnica permite o crescimento de cristais de telurito de bismuto por longos períodos com baixa velocidade de puxamento para minimizar a formação de defeitos nos cristais em crescimento.

Nossos estudos revelaram que a taxa de rotação é um parâmetro crítico do crescimento de cristais de BTeO. A realização de processos com baixas velocidades (5 rpm) leva a formação de uma capa pobre em TeO₂ que envolve o cristal em crescimento. Velocidades de rotação acima de 10 rpm são requeridas não devendo, entretanto, exceder-se muito este valor para minimizar o risco de clivagem durante o processo de crescimento.

Estudos de composição da capa que envolve cristais de BTeO crescidos com taxas de rotação de 5 rpm revelaram que esta capa corresponde a uma fase mais pobre em telúrio. Esta mesma fase também é formada na superfície de cristais de BTeO quando aquecidos a temperaturas maiores que 600 °C.

Realizamos a orientação dos cristais por difração de raios X pelo método de Laue e processamos de forma igualmente bem-sucedida os cristais. Vale ressaltar as dificuldades inerentes a tal processamento no caso do BTeO, devido à presença do plano de clivagem no material.

Medidas de espectroscopia óptica foram realizadas revelando uma série de características já publicadas assim como novos resultados que exigem uma sequência de estudos detalhados para melhor compreensão.

Estudos de condução e fotocondução realizados neste trabalho destacam a forte anisotropia do material. Através de medidas de espectroscopia de impedância foi possível calcular as energias de ativação do BTeO para suas três direções principais.

Realizamos experimentos de registro holográfico em BTeO pela primeira vez com feixes laser de 633 nm e medidas de apagamento de hologramas revelaram que o material grava duas redes holográficas que competem entre si, uma de resposta rápida (com tempo de apagamento característico de alguns segundos) e uma de resposta lenta (com tempo de apagamento da ordem de alguns minutos), contradizendo a maioria dos resultados até então publicados por outros autores que apresentam o material como sendo exclusivamente de resposta lenta. As direções de propagação da luz e de sua polarização se mostraram de grande influência para a gravação de hologramas.

O efeito fotovoltaico foi pela primeira vez identificado no BTeO. O material apresentou resposta nas três direções cristalográficas para os comprimentos de onda testados. Os testes realizados mostram que esta propriedade também é influenciada pela estrutura do material.

Das perspectivas

O BTeO é um material ferroelétrico impróprio, fotocromico, fotovoltaico, fotorrefrativo, opticamente biaxial, com ampla janela óptica, entre outras várias características interessantes quanto às propriedades elétricas e ópticas. Mesmo sua existência sendo conhecida desde os anos de 1970 o material apresenta uma série de características ainda não estudadas (tais como os coeficientes eletro-

ópticos, a estrutura de defeitos dentro do *bandgap*) ou que exigem um estudo mais detalhado (tais como suas características holográficas, suas propriedades ferroelétricas e fotovoltaicas) ou ainda, da dependência de suas propriedades com a inserção de dopantes. Por conseguinte, suas potencialidades tecnológicas tanto no que diz respeito às propriedades fotorrefrativas, fotovoltaicas, ou até mesmo como possível matriz para laser de estado sólido ou detector de radiação ionizante se encontram em aberto.

Através deste trabalho determinamos um novo método para crescimento de cristais de BTeO, mas que possivelmente ainda poderá ser aprimorado, por exemplo, através do ajuste fino da composição da fase líquida no cadinho externo. Além disso, através do processamento de monocristais, obtivemos amostras e sementes que serão utilizadas em experimentos posteriores. Finalmente, as caracterizações realizadas serão úteis na delimitação de estudos futuros.

Referências bibliográficas

- [1] - ASHKIN, A.; BOYD, G. D.; DZIEDZIC, J. M.. "Resonant optical second harmonic generation and mixing". "Journal of Quantum Electronics, vol. 2, 109, 1966.
- [2] - CHEN, F.S.; DENTON, R.T.; NASSAU, K.; BALLMAN, A.A.. "Optical memory planes using LiNbO₃ and LiTaO₃". Applied Physics Letters, vol. 56, 782, 1968.
- [3] - CHEN, F.S.. "Optically Induced Change of Refractive Indices in LiNbO₃ and LiTaO₃". Journal of Applied Physics, vol. 40, 3389, 1969.
- [4] - AMODEI, J.J.. "Electron diffusion effects during hologram recording in crystals". Applied Physics Letters, vol. 18, 22, 1971.
- [5] – PELTIER, M.; AND MICHERON, F.. "Volume hologram recording and charge transfer process in Bi₁₂SiO₂₀ and Bi₁₂GeO₂₀". Journal of Applied Physics, vol. 48, 3683, 1977.
- [6] - HERRIAU, J.P.; DELBOULBE, A.; HUIGNARD, J.P.. "Non destructive testing using real time holographic interferometry in BSO crystals". The International Society for Optical Engineering, vol. 398, 123, 1983.
- [7] – FOOTE, P.D.; HALL, T.J.; ALDRIDGE, N.B.; LEVENSTON, A.G.. "Photorefractive materials and their applications in optical image processing". IEE Proceedings, vol. 133, 83, 1986.
- [8] – HESSELINK, L.; ORLOV, S.S.; LIU, A.; AKELLA, A.; LANDE, D.; NEURGAONKAR, R.R.. "Photorefractive materials for nonvolatile volume holographic data storage". AAAS Scienc, vol. 282, 1089, 1998.
- [9] – POUET, B.; KRISHNASWAMY, S.. "Dynamic holographic interferometry by photorefractive crystals for quantitative deformation measurements". Applied Optics, vol. 35, 787, 1996.
- [10] – OLIVEIRA, I.; FREJLICH, J.. "Photorefractive holography for 2D mechanical vibrations measurement". Latin America Optics and Photonics Technical Digest, LM2A.6, 2012.
- [11] – RAHN, M.D.; WEST, D.P.; KHAND, K.; SHAKOS, J.D.; SHELBY, R.M.. "Digital holographic data storage in a high-performance photorefractive polymer composite". Applied Optics, vol. 40, 3395, 2001.

- [12] – GESUALDI, M.R.R.. “Photorefractive digital holographic microscopy: an application in microdevices surfaces”. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, vol. 12, 594, 2013.
- [13] – FÖLDVÁRI, I; SCRIPSICK, M; HALLIBURTON, L. “Photorefractive effects in Bi_2TeO_5 single crystals”. *Physics Letters A*, 84, 1991.
- [14] – FÖLDVÁRI, I; LIU, H; POWELL, R. “Investigation of the photorefractive effect in Bi_2TeO_5 ”. *Journal of Applied Physics*, vol. 71, 5465, 1992.
- [15] – FÖLDVÁRI, I; PÉTER, A; SZAKÁCS, O; MUNOZ, A. “Improvement in quality and performance of photorefractive Bi_2TeO_5 ”. *Journal of Crystal Growth*, vol. 198, 482, 1999.
- [16] – I.; DENZ, C.; PETER, A.; PETTER, J.; VISINKA, F.. “Bismuth tellurite – a new material for holographic memory”. *Optics Communications*, vol. 177, 105, 2000.
- [17] – FÖLDVÁRI, I; HORN, W; DENZ, C. “Holographic data storage in photorefractive bismuth tellurite”. *Journal of Physics D: Applied physics*, vol. 41, 107, 2008.
- [18] – KUMARAGURUBARAN, S; KRISHNAMURTHY, D; SUBRAMANIAN, C; RAMASAMY, P. “Synthesis, growth and characterization of bismuth tellurite crystals”. *Journal of Crystal Growth*, vol. 209, 855, 2000.
- [19] – MERCURIO, D; FARISSI, M; FRIT, B; GOURSAT. P. “Etude structurale et densification d'un nouveau materiau piezoelectrique: Bi_2TeO_5 ”. *Materials Chemistry and Physics*, vol 9, 467, 1983.
- [20] – FÖLDVÁRI, I; PÉTER, A; VOSZKA, R. “Growth and properties of Bi_2TeO_5 single crystals”. *Journal of Crystal Growth*, vol. 100, 75, 1990.
- [21] – PETER, A; SZAKÁCS, O; FÖLDVÁRI, I; BENCS, L; MUNOZ, A. “Dopants in Photorefractive Bismuth Tellurite Bi_2TeO_5 Crystals”. *Materials Research Bulletin*, vol. 31, 1067, 1996.
- [22] – FÖLDVÁRI, I; KAPPERS, L; BARTRAM, R; PÉTER, A. “Photochromic effects in $\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{:Cr}$ crystals”. *Optical Materials*, vol. 10, 47, 1998.
- [23] – FÖLDVÁRI, I; SOSA, R; WATTERICH, A; MUNOZ, A; MAILLARD, R; KUGEL, G. “Photoluminescence of Er^{3+} ions in Bi_2TeO_5 single crystals”. *Journal of Luminescence*, vol. 111, 25, 2005.
- [24] – FÖLDVÁRI, I; BARALDI, A; CAPELLETTI, R; MAGNANI, N; SOSA, R; MUNOZ, A; KAPPERS, L; WATTERICH, A. “Optical absorption and Luminescence of Ho^{3+} ions in Bi_2TeO_5 single crystal”. *Optical Materials*, vol. 29, 688, 2007.
- [25] - STEFANOVICH, S.Y.; SADOVSKAYA, L.Y.; ANTONENKO, A.M.. "Phase transition in bismuth tellurite". *Fiz Tverd. Tela*, vol. 33, 2215, 1991 (em russo).

- [26] – FABRIS, Z. V. Dissertação: “Crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 ”. Goiânia, 2010.
- [27] – SADOVSKAYA, L.; AGARKOV, K.; KUDZIN, A.; SOKOLYANSKII, G.; ELISEYEV, V.. “Optical absorption in Bi_2TeO_5 single crystals”. The International Society for Optical Engineering, vol. 2795, 271, 1996.
- [28] – KIKUCHI, T; KITAMI, Y; YOKOYAMA, M. “Pseudo-binary system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ in air”. Journal of Materials Science, vol. 24, 4275, 1989.
- [29] – PÖPPL, L; SZALLE, Z. “Reactions and phases within the TeO_2 -rich part of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ system, the non-equilibrium phase diagram”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 74 , 375, 2003.
- [30] – OK, K; BHUVANESH, N; HALASYAMANI, P. “ Bi_2TeO_5 : Synthesis, Structure and Powder Second Harmonic Generation Properties”. Inorganic Chemistry, vol. 40, 1978, 2001.
- [31] – KUMARAGURUBARAN, S; KRISHNAMURTHY, D; SUBRAMANIAN, C; KAMASAMY, P. “Investigations on the growth of Bi_2TeO_5 and TeO_2 crystals”. Journal of Crystal Growth, vol. 197, 210, 1999.
- [32] – FU, S; OZOE, H. “Characteristics in growth of Bi_2TeO_5 single crystals by a floating zone”. Journal of Materials Processing & Manufacturing Science, vol 10, 107, 2001.
- [33] – CHEN, H.; LI, R.; GE, C.; GE, X.; XU, W.. “Bridgman growth of bismuth tellurite crystals”. Materials Letters, vol. 59, 3608, 2005.
- [34] – MANDULA, G; KOVÁCS, L; PÉTER, Á; HARTMANN, E. “Refractive index measurements on bismuth tellurium oxide (Bi_2TeO_5) single cristal”. Optical Materials, vol. 1, 161, 1992.
- [35] – DUBINSKAYA, O.F.; KUDZIN, A.Y.; SADOVSKAYA, L. Y.; SOKOLYANSKII, G.K.. “Photoconductivity of bismuth tellurite”. Sovietic Physic Solid State, vol. 34, 171, 1992.
- [36] – PETER, A.; KAPPERS, L. A.; GILLIAM, O. R.; CAPELLETI, R.. “Basic spectroscopic properties of bismuth tellurium oxide, Bi_2TeO_5 ”. Journal of Material Science, vol. 27, 750, 1992.
- [37] – KLEINNYX, R.S.; FORTINY, W.; “Raman spectra in Bi_2TeO_5 as a function of the temperature and the polarization”. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 10, 3659, 1998.
- [38] – DOMORASTSKII, K.V.; PASTUKHOV, V.I.; KUDZIN, A.Y.; SADOVSKAYA, L.Y.; RIZAK, V.M.; STEFANOVICH, V.A.. “Raman scattering in the Bi_2TeO_5 single crystals”. Physics of the Solid State, vol. 42, 1404, 2000.

- [39] – SOSA, R.; I.; WATTERICH, A.; MUNOZ, A.; MAILLARD, R.S.; KUGEL, G.. “Photoluminescence of Er³⁺ ions in Bi₂TeO₅ single crystals”. *Journal of Luminescence*, vol. 111, 25, 2005.
- [40] – I.; BARALDI, A.; CAPELLETTI, R.; MAGNANI, N.; SOSA, R.; MUNOZ, A.; KAPPERS, L.A., WATTERICH, A.. “Optical absorption and luminescence of Ho³⁺ ions in Bi₂TeO₅ single crystals”. *Optical Materials*, vol. 29, 688, 2007.
- [41] – DOMINIAC-DZIK, G.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; LISIECKI, R.; I.. “Spectroscopic properties of Tm³⁺: Bi₂TeO₅ single crystals”. *Crystal Research Technology*, vol. 42, 1335, 2007.
- [42] - DOMINIAC-DZIK, G.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; I.; LENGYEL, K.. “Spectroscopic properties of the Yb³⁺ doped Bi₂TeO₅ single crystals”. *Optical Materials*, vol. 30, 139, 2007.
- [43] - LISIECKI, R.; DOMINIAC-DZIK, G.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; I.; PETER, A.. “Energy transfer and up-conversion in Bi₂TeO₅ crystals co-doped with Yb³⁺ and TM³⁺”. *Optical Materials*, vol. 31, 306, 2008.
- [44] – HARTMANN, E. “Electrical Conductivity of Bi₂TeO₅ Single Crystals at High Temperatures”. *Crystal Research and Technology*, vol. 36, 911, 2001.
- [45] – MATARE, H.F.. “General considerations concerning the double-crucible method to grow uniformly doped germanium crystals of high perfection”. *Solid State Electronics*, vol. 6, 163, 1963.
- [46] – SOXMAN, E.J.. “Hollow crystals of hexagonal ZnS”. *Journal of Applied Physics*, vol. 34, 948, 1963.
- [47] – HANYU, M.; ITO, T.; MATSUKURA, M.; NATORI, M.; NAKAMURA, O.; FURUKAWA, Y.; MATSUMURA, S.. “Oxide single crystal manufacture, for optoelectronic device, involves evaporating flux in crucible without supply of additional raw material using one part of raw material as flux”. *Classificação internacional de patentes C30B-015/00; C30B-029/30, Número de patente: JP2005187230-A*.
- [48] – MARAIN, C.; DIAEGUEZ, E.. “Orientation of single crystals by back-reflection Laue pattern simulation. N.J. Word Scientific, Singapura, 1999.
- [49] – CARVALHO, J.F.; FABRIS, Z.V.; OLIVEIRA, I.; FREJLICH, J.. “Crystal growth of Bi₂TeO₅ by a double crucible Czochralski method”. *Journal of Crystal Growth*, vol. 401, 795, 2014.
- [50]- ZHIFU, S.; KEDING, L.; FALAN, T.; JINGYI, Z.. “Pingguite: a new bismuth tellurite mineral”. *Acta Mineralogica Sinica*, vol. 14, 315, 1994.

- [51] – SAKAI, H.; YAMAMOTO, M.; NAKASHIMA, S.; MAEDA, Y.. “Investigation of a high-temperature phase of 3 Bi₂O₃-2TeO₂ binary oxide”. *Hyperfine Interactions*, vol. 90, 401, 1994.
- [52] – GRABMAIER, B.C.; OBERSCHMID, R.. “Properties of pure and doped Bi₁₂GeO₂₀ crystals”. *Phys. Stat. Sol.*, vol. 96, 199, 1986.
- [53] – NAKAMOTO, K. “Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds”. 4^a edição, Wiley-Interscience, 1997.
- [54] – BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C.. “Luminescent materials”. 1a edição, Springer-Verlag, Berlim, 1994.
- [55] – WOLFERT, A.; BLASSES, G.. “Luminescence of Bi³⁺-doped crystals of Cs₂NaYBr₆ and Cs₂NaLaCl₆”. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 59, 133, 1985.
- [56] – TIMMERMANS, C.W.; BLASSES, G.. “The luminescence of some oxidic bismuth and lead compounds”. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 52, 222, 1984.
- [57] – MONTENEGRO, R.; FABRIS, Z.V.; OLIVEIRA, T.S.; CARVALHO, J.F.. “Luminescence in different binary bismuth oxides”, *article in progress*.
- [58] – NOWICH, A.. “Crystal properties via group theory”, 1^a edição. Cambridge University Press, Nova Iorque, 1995.
- [59] – KITTEL, C.. “Introduction to Solid States Physics”, 7^a edição. Wiley, Nova Iorque, 1996.
- [60] – GUNTER, P.; HUIGNARD, J.P.. “Photorefractive materials and their applications”. *Topics in Applied Physics*, vol. 61. Springer-Verlag, Berlim, 1988.
- [61] – MONTENEGRO, R.; INOCENTE-JUNIOR, N.; FREJLICH, J.. “New possibilities for the measurement of wavelength-resolved photoconductivity”. *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, 43905, 2006.
- [62] – BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R.. “Impedance Spectroscopy”, 2^a edição, Wiley-Interscience, 2005.
- [63] – YAN, H.; INAM, F.; VIOLA, G.; NING, H.; ZHANG, H.; JIANG, Q.; ZENG, T.; GAO, Z.; REECE, M.J.. “The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops”. *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 1, 107, 2011.
- [64] – BYLSMA, R; OLSON, D; GLASS, A. “Photochromic gratings in photorefractive materials”. *Optics Letters*, vol. 13, 8535, 1988.
- [65] – FREJLICH, J. “Fundamental Concepts, Holographic Recording and Materials Characterization”. *Photorefractive Materials*, Wiley-Interscience, 2007.

[66] – OLIVEIRA, I.; CARVALHO, J.F.; FABRIS, Z.V.; FREJLICH, J.. “Holographic recording and characterization of photorefractive Bi_2TeO_5 crystals at 633 nm wavelength light”. *Journal of Applied Physics*, vol. 115, 163514, 2014.

[67] – KRAUT, W.; BALZ, R.V.. “Anomalous bulk photovoltaic effect in ferroelectrics: a quadratic response theory”. *Physical Review B*, vol. 19, 1548, 1979.

[68] – HEYSZENAU, H.. “Electron transport in the bulk photovoltaic effect”. *Physical Review B*, vol. 18, 1586, 1978.