

SÍNTESE DE NIOBATO DE LÍTIO E
CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS PELA
TÉCNICA DE CZOCHRALSKI

Karla Balzuweit



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

A presente tese, intitulada: "Síntese de Niobato de Lítio e Crescimento de Monocristais pela Técnica de Czochralski", sob a orientação do Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira, submetida à Comissão Examinadora abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do Grau de Mestre em Física em 05 de setembro de 1988.

Belo Horizonte, 05 de setembro de 1988


Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira
- Presidente da Comissão Examinadora
Departamento de Física - UFMG


Prof. Oscar Nassif de Mesquita
Departamento de Física - UFMG


Prof. Wagner Eustáquio de Carvalho
Departamento de Física - UFMG

**Quando a águia do Norte
voar com o condor do Sul -
despertará o espírito da terra**

Profecia dos Incas peruanos

' a todos meus amigos que
têm e sempre terão um
lugar em minha vida '

AGRADECIMENTOS

- **Ao Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira pela orientação, apoio e disponibilidade**
- **Aos Profs. Alair Silvério Chaves e Marcus Bastos Lacerda Santos por sua ajuda na técnica de conoscofia**
- **Ao Prof. Wagner Nunes Rodrigues por sua ajuda nas técnicas de corte e polimento**
- **A CAPES pelo apoio financeiro**
- **Aos colegas, professores, técnicos e funcionários do Departamento de Física pela ajuda e apoio constantes**
- **Aos meus amigos e minha família pela amizade, apoio, carinho e paciência durante estes anos**

RESUMO

Os monocristais de niobato de lítio (LiNbO_3) têm sido amplamente estudados devido a suas propriedades piezoelétricas e óticas e à grande variedade de aplicações que daí decorrentes. O presente trabalho foi desenvolvido em duas etapas: primeiramente sintetizamos o composto niobato de lítio a partir do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e do carbonato de lítio (Li_2CO_3) e na segunda etapa obtivemos monocristais do composto pela técnica de Czochralski (puxamento). Procedemos também a análises de raio X e conoscopia ótica que nos permitiu comprovar a boa qualidade das amostras.

ABSTRACT

Lithium niobate(LiNbO_3) single crystals have been largely studied because of their piezoelectric and optical properties and the consequent applications. The present work deals with two stages: The first is the synthesis starting from niobium oxide(Nb_2O_5) and lithium carbonate(Li_2CO_3) and the second is the single crystal growth using the Czochralski technique(or pulling). X-ray and optical conoscopy were also performed and demonstrated the good quality of the samples.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução -----	página	1
Capítulo 2 - O composto Niobato de Lítio -----	página	5
2.1 - O diagrama de fase do LiNbO_3 -----	página	6
2.2 - A estrutura cristalina do LiNbO_3 -----	página	10
2.3 - Propriedades físicas -----	página	15
2.3.1 - O ponto Curie -----	página	15
2.3.2 - O efeito foto-refrativo -----	página	16
2.3.3 - Birrefringência e gerador de segundo harmônico -----	página	17
2.3.4 - Propriedades elasto-acústicas --	página	21
2.3.5 - Propriedades dielétricas -----	página	22
2.3.6 - Propriedades piezoelétricas -----	página	24

2.3.7 - Propriedades elétricas -----	página 25
Capítulo 3 - Síntese e crescimento -----	página 26
3.1 - A técnica de Czochralski -----	página 27
3.2 - A síntese de LiNbO_3 -----	página 33
3.3 - O crescimento de LiNbO_3 por Czochralski-----	página 37
Capítulo 4 - A síntese de Niobato de Lítio (LiNbO_3) -	página 41
4.1 - A preparação do material -----	página 43
4.2 - A síntese -----	página 45
Capítulo 5 - Crescimento e preparação de amostras ----	página 53
5.1 - O crescimento de cristais de LiNbO_3 pela	
técnica de Czochralski -----	página 54
5.1.1 - O sistema de puxamento -----	página 54
5.1.2 - A semente -----	página 57
5.1.3 - O cadinho -----	página 58

5.1.4 - O resfriamento -----	página 62
5.2 - Preparação de amostras -----	página 67
5.2.1 - O corte dos cristais -----	página 67
5.2.2 - O polimento dos cristais -----	página 68
Capítulo 6 - Resultados -----	página 76
6.1 - Os cristais -----	página 77
6.2 - Análise das amostras -----	página 93
6.1.1 - Fotos de Laue -----	página 93
6.1.2 - Conoscopia -----	página 94
Capítulo 7 - Conclusões -----	página 100
Referências -----	página 103

CAPÍTULO 1

Introdução

O composto niobato de lítio (LiNbO_3), tem despertado cada vez mais o interesse dos pesquisadores e de pessoas ligadas à indústria por sua grande variedade de aplicações, destacando-se por exemplo seu uso como: estabilizador de frequência, modulador de laser⁽¹⁾, transdutor de ondas eletromagnéticas, gerador de ultrassom, oscilador paramétrico, gerador de segundo harmônico, propagação de ondas acústicas e memória ótica⁽²⁾. O que mais tem chamado atenção no LiNbO_3 são suas aplicações em ótica não linear, principalmente como memória ótica.

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar o composto LiNbO_3 e crescer monocristais, procurando-se determinar os parâmetros de crescimento ótimo do sistema utilizado

Para isso, foram desenvolvidos e aprimorados os equipamentos necessários aos objetivos do trabalho.

No capítulo 2, apresentamos as propriedades do LiNbO_3 consideradas mais relevantes pela literatura.

A escolha do processo de síntese recaiu sobre a síntese no estado sólido, cujos parâmetros já são bastante conhecidos na literatura. Este processo será discutido com mais detalhes no capítulo 3. No capítulo 4 mostraremos como o trabalho foi desenvolvido e os resultados obtidos.

No crescimento, a técnica empregada foi a de Czochralski (ou puxamento), que pela literatura é a mais empregada e a que apresenta em geral os melhores resultados. No capítulo 3 será discutida também a técnica de Czochralski de modo geral, mas uma discussão mais específica da técnica e suas aplicações são deixadas para o capítulo 5. Ainda neste capítulo apresentamos uma seção sobre a preparação das amostras para

CAPÍTULO 2

O composto Niobato de Lítio (LiNbO_3)

4/5

2.1 - O DIAGRAMA DE FASE DO LiNbO_3

No sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, o diagrama de fase mostra os compostos $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$, Li_3NbO_4 , LiNb_3O_8 , LiNbO_3 , dos quais o mais estudado é o LiNbO_3 . Este diagrama de fase foi primeiramente determinado por A. Reisman e F. Holtzberg⁽³⁾ e depois mais precisamente por P. Lerner et al.⁽⁴⁾ e L.O. Svaasand et al.^(5,6). Além de cristais de LiNbO_3 , têm sido crescidos cristais de LiNb_3O_8 ⁽⁵⁾ utilizando várias técnicas de crescimento como solução aquosa, o método de Stepanov⁽⁷⁾ e Czochralski (puxamento)⁽²⁾, sendo esta a mais empregada.

Na figura 2.1, temos um diagrama de fase do sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ que mostra o composto niobato de lítio (LiNbO_3) numa composição idealizada (50% de Li_2CO_3 e 50% de Nb_2O_5). Já a figura 2.2 mostra que o ponto de fusão congruente,

Isto é, não ocorre segregação de Nb_2O_5 ou Li_2O , do $LiNbO_3$ ocorre entre 48,5% e 48,6% moles de Li_2O ⁽⁸⁾.

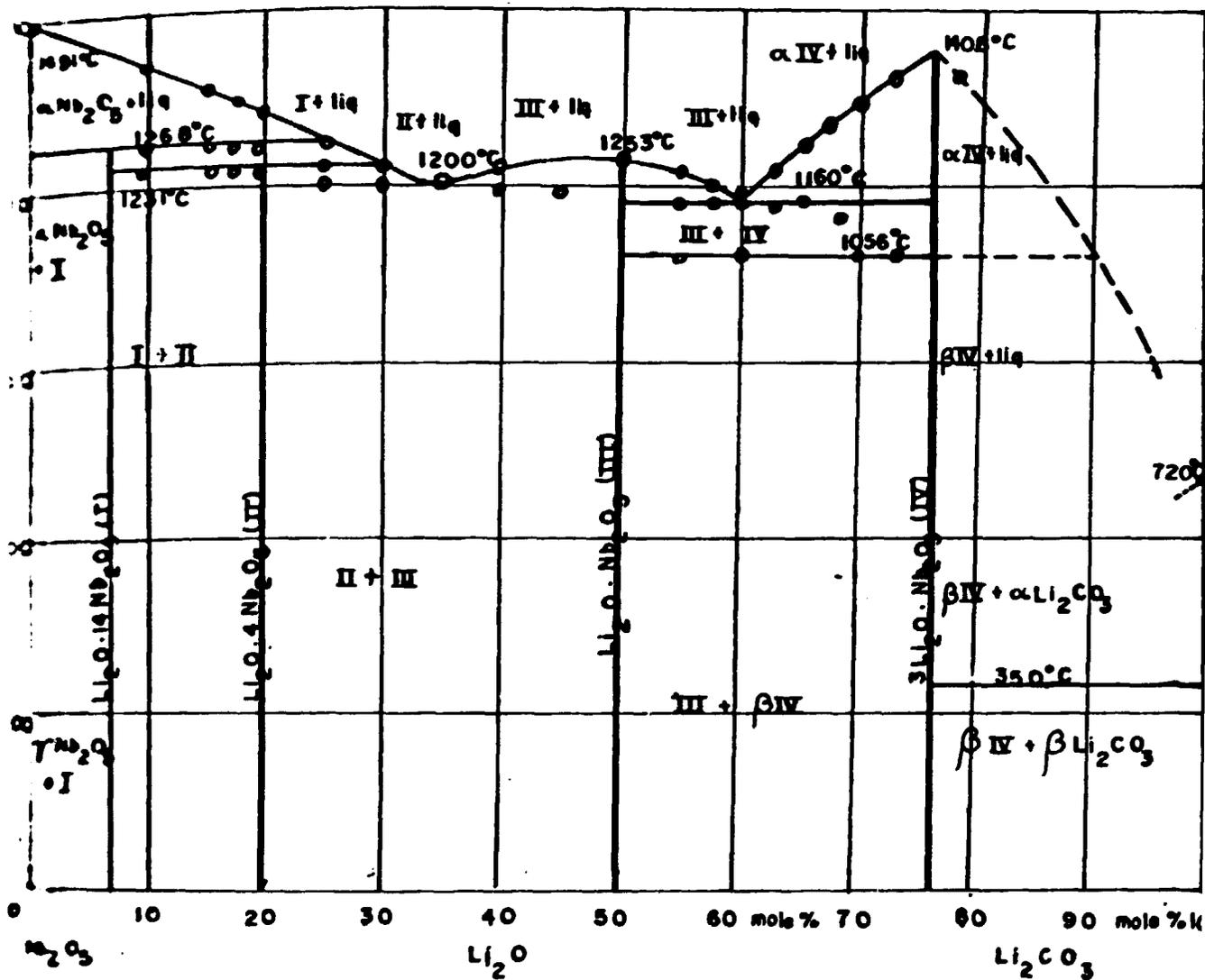


Figura 2.1 - Diagrama de fase do sistema Li_2CO_3 - Nb_2O_5 ⁽⁹⁾ (adaptado)

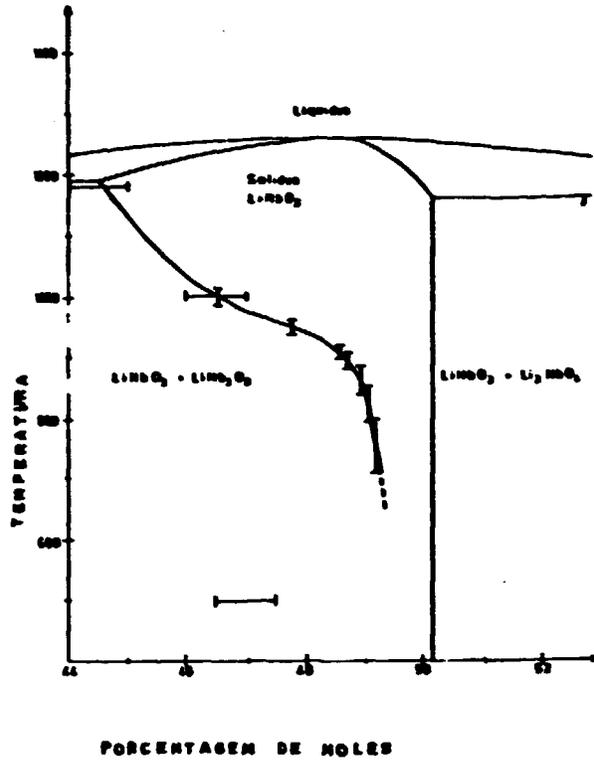
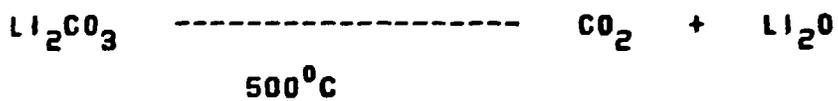


Figura 2.2 - Diagrama de fase na região do $\text{LiNbO}_3^{(2)}$ (adaptado)

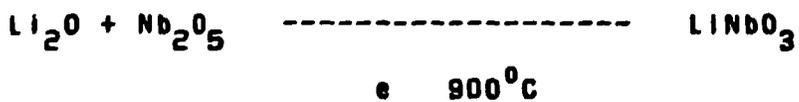
A reação básica para produzir o LiNbO_3 é a

seguinte:

a partir de



entre 500°



É importante mencionar que desvios na estequiometria no sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ influenciam fortemente os parâmetros físicos como, a temperatura Curie, a birrefringência, a largura de linha NMR e a geração de segundo harmônico⁽²⁾. Outro fator que influencia na estequiometria é a perda de oxigênio durante o crescimento e conseqüentemente o surgimento de vacâncias de oxigênio com reflexo nas suas propriedades óticas^(10,11), sendo então necessário que se faça o crescimento em atmosfera oxidante.

2.2 - A ESTRUTURA CRISTALINA DO LiNbO_3

Originalmente, o LiNbO_3 foi classificado como pertencente ao grupo das ilmenitas⁽²⁾. Após estudos mais aprofundados verificou-se que ele pertence ao grupo das perovskitas, esta confusão sendo facilmente explicável pelo fato de LiNbO_3 não apresentar uma estrutura absolutamente simétrica.

O LiNbO_3 pertence ao grupo espacial $R3c$, permanecendo neste grupo até $1050^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ quando sofre uma transição para o grupo não polar $R\bar{3}c$.

O cristal pode ser visto como um octaedro distorcido e rodado sobre seus eixos (Fig. 2.3), sendo assim possível descrever sua estrutura através de 3 células unitárias: hexagonal, romboédrica primitiva e romboédrica pseudocúbica, de acordo com a escolha dos eixos^(2,12).

Os parâmetros de rede mais aceitos atualmente são:

Hexagonal: $a_h = 5,5150 \text{ \AA}$: $c_h = 13,867 \text{ \AA}$

Primitiva Romboédrica: $a_p = 5,496 \text{ \AA}$: $\alpha_p = 55,87^\circ$

Pseudocúbica Romboédrica: $a_{pc} = 7,532 \text{ \AA}$:

$$\alpha_{pc} = 86,28^\circ$$

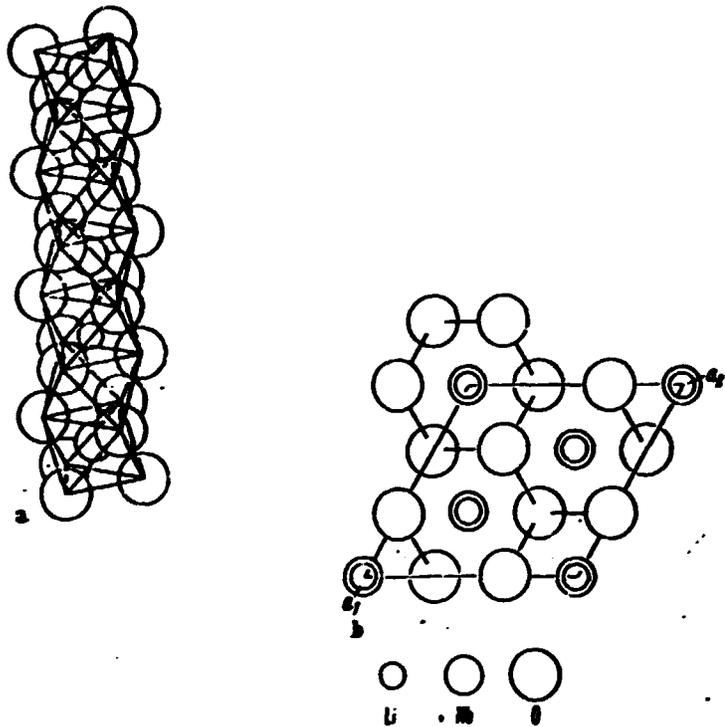


Figura 2.3 - a) Sequência de octaedros distorcidos ao longo do eixo c; b) Célula unitária idealizada, ao longo do eixo c. (9)

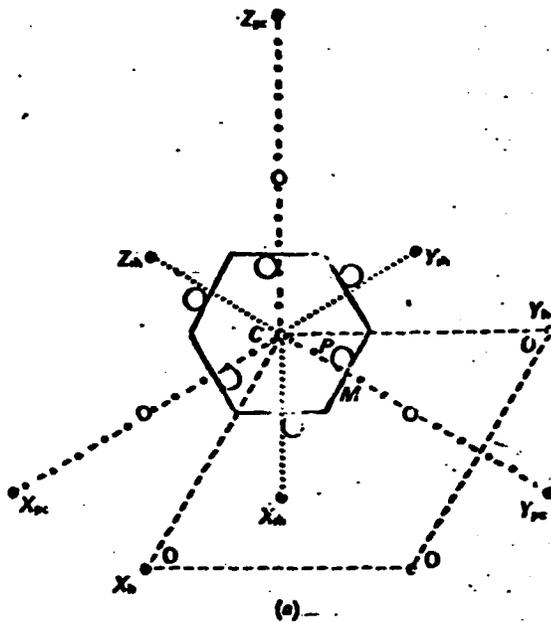


Figura 2.4 - Relação entre as células unitárias hexagonal (h) (tracejada), pseudocúbica (pc) (tracejada e com pontos) e primitiva romboédrica (rh) (pontilhada).⁽¹²⁾

As variações dos parâmetros anteriormente citados são, essencialmente, função da composição do LiNbO_3 ⁽⁴⁾. Além da dependência dos parâmetros de rede com a temperatura (Fig. 2.5),

existe também a dependência com a composição do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Fig. 2.6).

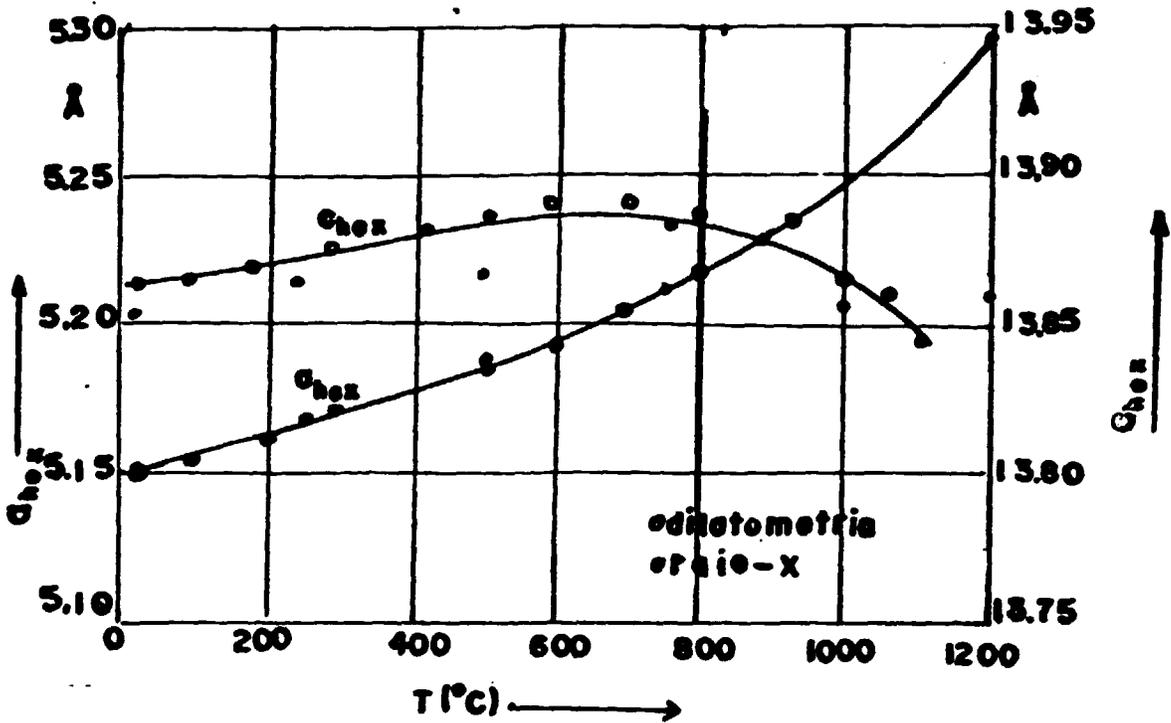


Figura 2.5 - Dependência dos parâmetros de rede com a temperatura. c_{hex} - eixo c na configuração hexagonal, a_{hex} - eixo a na configuração hexagonal. ⁽⁹⁾ (adaptado)

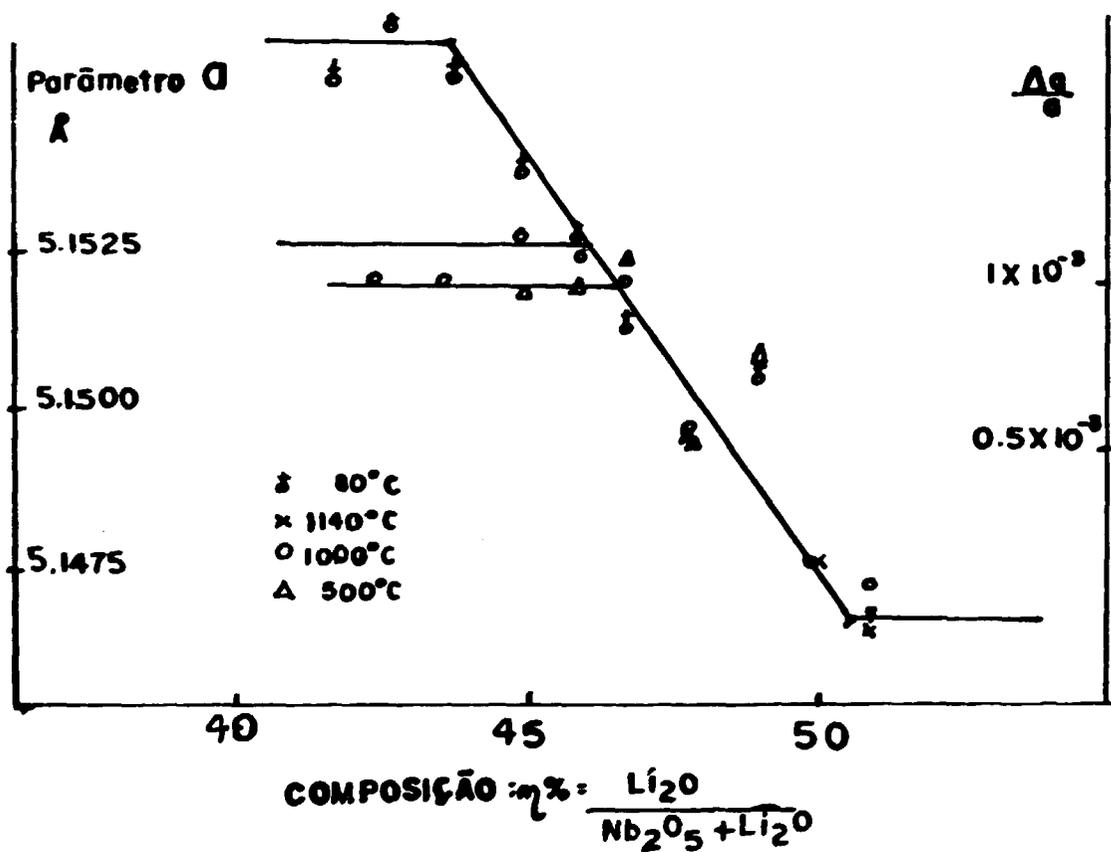
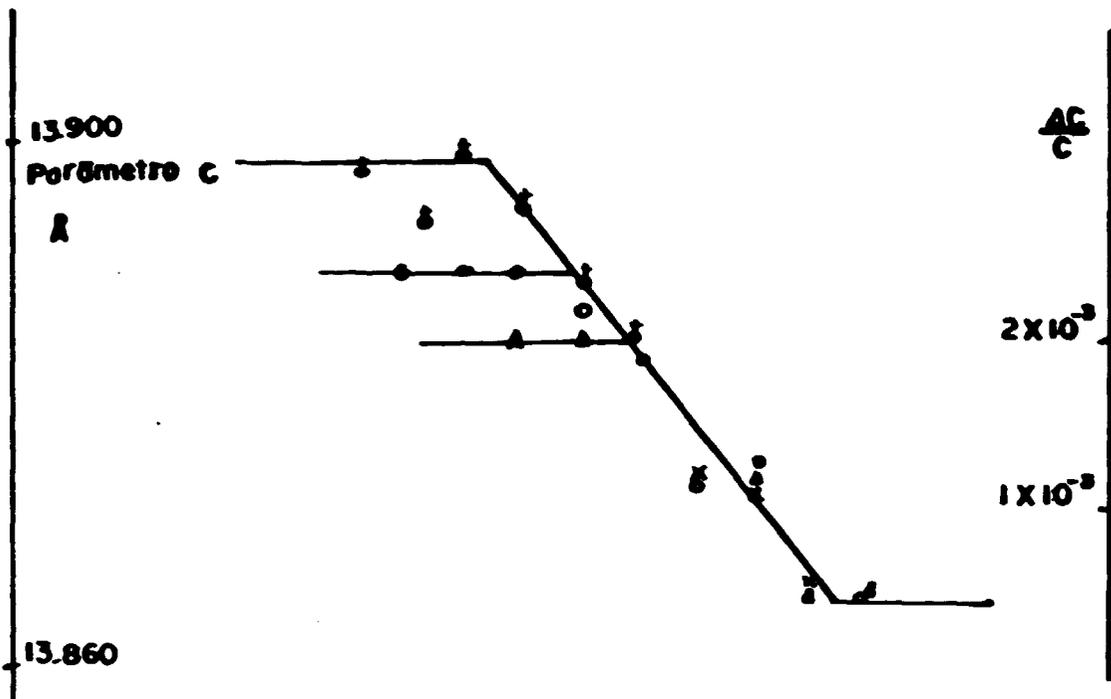


Figura 2.5 - Dependência dos parâmetros de rede com a composição do sistema $Li_2O - Nb_2O_5$.⁽²⁾ (adaptado)

2.3 - PROPRIEDADES FÍSICAS

O estudo das propriedades físicas do LiNbO_3

normalmente pode ser dividido em duas partes:

1 - as propriedades fortemente dependentes da composição do sistema e temperatura como o ponto Curie, a geração de segundo harmônico, a birrefringência e o efeito fotorefrativo.

2 - As propriedades fracamente dependentes da composição do sistema e temperatura como as propriedades elasto-acústicas e elétricas.

2.3.1 - O PONTO CURIE

A temperatura do ponto Curie é fortemente dependente da estequiometria do cristal. Uma variação na concentração de Li_2O de 46% a 50% provoca uma variação de 1050°C a 1200°C no ponto Curie⁽¹³⁾. Carruthers et al.⁽¹⁴⁾ utilizou

também amostras cerâmicas de LiNbO_3 e MgO como dopante, verificando que a adição de MgO provoca mudanças similares à variação da concentração de Li_2O .

2.3.2 - EFEITO FOTORREFRATIVO

Uma das características que tornam o LiNbO_3 tão interessante hoje em dia é exatamente o efeito fotorrefrativo.

Este efeito se caracteriza pela variação local dos índices de refração provocada por exposição à radiação de determinados comprimentos de onda. Devido a este efeito o LiNbO_3 pode ser utilizado como memória ótica, armazenando em princípio, até 10^{12} bits/cm³.

Existem vários modelos que tentam explicar este efeito, um deles bastante interessante proposto por Chen⁽¹⁵⁾. Entretanto a explicação do efeito continua em aberto.

2.3.3 - BIRREFRINGÊNCIA E GERAÇÃO DE SEGUNDO

HARMONICO (SHG)

O fenômeno de geração de segundo harmônico, ocorre quando a radiação ordinária, usada como radiação fundamental, de frequência w é convertida numa radiação de segundo harmônico em $2w$, polarizado na direção do raio extraordinário: $n_{2w}^e = n_w^o$

Bergman et al.⁽¹³⁾ mostrou que o raio extraordinário é fortemente dependente da temperatura. Citando alguns valores dos índices de refração do LiNbO_3 congruente, a $24,5^\circ\text{C}^{(9)}$: $\lambda = 0,40463 \mu\text{m}$, $n_o = 2,4317$ e $n_e = 2,3260$ e $\lambda = 3,05148 \mu\text{m}$, $n_o = 2,1594$ e $n_e = 2,0846$.

Este fenômeno se torna extremamente útil quando por exemplo necessita-se de um laser de determinado comprimento de onda que não existe comercialmente.

Além da variação nos índices de refração com a temperatura (Fig. 2.7), ainda existem dois fenômenos que também modificam o índice de refração⁽²⁾:

1 - se o crescimento não está sendo feito na composição de fusão congruente, ocorrerá uma segregação gerando um cristal não homogêneo ao longo do eixo de crescimento.

2 - variações locais do índice de refração provocadas por flutuações no sistema como por exemplo na taxa de crescimento.

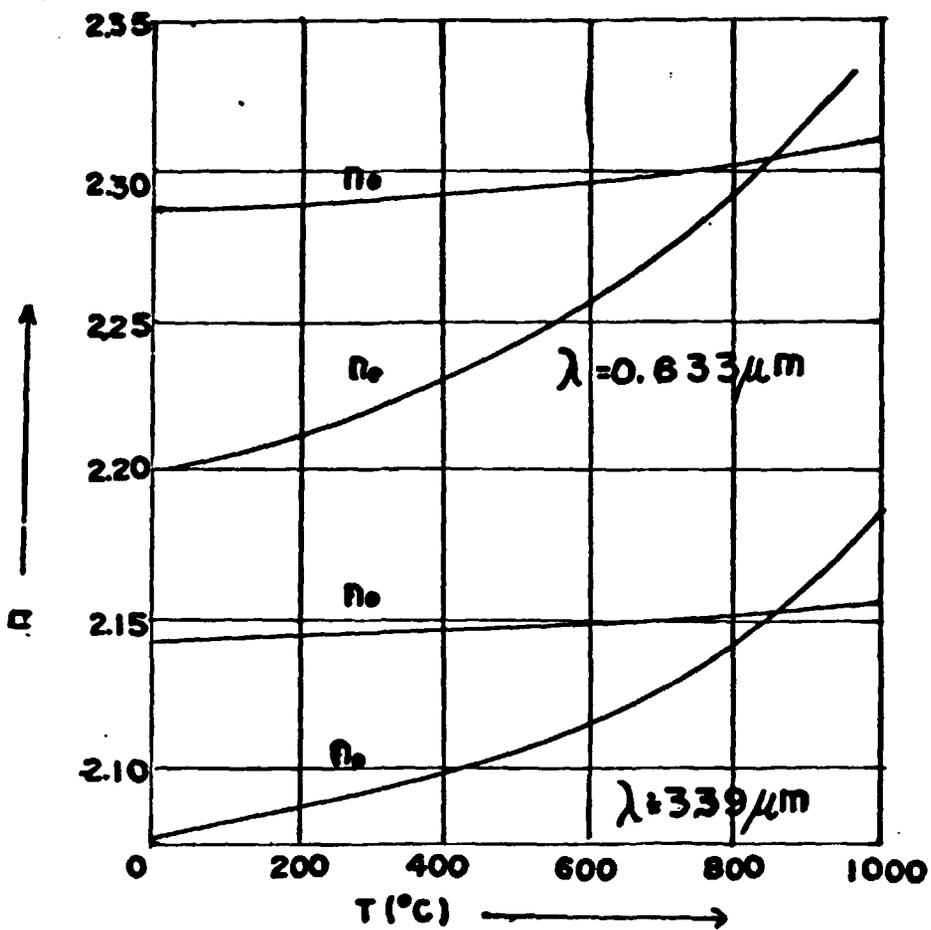


Figura 2.7 - Variação dos índices de refração com a temperatura (LINbO_3 congruente). n_o = índice de refração ordinário, n_e = índice de refração extraordinário. (9)

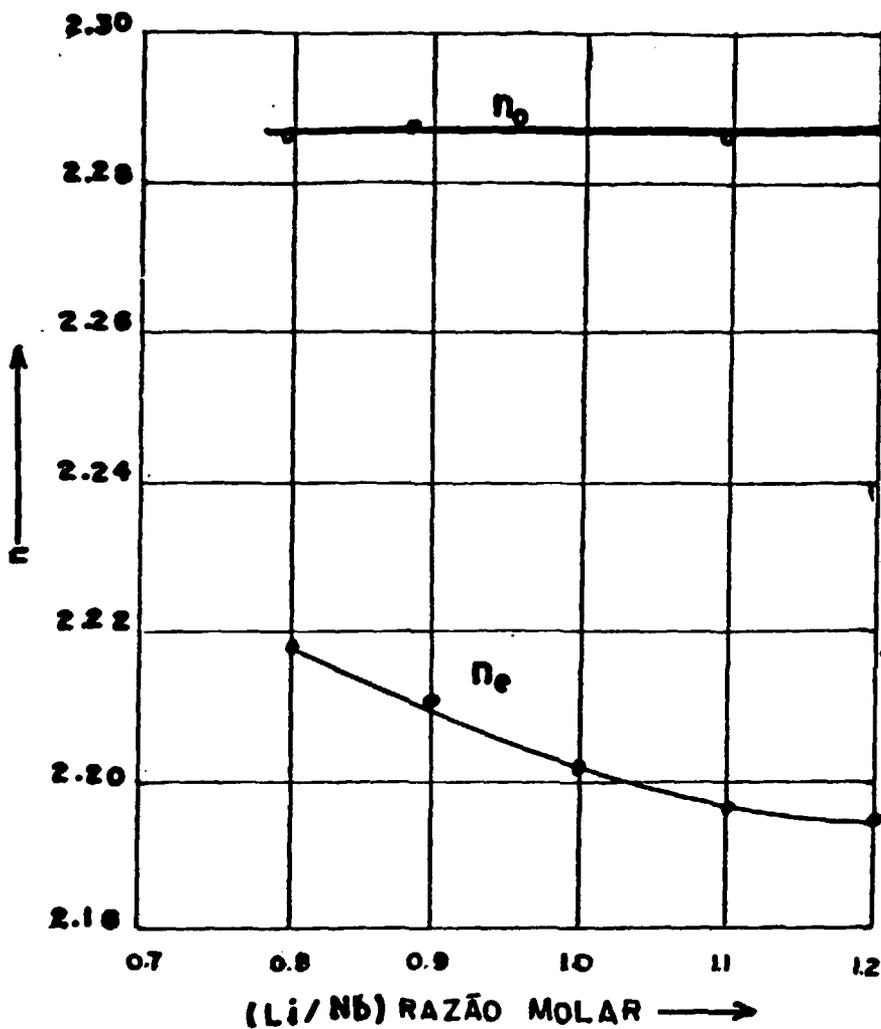


Figura 2.8 - Variação do índice de refração com a composição ($\lambda = 632,8\text{nm}$). n_o = índice de refração ordinário, n_e = índice de refração extraordinário. ⁽⁹⁾ (adaptado)

2.3.4 - PROPRIEDADES ELASTO - ACÚSTICAS

A propagação de ondas acústicas no LiNbO_3 é caracterizada pelo valor extremamente alto dos coeficientes de acoplamento eletromecânico e uma atenuação muito pequena das ondas acústicas especialmente com frequências acima de 2 GHz⁽¹⁶⁾.

Para se analisar a geração e propagação de ondas acústicas num material piezoelétrico, é necessário que se conheçam a densidade, constantes elásticas, coeficientes piezoelétricos, constantes dielétricas, acoplamento eletromecânico e a atenuação de ondas elásticas^(2,8).

O acoplamento eletromecânico muito alto e a atenuação muito baixa tornam o LiNbO_3 extremamente interessante na utilização em dispositivos acústicos apesar de todas as constantes serem dependentes da temperatura em qualquer direção

cristalográfica. Isto já não acontece com o quartzo, do qual o LiNbO_3 é um pretense substituto⁽¹⁷⁾, que em uma direção tem suas propriedades independentes da temperatura.

2.3.5 - PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

As constantes dielétricas do LiNbO_3 variam pouco com a temperatura. Em 300K, $E_{\parallel} = 80$ e $E_{\perp} = 30$, sendo que E_{\parallel} tem uma maior variação com a temperatura próximo ao ponto Curie⁽¹⁸⁾.

O comportamento ferroelétrico do LiNbO_3 é bastante incomum pois não apresenta o efeito da histerese sob a aplicação de voltagens alternadas, independentemente da temperatura.

Gamlibel⁽¹⁹⁾, no entanto, conseguiu mudar a polarização dos domínios ferroelétricos usando campos elétricos acima de 300KV/cm na forma de pulsos curtos, de duração

aproximada de 35 mseg, numa lâmina bem fina (35 μ m) de LiNbO_3 .

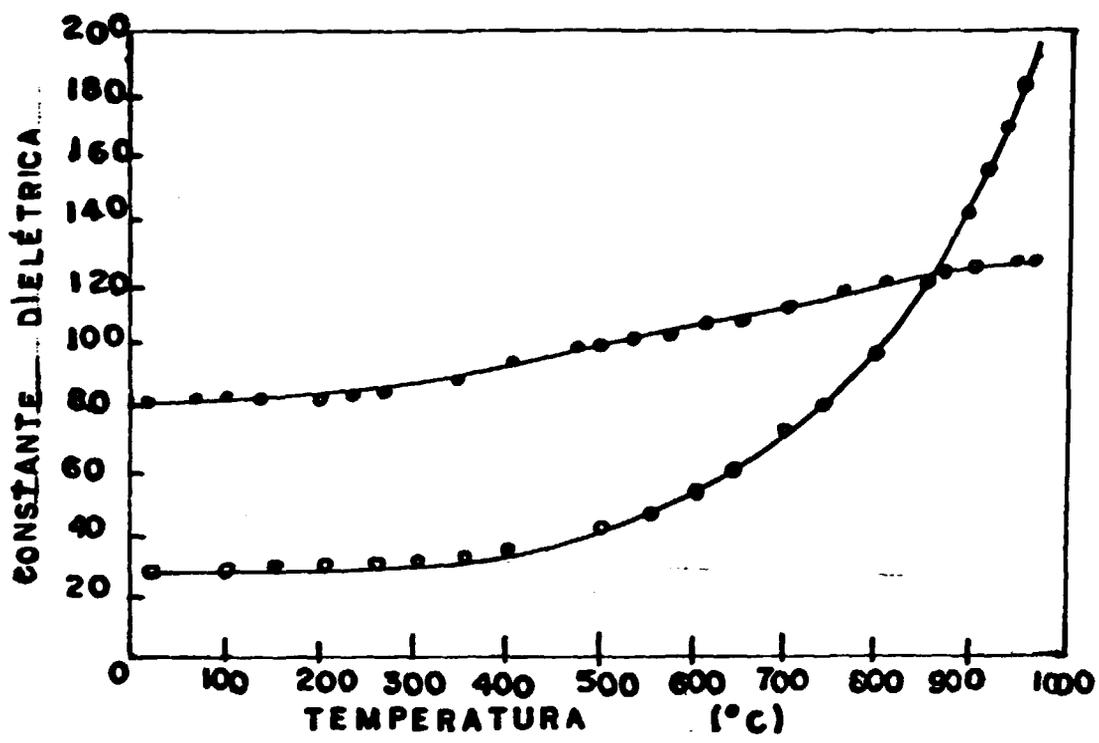


Figura 2.9 - Variação da constante dielétrica com a temperatura⁽²⁾. (adaptado).

Os cristais de LiNbO_3 resfriados além do ponto Curie sem a aplicação de uma tensão de polarização, apresentam domínios ferroelétricos paralelos ao eixo c. Estes domínios podem ser visualizados através de um ataque químico. É possível mudar a polaridade destes domínios através de um tratamento térmico com a aplicação de um campo elétrico durante o resfriamento da amostra, ao se passar pelo ponto Curie.

2.3.6 - PROPRIEDADES PIROELÉTRICAS

O LiNbO_3 é piroelétrico com uma constante $\lambda = -40 \cdot 10^{-6} \text{C.m}^{-2}(\text{°C})^{-1}$ a 300K, onde o sinal negativo indica que a polarização diminui com o aumento da temperatura.

O efeito piroelétrico se caracteriza pela variação da polarização espontânea em função da variação da temperatura, podendo então o LiNbO_3 ser utilizado em sistemas de comunicação,

processamento de sinais e sensores ⁽²⁰⁾.

2.3.7 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS

A condutividade do LiNbO_3 é fortemente dependente da pressão parcial de oxigênio e da temperatura. Bergman et al. ⁽¹³⁾ desenvolveu os primeiros estudos de condutividade a altas temperaturas. Existem também estudos sobre condutividade a baixas temperaturas ⁽¹⁰⁾, que ainda não apresentaram resultados conclusivos. O LiNbO_3 oxidado é isolante a 300K e com o aumento da temperatura adquire uma condutividade iônica, principalmente ions de Lítio. O LiNbO_3 reduzido mostra uma condutividade dependente de pressão parcial de oxigênio ⁽¹⁷⁾.

CAPÍTULO 3

Síntese e Crescimento

3.1 - A TÉCNICA DE CZOCHRALSKI

O crescimento de cristais pela técnica de Czochralski⁽²¹⁾ tem sido muito utilizado pelo fato de se conseguirem cristais grandes, num período de tempo relativamente curto. Além disso, é possível, por esta técnica, controlar a largura, comprimento e forma do cristal. Dependendo do material, por exemplo Silício, já se conseguem cristais de centímetros de diâmetro por um metro de comprimento⁽²²⁾. Nesta técnica, basicamente, tem-se um cadinho contendo o material na fase líquida, a uma temperatura próxima a do ponto de fusão. Uma haste, contendo uma semente, é abaixada de modo que esta toque o material fundido. Em torno da semente então agindo como ponta fria, o material começa a solidificar-se e o cristal é puxado devagar. Varia-se a largura do cristal variando a temperatura

(alguns graus) do material fundido ou a velocidade de puxamento.

A semente a ser utilizada pode ser uma amostra poli ou monocristalina do material a ser crescido bem como de outro material com propriedades físicas adequadas e compatíveis com o material a ser puxado.

A escolha do cadinho depende da temperatura de fusão do material e de sua reatividade. Para cada material a ser crescido, pode-se utilizar um ou mais tipos de cadinho (Tabela 3.1). Existe também a possibilidade da não utilização do cadinho nas chamadas técnicas de crescimento sem cadinho, descritas por Pamplin nas páginas 502 e 503⁽²³⁾.

Tabela 3.1 - Condições típicas de crescimento por
 puxamento (23)

Compound	Structure	Melting Point (°C)	Crucible	Rotation Rate (rev/min)	Pull Rate (mm hr ⁻¹)	Atmosphere	References
A ₂ O ₃	Rhombohedral	2030	Ir, W, Mo	30-60	1-8-12	N ₂ , Ar	Murayama 1964, Paladino 1964
BaF ₂	Cubic	1280	Rh, Ir, Pt/20%Rh	25	12-36	Ar	Nasau 1961
BaMoO ₄	Tetragonal	1480	—	—	—	—	Preziosi 1962, Rubin 1965
BaTiO ₃	Hexagonal	—	Ir	10-150	<5	Co ₂	Nasau 1962
BaWO ₄	Tetragonal	1580	Ir	30	3-5	—	Preziosi 1962, Rubin 1965
Ba ₂ Nb ₂ O ₇	Ortho./Tetr.	1430	Pt, Rh, Ir	30	6	O ₂	Van Uiert 1968, Barracough 1970, Cockayne 1969a, Zupp 1968
B ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1030	Pt	30-60	2-4-7	Air, O ₂	Dickinson 1972, Philipson 1971, Liebertz 1969, Philipson 1973
B ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	—	Pt	15	8-30	—	Semenov 1968
CaF ₂	Rhombohedral	1360	Mo	14	42	Ir	Abraham 1965, Nasau 1961
CaMoO ₄	Tetragonal	1430	Ir	25	8	Air	Preziosi 1962, Rubin 1965
CaO.2Al ₂ O ₃	Hexagonal	~1700	Ir	—	—	Ar	Cockayne 1964
CaY ₂ (SiO ₄) ₂ O	Hexagonal	2080	Ir	80-300	1-4	Ar	Hopkins 1971
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	Monoclinic	1575	Ir	7-15	25	Ar	Geuss 1967
CaWO ₄	Tetragonal	1630	Rh	12	30	Air	Brice 1969, Nasau 1968, 1962
CaMoO	Tetragonal	1175	Ir	—	12	O ₂	Brinner 1968
CaF ₂	Tetragonal	1280	Rh, Ir, Pt/20%Rh	25	12-36	Ar	Nasau 1961
CaWO ₄	Monocl./Tetr.	1630-20	Ir, Rh	25-100	10	Air	Brice 1969, Cockayne 1964
CaO	Cubic	407*	Quartz	—	7	He	Wilson 1967
Ca ₂ O	Cubic	1230	MgO	10	17-5	Ar, He	Reed 1968, Zucker 1965
Dy ₂ Al ₂ O ₇	Cubic	—	Ir	5-150	0-5-5	Ar	Cockayne 1969
Dy ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1730	Ir	30	7-5	N ₂	Brandic 1972
Er ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1765	Ir	45	6	N ₂	Brandic 1972
FaGe ₂	Tetragonal	866	Al ₂ O ₃	30	10	Vacuum	Brice 1969
GdAlO ₃	Orthorhombic	~2070	Ir	40	3-5	—	Manchay 1968
Gd ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1825	Ir	30	~6	Ar	Lineros 1964, Cockayne, 1971
GeO ₂	Tetragonal	1825*	Pt	—	0-04	—	Swett 1971
KCl	Cubic	776	Pt	—	30	Vacuum	Schmidt 1971
K ₂ Li ₂ Nb ₂ O ₇	Tetragonal	1030	Pt, Rh, Ir	30	—	—	Van Uiert 1968
KNb ₃	Tetragonal	342	—	1-5	2-3	N ₂	Appleton 1970
KNb ₃ O ₇	Orthorhombic	1275	Pt	—	12-25	—	Nasau 1969
KNb ₃ O ₇	Orthorhombic	1230	Pt	—	12-25	—	Nasau 1969
KTa ₃ Nb ₃ O ₇	Cubic	—	Pt	20-100	~1	Air	Wilson 1966, Whippo 1972
KVO ₂	—	520	Pt	30	0-6	Air	Boughman 1970
LaF ₃	Hexagonal	1490	Mo, Ir	10	19-32	He	Hiller 1964, Weller 1964
LiF	Cubic	852	Pt	—	—	Vacuum	Schmidt 1971
LiNbO ₃	Rhombohedral	1253	Pt, Rh, Ir	10	100	Air	Brice 1969, Byer 1970
LiTaO ₃	Rhomboh./Hex.	1630	Ir	30	10	N ₂	Brice 1969, Fedulev 1965
MgAl ₂ O ₄	Cubic	~2135	Ir	20-30	5-20	N ₂ , O ₂ , 5%O ₂	Cockayne 1967, 1969b
MnF ₂	Tetragonal	876	Rh, Ir, Pt/20%Rh	25	12-36	Ar	Nasau 1961
MnFe ₂ O ₄	Cubic	1500	Ir	5	30	N ₂	Brice 1969
MnF	Cubic	908	Pt	—	200	Vacuum	Schmidt 1971
Nb	Cubic	~2468	—	—	—	—	Reed 1968
NbO	Cubic	1945	W	—	—	Ar	Reed 1966, 1968
Nd ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1515	Ir	45	6	N ₂	Brandic 1971
PbGeO ₃	Monoclinic	799	Pt	30-70	1	O ₂	Sugii 1971
Pb ₂ MoO ₇	Monoclinic	955	Pt	40-50	4	O ₂	Miyazawa 1971
RbAg ₂ I ₃	Cubic	190-230	Pt	25	0-4	Ar	Fulmer 1969
Sm ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1620	Ir	45	6	N ₂	Brandic 1972
SrF ₂	Cubic	~1450	Rh, Ir, Pt/20%Rh	25	12-36	Ar	Nasau 1961
SrMoO ₄	Tetragonal	1500	Ir	25	8	Air	Rubin 1961
Tb ₂ Ge ₂ O ₇	—	1710	Ir	30	7	N ₂	Brandic 1972
TaO ₂	Tetragonal	—	Pt	30-30	1-5	O ₂	Miyazawa 1971
TiC	Cubic	3150	—	—	—	Ar	Reed 1968
Ti ₂ O ₃	Rhombohedral	1820-1920	Mo	—	<1	Ar	Reed 1966
WC	Hexagonal	1450-1650*	Al ₂ O ₃	20	0-2	Ar	Gerz 1968
Yb ₂	—	2100	No crucible	—	—	—	Oliver 1971
Y ₂ Al ₂ O ₇	Tetragonal	~1930	Ir	60	<6	Ar	Brice 1969, Cockayne 1969, Lineros 1964
YFeO ₃	Orthorhombic	~1700	—	—	—	Ar/O ₂	Daval 1971
Y ₂ Fe ₂ O ₇	Orthorhombic	1100*	Pt	200	0-05	Air	Lineros 1964
Y ₂ Ge ₂ O ₇	Cubic	1820	Ir	60	8	Air*	Paladino 1966
YVO ₄	Tetragonal	1940	Ir	10-20	6-12	Ar	Dess 1967
ZnWO ₄	Monoclinic	1260	Pt	90	7-8	Air	Van Uiert 1962, Brice 1969, O'Hara 1965, Whiffin 1965

* Indicates Pulling from Solution.

É bastante comum a utilização da técnica de Nacken em conjunto com a técnica de Czochralski. Esta técnica consiste em se provocar um ou vários estrangulamentos no diâmetro, "empescoçamento" (Fig. 3.1), do cristal próximo à semente. Se a semente é monocristalina, este estrangulamento tem por objetivo eliminar ou minimizar possíveis defeitos do semente, tais como tensões e deslocamentos. Já com uma semente policristalina, a técnica é utilizada também para eliminar os domínios policristalinos e assim obter um monocristal.

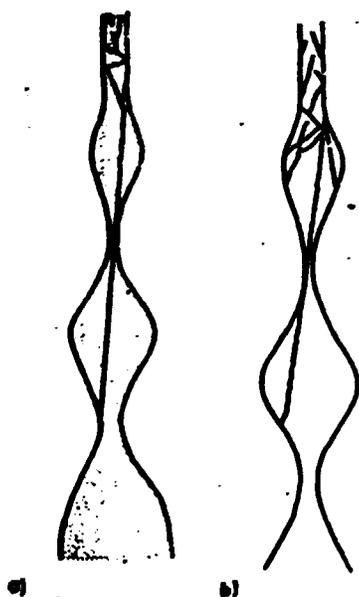


Figura 3.1 - "Empescoçamento"

a) Domínios policristalinos;

b) Tensões e deslocamentos⁽²³⁾

Como foi dito anteriormente, é possível alterar o diâmetro do cristal que está sendo crescido, modificando a temperatura ou a velocidade de puxamento. Existe uma certa preferência em relação à variação na temperatura por não oferecer riscos de ordem mecânica.

São também utilizados vários procedimentos de rotação do cadinho e da haste que segura a semente, para tentar equilibrar as correntes de convecção existentes no material fundido. Existem inúmeros trabalhos a respeito da hidrodinâmica envolvida num processo de crescimento de cristais pela técnica de Czochralski. A Fig. 3.2 mostra alguns exemplos dos fluxos existentes no material fundido. Rappi⁽²⁴⁾ mostra alguns resultados da técnica de aceleração do cadinho (ACRT).

A configuração hidrodinâmica ideal é aquela em que se consegue a maior homogeneidade possível do líquido, como por exemplo na figura 3.2, o quadro (a) do lado esquerdo.

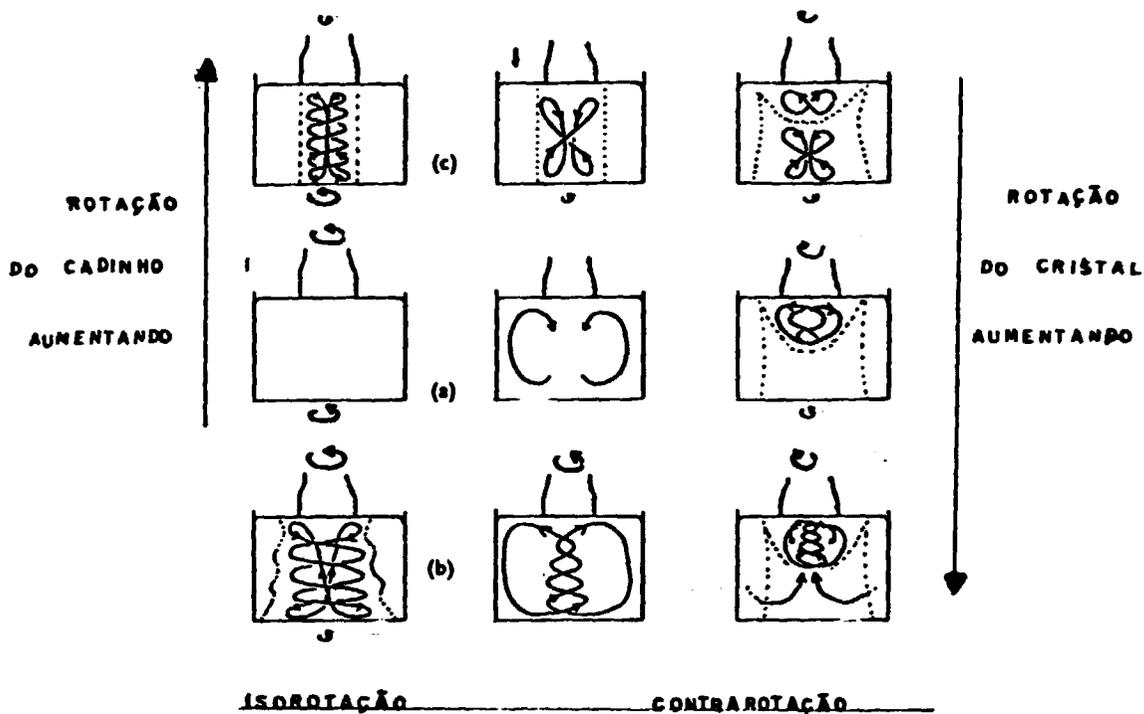


Figura 3.2 - Fluxos num cadinho para diferentes taxas de rotação do cadinho e do cristal. (23)

3.2 - A SÍNTESE DE LiNbO_3

Existem vários métodos de se obter o LiNbO_3 , por exemplo a partir de uma solução etanólica de LiNO_3 ⁽²⁵⁾. LiNO_3 é dissolvido em etanol, originando assim um eletrólito no qual o nióbio é dissolvido anodicamente. A estequiometria é então função da quantidade de nióbio dissolvida, que por sua vez depende da corrente que é calculada. Depois de dissolvida a quantidade necessária de nióbio, o etanol é evaporado, recuperado através de condensação; o resíduo é decomposto termicamente e o LiNbO_3 resultante cristaliza entre 500°C e 700°C .

No entanto, método mais comum continua sendo a reação de estado sólido, descrita no capítulo 2. Normalmente, espera-se que o produto final esteja com estequiometria correspondente ao ponto de fusão congruente, isto é, no diagrama

de fase apresentado na figura 2.2, a concentração de Li_2O deve ser em torno de 48,6%, o que resulta numa proporção em peso de 1 (Nb_2O_5) para 3,82 (Li_2CO_3). É de extrema importância a utilização de material de alta pureza para a obtenção de cristais de boa qualidade, visto que as propriedades físicas do composto são extremamente sensíveis a impurezas⁽²⁾.

Antes da pesagem do material na proporção acima mencionada, os materiais de origem devem ser secos a aproximadamente 150°C no vácuo (10^{-1} Torr) por apresentarem um leve indício de higroscopia. A pesagem dos materiais deve ser muito rigorosa pois qualquer desvio provoca o aparecimento de outras fases no sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Além da pesagem, os materiais também devem ser muito bem misturados para evitar o

aparecimento de fases indesejadas.

Listamos a seguir um programa de síntese que tem-se
mostrado satisfatório⁽¹⁷⁾:

Aquecer, num forno tipo Mufia, da temperatura
ambiente até 500°C em 48 horas:

de 500°C a 600°C em 72 horas:

de 600°C a 800°C em 48 horas:

manter a 800°C por 24 horas:

retirar o cadinho, misturar o pó (homogeneização):

aquecer rapidamente a 900°C e manter por 24 horas:

esfriar naturalmente.

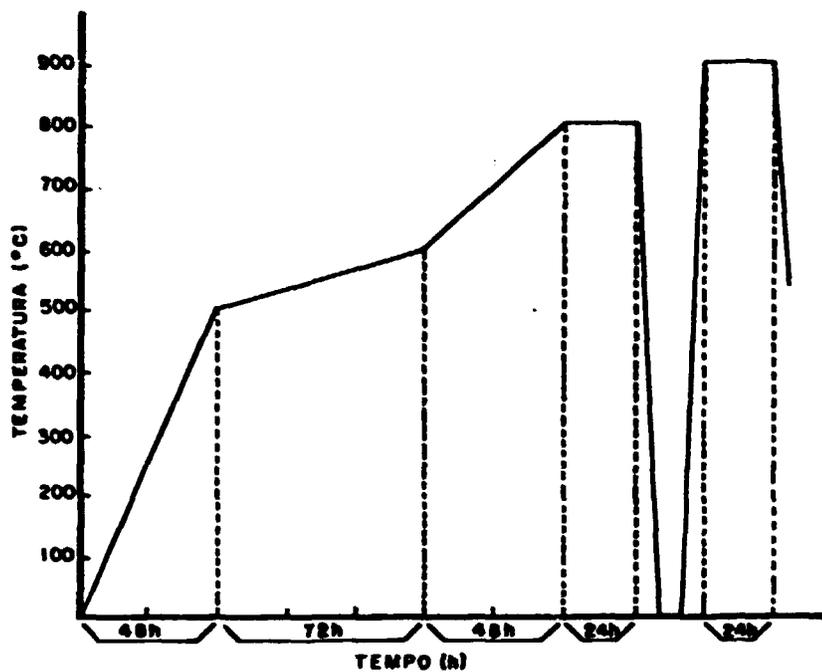


Figura 3.5 - Programa de temperatura de síntese.

3.3 - O CRESCIMENTO DE LiNbO_3 POR CZOCHRALSKI

De posse do LiNbO_3 sintetizado de acordo com a etapa anterior, procede-se ao crescimento. Utiliza-se para isto, um cadinho de platina, pois a platina é um dos materiais menos atacado pelo LiNbO_3 fundido. Tanto durante a fusão quanto na solidificação ocorrem violentas mudanças volumétricas, deformando assim o cadinho, tornando-se então necessária a utilização de cadinhos de parede espessa: pelo menos 3mm. Deve-se evitar a utilização de cadinhos endurecidos com teores de Ir ou Rh pois estes elementos contaminam o LiNbO_3 provocando uma coloração marrom⁽²⁾.

O aquecimento pode tanto ser resistivo quanto indutivo, sendo este último o mais comum, devido ao fácil acoplamento indutivo da bobina com o cadinho de platina.

Como ponta fria é usual a utilização de um fio de platina, empregando então a técnica de Nacken para se obter um monocristal. Neste caso, a direção de nucleação mais provável é a $[0\bar{1}.4]_h^{(26)}$ na configuração hexagonal, ou (110) na configuração pseudocúbica romboédrica. Utiliza-se também como semente, uma amostra monocristalina de um cristal já orientado. Existe a preferência pelo eixo z e usa-se a técnica de Nacken para eliminar e minimizar possíveis defeitos existentes na semente.

Tanto as taxas de puxamento quanto as de rotação do cadinho e da haste que segura a semente, são definidas visando otimizar o crescimento. Tem sido utilizadas taxas de puxamento variando de 2 a 40 mm/h e rotação variando de 2 a 50 RPM.

Os dois problemas mais graves e que aparecem mais frequentemente, inibindo a obtenção de monocristais de LiNbO_3 de boa qualidade é a perda de oxigênio durante o crescimento e o surgimento de trincas no cristal no processo de resfriamento⁽²⁾.

A perda de oxigênio, pode ser compensada com a injeção de oxigênio durante o crescimento ou depois dele, procedendo-se a um tratamento térmico. A deficiência de oxigênio no cristal provoca uma coloração amarelo-marrom⁽²⁾.

O surgimento de trincas no cristal é um problema que exige uma solução técnica mais elaborada. A realização de um tratamento térmico é essencial. É comum a utilização de um forno de resfriamento onde juntamente com um programa de resfriamento se realiza a injeção de oxigênio. Este tratamento térmico pode se estender por alguns dias.

As trincas de um cristal podem ter origem nas tensões provenientes dos gradientes térmicos radiais e axiais ou então em vibrações mecânicas do ambiente onde o cristal está sendo crescido.

CAPÍTULO 4

A Síntese do Niobato de Lítio(LiNbO₃)

Nos capítulos anteriores, foram descritas não só as propriedades que tornam o LiNbO_3 de grande interesse, especialmente em aplicações tecnológicas, mas também os processos de obtenção de monocristais.

Neste capítulo e nos seguintes, serão descritos os procedimentos utilizados para sintetizar e crescer os monocristais de LiNbO_3 .

Os procedimentos são, de acordo com as limitações técnicas, o mais próximo possível ao dos descritos nos capítulos anteriores. Deste modo, para não tornar este trabalho cansativo e redundante, serão omitidos nos próximos capítulos alguns dos procedimentos já descritos.

4.1 - A PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Primeiramente, os materiais a serem utilizados na síntese (Li_2CO_3 e Nb_2O_5), passaram por uma pré pesagem, aproximadamente na seguinte proporção, em moles: 51,4% de Nb_2O_5 e 48,6% de Li_2CO_3 . Procede - se então à secagem. Da primeira à décima síntese, foi utilizada uma câmara de vácuo (10^{-1} Torr) com um elemento resistivo controlado por um Varivolt, da Soc. Técnica Paulista S.A., alimentação 110V, saída 0 - 240 V, corrente máxima 3A. A partir da décima-primeira síntese, foi utilizado um forno a vácuo, da marca Brasimet 20°C a 220°C , tipo B-RVT 360, alimentação 220V e potência 1,6 KW. Em todas as sínteses a temperatura de secagem estava em torno de 150°C . Os materiais foram secados simultaneamente, mas em frascos separados e o mais longe possível um do outro.

Os materiais foram então pesados numa balança de precisão(10⁻⁴g), marca Metler H54, peso máximo 160g, alimentação 110V.

Feito isto, exceto nas sínteses de números 11 a 16 -onde os materiais foram misturados num almofariz de porcelana - os materiais foram homogeneizados, agitando-se manualmente a mistura aproximadamente durante 4 horas em um frasco de vidro lacrado.

A mistura foi então colocada num cadinho de 50ml de platina pura com tampa e este por sua vez em uma Mufla para efetuar-se então a síntese.

4.2 - A SÍNTESE

Para a síntese, foi utilizada uma Mufia da marca Quimis, alimentação 220V, com controlador Piromatic (200^oC - 1200^oC), calibrado para ser utilizado com termopar de Ni - CrNi. É um programador composto por um conjunto de: programador e controlador Eurotherm (200^oC - 1199^oC) com taxas de subida e descida de temperatura de 1 a 19^oC/hora; e um relé de tempo Tempotac programável para 12 segundos, 12 minutos e 12 horas. Tanto o programador quanto a extensão foram calibrados para a utilização com termopar de Pt - PtRh13%. Por causa disto, tornou-se necessário que se abrisse o circuito do controlador da Mufia para introduzir o sinal adicional do programador (Fig. 4.1).

Além disso, foi necessário fazer a conversão de temperatura, pois o controlador emprega um termopar de Ni - CrNi

o programador Pt - PtRh13%.

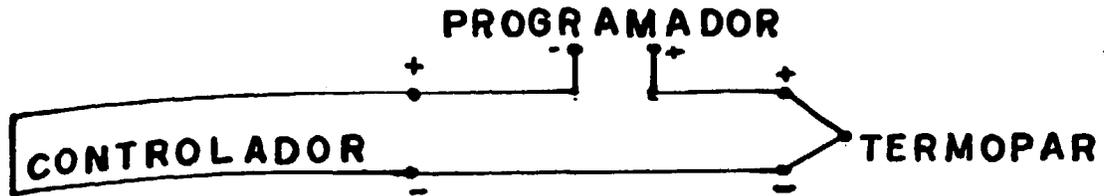


Figura 4.1 - Desenho esquemático da introdução do sinal adicional do programador.

Então com algumas pequenas diferenças do programa de tratamento térmico sugerido no capítulo 3, o tratamento térmico utilizado foi aproximadamente:

Aquecer a partir da temperatura ambiente até 200°C

rapidamente;

de 200°C a 500°C em 60 horas;

de 500°C a 600°C em 72 horas;

de 600°C a 800°C em 48 horas;

manter a 800°C por 24 horas;

retirar o cadinho da mufla e misturar o pó

(homogeneização);

aquecer rapidamente a 900°C e manter por 24 horas;

esfriar naturalmente.

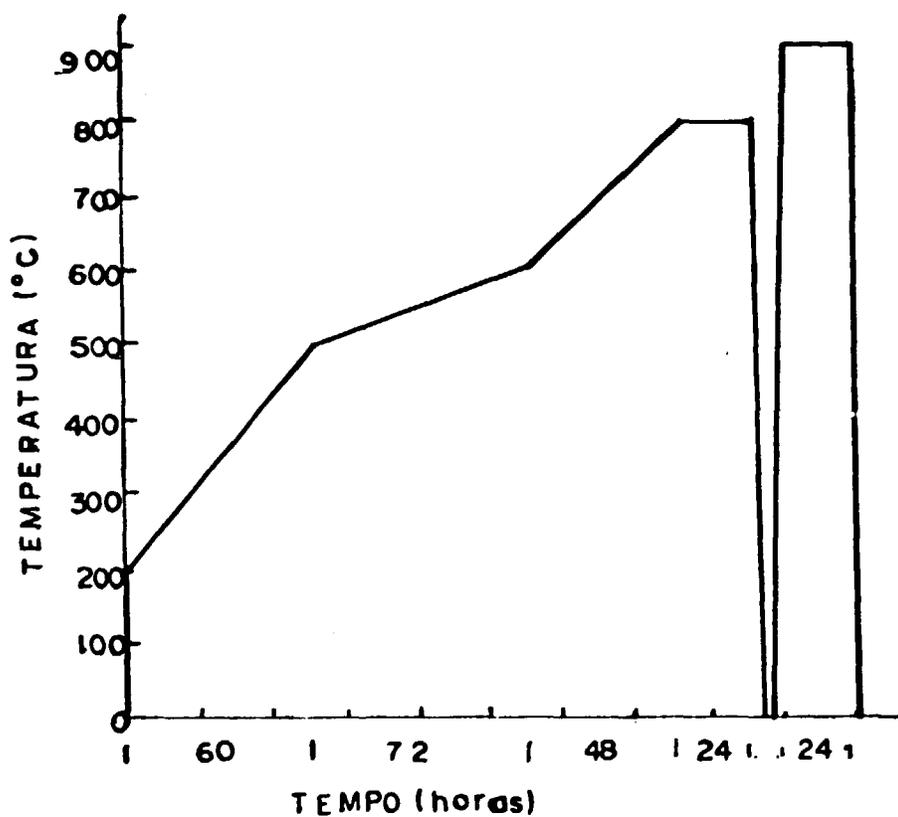


Figura 4.2 - Esquema do programa de temperatura da síntese do LINbO_3 .

Durante o tratamento, depois do cadinho permanecer em 800°C por 24 horas, o mesmo é retirado da mufla e o material homogeneizado. Nas sínteses de números 11 a 16, o material foi homogeneizado num almofariz de porcelana. Nas demais sínteses o material foi misturado dentro do próprio cadinho. O cadinho é então recolocado na Mufla, seguindo a última etapa da síntese. Completada esta etapa, a Mufla é desligada, o cadinho retirado e resfriado naturalmente. A seguir, é feito um difratograma de raios X para determinar a composição do material sintetizado. Na tabela 4.1, temos as diferenças entre cada síntese e os resultados e nas figuras 4.3 e 4.4, respectivamente, um difratograma limpo (síntese 11) e outro onde as fases LiNb_3O_8 e Li_3NbO_4 (síntese 5) estão presentes.

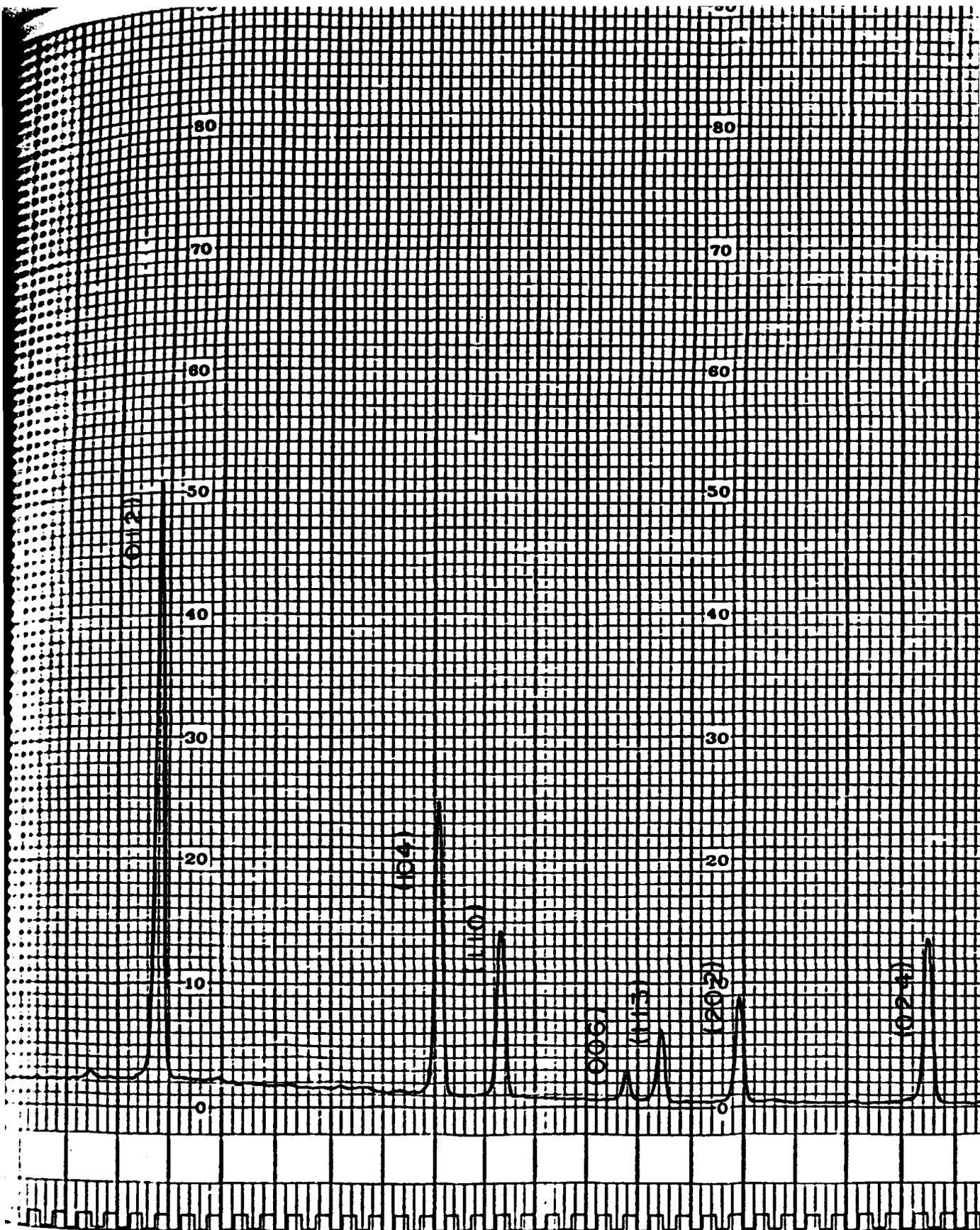


Figura 4.3 - Difratograma da síntese 11

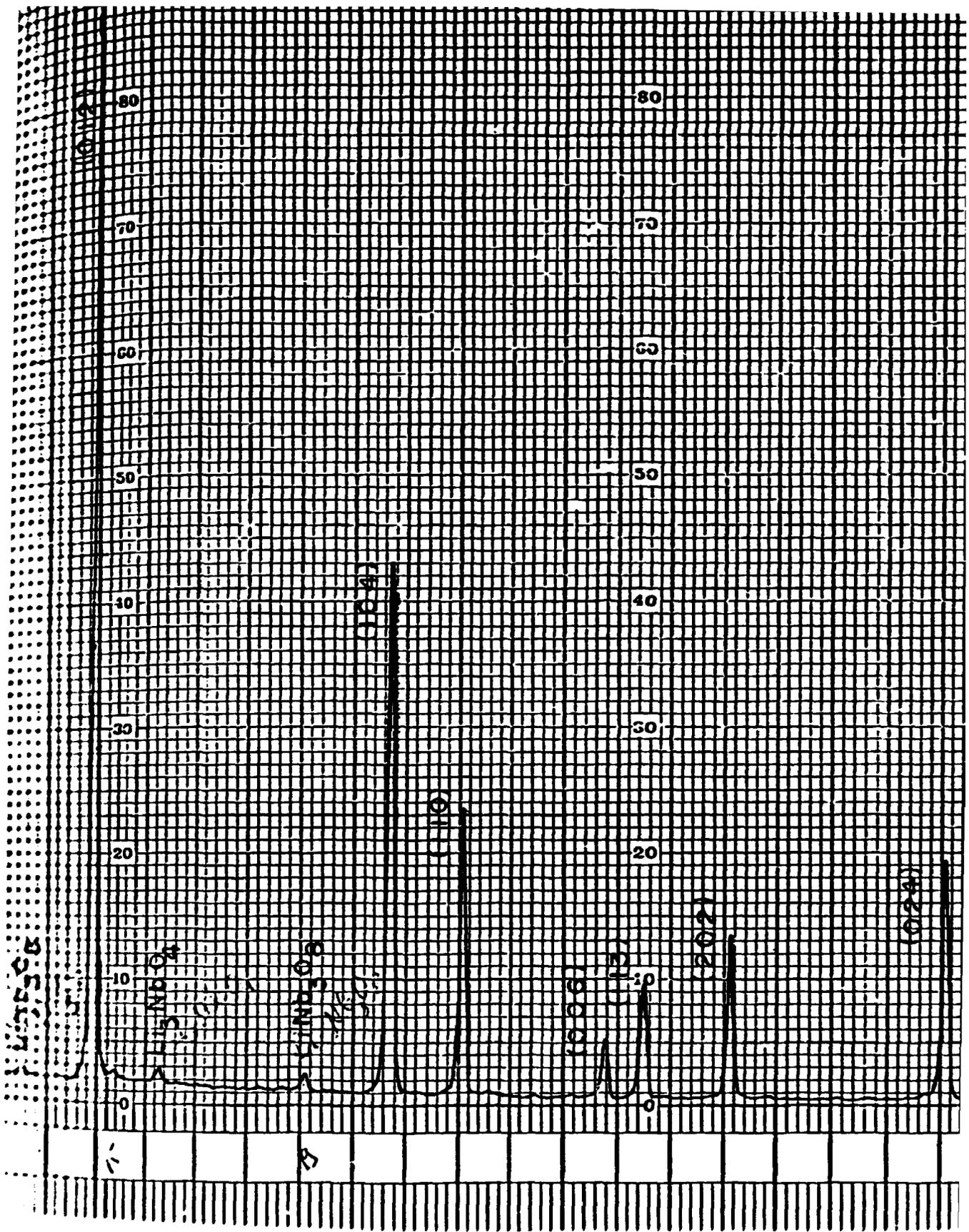


Figura 4.4 - Difratoograma da síntese 5

Tabela 4.1 - As sínteses

SÍNTESE	MATERIAL DE ORIGEM	RESULTADO
BS - 1	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur Nb ₂ O ₅ - CBMM - s/ especificação	LiNbO ₃
BS - 2	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur Nb ₂ O ₅ - CBMM - sem especificação	LiNbO ₃
BS - 3	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur Nb ₂ O ₅ - CBMM - sem especificação	LiNbO ₃
BS - 4	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur Nb ₂ O ₅ - CBMM - sem especificação	LiNbO ₃
BS - 5	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur Nb ₂ O ₅ - CBMM - sem especificação	LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈ Li ₃ NbO ₄
BS - 6	Li ₂ CO ₃ - J.T.Baker - P.A. Nb ₂ O ₅ - CBMM - sem especificação	LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈
BS - 7	Li ₂ CO ₃ e Nb ₂ O ₅ já previamente misturados. Origem desconhecida	-----
BS - 8	Li ₂ CO ₃ - J.T.Baker - P.A. Nb ₂ O ₅ - CBMM - sem especificação	LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈
BS - 9	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb) Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈
BS - 10	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb) Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃ LiNb ₃ O ₈
BS - 11	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb) Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃

BS - 12	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNb ₃ O ₈
BS - 13	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNb ₃ O ₈
BS - 14	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNb ₃ O ₈
BS - 15	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNb ₃ O ₈
BS - 16	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	
BS - 17	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNb ₃ O ₈
BS - 18	Li ₂ CO ₃ - Merck - Optipur (ppb)	LiNbO ₃
	Nb ₂ O ₅ - Merck - Optipur (ppb)	LiNb ₃ O ₈

O aparecimento das linhas de LiNb₃O₈ e Li₃NbO₄ se deveu a problemas de aquecimento do forno no qual a síntese estava sendo processada, como por exemplo um corte no fornecimento de energia elétrica.

Pode-se concluir que é possível obter o composto LiNbO₃ se o programa de síntese anteriormente descrito for rigorosamente cumprido.

CAPÍTULO 5

Crescimento e Preparação de amostras

5.1 - O CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE LiNbO_3 PELA

TÉCNICA DE CZOCHRALSKI

5.1.1 - O SISTEMA DE PUXAMENTO

No crescimento de LiNbO_3 foi utilizado o aquecimento indutivo. Para isso, foi usado um gerador de rádio frequência da marca Fritz Huttlinger Elektronik GmbH Freilgurg 1Br, tipo 1G10/600, potência 5 KVA e com frequência de operação de 445Hz. A bobina acoplada a este gerador foi modificada algumas vezes no decorrer das experiências. A primeira bobina tinha 8 espiras e diâmetro médio de 7cm, a segunda, 6 espiras e diâmetro médio de 6cm e a terceira, 10 espiras de diâmetro médio de 9cm. Essa modificação no diâmetro da bobina foi necessário em função da variação do diâmetro do cadinho e de seus suportes, como descrito a seguir. E para cada variação de diâmetro, é necessário

um ajuste no número de espiras para o acoplamento indutivo com o
cadinho.

O sistema de puxamento foi montado em cima de um
"rak" (Fig. 5.1), que antes de ser utilizado, foi completamente
lixado, protegido com tinta anti-corrosiva (fundo anti-corrosivo,
cromato de zinco, Zarcoral) e depois com tinta alumínio
(Coralit), ambas aplicadas duas vezes.

Montados no "rak", estão os motores de puxamento e
de rotação. Vibrações produzidas pelos motores é um fenômeno
crítico e procurou-se isolar a parte que está diretamente em
contato com a haste que segura o cristal, através de juntas
universais nos eixos de ambos motores e uma borracha bem grossa
entre os motores de puxamento e rotação e o "rak".(Fig. 5.2).

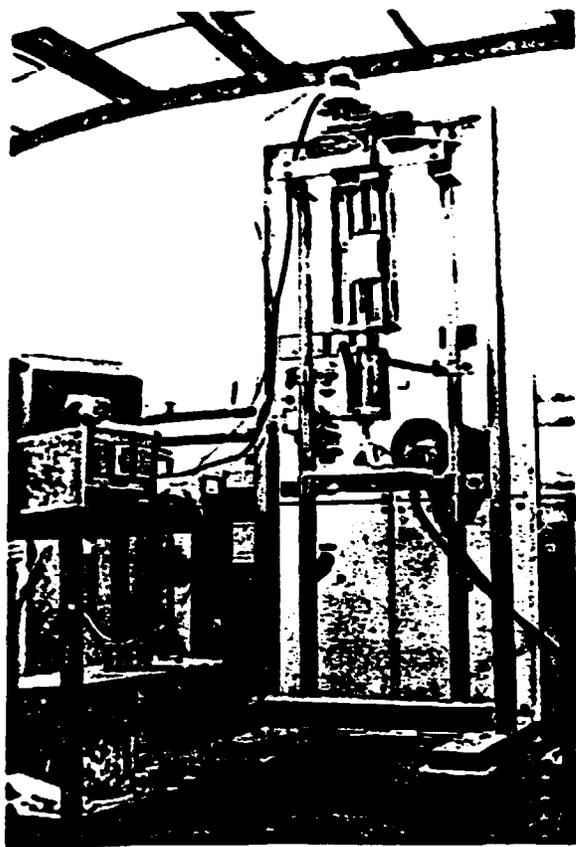


Figura 5.1

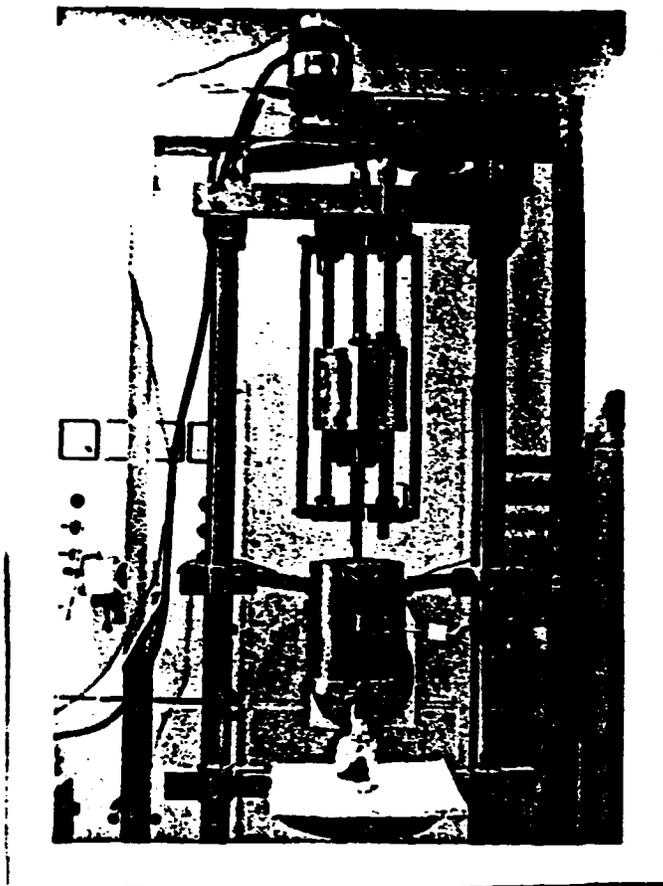


Figura 5.2

Foram utilizados os motores Generatrice Tachymetrique GEM, tipo F9M4R, 22V, 6,4A, 70W e uma caixa de redução de velocidade com variação de 10 a 0,01 RPM para o puxamento e para a rotação um Fractional Horsepower Gearmotor, Bodine Electric Company, tipo NSH - 12R, 115V DC, 26A, de 1 até

48RPM. Acoplados aos motores de puxamento e de rotação existe um redutor de velocidade montado em nosso laboratório.

5.1.2 - A SEMENTE

Um fio de platina foi utilizado no primeiro puxamento. Nas demais experiências foram empregadas sementes orientadas de LiNbO_3 .

Como suporte da semente, foi utilizada uma haste de quartzo, de 1cm de diâmetro. Nas experiências de números 25 a 29, foi utilizado um tubo de quartzo de 1cm de diâmetro. Foram feitos sulcos, tanto na semente quanto na haste, com uma serra de diamante para a fixação da semente na haste (Fig.5.3).

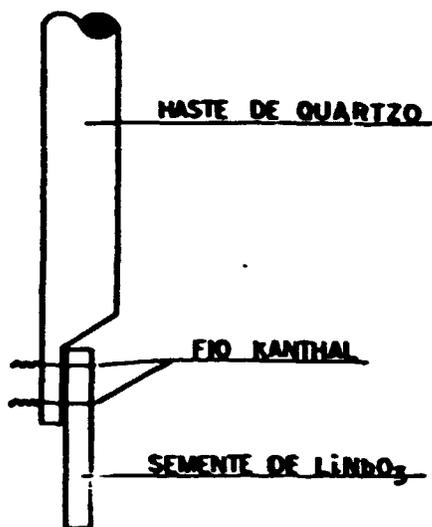


Figura 5.3 - Fixação da semente na haste de quartzo.

5.1.3 - O CADINHO

Foram utilizados cadinhos de 50ml, 25ml e 20ml. A sustentação do cadinho foi feita de várias maneiras, como descrito a seguir.

a) - 2 tubos de quartzo de diâmetros diferentes (5 e 3 cm) montados concentricamente, e separados por uma manta cerâmica (Fiberfrax CH - BB) com o cadinho, suportado pela

mesma manta cerâmica, dentro do tubo de quartzo interior (Fig.

5.4).

b) - somente o tubo de quartzo maior (5cm), ainda

com a mesma manta cerâmica servindo de suporte (Fig. 5.5).



Figura 5.4

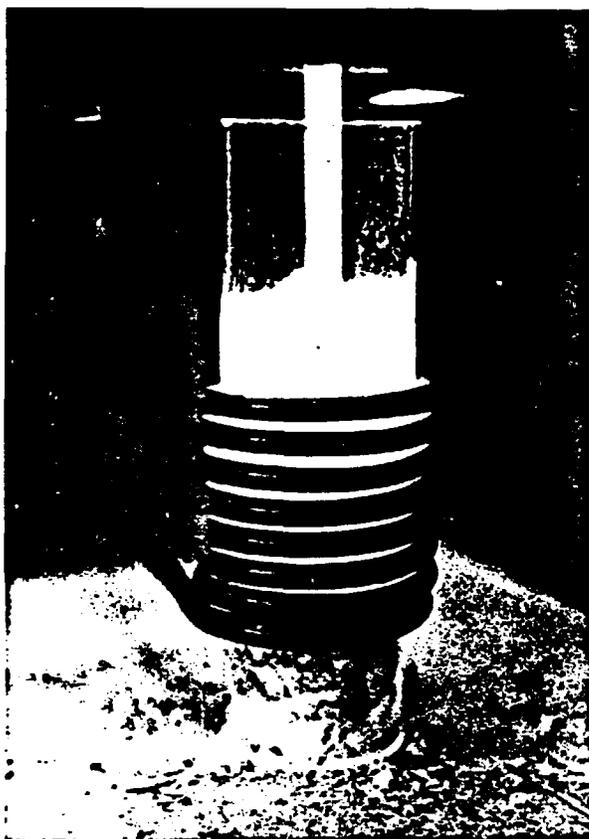


Figura 5.5

c) - um cadinho de cerâmica ($L = 10\text{cm}$; $\varnothing_1 = 4\text{cm}$; $\varnothing_e = 5\text{cm}$), escavado de um tijolo refratário (40% de Al_2O_3 e densidade de $2,10\text{g/cm}^3$), e em cima deste cadinho, um tubo de quartzo, numa tentativa de minimizar o gradiente térmico existente no cadinho de platina (Fig. 5.6).

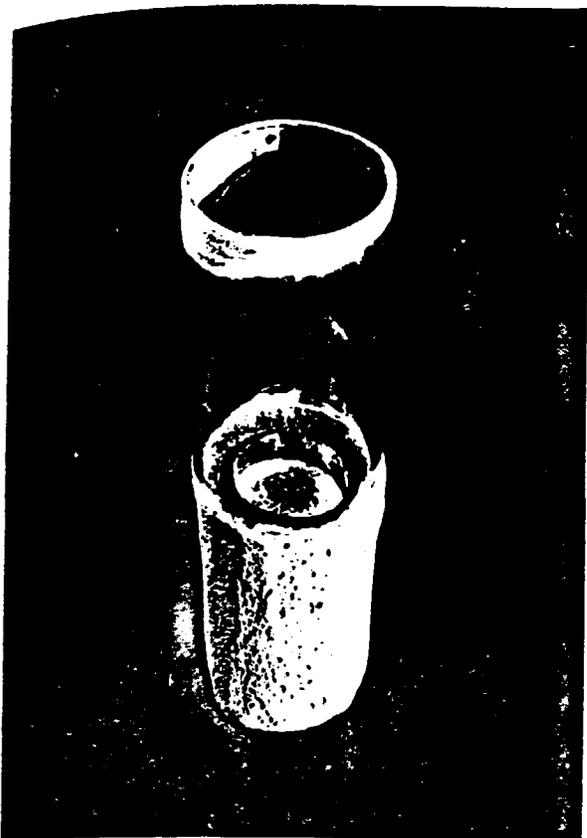


Figura 5.6



Figura 5.7

d) - um cadinho de cimento refratário, Fiberfrax, massa LDS moldável, Carborundum, prensado e recozido ($L = 9,5\text{cm}$; $\theta_i = 4,5\text{cm}$; $\theta_e = 6,5\text{cm}$). E entre o cadinho de cimento refratário e o de platina ainda existe uma camada de manta cerâmica, e em cima, um tubo de quartzo (Fig. 5.7).

5.1.4 - O RESFRIAMENTO

Para o tratamento térmico do cristal após o puxamento, foi inicialmente construído um forno de resfriamento, com um tubo de cerâmica, de 23cm de comprimento, 4cm de diâmetro externo e 3cm de diâmetro interno. Como elemento resistivo, foi utilizado o fio Kanthal A1, enrolado no tubo de cerâmica. Como isolante térmico, utilizou-se a manta cerâmica, Fiberfrax CH - 88 da Carborundum.

Nas três primeiras tentativas para se aquecer o forno, a resistência se rompeu e pôde-se observar alterações na textura da manta cerâmica (quebradiça) e na sua cor (branca). Foi então contactada a firma produtora da manta que não apresentou solução técnica para o problema.

Numa nova tentativa, foi esculpido em dois tijolos

de cerâmica porosa (40% Al_2O_3 e densidade de $2,1\text{g/cm}^3$), um forno tubular. Em cada tijolo foram escavadas três calhas, nas quais é colocado o elemento resistivo (Fig. 5.8). O elemento resistivo consiste de uma bobina de 40cm de fio Kanthal A1. O comprimento desta bobina é depois ajustado manualmente de forma que encaixe perfeitamente nas calhas. Nesta última versão o forno tem funcionado satisfatoriamente bem. A carcaça do forno é de Aço Inoxidável com entradas para o termopar (Ni - CrNi) e de gás oxigênio (através de um tubo de quartzo vazado, protegido por uma manta cerâmica (Fig. 5.9). A alimentação do forno é de 220V, resistência em torno de 21 ohms e a temperatura máxima utilizada é de 1100°C .

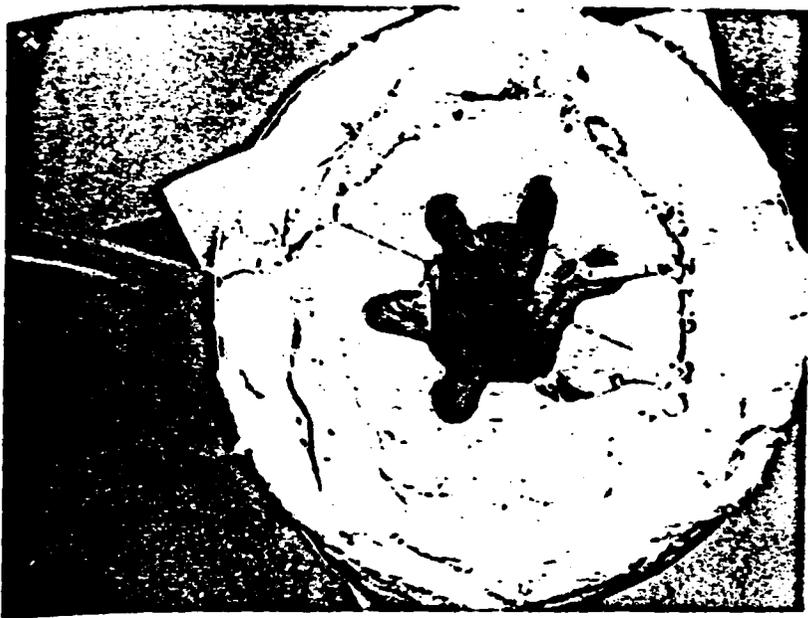


Figure 5.8

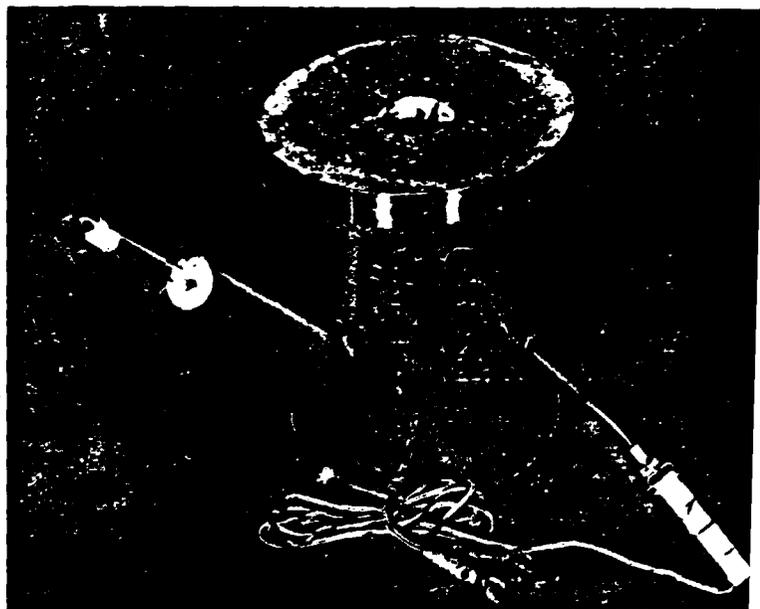


Figure 5.9

O tratamento térmico após o puxamento consiste basicamente de 3 horas entre 1000°C e 1100°C sob um fluxo de oxigênio (variando de 1 bolha/segundo até 20 bolhas/seg). A contagem das bolhas é feita através de um tubo de diâmetro de 1cm de um frasco lavador de gás (Fig. 5.10). O gás é borbulhado na água contida no frasco e as bolhas contadas. Após as três horas sob o fluxo de oxigênio, o cristal é resfriado 600°C em 8 horas. E, finalmente resfriado até a temperatura ambiente em aproximadamente 24 horas. O forno de resfriamento é controlado por um controlador Lindberg Hevi-Duty, 200°C a 1200°C , 220V na entrada e na saída, termopar de Ni - CrNi. É utilizado um programador com gerador de rampa, Lindberg Hevi-Duty 400°C a 1400°C , tipo 781CA, 220V, com relé de tempo de 30 horas, e taxas de subida e descida de temperatura de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

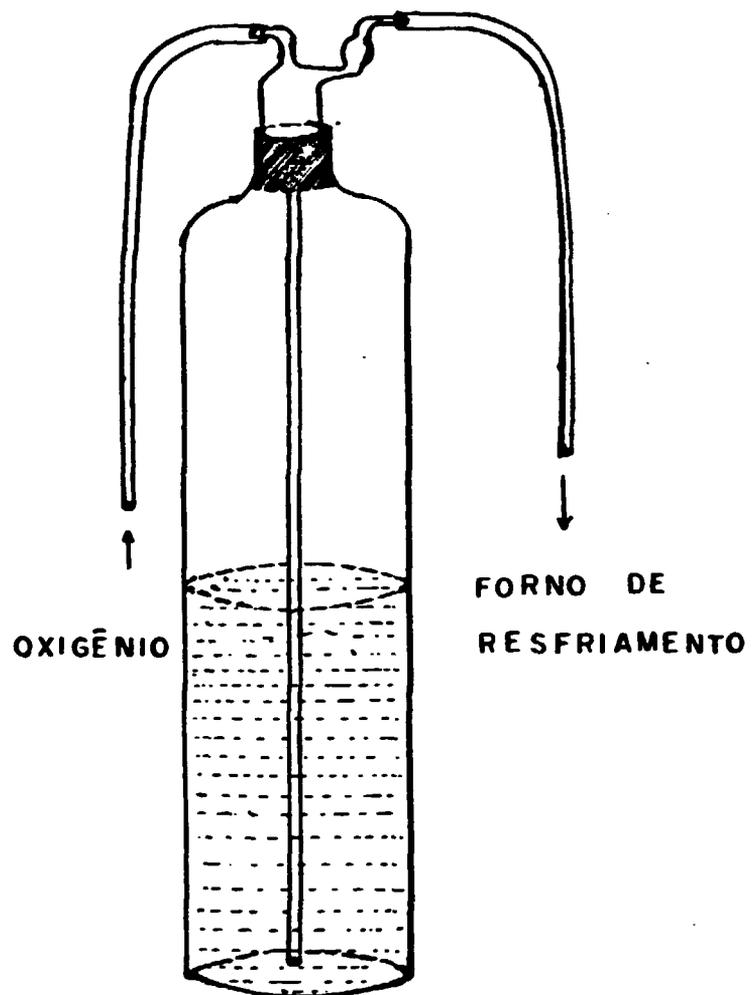


Figura 5.10 - Frasco lavador de gás

5.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

5.2.1 - O CORTE DOS CRISTAIS

Os cortes dos cristais de LiNbO_3 foram feitos perpendiculares à direção de crescimento, que se presume ser o eixo z do cristal. Para o corte foi utilizada uma serra de fio, Lastec modelo 2006A, 110V, motor de 1/15 HP. Com um fio 0,08 BeCu e pó abrasivo n^o 500 da Carborundum.

Foram experimentadas várias velocidades de corte, estando a velocidade de corte relacionada com a velocidade de rotação do motor. Mediu-se a velocidade de rotação do motor calculando posteriormente a velocidade linear do fio. Velocidades do fio abaixo de aproximadamente 9cm/s levavam a cortes não perpendiculares à direção de crescimento, velocidades acima de 30cm/s provocam o rompimento do fio. A velocidade de

gcm/s foi então utilizada como padrão nos cortes.

Também a espessura das "fatias" foi variada, conseguindo-se bom resultado em fatias de até 0,5mm. No entanto, o padrão foi fatias de 2mm para assegurar uma boa tolerância no desgaste sofrido durante o polimento.

5.2.2 - O POLIMENTO DOS CRISTAIS

Para efetuar o polimento das fatias de LiNbO_3 , utilizou-se o procedimento descrito na tese de W. N.

Rodrigues⁽²⁷⁾, para o polimento de LiTaO_3 .

A fatia do cristal de LiNbO_3 foi assentada em cima da base de polimento feita de aço inox (Fig. 5.11). A goma laca, previamente triturada em um almofariz de porcelana, foi colocada ao redor do cristal. O sistema é então aquecido utilizando uma chapa de aquecimento, Fisotom, 220V, 700W, para fundir a goma

isco e fixar a amostra.

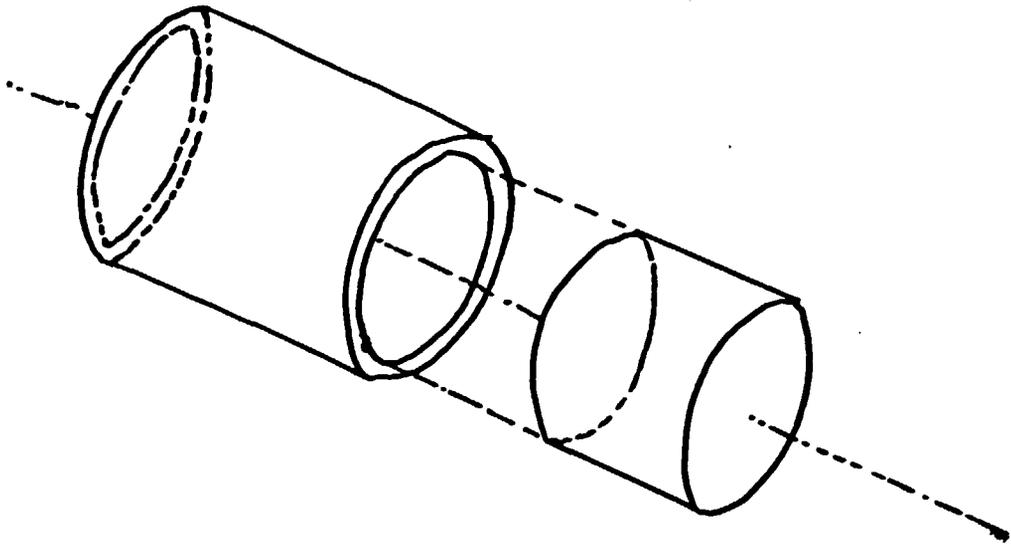


Figura 5.11 - Base de aço inox para polimento de cristais. (27)

Na primeira fase de polimento, foram utilizadas bases de vidro e pó abrasivo misturado com óleo solúvel, Splilcort SMF "A" da Splitec, filtrado com papel de filtro qualitativo, Termiplast. Foi feito um polimento rápido com os pós abrasivos

pó 500, 1500 e 2000, da Carborundum em bases de vidro distintas, com movimentos em forma de oito (Fig. 5.12a). No decorrer de vários polimentos, ficou claro que a utilização do pó n^o 2000 era suficiente para se atingir o polimento, suprimindo-se então os póis de n^o 500 e 1000 nos últimos polimentos.

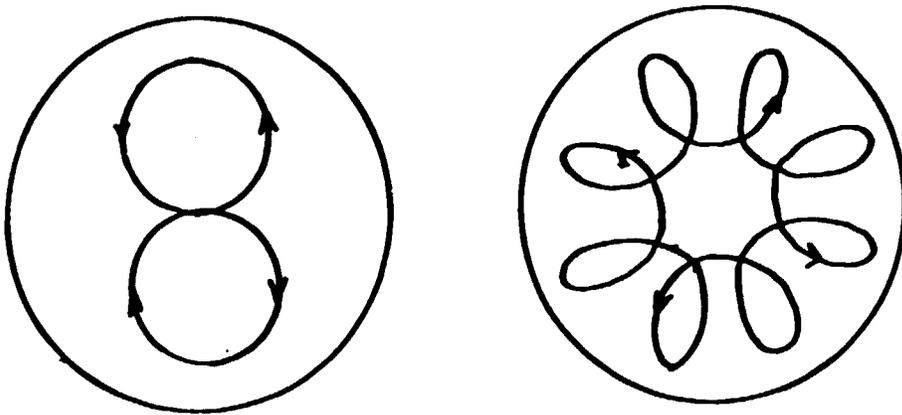


Figura 5.12a e 5.12b- Formas de polimento

Na segunda fase de polimento, substituiu-se as bases de vidro por bases de cêra de carnaúba e os pó abrasivos por outros de granulação mais fina, 30μ , 20μ , 12μ , 3μ . As bases de cêra foram feitas a partir de cêra de carnaúba fundida e

filtrada num b quer (2 litros), agindo como molde para a base, dentro de uma estufa a 170^oC. As bases eram lentamente resfriadas para evitar que trincassem. Para isso, o b quer foi colocado em um recipiente contendo p  de alumina, e este dentro da estufa (Fig. 5.13).

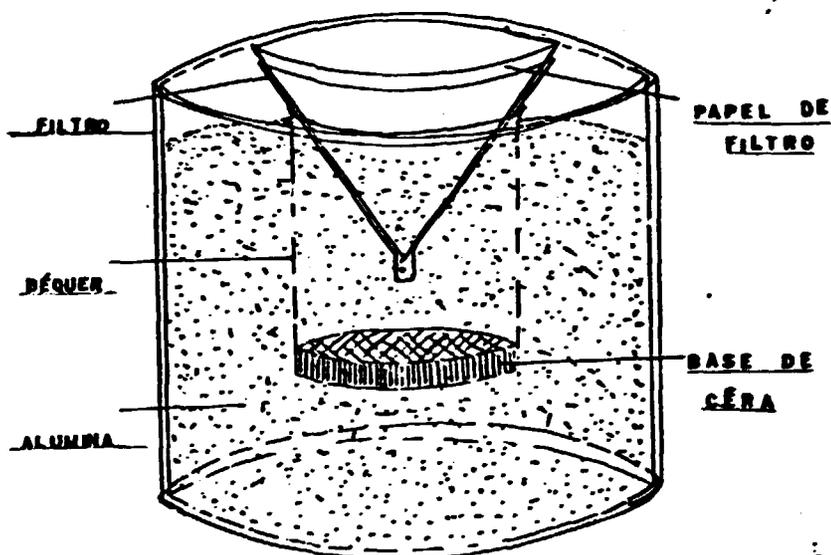


Figura 5.13 - Sistema de confec o de bases de cêra de carnaúba.

A estufa era então aquecida até que o pó de alumina estivesse a aproximadamente 160°C , filtrava-se a cêra e desligava-se a estufa deixando que o sistema resfriasse naturalmente. Devido à grande inércia térmica o resfriamento era lento. A base era retirada 16 horas depois e retificada utilizando um torno mecânico (Fig. 5.14).

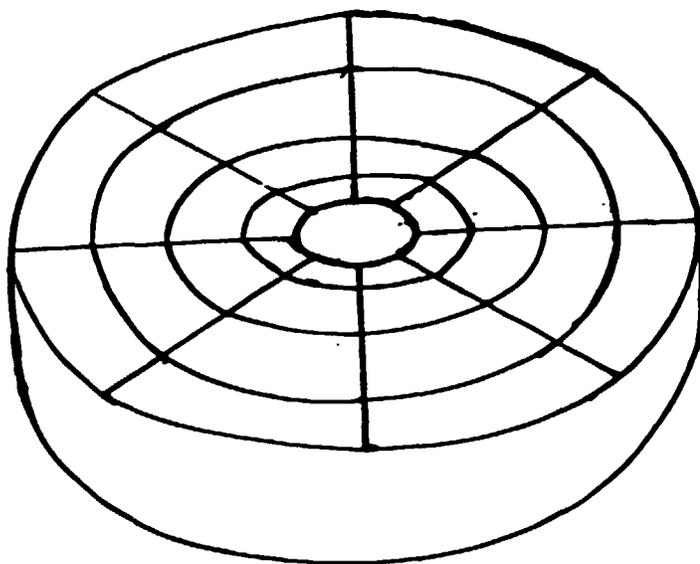


Figura 5.14 - Base de cêra retificada

Além dos pós de alumina de 30μ , 20μ , 12μ , 3μ ,

foi feito um teste utilizando óxido de cério e ele se mostrou inapropriado. Usou-se o mesmo tipo de óleo solúvel, Spilcort, da etapa anterior, mas além da primeira filtragem, procedeu-se a duas outras, usando um filtro de papel da S&S, 589², White Ribbon. O objetivo desta filtragem era de eliminar impurezas no óleo que poderiam arranhar a superfície do cristal em polimento.

Como na etapa anterior, utilizou-se bases distintas para cada pó e a cada mudança todo material era rigorosamente lavado com água destilada e os movimentos eram ou em forma de oito (Fig. 5.12a) ou circulares (Fig 5.12b).

Inicialmente, foram cortadas e polidas as amostras, BC - 6, BC - 21, BC - 27, para uma análise comparativa de parâmetros de crescimento, descritos nas Tabelas

6.1, 6.2, 6.3.

Foram obtidas fatias com polimento de grau ótico, apropriadas para experimentos óticos. Mas as superfícies das amostras eram convexas, de espessura média e distância focal aproximadamente de: BC - 8, $e = 1,0$ mm, $f = 3,5$ cm; BC - 21, $e = 1,05$ mm, $f = 3,5$ cm; BC - 27, $e = 1,45$ mm, $f = 3$ cm, comportando-se como lentes.

Numa nova tentativa, foi cortada e polida uma fatia da amostra BC - 28. Foram repetidos todos os processos descritos anteriormente, exceto os movimentos de polimento, que agora foram feitos ao longo de uma linha (Fig. 5.15).

Deste modo, obtêve-se uma fatia com polimento de grau ótico e de espessura média $e = 1,5$ mm e distância focal de aproximadamente 7,5 cm.

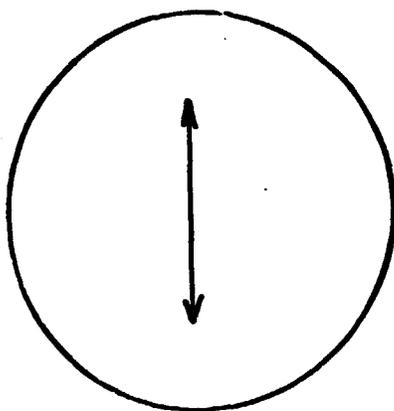


Figura 5.15 - Forma de polimento.

Estas amostras, foram posteriormente utilizadas em experimentos de conosopia, cujos resultados são mostrados no Capítulo 6.

CAPÍTULO 6

Resultados

6.1 - OS CRISTAIS

No total, foram crescidos 34 cristais, utilizando uma ampla variação nos parâmetros de crescimento, como descreveremos a seguir.

Foram utilizadas velocidades de puxamento, de 24mm/h até 2mm/h, sendo que a de 2mm/h se mostrou a mais satisfatória, visto que nos cristais crescidos nesta condição a incidência de trincas é bem menor.

A velocidade de rotação do cristal foi variada de 7RPM a 14RPM e em algumas experiências o cristal não foi rodado. Numa primeira análise não foi possível verificar qual seria a melhor velocidade. Uma análise mais detalhada poderia ser feita. Isto, no entanto, fugiria ao objetivo deste trabalho já que envolveria o estudo da dinâmica do líquido. Entretanto, nos

cristais não submetidos à rotação, notou-se o aparecimento de mais trincas.

No tratamento térmico, os cristais eram submetidos a um fluxo de oxigênio variando de 1 bolha/segundo até 20 bolhas/segundo, como descrito no capítulo 5, durante três horas a aproximadamente 1100°C . A não utilização deste fluxo provocou mudanças na coloração dos cristais como descrito no capítulo 3. Um fator que, relacionado ao tratamento térmico se mostrou relevante é a existência de um acentuado gradiente térmico entre o forno de indução e o forno de resfriamento como pode ser visto na figura 5.2 ou na figura 5.5. Como o controle de temperatura é feito visualmente, logo, para eliminar este gradiente se torna necessária uma modificação do sistema. Provavelmente este é o fator que impediu a obtenção de monocristais de LiNbO_3 sem

trincas.

A procedência do material é também um elemento que se mostrou importante na definição da coloração dos cristais. Utilizando os materiais das sínteses, descritas no capítulo 4, pôde-se verificar que cristais obtidos com o material até da oitava síntese, mesmo sob um fluxo de oxigênio, apresentavam uma coloração amarelo topázio, comprovando a presença de impurezas geradoras de centro de cor. Utilizando os materiais da décima primeira síntese em diante, foi possível obter cristais incolores, num indício de serem de boa qualidade, isentos de impurezas do tipo acima mencionadas.

O comprimento dos cristais variou de 0,5 cm até 6,0 cm, sendo que o comprimento de aproximadamente 1,0 cm se

mostrou mais adequado à produção de bons cristais, na nossa montagem, tendo em vista as limitações de crescimento e resfriamento. Do mesmo modo, o diâmetro dos cristais variou de 0,5cm a 2,3cm, novamente 1,0cm se mostrando mais satisfatório.

O diâmetro do pescoço dos cristais foi também um parâmetro relevante influenciando diretamente em uma menor presença de trincas. Foram feitas amostras em que o diâmetro do pescoço variou de 0,1cm a 0,7cm e como era esperado, o diâmetro de 0,1cm se mostrou o mais apropriado.

Na tabela 6.1, 6.2 e 6.3 encontram-se relacionados os parâmetros de crescimento que foram julgados relevantes.

TABELA 6.1

AMOSTRA	VELOCIDADE DE PUXAMENTO	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO CRISTAL	FLUXO DE OXIGENIO condições: bolhas/s	TRATAMENTO TÉRMICO
BC - 1	20 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 2	24 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 3	20 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 4	15 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 5	6 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 6	5 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 7	20 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 8	23 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 9	20 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 10	20 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 11	11 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 12	1 mm/h	não medida	não usado	não usado
BC - 13	5 mm/h	não medida	3h a 1100 ⁰ C; não usado	não usado
BC - 14	2 mm/h	não medida	não usado	não usado
BC - 15	4 mm/h	11 RPM	não usado	não usado
BC - 16	4 mm/h	9 RPM	não usado	não usado
BC - 17	3 mm/h	10 RPM	3h a 1100 ⁰ C; não medido	11h até 400 ⁰ C 28h até amb.
BC - 18	3 mm/h	10 RPM	3h a 1100 ⁰ C; não medido	9h até 450 ⁰ C 30h até amb.
BC - 19	2 mm/h	10 RPM	3h a 1100 ⁰ C; não medido	8h até 440 ⁰ C 20h até amb.

BC - 20	2 mm/h	7 RPM	3h a 1100 ⁰ C; não medido	8h até 450 ⁰ C 8h até 110 ⁰ C desl. program.
BC - 21	2 mm/h	8 RPM	3h a 1000 ⁰ C; 1 bolha/s	9h até 500 ⁰ C 24h até amb.
BC - 22	2 mm/h	7 RPM	3h a 1100 ⁰ C; 5 bolhas/s	8h até 530 ⁰ C 9h até 110 ⁰ C desl. program.
BC - 23	2 mm/h	14 RPM	3h a 1100 ⁰ C; 4 bolhas/s	8h até 400 ⁰ C 16h até amb.
BC - 24	2 mm/h	11 RPM	3h a 1100 ⁰ C; 10 bolhas/s	8h até 600 ⁰ C 26h até amb.
BC - 25	2 mm/h	não usada	3h a 1100 ⁰ C; 4 bolhas/s	9h até 630 ⁰ C 27h até amb.
BC - 26	2,4 mm/h	12 RPM	3h constante 20 bolhas/s	15h até amb.
BC - 27	2,2 mm/h	não usada	3h a 1000 ⁰ C; 10 bolhas/s	10h até 600 ⁰ C 26h até amb.
BC - 28	2 mm/h	10 RPM	3h a 1000 ⁰ C; 10 bolhas/s	11h até 500 ⁰ C 27h até amb.
BC - 29	2 mm/h	não usada	3h a 1100 ⁰ C; 10 bolhas/s	10h até 530 ⁰ C 30h até amb.
BC - 30	2 mm/h	10 RPM depois desligada	3h a 1100 ⁰ C; 10 bolhas/s	11h até 530 ⁰ C 26h até amb.
BC - 31	2 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 32	2 mm/h	não usada	não usado	não usado

BC - 33	25 mm/h	não usada	não usado	não usado
BC - 34	40 mm/h	não usada	não usado	não usado

TABELA 6.2

* Exceto na primeira amostra, o material utilizado é originário das sínteses descritas no capítulo 4.

AMOSTRAS	MATERIAL	TRINCAS	OBSERVAÇÕES
BC - 1	material já sintetizado	completamente trincado	-
BC - 2	primeira e segunda	em todas as direções cristal quebrado	o cristal caiu no cadinho
BC - 3	primeira e segunda	completamente trincado ao longo do eixo de crescimento	-
BC - 4	primeira e segunda	ao longo do eixo de crescimento, na extremidade inferior	-
BC - 5	primeira e segunda	algumas trincas ao longo do eixo de crescimento	-
BC - 6	primeira e segunda	ao longo do eixo de crescimento, no centro do cristal	-
BC - 7	primeira e segunda	ao longo do eixo de crescimento num lado do cristal	-
BC - 8	primeira e segunda	completamente trincado ao longo do eixo de crescimento	-
BC - 9	primeira e segunda	completamente trincado	-

BC - 10	primeira e segunda	completamente trincado	-
BC - 11	terceira e quarta	completamente trincado	-
BC - 12	terceira e quarta	sem trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 13	terceira e quarta	crystal quebrado	curto no forno de resfriamento; crystal caiu no cadinho
BC - 14	terceira e quarta	uma trinca ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 15	terceira e quarta	sem trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 16	terceira e quarta	parcialmente trincado	-
BC - 17	terceira quarta e sexta	poucas trincas	curto de luz desligou o sistema curto do crystal
BC - 18	terceira quarta e sexta	poucas trincas	parte inferior fundida
BC - 19	terceira quarta e sexta	sem trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 20	terceira quarta e sexta	sem trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 21	terceira quarta e sexta	duas trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 22	terceira quarta e sexta	muitas trincas	o crystal deve ter encostado no forno de resfriamento

BC - 23	terceira quarta e sexta	quatro trincas	o cristal encostou no forno de resfriamento
BC - 24	terceira quarta e sexta	pescoço e parte superior do cristal trincados	trancos no motor de rotação
BC - 25	terceira quarta e sexta	pescoço e cristal trincados	-
BC - 26	sexta e décima primeira	muitas trincas	rompeu resistência do forno de resfr. tratamento térmico no forno de indução
BC - 27	sexta e décima primeira	duas trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 28	sexta e décima primeira	sem trincas	motor de rotação vibrando
BC - 29	sexta e décima primeira	muitas trincas	-
BC - 30	sexta e décima primeira	duas trincas grandes	-
BC - 31	sexta e décima primeira	uma trinca ao ser retirado do forno trincas posteriores	rompeu resistência do forno de resfr. corte de luz, desligado o sistema
BC - 32	sexta e décima primeira	sem trincas ao ser retirado do forno trincas posteriores	-
BC - 33	terceira quarta e sexta	completamente trincado	puxamento para limpar o cadinho
BC - 34	terceira quarta e sexta	completamente trincado	puxamento para limpar o cadinho

TABELA 6.3

AMOSTRAS	COMPRIMENTO	DIAMETRO MÁXIMO	DIAMETRO DO PESCOÇO	COLORAÇÃO
BC - 1	1,0 cm	0,5 cm	2 mm	amarelo topázio
BC - 2	5,0 cm	1,8 cm	7 mm	amarelo topázio
BC - 3	6,0 cm	1,75 cm	3 mm	marrom
BC - 4	1,5 cm	1,0 cm	5 mm	marrom
BC - 5	1,2 cm	0,9 cm	5 mm	marrom
BC - 6	2,0 cm	1,1 cm	2 mm	marrom
BC - 7	4,5 cm	1,2 cm	1 mm	marrom
BC - 8	5,7 cm	0,8 cm	1,5 mm	marrom
BC - 9	1,3 cm	1,5 cm	2 mm	marrom
BC - 10	2,3 cm	1,5 cm	1 mm	marrom
BC - 11	4,0 cm	1,0 cm	2 mm	marrom
BC - 12	0,8 cm	0,8 cm	1 mm	marrom
BC - 13	4,0 cm	0,8 cm	2,5 mm	marrom
BC - 14	1,2 cm	0,7 cm	1 mm	marrom
BC - 15	0,8 cm	0,5 cm	1 mm	marrom
BC - 16	2,4 cm	1,0 cm	2 mm	marrom
BC - 17	1,1 cm	1,1 cm	1 mm	amarelo topázio
BC - 18	0,9 cm	0,5 cm	1 mm	amarelo topázio
BC - 19	1,0 cm	0,7 cm	1 mm	amarelo topázio
BC - 20	1,3 cm	0,8 cm	2 mm	amarelo topázio

BC - 21	1,1 cm	0,8 cm	2 mm	amarelo topázio
BC - 22	1,2 cm	1,0 cm	2 mm	amarelo topázio
BC - 23	1,3 cm	0,6 cm	2 mm	amarelo topázio
BC - 24	0,9 cm	0,8 cm	1 mm	amarelo topázio
BC - 25	1,0 cm	1,0 cm	2 mm	amarelo topázio
BC - 26	1,6 cm	1,1 cm	5 mm	cinza
BC - 27	1,2 cm	0,9 cm	3 mm	incolor
BC - 28	0,5 cm	0,9 cm	3 mm	opaco incolor
BC - 29	1,3 cm	0,9 cm	3,5 mm	incolor
BC - 30	1,2 cm	0,7 cm	2 mm	incolor
BC - 31	1,4 cm	0,9 cm	3 mm	incolor
BC - 32	0,8 cm	0,8 cm	3 mm	incolor
BC - 33	5,5 cm	1,7 cm	2 mm	marrom
BC - 34	3,5 cm	2,3 cm	2 mm	marrom

Nas figuras 6.1 a 6.8 são mostrados alguns cristais considerados ilustrativos. As quatro primeiras são as amostras que foram cortadas e polidas. As seguintes possuem algumas características interessantes.

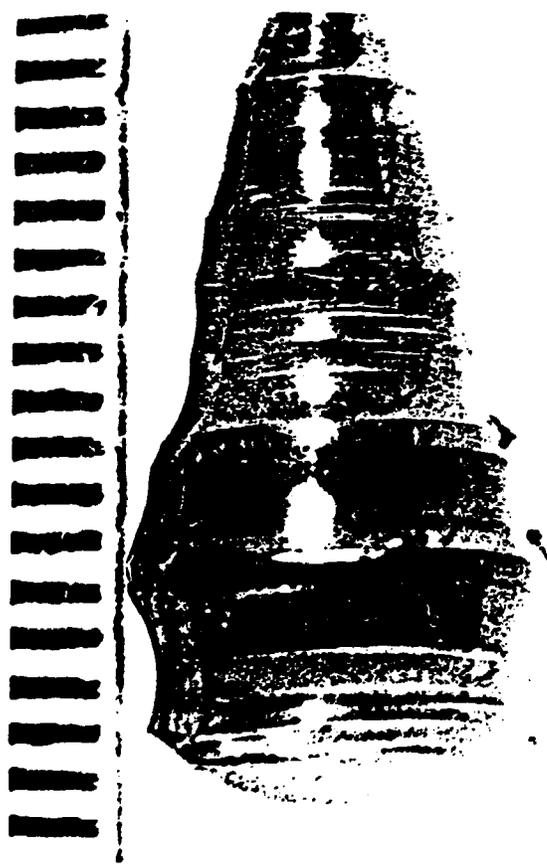


Figura 6.1

Amostra BC - 6



Figura 6.2

Amostra BC - 21

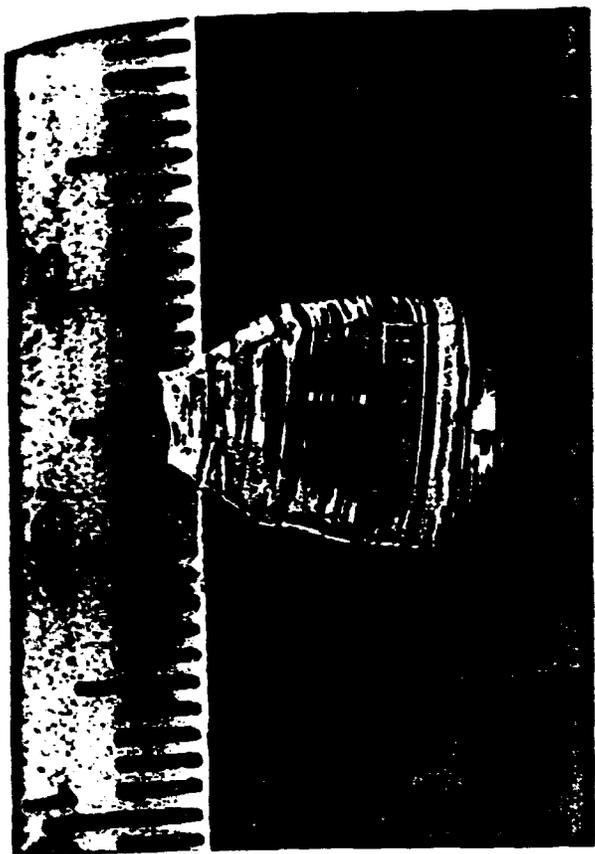


Figura 6.3

Amostra BC - 27

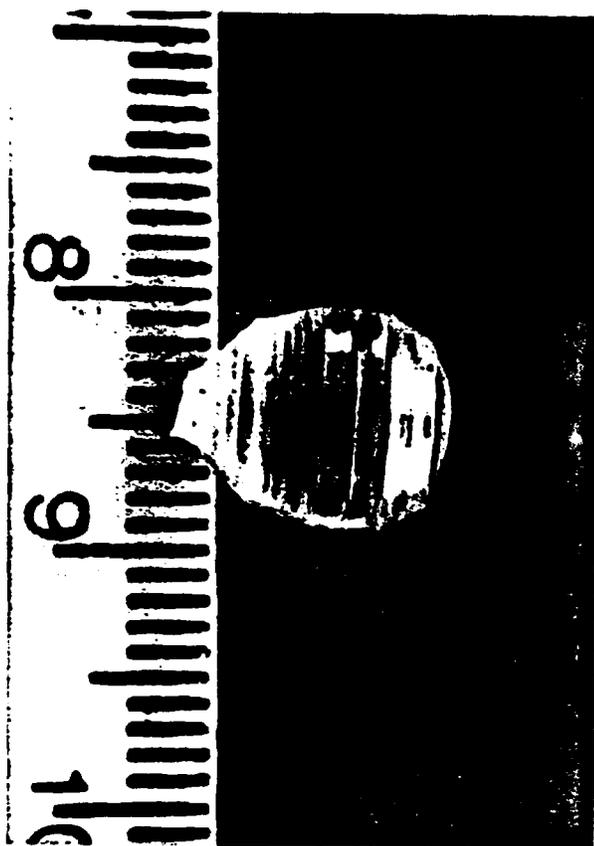


Figura 6.4

Amostra BC - 28

A figura 6.5, mostra o cristal de maior comprimento, 6,0cm, podem ser percebidas as trincas na direção do eixo de puxamento. Já as figuras 6.6 e 6.7 mostram dois dos nossos cristais de menor comprimento e diâmetro, $C = 0,8$, $D = 0,8$ e $C = 0,8$, $D = 0,5$ respectivamente, e mesmo assim podemos

constatar que a amostra BC - 15 apresenta trincas. E finalmente, a figura 6.8 que é uma visão da parte inferior da amostra BC - 17, que teve seu processo de crescimento interrompido por uma falha no fornecimento de energia elétrica exigindo uma separação brusca entre o cristal e o líquido.

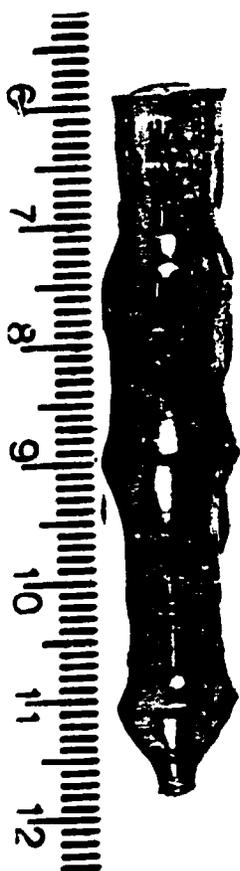


Figura 6.5

Amostra BC - 3

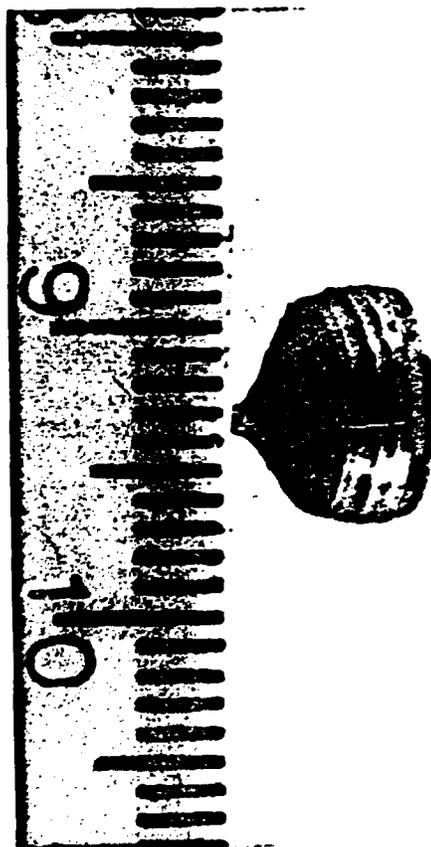


Figura 6.6

Amostra BC - 12

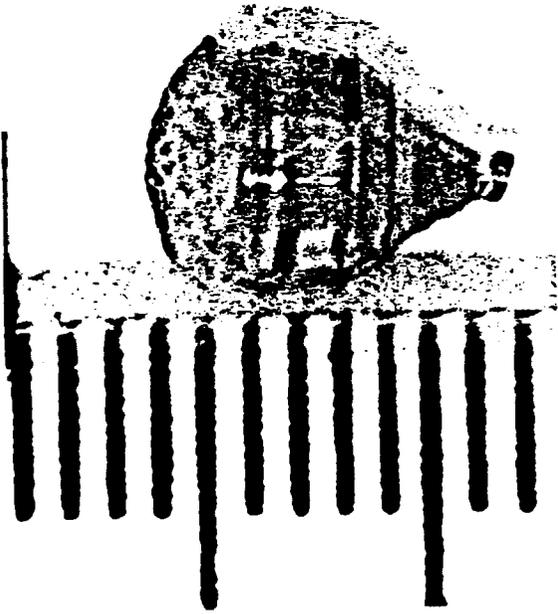


Figura 6.7

Amostra BC - 15

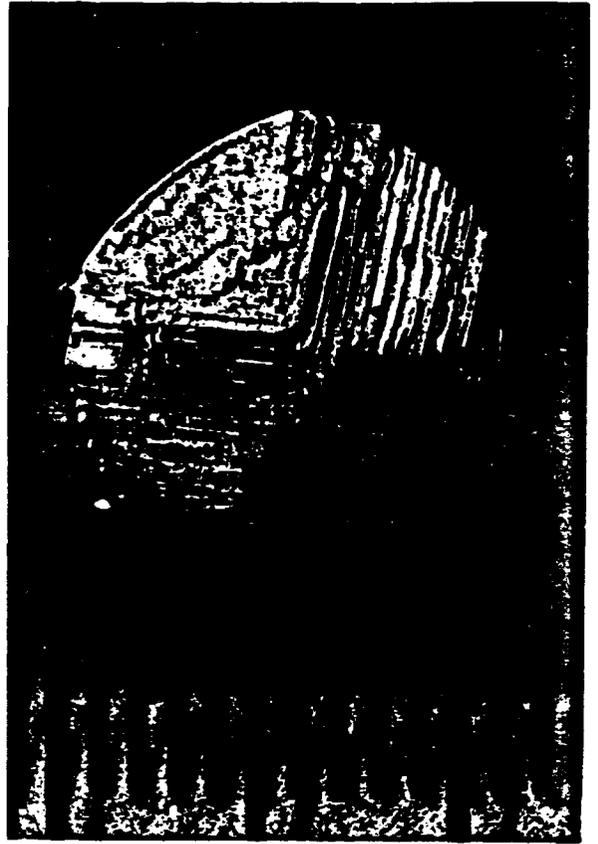


Figura 6.8

Amostra BC - 17

6.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Além de uma comparação de parâmetros de crescimento e uma observação em microscópio ótico dos cristais, foram feitas medidas de conosopia e fotos de Laue.

6.2.1 - LAUE

Foram feitas fotos de Laue das amostras BC - 6 e BC - 27 com o feixe de raio X incidindo perpendicularmente à face cortada do cristal, isto é paralelo à direção de crescimento. Analisando-se as fotos (Figs. 6.9 e 6.10), percebe-se nitidamente na primeira figura (amostra BC - 6) que o eixo de crescimento é, realmente, o eixo z. Na segunda figura (amostra BC - 27) existe uma ligeira inclinação do eixo, facilmente explicada por uma correspondente inclinação no corte em relação ao eixo de crescimento.

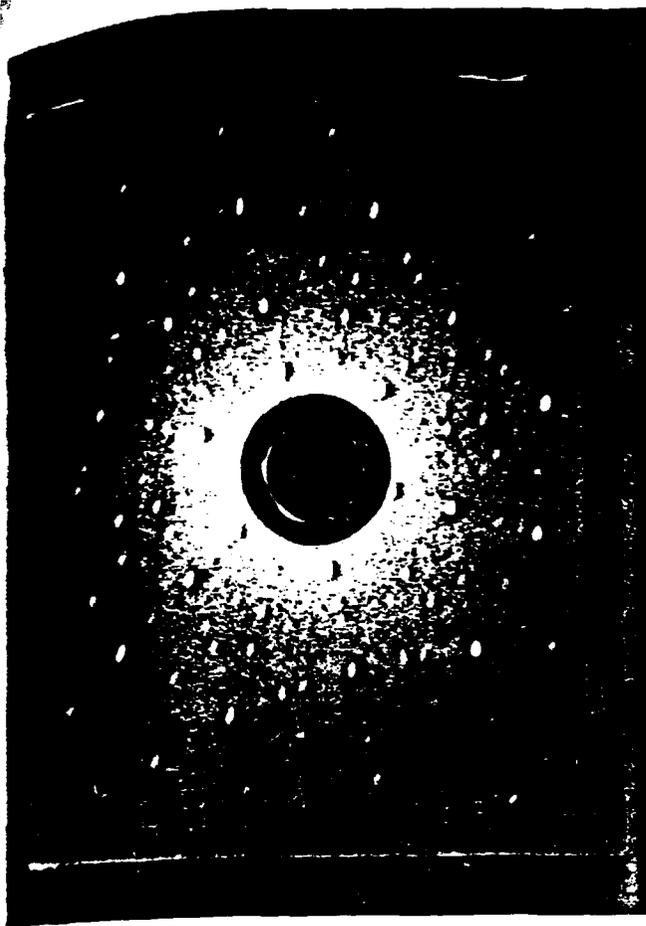


Figura 6.9

Amostra BC - 6



Figura 6.10

Amostra BC - 27

6.2.2 - CONOSCOPIA

Rauber⁽²⁾ cita que é possível verificar o strain dos cristais através de conoscofia. Foram então utilizadas as quatro amostras (BC - 6, BC - 21, BC - 27, BC - 28) cortadas e polidas como descrito no capítulo 5. A escolha destas amostras

teve como base seus diferentes parâmetros de crescimento e uma quantidade reduzida de trincas.

As figuras conoscópicas (figuras 6.11 a 6.14) se mostraram descentradas, quando foram posicionadas com o eixo de crescimento (supostamente o eixo z) paralelo ao feixe de luz polarizado. Para centrar a figura conoscópica era necessário inclinar as amostras.

Esta inclinação poderia, a princípio, ser explicada por quatro fatores:

1 - O eixo de crescimento não é o eixo z, como se supunha, fator que pode ser descartado pois as fotos de Laue comprovam que o eixo de crescimento é o eixo z.

2 - O corte dos cristais também é um fator a ser considerado. Foi utilizada uma serra de fio que pode ser

responsável por um corte inclinado em relação ao eixo de crescimento do cristal e conseqüentemente o eixo z. Esta hipótese pode ser parcialmente considerada, pois de acordo com a figura 6.10 (Lave da amostra BC - 27) percebemos uma ligeira inclinação do eixo z.

3 - O efeito lente que as amostras apresentaram (seção 5.2.2), ou ainda

4 - algum efeito de strain.

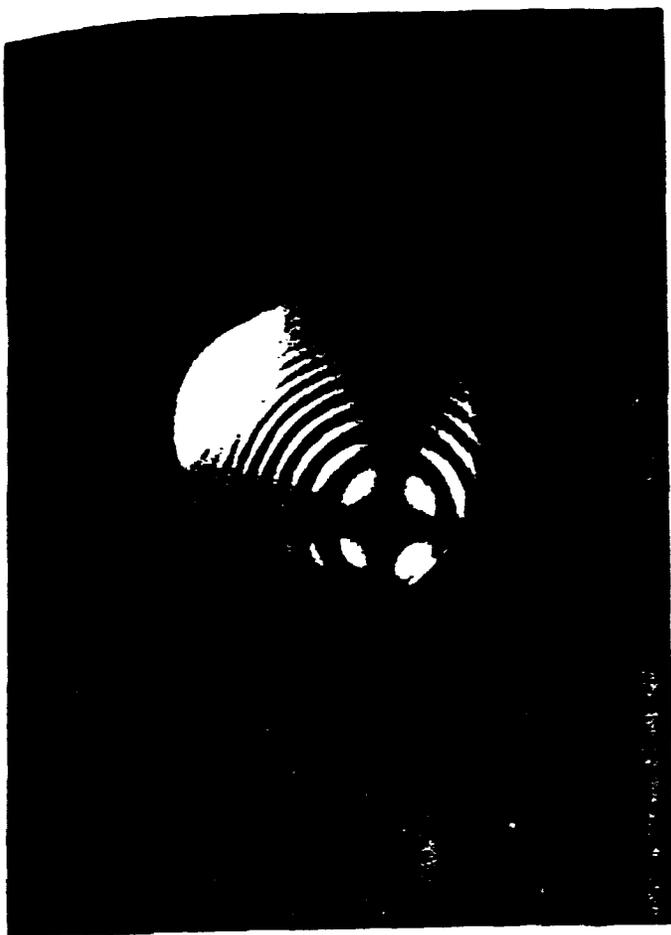


Figure 8.11

Amostra BC - 6

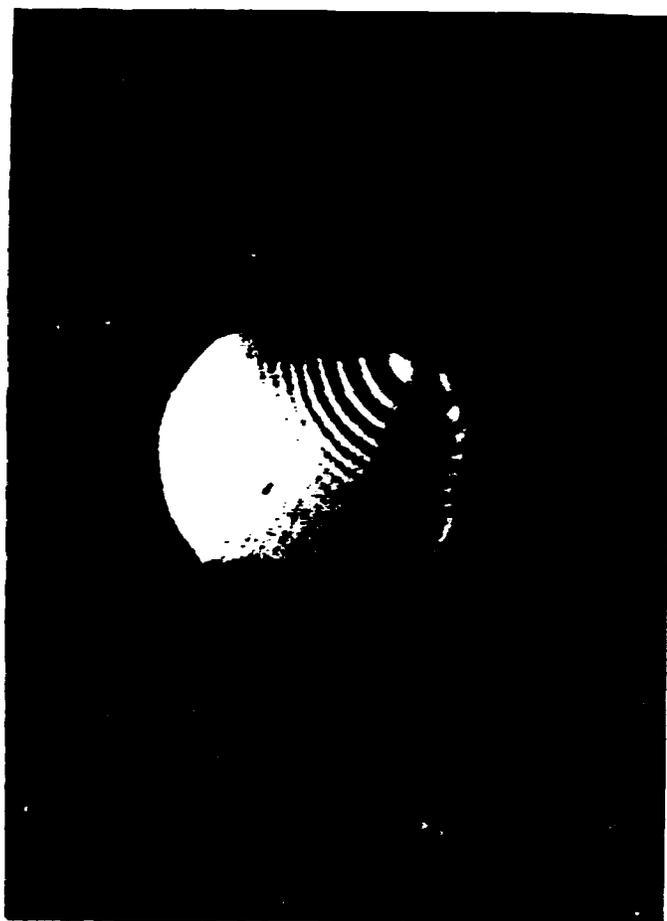


Figure 8.12

Amostra BC - 21



Figura 6.13

Amostra BC - 27

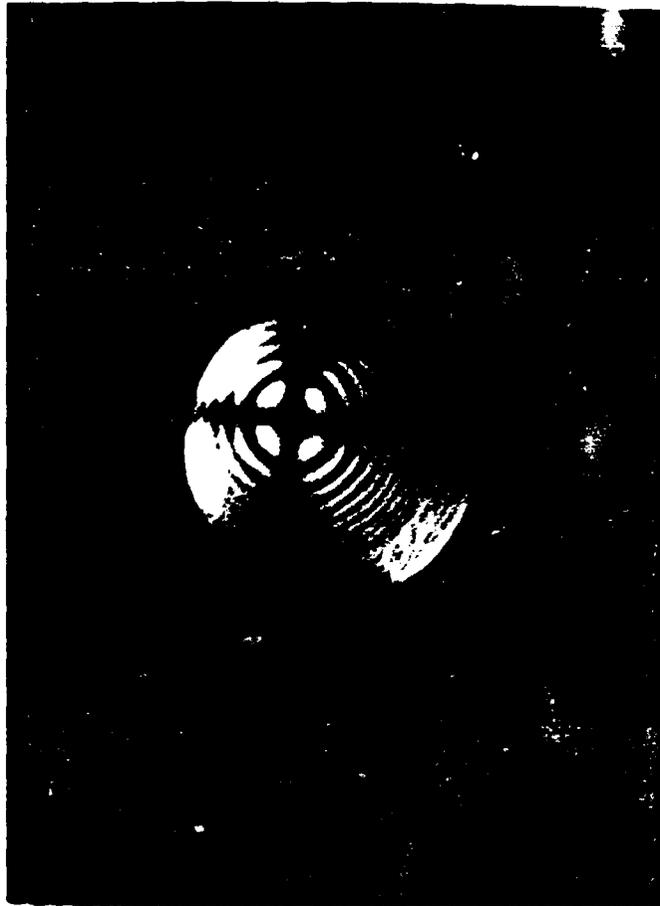


Figura 6.14

Amostra BC - 28

O efeito lente, poderia ser eliminado através de um polimento que assegurasse o paralelismo entre as faces. Este, entretanto, junto com uma análise do strain podem ser considerados como tema para um futuro trabalho, pois fogem ao

âmbito deste.

Pode-se então concluir que, mesmo apesar das limitações de ordem técnica e material, é possível sintetizar o composto LiNbO_3 e crescer monocristais de LiNbO_3 de boa qualidade para aplicações futuras.

CAPÍTULO 7

Conclusões

Como inicialmente proposto, foi sintetizado o composto LiNbO_3 num total de dezolito sínteses e crescidos monocristais de LiNbO_3 , totalizando trinta e quatro tentativas com o resultado de vinte e cinco monocristais.

Foram também determinados os parâmetros ótimos de crescimento para a nossa montagem como descrito no capítulo 5. Utilizando então, estes parâmetros, torna-se possível crescer cristais de LiNbO_3 de boa qualidade. Ficou entretanto claro que ainda é necessário um aperfeiçoamento na montagem no que concerne a parte de isolamento térmico e resfriamento.

Procedeu-se também à uma caracterização de algumas amostras, utilizando-se as técnicas de Laue por reflexão de raio X e conoscofia tanto utilizando laser como luz branca.

Destas análises foi possível concluir que os monocristais foram crescidos orientados segundo o eixo z. Através de um estudo de conoscofia foi possível verificar a ausência de strain. Este estudo não é conclusivo, podendo ser um tema de trabalho a ser desenvolvido futuramente.

Podemos então concluir que é perfeitamente viável a síntese de estado sólido do composto LiNbO_3 e o crescimento de monocristais de boa qualidade, através da técnica de Czochralski.

O presente trabalho pode ser considerado como uma primeira etapa. Tanto o estudo das propriedades do LiNbO_3 como suas aplicações tecnológicas ainda constituem um vasto campo a ser explorado dando margem a inúmeros trabalhos a serem desenvolvidos.

REFERENCIAS

- 1 - R.Diehl, Bild der Wissenschaft
- 2 - A. Rauber, Chemistry and Physics of Lithium Niobate, Current Topics in Material Science: North Holland Publishing Company, 1978
- 3 - A. Reismann, F. Holtzberg, J. Am. Chem. Soc., 80, 6503 (1958)
- 4 - P. Lerner, C. Legras, J.P.Dumas, J.Crystal Growth, 3/4, 231 (1968)
- 5 - L.O.Svaasand, M.Eriksud, A.P.Grande, F.Mo, J.Crystal Growth, 18, 170(1973)
- 6 - L.O.Svaasand, M.Eriksud, A.P.Grande, G. Nakken, J. Crystal Growth, 22, 230 (1974)
- 7 - B.S.Red'kin, V.N.Kurluv, V.A.Tatarchenko, Izv. A.N.SSSR, Ser.Fiz., 12, 2412(1985)
- 8 - K.Chow, H.G.Mc Knight, L.R.Rothrok, Mat. Res. Bull., 9, 1067 (1974)

- 9 - Landolt - Bornstein, Ferroelectric Oxides, Volume III - 16a,
Springer Verlag 1973
- 10 - W.Bollmann, M.Gernand, Phys. Stat. Sol. a9, 301 (1972)
- 11 - F.D.Ho, Phys.Stat.Sol. b138, 693 (1986)
- 12 - H.D.Megaw, Acta Cryst. A31, 161 (1975)
- 13 - J.G.Bergman, A.Ashkin, A.A.Baliman, J.M.Dziedzic,
H.J.Levinstein, R.G.Smith, Appl. Phys. Letters, 12, 92(1968)
- 14 - J.R.Carruthers, G.E.Peterson, M.Grasso, P.M.Bridenbaugh,
J. Appl. Phys. 42, 1846 (1971)
- 15 - F.S.Chen, J. Appl. Phys. 8, 3389 (1969)
- 16 - E.G.Spencer, P.V.Lenzo, K.Nassau, Appl. Phys. Letters, 7, 67
(1965)

- 17 - A.Felst Der Verteilungskoeffizient von Chrom in
Lithiumlithate und seine Beeinflussung durch elektrische
Felder, Freiburg 1978 (Diplomarbeit)
- 18 - K.Nassau, H.J.Levinstein, G.M.Lolacono, J.Phys. Chem.
Solids, 27, 989 (1966)
- 19 - I.Camilbel, J.Appl. Phys. 40, 159 (1969)
- 20 - P. Skeath, C.H.Bulmer, S.C.Hiser, W.K.Burns, Appl. Phys.
Letters, 49 1221 (1986)
- 21 - J.Czochralski, Z.Phys.Chem. 92, 219 (1918)
- 22 - I.R.Grant, Proceedings of the 1986 UWIST GaAs School, London
- 23 - B.R.Pamplin, Crystal Growth, volume 6, Pergamon Press, 1975
- 24 - P.O.H.Rappi Simulação hidrodinâmica de convecção forçada
no processo Czochralski, São José dos Campos, novembro 1987
(Tese de Mestrado)

25 - M.Zafrir, A.Aledjem, L.B.Dor, Mat. RES. Bull.10, 293 (1975)

26 - R.L.Byer, R.L.Herbst, R.S.Feigelson, W.L.Kay, Optics Comm.

12, 427 (1974)

27 - W.N.Rodrigues Detetores piroelétricos de LiTaO_3 ,

Belo Horizonte, UFMG, maio 1982 (Tese de Mestrado)