

## Crescimento de monocristais de $\text{LiNbO}_3$ puros e dopados pelo método de czochraslki com um campo elétrico aplicado durante o processo de crescimento – Análise da segregação de dopantes

E. S. Octaviano<sup>1\*</sup>; C. L. Levada<sup>1</sup>; I. J. Lautenschleguer<sup>2</sup>; H. Maceti<sup>2</sup>; J. P. Andretta<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Academia da Força Aérea –Divisão de Ensino - Campo Fontenelle – Pirassununga – 13630-000 – SP

<sup>2</sup>Centro Universitario Hermínio Ometto - Araras – 13607-339 - SP

<sup>3</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 369 – São Carlos – 13560-590 – SP

(Recebido em 16/09/2009; revisado em 20/10/2009; aceito em 15/12/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### Resumo:

A descrição mais usual da segregação de dopantes em crescimento de cristais, é através do comportamento do coeficiente de segregação efetivo, baseado na teoria de Burton, Prim and Slichter, que considera como relevantes apenas os parâmetros normais de crescimento. Entretanto em alguns trabalhos, tem sido observado que o coeficiente de segregação efetivo, e conseqüentemente a razão de incorporação de dopantes e/ou outros componentes também é função de um campo elétrico que se aplica no processo de crescimento (campo elétrico aplicado diretamente para obtenção de orientação de domínios ferroelétricos). Neste trabalho estes resultados são explicados através da mudança da velocidade de crescimento usando resultados teóricos e experimentais em processos de crescimento de  $\text{LiNbO}_3$  e de  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{+3}$  pelo método de Czochralski com um campo elétrico aplicado durante o processo sendo que os cristais obtidos são analisados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAS).

**Palavras-chave:** crescimento de cristais, campo elétrico, segregação, niobato de lítio.

---

### Abstract:

The most usual description of the effective segregation coefficient is based on the theory of Burton, Prim and Slichter (the BPS theory), where only the normal crystal parameter dependence is considered. In some reports it has been observed that the effective segregation coefficient, and consequently the dopant/compounds incorporation is also a function of the applied electric field during the crystal growth process applied to obtaining single domain ferroelectric crystals directly from the experiment. In this report these results are explained by changes in the growth velocity using theoretical and experimental results obtained in Czochralski growth process of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{+3}$  with an electrical field applied. The crystals obtained are analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

**Keywords:** crystal growth, electric field, segregation, lithium niobate.

---

\* E-mail: [esoctaviano@if.sc.usp.br](mailto:esoctaviano@if.sc.usp.br) (E. S. Octaviano)

## 1. Introdução

De uma forma geral, crescer um cristal é produzir uma solidificação ordenada, ou seja, é permitir que a ligação entre os átomos e moléculas de um determinado tipo de matéria aconteça de forma regular e sem defeitos, superpondo-se estes mesmos átomos ou moléculas de maneira a minimizar a energia de interação entre eles. Dá-se a este material assim obtido, de maneira ordenada e perfeita o nome de monocristal, ou mesmo somente cristal, em oposição a materiais que apresentem somente uma ordem localizada em pequenas partes, os policristais, ou mesmo os sem ordem alguma, os amorfos. Uma das técnicas mais comuns para obtenção de materiais cristalinos é o método de Czochralski ou puxamento, em que o cristal é obtido a partir de uma composição inicial que é fundida em um cadinho, e retirado lentamente através de um haste chamada de dedo frio, sendo que em sua ponta é colocada uma pequena amostra de material cristalino chamada semente e que serve de base para a solidificação do material que se encontra fundido.

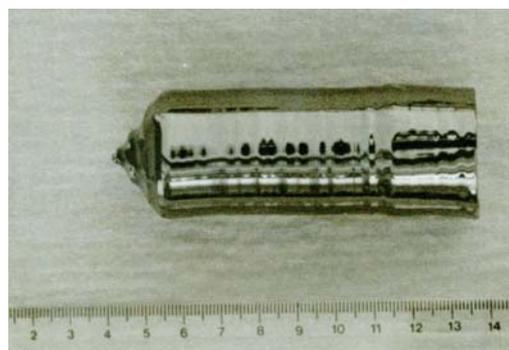
A descrição mais usual da segregação de dopantes em crescimento de cristais, é através do comportamento do coeficiente de segregação efetivo, baseado na teoria de Burton, Prim and Slichter [1], que considera como relevantes apenas os parâmetros normais de crescimento. Entretanto em alguns trabalhos [2-9], tem sido observado que o coeficiente de segregação efetivo, e conseqüentemente a razão de incorporação de dopantes e/ou outros componentes também é função de um campo elétrico que se aplica no processo de crescimento (campo elétrico aplicado diretamente para obtenção de orientação de domínios ferroelétricos). Neste trabalho estes resultados são explicados através da mudança da velocidade de crescimento usando resultados teóricos e experimentais em processos de crescimento de  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{+3}$  (Figura 1) pelo método de Czochralski com um campo elétrico aplicado durante o processo, sendo que os cristais obtidos são analisados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAS).

Um campo elétrico geralmente é aplicado durante o processo de crescimento de um cristal para se obter a orientação de domínios ferroelétricos diretamente do experimento, no caso de cristais ferroelétricos, ou mesmo para alterar as condições de solidificação da interface

sólido/líquido em outros materiais [3,12]. Em alguns casos a influência do campo elétrico na incorporação de dopantes é explicado pela mudança na velocidade de crescimento devido ao Efeito Peltier e a subresfriamento constitucional (13-15). Em outros casos mudanças nas taxas de incorporação são relatadas devido a processos eletroquímicos e eletromigração iônica na camada de contorno, Efeito Seebeck e conseqüentemente alterações nas taxas de crescimento [4,10,11,16-18]. Os resultados destes trabalhos, no entanto são apenas qualitativos, pois os termos envolvidos nas expressões de alteração do coeficiente de segregação efetivo,  $k_{\text{eff}}$  da teoria de BPS [1] propostos por estes autores não são possíveis de serem determinados experimentalmente com a precisão necessária ao ajuste.



(a)



(b)

Figura 1 – (a)  $\text{LiNbO}_3$  puro, e (b)  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{+3}$  obtidos pelo método de Czochralski com um campo elétrico aplicado.

## 2. Modelo Teórico

Em trabalhos anteriores [3,12] foi desenvolvido um modelo para explicar as mudanças na incorporação de dopantes, e conseqüentemente no valor do  $k_{\text{eff}}$ , para o caso de materiais óxidos, como, por exemplo, o

$\text{LiNbO}_3$ , bem como materiais semicondutores, obtidos por crescimento através do método de Czochralski com um campo elétrico aplicado durante o processo (Figura 2). A equação (1) encontrada foi a para o  $k_{\text{eff}}$ .

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp[-(f + \gamma)\delta / D]} \quad (1)$$

onde  $\gamma$  é a taxa de modificação na velocidade de crescimento, que é obtida experimentalmente,  $f$  é a velocidade de crescimento e  $k_o$  é o coeficiente de segregação de equilíbrio.

No primeiro caso consideramos  $\gamma$  como diretamente proporcional a densidade de corrente elétrica, equação (2). Neste caso um aumento do campo elétrico, causa um decréscimo no valor de  $k_{\text{eff}}$ .

$$\gamma = aJ \quad (2)$$

onde  $a$  é uma constante a ser experimentalmente determinada e  $J$  é a densidade da corrente elétrica aplicada, que pode ser facilmente determinada como um parâmetro experimental.

Combinando as equações (1) e (2) obtemos (3),

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp[-(f + aJ)\delta / D]} \quad (3)$$

Para  $[J] = [\text{mA cm}^{-2}]$  e  $[\gamma] = [\text{cm s}^{-1}]$ , a análise dimensional requer  $a = [\text{cm}^3 \text{mA}^{-1} \text{s}^{-1}]$ .

Existe também a possibilidade, isto em função da polarização cado/cristal, que um aumento na densidade de corrente diminua a rejeição de dopantes na fase sólida, e conseqüentemente um aumento do valor do  $k_{\text{eff}}$ . Podemos expressar esta variação como sendo inversamente proporcional a densidade de corrente, equação (4), isto é;

$$\gamma = b/J \quad (4)$$

onde  $b$  é uma constante a ser determinada experimentalmente. Neste caso a análise dimensional requer que  $b = [\text{mA cm}^{-1} \text{s}^{-1}]$ . Combinando as equações (1) e (4) obtemos a equação (5);

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp[-(f + b/J)\delta / D]} \quad (5)$$

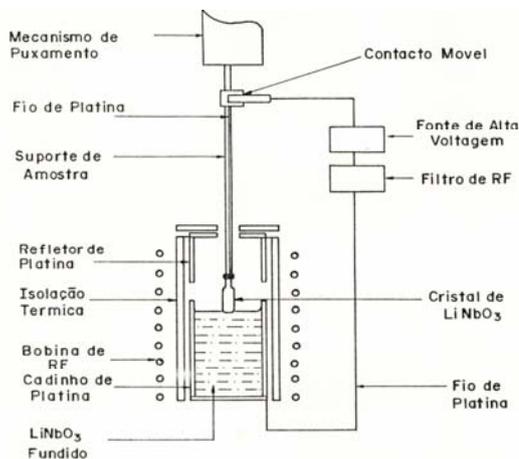


Figura 2 – Esquema da câmara de crescimento do sistema AUTOX utilizado.



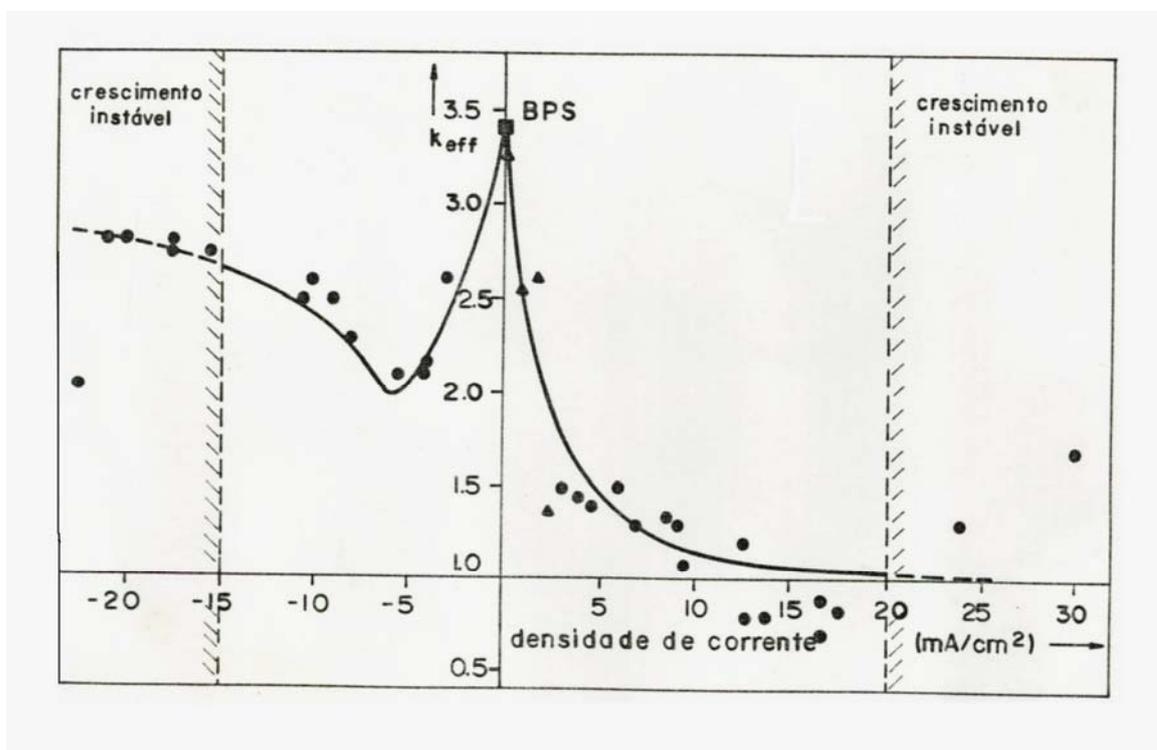
### 3. Experimental – Preparação, Crescimento e Caracterização dos Cristais

Os materiais iniciais usados são  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Puratronic, 99,9985%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merk, Optipur) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Johnson Matthey, 99,9999%). Eles são pesados de acordo com a razão congruente de

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (48,6 mol%): $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (51,4 mol%), aquecidos  $900^\circ\text{C}$  por 8 hs. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é colocado na quantidade de 0,066 mol%. Os cristais de  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{+3}$  são crescidos pelo método de Czochralski (utiliza-se um crescedor automático modelo AUTOX, com sistema de aquecimento por indução), com uma velocidade de puxamento

$f = 1,81 \cdot 10^{-4}$  cm/s (6,5 mm/h),  $\omega$  = taxa de rotação = 34 rpm. Um campo elétrico que proporciona uma densidade de corrente de 2/2,5 mA/cm<sup>2</sup> é aplicado durante o processo de crescimento, onde o cristal é polarizado negativamente em relação ao cadinho. Um esquema é apresentado na figura. Depois de

crescidos os cristais são cortados e pequenas amostras são dissolvidas em uma solução de HF:HNO<sub>3</sub> (1:1) a 100°C, em seguida a solução é resfriada e neutralizada. A concentração é obtida por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Espectrofotômetro INTRALAB-AA-1475).



**Figura 3** –  $k_{\text{eff}}$  em função da densidade de corrente  $J$ : (—) curva descrita pelo modelo teórico, (●) dados experimentais de Raüber e Feisst [5], (▲) nossos resultados, (■) valor previsto pela teoria de BPS. A constante  $a_1$  é usada na região de  $J$  positivo,  $a_2$  para  $-6 \text{ mA/cm}^2 < J < 0$ , e  $b_1$  para  $J < -6 \text{ mA/cm}^2$ .

Usando os resultados experimentais obtidos por Raüber e Feisst [2] para o coeficiente de segregação efetivo  $\text{Cr}^{3+}$  no  $\text{LiNbO}_3$  (Figura 3), onde  $f = 1,81 \cdot 10^{-4}$  cm/s (6,5mm/h),  $\omega = 34$  rpm, e  $k_0 = 5$ , é possível calcular os valores das constantes  $a$  e  $b$  para estes parâmetros. Os detalhes destes cálculos e as suposições relativas às combinações de polarização, formato da interface cristal/fase fundida e de processos eletroquímicos na região de crescimento foram estudadas detalhadamente em trabalhos anteriores por Octaviano e outros [3,12]

**Tabela 1** – Valores das constantes  $a$  e  $b$  para  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$

$a_1 = 0,248 \text{ [cm}^3/\text{mA s]}$
$a_2 = -0,910 \text{ [cm}^3/\text{mA s]}$
$b_1 = -3,10 \cdot 10^{-6} \text{ [mA /cm s]}$

A Figura 3 mostra o comportamento do  $k_{\text{eff}}$  em função da densidade de corrente elétrica, em três diferentes regiões após a introdução do termo de correção (Equações 3 e 5), utilizando-se de valores obtidos por Raüber e Feisst [2] e nossos próprios resultados.

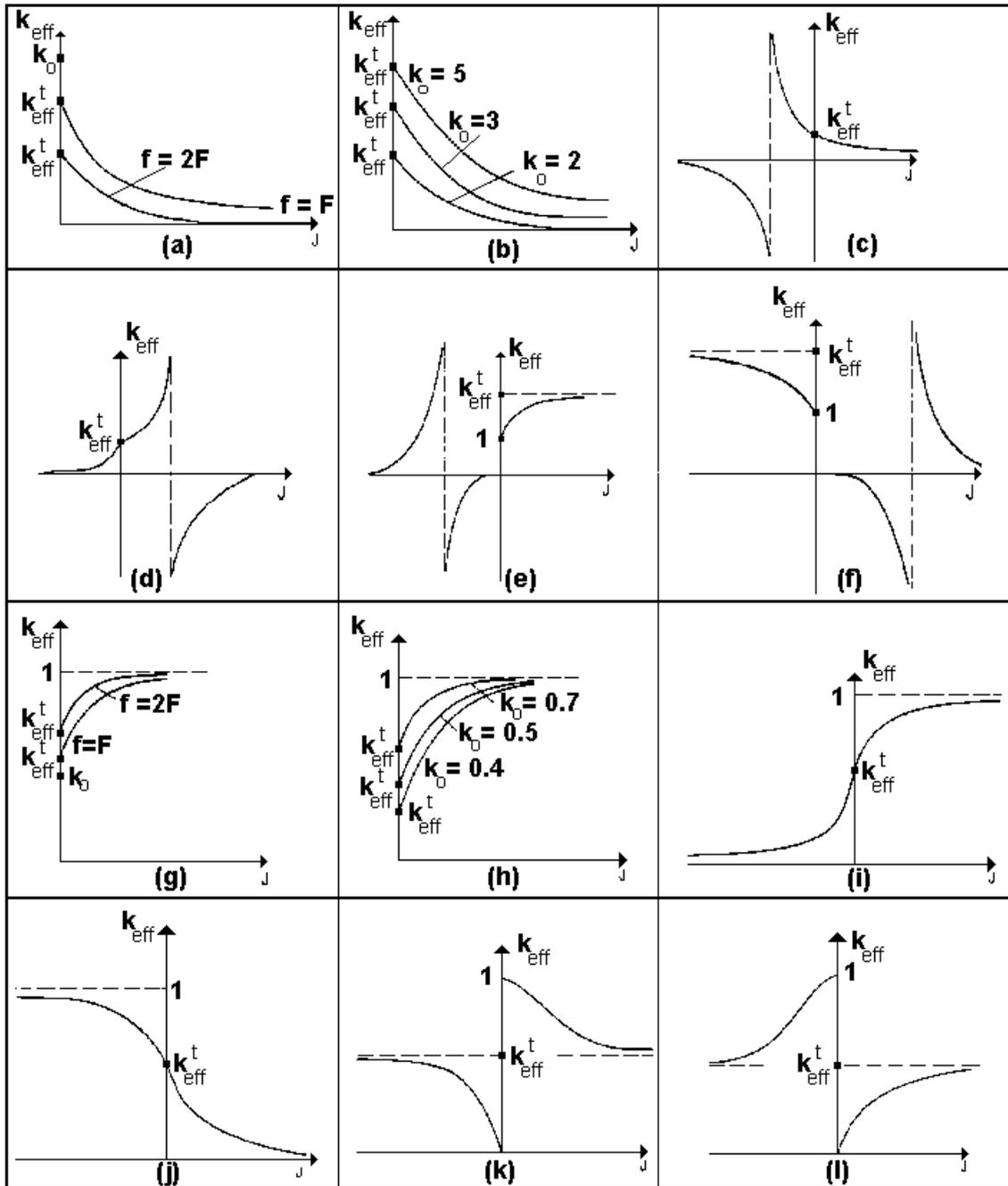
## 1. Resultados

### 1.1. Comportamento do $k_{\text{eff}}$ sob efeito de um campo elétrico

A análise feita a seguir permite descrever e prever uma grande quantidade de resultados experimentais e teóricos, em função das combinações de valores das constantes  $a$ ,  $b$ ,  $k_0$ , e alternância na polarização cristal/cadinho. Para estas simulações usou-se alguns valores típicos

de crescimento de  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ :  
 $a = \pm 0,25 \text{ cm}^3/\text{mA s}$ ,  $b = \pm 3,10^{-6} \text{ mA}/\text{cm s}$ ,  
 $k_0 = 5,0$ ,  $f = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$  (6,5 mm/h),  
 $\delta = 0,198 (\omega)^{-1/2} \text{ cm}$ ,  $\omega = 34 \text{ rpm}$ ,  $D = 5,10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  
 sendo que  $k_{\text{eff}}^t$  refere-se ao valor teórico previsto

por BPS para estas condições. As curvas para as variações do coeficiente de segregação em função das densidades de corrente são mostradas na Figura 4.



**Figura 4** – Efeito do campo elétrico no coeficiente de segregação efetivo pra diferentes parâmetros de crescimento de cristais: a)  $\gamma = aJ$ ,  $a > 0$ ,  $J \geq 0$ ,  $k_0 > 1$  para diferentes valores de  $f$ ; (b)  $\gamma = aJ$ ,  $a > 0$ ,  $J \geq 0$ ,  $f > 0$  para diferentes valores de  $k_0$ ; (c)  $\gamma = aJ$ ,  $a > 0$ ,  $k_0 > 1$ ; (d)  $\gamma = aJ$ ,  $a < 0$ ,  $k_0 > 1$ ; (e)  $\gamma = b/J$ ,  $b > 0$ ,  $k_0 > 1$ ; (f)  $\gamma = b/J$ ,  $b < 0$ ,  $k_0 > 1$ ; (g)  $\gamma = aJ$ ,  $a > 0$ ,  $J \geq 0$ ,  $k_0 < 1$  para diferentes valores de  $f$ ; (h)  $\gamma = aJ$ ,  $a > 0$ ,  $J \geq 0$ ,  $f > 0$  para diferentes valores de  $k_0$ ; (i)  $\gamma = aJ$ ,  $a > 0$ ,  $k_0 < 1$ ; (j)  $\gamma = aJ$ ,  $a < 0$ ,  $k_0 < 1$ ; (k)  $\gamma = b/J$ ,  $b > 0$ ,  $k_0 < 1$ ; (l)  $\gamma = b/J$ ,  $b < 0$ ,  $k_0 < 1$ .

Na figura 4 as curvas a, b, g e h mostram o comportamento  $k_{\text{eff}}$  para  $a > 0$ ,  $J \geq 0$  e valores f e  $k_0$  variáveis. Nas curvas c, d, e e f encontramos uma situação em que  $k_{\text{eff}} < 0$ . A predição de valores de  $k_{\text{eff}} < 0$  pode ser inicialmente considerada apenas parte de uma solução matemática sem sentido físico, embora Uda e outros [10] considerem a possibilidade de valores de  $k_{\text{eff}} < 0$ , como uma situação de difusão de dopantes do cristal para a fase fundida. As curvas i e j mostram uma variação do  $k_{\text{eff}}$  com a densidade de corrente que se espera encontrar, se processos eletroquímicos e de eletromigração, durante o crescimento, aconteçam devido mais propriamente em função da valência dos átomos dopantes e da polarização do sistema cristal/cadinho. As curvas k e l mostram uma variação do  $k_{\text{eff}}$  com a densidade de corrente com um comportamento oposto aos da figuras i e j, isto é, são situações em que os processos eletroquímicos e de eletromigração na interface cristal/fase fundida sejam mais complexas, pois pode se observar que o valor do  $k_{\text{eff}}$  para valores de densidade de corrente  $J = 0$  ( $k_{\text{eff}}^t$ ) tem variações muito grandes quando de densidade de corrente varia levemente.

## 5. Discussão e Conclusão

Abre-se com a formulação desenvolvida neste trabalho novos elementos para a análise do comportamento do coeficiente de segregação efetivo para materiais que são obtidos com a aplicação de um campo elétrico durante o processo de crescimento pelo método de Czochralski, observando-se evidentemente que a aplicação das equações (3) e (5) tem as mesmas limitações da equação para o cálculo da segregação dadas pela teoria de Burton, Prim e Slichter. Deve-se ainda considerar que para cada material pode existir um ou mais valores para as constantes a e b, como no caso apresentado, no entanto, encontrado o valor destas constantes através de um determinado número de experimentos, pode-se passar a se fazer previsões a respeito de futuros crescimentos bem como variações composicionais pela variação do campo elétrico. Deve-se ainda considerar a existência de matéria em que os processos eletroquímicos e de eletromigração na interface sólido/líquido possam ser mais complexos, o que acarretaria

relações mais complexas para a variação de  $\gamma$  com a densidade de corrente.

Fica também estabelecido que a obtenção de cristais de  $\text{LiNbO}_3$  tanto puros quanto dopados, com um campo elétrico aplicado permite a obtenção de cristais de alta qualidade.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Sr. Cássio Dommenucci pela assistência técnica e ao Professor A. C. Hernandez pelo uso dos equipamentos para a obtenção dos materiais. Este trabalho foi financiado pelas agências: FAPESP, FINEP, CAPES e CNPq.

## Referências

- [1] Burton, J. A., Prim, R.C., Slichter, W. P., "Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt", *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, nº 11, pp.1987-1990, 1953.
- [2] Raüber, A., Feisst, A., "The influence of growth parameters and electrical fields on the distribution coefficient of chromium in  $\text{LiNbO}_3$ ", *Journal of Crystal Growth*, nº 63, pp. 337-342, 1983.
- [3] Octaviano, E.S., Andreetta, J.P., Gallo, N.J.H., "Electric fields influence in dopante segregation in the  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{+3}$  crystal growth process", *Journal of Materials Science*, nº 28, pp. 65-68, 1993.
- [4] Uda, S., Tiller, W. A., "Cr migration associated with interface electric fields during transient  $\text{LiNbO}_3$  crystal growth", *Journal of Crystal Growth*, nº 126, pp. 396-412, 1993.
- [5] Nalbandyan, H. G. "Electric phenomena at crystallization of ionic melts; growth in electric fields", *Journal of Crystal Growth*, nº 98, pp. 739-745, 1989.
- [6] Verhoeven, J. D., "The effect of an electric field upon the solidification of Bismuth-Tin Alloys", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 223, pp. 1156-1163, June 1965.
- [7] Hay, D. R., Scala, E., "Zone-Refining Tungsten in the presence of a superimposed direct current", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 223, pp. 1153-1155, June 1965.
- [8] Pfann, W.G., Wagner, R. S., "Principles of the field freezing", *Transactions of the*

- Metallurgical Society of AIME*, vol. 224, pp. 1139-1145, December 1962.
- [9] Garandet, J.P., "Microsegregation in crystal growth from the melt: an analytical approach", *Journal of Crystal Growth*, nº 131, pp. 431-436, 1993.
- [10] Uda, S. et al., "Interface field-modified solute partitioning during Mn : LiNbO<sub>3</sub> crystal fiber growth by micro-pulling down method. I: Axial distribution analysis", *Journal of Crystal Growth*, nº 179, pp. 567-576, 1997.
- [11] Kimura, H. et al., "Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of LiNbO<sub>3</sub> crystal from the melt", *Journal of Crystal Growth*, nº 311, pp. 1553-1558, 2009.
- [12] Octaviano, E. S. "Influência do Campo Elétrico na segregação da dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método de Czochralski", *Ph. D Thesis*, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, 1991.
- [13] Lawrence, D. J., Eastman, L.F., "Electric current controlled growth and doping modulation in GaAs liquid phase epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, nº 30, pp. 267-275, 1975.
- [14] Danielle, J.J., "Peltier-induced LPE and composition stabilization of GaAlAs", *Applied Physics Letters*, nº 27, pp. 373-377, 1975.
- [15] Corre, S. et al., "Numerical simulation and validation of the Peltier pulse marking of solid/liquid interfaces", *Journal of Crystal Growth*, nº 180, pp. 604-613, 1997.
- [16] Uda, S., Tiller, W. A., "The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in LiNbO<sub>3</sub> ", *Journal of Crystal Growth*, nº 121, pp. 93-105, 1992.
- [17] Uda, S., Tiller, W. A., "The dissociation and ionization of LiNbO<sub>3</sub> melts", *Journal of Crystal Growth*, nº 121, pp. 155-167, 1992.
- [18] Uda, S. et al., "Intrinsic LiNbO<sub>3</sub> melt species partitioning at the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth", *Journal of Crystal Growth*, nº 155, pp. 229-240, 1995.