

***ANÁLISE PELO MÉTODO DE RIETVELD DE FLUORETOS LASER ATIVOS
EM DIFERENTES TEMPERATURAS***

***Mazzocchi, V.L.¹; Baldochi, S.L.¹; Parente, C.B.R.¹; Santilli, C.V.²;
Paiva-Santos, C.O.²; Shimamura, K.³; Fukuda, T.³***

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – vlmazzo@curiango.ipen.br

² Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química – copsanto@iq.unesp.br

³ Tohoku University, Institute for Materials Research – shimak@lexus.imr.tohoku.ac.jp

ABSTRACT

Cr³⁺- and Ce³⁺,Na¹⁺-doped lithium, strontium or calcium and aluminum hexafluoride single crystals have been reported as leading candidates to be used as laser-active materials. In this work, the Rietveld method has been employed in the study of the behavior of the hexagonal a and c cell parameters for these compounds as a function of temperature. The study was performed with x-ray powder patterns measured at room temperature, 100, 200, 300, 400, 500 and 600°C. The variations of the parameters with the temperature were fitted to third-order polynomials. The fitting shows that the parameters behave in a way which is compatible to the thermal properties of the compounds.

RESUMO

Hexafluoretos de lítio, estrôncio ou cálcio e alumínio, dopados com Cr³⁺ e Ce³⁺, Na¹⁺, têm despertado bastante interesse devido ao seu grande potencial para a utilização como cristais laser ativos. Neste trabalho, o método de Rietveld é empregado no estudo do comportamento dos parâmetros a e c da cela hexagonal desses compostos, em função da temperatura. Esse estudo foi realizado com difratogramas de pó das diversas amostras, obtidos com raios x nas temperaturas ambiente, 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C. Os resultados encontrados, para a variação dos parâmetros com a temperatura, são expressos por polinômios de segundo grau. Este comportamento é compatível com as propriedades térmicas dos compostos.

INTRODUÇÃO

Na década de 90, monocristais de fluoretos com estrutura do tipo colquirita e fórmula geral $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ e $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$), dopados com cromo, foram identificados como matrizes potencialmente laser ativas para o desenvolvimento de lasers totalmente de estado sólido [1,2,3]. A utilização desses lasers na geração de pulsos ultra curtos vem sendo amplamente pesquisada, através de numerosos tipos de arquiteturas laser. A ampla largura de banda do espectro de emissão (780 a 990 nanômetros), nesta matriz, viabilizou o desenvolvimento de lasers sintonizáveis, em uma larga região espectral, com bombeamento por lâmpadas “flash” e, também, por diodos semicondutores de alta potência. Monocristais de $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}$ (LiCAF:Cr), $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}$ (LiSAF:Cr) e $\text{LiSrGaAlF}_6:\text{Cr}$ (LiSGaF:Cr), entre outras combinações, foram amplamente estudados nos últimos anos, caracterizando-se como meios de ganho no infravermelho próximo, em diferentes dispositivos laser. Além do dopante Cr^{3+} , como íon laser ativo, foram realizados também estudos com o dopante Ce^{3+} , para aplicações na região ultravioleta (UV), tais como em procedimentos médicos e sensoriamento remoto. Cristais de LiCAF:Ce e LiSAF:Ce são reportados na literatura como os principais candidatos a lasers totalmente de estado sólido na região UV [4,5].

O principal problema no crescimento e aplicação destas matrizes é a sua expansão térmica anisotrópica, que pode facilmente resultar em trincas devido a gradientes térmicos [6]. Em particular no LiSAF, durante o aquecimento, observa-se uma expansão térmica ao longo da direção a e uma contração térmica ao longo da direção c da cela cristalina. Gradientes térmicos surgem durante o processo de crescimento, ou durante a operação do laser, e são dissipados muito lentamente devido à baixa condutividade térmica dos fluoretos.

Os compostos de LiSAF e LiCAF cristalizam no grupo espacial trigonal P-31c, com os íons de Li, Sr (ou Ca) e Al ocupando, respectivamente, as posições especiais 2c, 2b e 2d. Os íons de F ocupam as posições gerais 12i. As celas unitárias destes compostos podem ser descritas como uma rede de octaedros MeF_6 (Me: Li, Sr ou Ca, Al), com diferentes graus de distorção e com parâmetros de rede a e c, reportados na literatura [7], iguais a 5,071 e 10,189 Å, 5,007 e 9,641 Å, para o LiSAF e LiCAF, respectivamente. Nos fluoretos dopados com Cr^{3+} , este dopante entra substitucionalmente nas posições dos íons de Al^{3+} enquanto que, nos fluoretos dopados com Ce^{3+} e Na^{1+} , estes entram substitucionalmente nas posições ocupadas pelos íons de Sr^{2+} (ou Ca^{2+}).

O objetivo deste trabalho é verificar o comportamento dos parâmetros da rede cristalina destas matrizes com o aumento da temperatura, o que pode fornecer importantes

informações para a otimização do processo de crescimento, bem como para suas aplicações. Para a concretização deste objetivo foi utilizado o método de Rietveld [8], onde o perfil de um difratograma, obtido com uma amostra policristalina, é comparado ao perfil de um difratograma teórico, calculado segundo um modelo de estrutura cristalina assumido para o material. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados. O método de Rietveld, originalmente desenvolvido para o refinamento dos parâmetros estruturais de uma única fase, em um difratograma obtido com nêutrons, foi posteriormente estendido para a análise de difratogramas multifásicos, obtidos com nêutrons ou com raios x [9]. Neste trabalho, foi utilizado o programa de computador DBWS-9807a [10] que permite a determinação da concentração relativa de até 15 fases e o refinamento dos parâmetros estruturais dessas fases.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram estudadas amostras de LiCAF e LiSAF, puras e dopadas com Cr^{3+} e com Ce^{3+} e Na^{1+} . Os pós utilizados na análise, foram obtidos pela moagem de monocristais dos compostos crescidos pelo método de Czochralski [6,11]. Os difratogramas de raios x foram obtidos em um difratômetro Siemens, modelo D5000, equipado com câmara de alta temperatura Anton PARR HTK 10 e detector sensível à posição MBRAUN PSD-50M. O tubo de raios x utilizado foi o de cobre com filtro de níquel, para selecionar a radiação $\text{CuK}\alpha$. As amostras foram fixadas em porta-amostras de platina, evitando assim a reação química que normalmente ocorre entre os fluoretos e o material dos porta-amostras, quando aquecidos. As medições dos difratogramas foram feitas com 2θ variando de 15 a $100,002^\circ$, com tempo por passo igual a 4 segundos em passos de $0,014274^\circ$. Para cada amostra estudada, foram obtidos difratogramas nas temperaturas ambiente, 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C , em vácuo. As concentrações dos dopantes, presentes nas amostras, foram determinadas pela técnica de ativação com nêutrons [12]. As concentrações do Ce,Na no LiCAF e no LiSAF resultaram 0,003 mol% , 0,02 mol% e 0,007 mol%, 0,02 mol% e, para o Cr, nessas mesmas matrizes, 1,46 mol% e 1,8 mol%, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Matriz LiCAF

A expansão térmica, nesta matriz, é representada por um tensor de segunda ordem descrito por duas componentes, uma na direção x_3 ($//c$) e uma no plano x_1, x_2 ($\perp c$). Woods et al [13], em 1991, determinaram experimentalmente o coeficiente de expansão térmica nas direções x_2 e x_3 para o LiCAF encontrando, à temperatura ambiente, $\alpha(x_1) = \alpha(x_2) = 22,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha(x_3) = 3,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Aos dados experimentais foram ajustados polinômios de segundo grau com os seguintes resultados:

$$\alpha(x_2) = 2,21 \times 10^{-5} - 4,98 \times 10^{-9} T + 9,61 \times 10^{-12} T^2, \text{ para } T \text{ de } 100 \text{ a } 500^\circ\text{C}$$

$$\alpha(x_3) = 3,45 \times 10^{-6} - 4,14 \times 10^{-9} T + 1,49 \times 10^{-12} T^2, \text{ para } T \text{ de } 100 \text{ a } 650^\circ\text{C}.$$

Como resultados do presente trabalho, as Figuras 1(a) e 1(b) mostram a variação dos parâmetros de rede das amostras de LiCAF puro, LiCAF:Ce,Na e LiCAF:Cr, em função da temperatura. As curvas foram ajustadas por polinômios de segundo grau, mostrando que os parâmetros de rede têm um comportamento compatível com as propriedades térmicas da matriz [12].

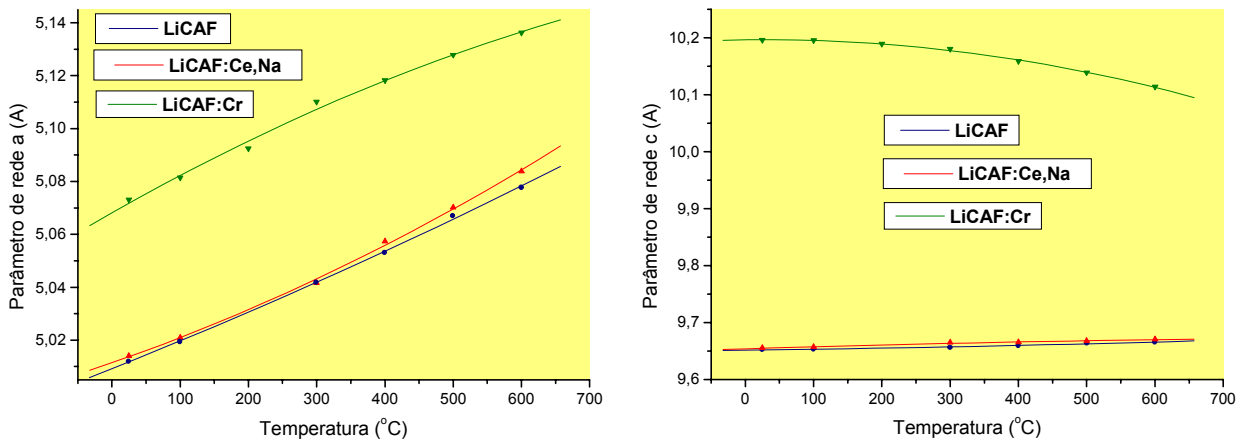


Figura 1 – Variação dos parâmetros de rede a (1a) e c (1b), em função da temperatura, para as amostras de LiCAF, LiCAF:Ce,Na e LiCAF:Cr.

Os resultados encontrados para as amostras com matriz LiCAF foram:

$$\text{LiCAF: } a = 5,00919 + 1,02608 \times 10^{-4} T + 2,08869 \times 10^{-8} T^2$$

$$c = 9,65163 + 1,40562 \times 10^{-5} T + 1,59265 \times 10^{-8} T^2;$$

$$\begin{aligned} \text{LiCAF:Ce,Na: } a &= 5,01146 + 8,97018 \times 10^{-5} T + 5,31318 \times 10^{-8} T^2 \\ c &= 9,65383 + 3,82647 \times 10^{-5} T - 1,93445 \times 10^{-8} T^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LiCAF:Cr: } a &= 5,06813 + 1,46661 \times 10^{-4} T - 5,44041 \times 10^{-8} T^2 \\ c &= 10,19652 + 1,42941 \times 10^{-5} T - 2,55498 \times 10^{-7} T^2. \end{aligned}$$

Nas figuras, observa-se uma diferença muito pequena nos valores obtidos para os parâmetros de rede do LiCAF e do LiCAF:Ce:Na, o que já era esperado tendo em vista os raios iônicos muito próximos do Ca^{2+} (1,14Å) e dos dopantes introduzidos substitucionalmente, isto é, Ce^{3+} (1,15Å) e Na^{+1} (1,16Å). A dopagem com estes íons não acarreta uma distorção significativa na rede. Entretanto, no que se refere ao LiCAF:Cr, nota-se um aumento substancial nos valores dos parâmetros de rede, quando comparados aos dois casos anteriores. A introdução do dopante Cr^{3+} no LiCAF, devido ao seu maior raio iônico (0,76Å) em relação àquele do Al^{3+} (0,67Å), deve acarretar uma expansão acentuada da rede do LiCAF:Cr. Deve ser notado, nas figuras, que o aumento dos valores de c, em comparação com os casos anteriores, é cerca de 10 vezes maior do que aquele observado para os valores de a. Isto poderia ser explicado por um rearranjo nas posições atômicas, particularmente do Al e do Cr substitucional, rearranjo esse que acarreta uma distorção muito maior na direção c. Uma comprovação desta hipótese será verificada em trabalho posterior, onde será apresentado o refinamento dos parâmetros estruturais das amostras aqui estudadas. Acresce ainda o fato de que o comportamento da curva do parâmetro c é contrário ao do parâmetro a. No entanto, o volume da cela unitária, como mostrado na Figura 3(a), aumenta com o aumento da temperatura.

- Matriz LiSAF

As Figuras 2 (a) e 2(b) mostram as variações observadas nos parâmetros de rede das amostras de LiSAF puro, LiSAF:Ce,Na e LiSAF:Cr, em função da temperatura. Novamente, o comportamento observado pode ser explicado considerando-se as propriedades térmicas da matriz em estudo. O LiSAF apresenta uma natureza fortemente anisotrópica, sendo os valores do coeficiente de expansão térmica desta matriz, à temperatura ambiente, dados por: $\alpha(x_1) = \alpha(x_2) = 18,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha(x_3) = -10,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [6]. Embora vários óxidos sofram contração ao serem aquecidos, este é um comportamento pouco comum entre os cristais fluoretos.

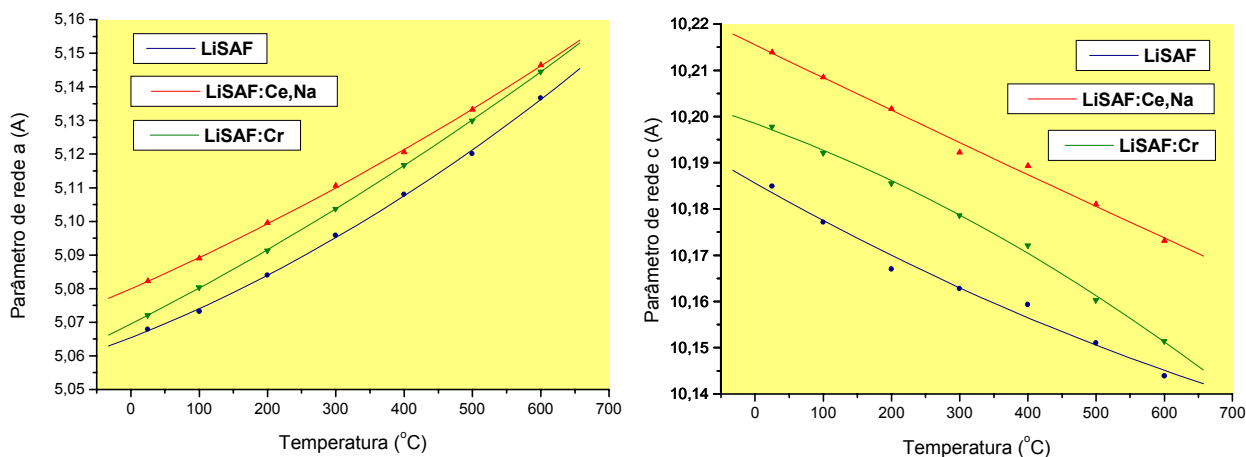


Figura 2 – Variação dos parâmetros de rede a (2.a) e c (2.b), em função da temperatura, para as amostras de LiSAF, LiSAF:Ce,Na e LiSAF:Cr.

Os parâmetros de rede das três amostras, tanto na direção a (Fig.2a) como na direção c (Fig.2b), foram também ajustados por polinômios de segundo grau, e os resultados encontrados para as amostras com matriz de LiSAF foram:

$$\begin{aligned} \text{LiSAF:} \quad a &= 5,06543 + 8,0218 \times 10^{-5} T + 6,29869 \times 10^{-8} T^2 \\ c &= 10,18561 - 8,34278 \times 10^{-5} T + 2,66316 \times 10^{-8} T^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LiSAF:Ce,Na:} \quad a &= 5,07998 + 8,94735 \times 10^{-5} T + 3,48292 \times 10^{-8} T^2 \\ c &= 10,21551 - 7,13548 \times 10^{-5} T + 2,90611 \times 10^{-9} T^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LiSAF:Cr:} \quad a &= 5,0695 + 1,02911 \times 10^{-4} T + 3,66381 \times 10^{-8} T^2 \\ c &= 10,1985 - 5,31725 \times 10^{-5} T - 4,24568 \times 10^{-8} T^2. \end{aligned}$$

A expansão na direção a e a contração na direção c, para todas as amostras, estão de acordo com as propriedades térmicas do LiSAF [6]. É interessante notar que, a introdução do Cr^{3+} nesta matriz, produz uma menor alteração dos parâmetros de rede, em comparação à matriz pura, quando confrontada com aquela observada no caso da matriz LiCAF. Deve-se notar também que, no caso da matriz LiSAF, os valores dos parâmetros de rede obtidos com a introdução do Cr, são comparáveis àqueles obtidos para as amostras pura e dopada com Ce,Na, encontrando-se localizados entre as duas outras curvas.

- Volume das celas unitárias do LiCAF:Cr e LiSAF:Cr

Tendo em vista os comportamentos acentuadamente diferentes dos parâmetros de rede do LiCAF e do LiSAF, ambos dopados com Cr^{3+} , mostramos a seguir as variações dos volumes das celas unitárias desses dois fluoretos.

As Figura 3(a) e 3(b) mostram os comportamentos dos volumes das celas unitárias do LiCAF:Cr e do LiSAF:Cr, respectivamente, em função da temperatura. As variações desses volumes com a temperatura são expressas por:

$$\text{LiCAF:Cr: } V = 226,81474 + 0,01352 T - 1,06919 \times 10^{-5} T^2$$

$$\text{LiSAF:Cr: } V = 226,98562 + 0,00803 T + 2,39392 \times 10^{-6} T^2$$

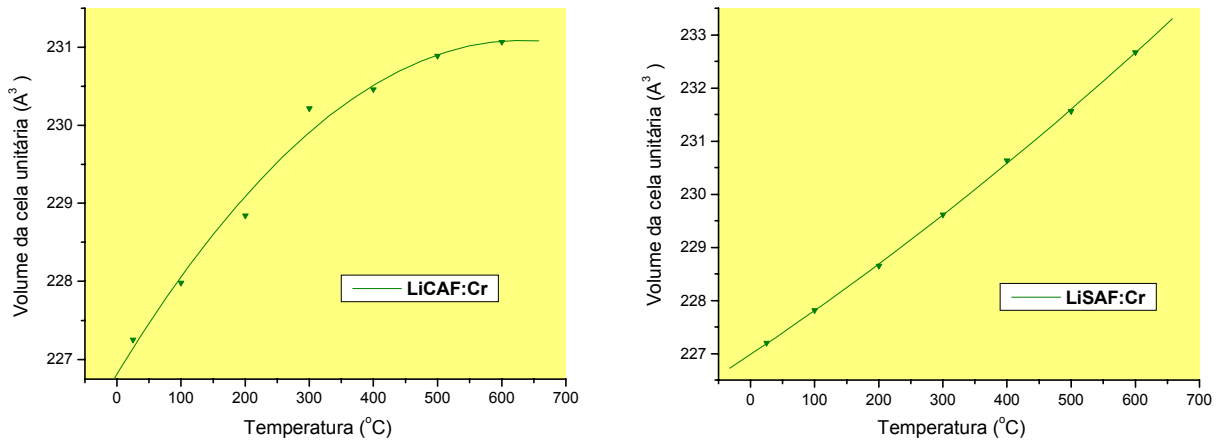


Figura 3 - Variação dos volumes das celas unitárias, em função da temperatura, para as amostras de LiCAF:Cr (3a) e LiSAF:Cr (3b).

REFERÊNCIAS

- [1] Payne, S.A.; Chase, L.L.; Newkirk, H.W.; Smith, L.K.; Krupke, W.F. **IEEE J. Quantum Electron.** **24** (1988) 2243.
- [2] Smith, L.K.; Payne, S.A.; Kway, W.L.; Chase, L.L.; Chai, B.H.T. **IEEE J. Quantum Electron.** **28** (1992) 2612.
- [3] Payne, S.A.; Smith, L.K.; Beach, R.J.; Chai, B.H.T.; Tassano, J.H.; DeLoach, L.D.; Kway, W.L.; Solarz, R.W.; Krupke, W.F. **Appl. Opt.** **33**, 24 (1994) 5526.
- [4] Marshall, C.D.; Payne, S.A.; Speth, J.A.; Krupke, W.F.; Quarles, G.J.; Castillo, V.; Chai, B.H.T. **J. Opt. Soc. Am.** **B11** (1994) 2054.
- [5] Shimamura, K.; Baldochi, S.L.; Mujilatu, N.; Nakano, K.; Liu, Z.; Sarukura, N.; Fukuda, T. **J. Crystal Growth** **211**(2000) 302.
- [6] Klimm, D.; Lacayo, G.; Reiche, P. **J. Crystal Growth** **210** (2000) 683.
- [7] Yin, Y.; Keszler, D.A. **Chem. Mater.** **4** (1992) 645.
- [8] Rietveld, H.M. **J. Appl. Cryst.** **2** (1969) 65.

- [9] Young, R.A. (ed.) **The Rietveld Method**. International Union of Crystallography. Oxford University Press, 1993.
- [10] Young, R.A.; Larson, A.C.; Paiva-Santos, C.O. **Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**. User's Guide to Program DBWS-9807a. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, 1999.
- [11] Shimamura, K.; Baldochi, S.L.; Mujilatu, N.; Nakano, K.; Liu, Z.; Sarukura, N.; Fukuda, T. **J. Crystal Growth** **211** (2000) 302.
- [12] Altassi, Z.B. **Activation Analysis**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1990. Vol.1.
- [13] Woods, B.W.; Payne, S.A.; Marion, J.E.; Hughes, R.S.; Davis, L.E. **J. Opt. Soc. Am. B**, **8**, 5 (1991) 970.