

Síntese, crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de RE:LiLa(WO₄)₂

Jair R. de Moraes, Vera. L. Mazzocchi, Gerson H. G. Nakamura, Carlos C. B. Parente,
Sonia L. Baldochi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, São Paulo-SP, Brasil.

A obtenção de cristais volumétricos a partir da fusão, para estudos de meios laser ativos, requer geralmente temperaturas de processamento muito altas (superiores a 1300°C), baixas taxas de crescimento e também, uma exaustiva etapa de corte e polimento para se obter um material em geometria favorável ao alto desempenho deste tipo de aplicação. Neste contexto, a busca por novos métodos e materiais que possuam baixo custo de processamento, tem sido intensificada nos últimos anos. O método de *micro-pulling-down* (μ -PD) [1] para o crescimento de fibras monocristalinas tem se mostrado vantajoso, uma vez que possibilita a utilização de pequenas quantidades de materiais, o emprego de taxas de crescimento muito superiores às aplicadas em técnicas convencionais como Czochralski, por exemplo, obtendo-se desta forma amostras cristalinas de forma mais rápida para estudos variados. Contudo, ainda há uma dificuldade inerente às dimensões do material (diâmetro ~ 1mm) no que diz respeito ao polimento para aplicação como cristal laser. Cristais de LiLa(WO₄)₂ (LLW) dopados com íons de terras raras (RE) têm sido bastante estudados atualmente em relação a suas propriedades óticas, devido a seu potencial como matriz laser [2-4]. Este material possui temperatura de fusão relativamente baixa (1065°C) e cristaliza na estrutura tetragonal da scheelita (CaWO₄), pertencendo ao grupo espacial I4₁/a (n.º 88). Estes cristais são denominados desordenados pois os íons Li⁺/La³⁺ são distribuídos aleatoriamente na rede cristalina compartilhando um mesmo sítio. Tal fenômeno contribui para o alargamento das bandas de absorção e emissão óticas, o que permite melhor eficiência no bombeamento por lasers de diodo, no desenvolvimento de sistemas laser compactos.

Neste trabalho, foram sintetizados os pós utilizados como material de partida para obtenção de fibras monocristalinas de LLW puro e dopado com Nd³⁺ e Yb³⁺. O processo de síntese se deu através da mistura dos óxidos precursores (Li₂CO₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Yb₂O₃, WO₃) submetida a reação no estado sólido, acondicionada em cadinhos de alumina ou platina, sob temperatura de 780°C com taxa de aquecimento de 50°C/h e patamar térmico de 48h. As fibras monocristalinas foram crescidas através da técnica de μ -PD. O material de partida foi fundido em cadinhos de Pt-Au(5%) com capilares de 0.8mm de diâmetro. Durante o crescimento foram empregadas taxas de puxamento de 0.06mm/min. Amostras dos pós sintetizados e das fibras foram selecionadas para caracterização térmica e estrutural.

Em todos os materiais sintetizados, as análises de DRX (Figura 1) evidenciaram a formação de uma fase secundária (Li₂W₄O₁₃). Sua presença se deve ao desvio estequiométrico da reação, induzida pela deficiência de La₂O₃. A análise termogravimétrica (TG) deste reagente revelou perda de umidade em 3 etapas distintas gerando a decomposição do composto em sua forma hidratada La(OH)₃ para La₂O₃, em concordância com os resultados publicados por Shu et al. [5]. Desta forma, durante a reação no estado sólido, o balanço energético devido à deficiência de La favoreceu a formação de uma fase contendo apenas Li e W. A obtenção de materiais monofásicos foi possível quando foi utilizado La₂O₃ tratado previamente a 960°C durante 16h.

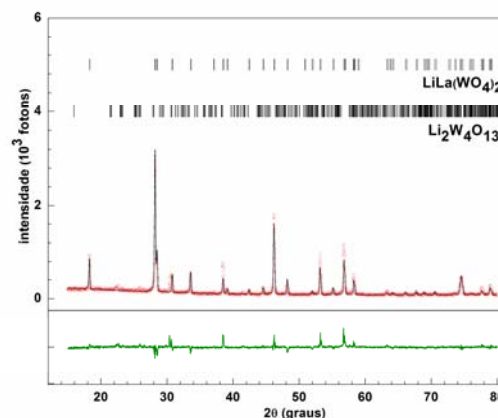


Figura 1: Análise de Rietveld a partir do DRX do pó sintetizado de LLW através de reação no estado sólido. Os parâmetros obtidos no ajuste foram $S=1.99$, $R_p=11.81$, $R_{wp}=1.65$ e $R_{exp}=7.85$.

Foram obtidas fibras de LLW, Nd:LLW e Yb:LLW (Figura 2) entre 15 e 40 mm de comprimento com 0,8 mm de diâmetro; isentas de trincas, homogêneas em diâmetro e em composição química uma vez que não há sinais de segregações ao longo do comprimento de nenhuma das fibras. Análises de Rietveld dos DRX dos pós das fibras (Figura 3) e análises térmicas (DTA-TG) (Figura 4) confirmam a ausência da fase secundária de menor ponto de fusão ($\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \sim 729^\circ\text{C}$) nas fibras obtidas além de não evidenciar perda de material por evaporação. Observam-se pequenas diferenças de intensidade entre o ajuste e os dados experimentais de DRX (Figura 3) provavelmente devido a problemas inerente a preparação das amostras.

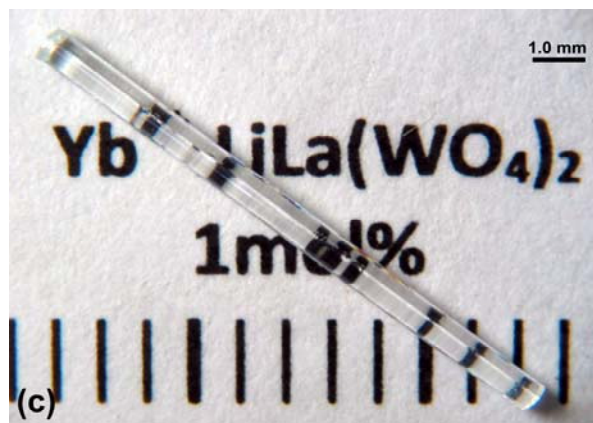


Figura 2: Fibra de Yb:LLW crescida através da técnica de μ -PD; isenta de defeitos superficiais e evidenciando transparência e diâmetro constante.

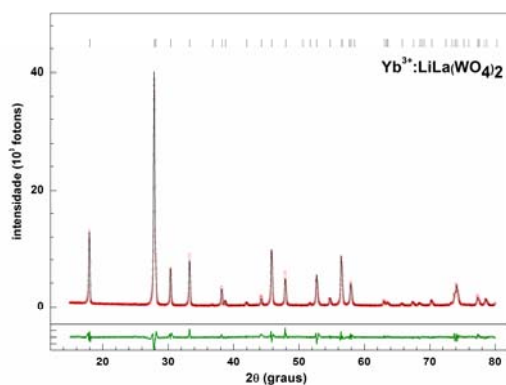


Figura 3: Análise de Rietveld do DRX do pó de uma fibra de Yb:LLW. Os parâmetros obtidos no ajuste foram $S=3.20$, $R_p=8.17$, $R_{wp}=10.51$ e $R_{exp}=3.28$.

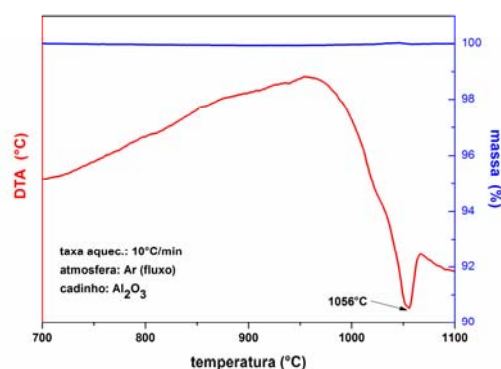


Figura 4: DTA de fibra de LLW puro evidenciando fusão congruente do composto em torno de 1056°C , sem a presença da fase secundária observada no material de partida.

Conclui-se, portanto, que o envelhecimento do reagente La_2O_3 é um fator determinante na presença de fases secundárias nos pós sintetizados, devendo ser evitada. Foi possível obter fibras monocristalinas dos compostos puro e dopados sem a cristalização da fase secundária presente no material de partida. As fibras apresentam boa qualidade para continuidade dos estudos de suas propriedades óticas e testes de ação laser, os quais já estão em andamento.

- [1] T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda, *Fiber Crystal Growth from the Melt*, Springer, Berlin (2004).
- [2] X. Huang, Z. Lin, Z. Hu, L. Zhang, J. Huang, G. Wang, *J. Crystal Growth*, 269, 401-407 (2004).
- [3] X. Huang, Q. Fang, Q. Yu, Z. Lü, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang, *J. Alloys Comp.*, 468, 321-326 (2008).
- [4] X. Huang, Z. Lin, Z. Hu, L. Zhang, T. Tsuboi, G. Wang, *Opt. Mater.*, 29, 403-406 (2006).
- [5] Q. Shu, J. Liu, J. Zhang, M. Zhang, *J. Univ. Sci. Techn. Beijing*, 13 (5), 456-460 (2006).

Agradecimentos: Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.