

Crescimento pedestal por meio de aquecimento a laser dos compostos

$Y_{1-x}Gd_xAlO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) puros e dopados com Nd^{3+} .

M. R. B. Andreetta

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

e-mail:marcello@if.sc.usp.br

Abstract

The Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) technique, when compared to the conventional growth methods, presents many advantages such as high pulling rates, crucible free process and growth of high and low melting point materials. These special features make the LHPG technique a powerful material research tool. We describe in this work the growth of pure and Nd^{3+} doped $Y_{1-x}Gd_xAlO_3$ single crystal fibers by LHPG technique. Fibers up to 7 cm and 400 μm in diameter were grown and characterized by optical absorption and x-ray diffraction. It was possible to show that the full width at half maximum (FWHM), in the optical absorption band, occurs when the atomic displacement in the unit cell (due to the Gd introduction) is also at its maximum compared to pure $YAlO_3$.

Introdução

Cerâmicas baseadas no sistema $Ln_2O_3-Al_2O_3$ ($Ln = Y$ ou lantanídeo) são materiais promissores para aplicações óticas, eletrônicas ou estruturais [1]. Aluminatos de terras-raras dopados com íons lantanídeos oferecem a vantagem de um maior tempo de vida, maior secção transversal polarizada, quando comparadas a outras matrizes óxidas, e são úteis em aplicações para lasers de estado sólido, materiais luminescentes, etc[1]. Além das aplicações em óptica, o aluminato de gadolínio está em desenvolvimento como candidato a material para absorção de nêutrons em usinas nucleares, e algumas outras cerâmicas relacionadas têm sido incorporadas em catalisadores de automóveis e no processo de manufatura de materiais supercondutores, ferroelétricos e piezelétricos. Algumas estruturas perovskitas também apresentam alta permissividade elétrica[1]. A necessidade de materiais com características óticas mais eficientes para aplicações em lasers do estado sólido vem crescendo cada vez mais ao longo dos anos. Um dos estudos que vem sendo conduzidos sobre a matriz cristalina $YAlO_3$ [2] tem como objetivo ampliar a banda de absorção óptica em torno de 810 nm, objetivando uma melhor eficiência de conversão laser.

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos das caracterizações óticas (microscopia e absorção óticas) e estruturais (refinamento das estruturas cristalinas) dos compostos $Y_{1-x}Gd_xAlO_3$ puros e dopados com 1.5 mol% de Nd^{3+} .

Experimental

A técnica LHPG para a preparação de monocristais foi utilizada para o puxamento das fibras monocristalinas das matrizes de $Y_{1-x}Gd_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). A técnica se baseia na utilização de um laser de CO_2 (Synrad model: Evolution), o qual é focalizado, por meio de um sistema óptico, sobre o pedestal (material a ser fundido) e conseqüentemente criando uma zona fundida. A figura 1 ilustra o arranjo experimental do sistema óptico para o preparo das fibras monocristalinas.

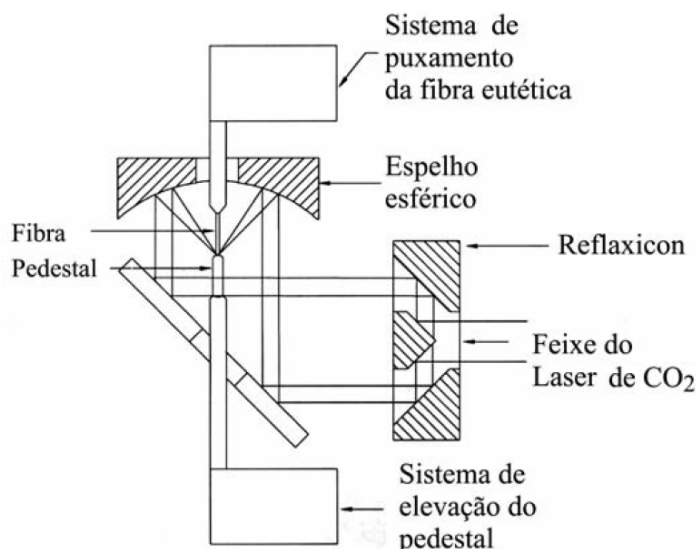
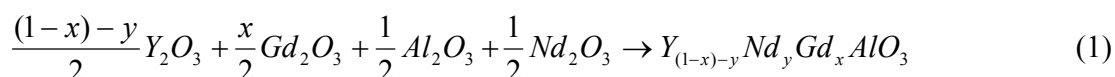


Figura 1 – Desenho esquemático do sistema de focalização do feixe de laser na técnica LHPG.

O processo de crescimento consiste basicamente na translação simultânea e micro-controlada do sistema fibra - zona fundida – pedestal, como um processo de zona flutuante em miniatura. Todo o processo de puxamento (velocidade do pedestal e da semente, diâmetro da fibra através do diâmetro da fase fundida, temperatura) é microcontrolado por meio da visualização da região utilizando-se uma câmera de vídeo.

Os pedestais foram produzidos pelo método de extrusão a frio, onde os materiais necessários para o composto são misturados mecanicamente em um almofariz de ágata em proporções dadas pela equação estequiométrica:



Após a obtenção de uma mistura homogênea dos compostos é formada uma pasta por meio da adição de álcool polivinílico (PVAL) à mistura, a qual é compactada através de um extrusor manual, resultando em pedestais cilíndricos com 1.6 mm de diâmetro prontos para o uso no sistema de crescimento via LHPG. As fibras dopadas com Nd³⁺ foram cortadas na sua secção transversal e polidas opticamente para a realização das medidas de absorção óptica. As fibras sem Nd³⁺ foram produzidas em lotes (10 fibras com 400 μm de diâmetro e 7 cm de comprimento) e cuidadosamente trituradas em almofariz de ágata, a fim de se obter a difração de raios-X pelo método do pó. Os difratogramas foram realizados no difratômetro automático com anodo rotatório Rigaku-Rotaflex, modelo RU-200B, no modo step scan, com passo de 0.02° e tempo de aquisição de 3s.

Resultados

As fibras foram caracterizadas por meio de microscopia óptica (Microscópio Olympus, modelo BX51-IR), onde foi possível evidenciar que as fibras monocristalinas foram obtidas

com ótima qualidade óptica (sem a presença de inclusões, composição estequiométrica diferente ao longo da fibra, macrovisíveis), comparáveis a safira como ilustra a figura 3.

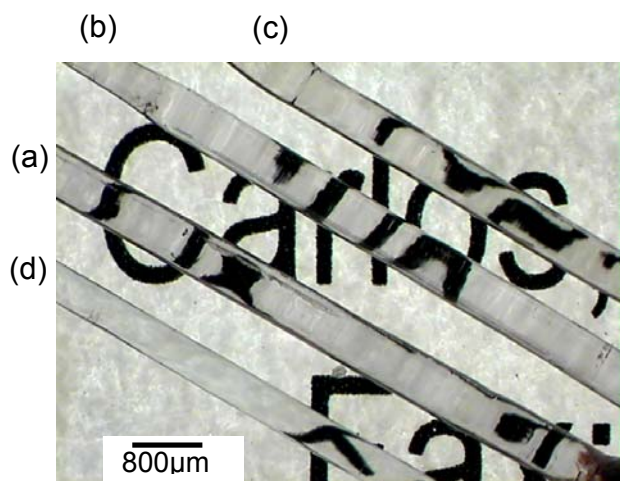


Figura 3 - Fibras monocristalinas da matriz $Y_{1-x}Gd_xAlO_3:Nd^{3+}$ 1.5mol% ($x=0.0$ (a), 0.25 (b) e 0.5 (c)) e safira (d), evidenciando sua ótima transparência na região do visível.

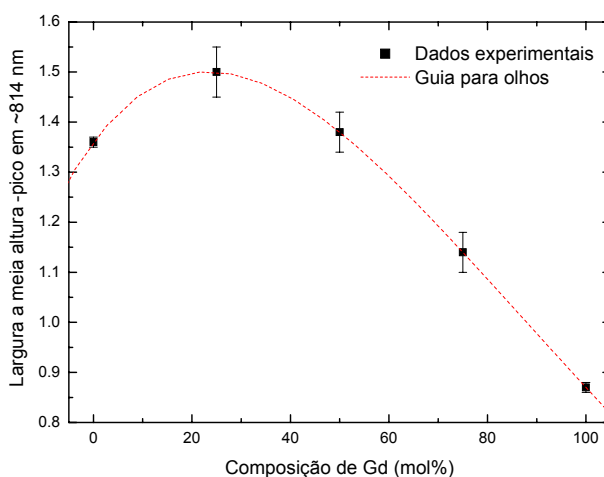


Figura 4 – Dependência da largura a meia altura do pico centrado em ~ 814 nm com a composição de Gd nas fibras $Y_{1-x}Gd_xAlO_3$, dopadas com Nd^{3+} (1.5 mol%). É possível observar a ocorrência de um máximo em torno de 25 mol% de Gd. A curva em vermelho é um guia para os olhos.

A figura 4 ilustra a dependência obtida da largura a meia altura e do deslocamento dos picos para as fibras monocristalinas com diferentes composições do íon Gd. É possível observar um deslocamento dos picos de absorção para energias mais elevadas (menores comprimentos de onda) à medida que inserimos gadolínio na matriz cristalina, como mostra a figura 12. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionada com a estrutura de banda das novas matrizes e sua interação com os níveis de energia dos íons de Nd^{3+} , como proposto por Guillot-Noel e colaboradores [3]. A ideia essencial deste modelo é que a banda de valência da matriz (BV), composta basicamente de orbitais 2p de oxigênios, transferem a paridade par dos níveis orbitais 5d para o 4f via covalência entre metal-ânion. Os orbitais 5d da terra-rara devem ser os responsáveis por uma significativa covalência 5d-2p, a qual deve produzir uma “mistura” nos níveis da BV. Devido ao fato do nível 4f ser energeticamente próximo ao limite da BV mesmo uma pequena covalência entre os níveis 4f-BV podem produzir uma “mistura” dos níveis 2p nos níveis 4f.

Os refinamentos da estrutura cristalina foram feitos utilizando-se o método de Rietveld e o CIF do $YAlO_3$ como dados de partida. Utilizamos o software GSAS para proceder os refinamentos de estrutura. Os refinamentos entre os ângulos de 20 (início dos picos de difração) a 100 graus foram realizados, resultando em um $R(F^2)$ na ordem de 9%. Por meio destes refinamentos estruturais pudemos obter as posições atômicas e os parâmetros de rede da estrutura cristalina em função da composição de Gd. A Figura 5 ilustra a evolução dos parâmetros de rede a e c em função da composição de Gd.

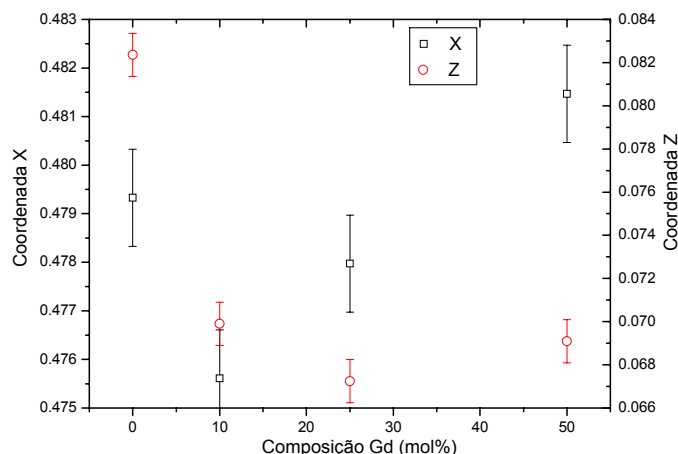


Figura 5 – Variação da coordenada fracionária da posição atômica do oxigênio 1 em função da concentração de gadolínio na matriz $Y_{1-x}Gd_xAlO_3$. As esferas em vermelho indicam a coordenada fracionária da posição atômica do oxigênio 1 na direção z enquanto os quadrados pretos indicam a coordenada fracionária na direção x .

Por meio da análise dos dados ilustrados pela figura 5, podemos observar que a maior movimentação atômica ocorre na região com concentração de 25 mol% de Gd, principalmente para os átomos de oxigênio. Esta é exatamente a região onde ocorre o maior aumento da largura a meia altura da absorção óptica, como mostrado na figura 4. Desta forma, a introdução de átomos de Gd na estrutura do composto $YAlO_3$ provoca uma modificação (deformação) na região dos octaedros de oxigênio, cujos orbitais 2p são responsáveis diretamente pela absorção óptica do composto.

Conclusão

Verificou-se que quanto maior o deslocamento dos oxigênios em relação ao composto puro, maior a largura a meia altura da banda de absorção nas fibras dopadas com Nd^{3+} em 808 e 814 nm. Com base nos modelos existentes na literatura, pudemos também explicar este comportamento como a mistura dos níveis de energia das transições eletrônicas consideradas, com os níveis de energia da banda de valência da matriz cristalina, constituída basicamente dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio. Desta forma concluímos, tendo como base a facilidade do crescimento e as respectivas propriedades ópticas, que a melhor composição sugerida para a utilização destas matrizes cristalinas com Gd na sua composição, como meio ativo para lasers do estado sólido é o composto $Y_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$.

Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva. *Mat. Sci. Poland*, 25 (2007) 755-765.
- [2] B. K. Moon, et al., *Phys. Scr. T129* (2007) 284-287.
- [3] O. Guillot-Noel, B. Bellamy, B. Viana, D. Gourier. *Physical Review B*, 60-3 (1999) 1668-1677.