

CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE LiYF_4 DOPADOS COM TERRAS RARAS POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Ana Maria Figueiredo, Izilda Marcia Ranieri, Ana Maria do Espírito Santo e Spero Penha Morato

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Travessa "R", 400, Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 - São Paulo, SP, Brasil

ABSTRACT

Neutron activation analysis was applied to the characterization of LiYF_4 (YLF) crystals doped with holmium, using erbium and thulium as sensitizers, and single doped with neodymium. The results obtained showed the possibilities of neutron activation technique for the characterization of these kind of laser crystals, and some discrepancies, advantages and limitations of the method are discussed.

INTRODUÇÃO

O YLF tem estrutura tipo Scheelita (tetragonal), grupo de simetria espacial $C_{6h}^{2h} - I_{41/a}$, com parâmetros de rede: $a = 5,175 \text{ \AA}$ e $c = 10,740 \text{ \AA}$; é um cristal alfabético, pois o ítrio pode ser substituído por qualquer íon trivalente de terra rara. Os níveis de dopagem, para as terras raras com raios iônicos próximos ao do ítrio, pode atingir 100 %, além de ser possível a introdução simultânea de várias terras raras [1,2]. Os lasers obtidos com estes cristais têm aplicações nas seguintes áreas: processamento de materiais, holografia, telemetria, fusão termonuclear, medicina e, em geral, na pesquisa científica onde altas densidades de potência são necessárias.

O cristal de YLF:Ho produz uma emissão laser em $2,064 \text{ \mu m}$, porém, para aumentar a eficiência com que este íon é excitado, se faz necessária a adição de íons sensitizadores de Er^{3+} e Tm^{3+} . Desta forma o Ho^{3+} funciona como o íon ativo; o Er^{3+} absorve a luz de bombeio e o Tm^{3+} é utilizado para aumentar a eficiência de transferência de energia para o íon ativo.

O cristal de YLF:Nd produz emissões laser em dois comprimentos de onda, $1,047 \text{ \mu m}$ (polarização π) e $1,053 \text{ \mu m}$ (polarização σ), que podem ser escolhidas alinhando-se apropriadamente o eixo c do cristal com relação ao eixo óptico do ressonador.

Nos cristais de YLF simplesmente dopados ou codopados, crescidos por puxamento à partir da fusão, a distribuição de cada íon dopante entre a fase líquida e a fase sólida sob boas condições de homogeneização é dada por:

$$C_S = k C_O (1-g)^{k-1} \quad (1)$$

onde C_S é a concentração de dopante no cristal, C_O é a concentração inicial de dopante no líquido, g é a fração do líquido em fusão que foi cristalizada e k é o coeficiente de distribuição efetivo. A concentração de dopante se refere à sua ocupação relativa no sítio cristalográfico.

Na produção de materiais para laser, a qualidade óptica e a distribuição de concentração do dopante ao longo do bastão são muito importantes pois a energia de saída do laser depende diretamente destes dois fatores. A caracterização química desses materiais quanto à sua composição e pureza é, portanto, de fundamental importância, requerendo técnicas analíticas confiáveis.

A caracterização dos cristais YLF:Ho e YLF:Nd é necessária para a monitoração do processo de crescimento de cristais, utilizado neste trabalho. Os dados existentes na literatura referem-se, em geral, ao YLF:Nd, pois é um cristal largamente utilizado como meio laser ativo. O coeficiente de segregação do Nd^{3+} já foi determinado por um método óptico [3] como sendo 0.33 com 10% de erro, porém, dados para os coeficientes de distribuição do Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} ainda não foram obtidos experimentalmente, desta forma, o desenvolvimento de um método preciso para a avaliação destes coeficientes é de grande importância.

A análise por ativação neutrônica foi escolhida por ser uma técnica reconhecida pela precisão e exatidão dos resultados, sendo muito utilizada para a análise de diversos tipos de matrizes, para determinação de diferentes elementos a nível de traços e no controle analítico de materiais de alta pureza [4]. No caso particular da análise de terras raras esta técnica é especialmente propícia, as características nucleares desses elementos são extremamente favoráveis para a ativação com nêutrons, o que tem levado muitos pesquisadores a utilizá-la, principalmente para a análise de materiais geológicos [5].

O objetivo do presente trabalho foi aplicar a técnica de ativação neutrônica para a caracterização de frações longitudinais retiradas de cristais de YLF dopados com neodímio (2,3 mol % no material de partida) e triplamente dopados com hólmio, érbio e túlio (2 mol %, 35 mol % e 10 mol %, respectivamente no material de partida), crescidos no IPEN. A partir dos resultados obtidos nessas frações, pode-se verificar o mecanismo de segregação desses elementos ao longo do cristal no processo de crescimento. Discutem-se as vantagens e limitações da ativação neutrônica para a análise desse tipo de cristais.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e Crescimento dos Cristais de $LiYF_4$

A síntese dos fluoretos de ítrio e de terras raras foi realizada, a partir dos respectivos óxidos (99,99% - Aldrich ou Johnson Matthey), por hidrofiorinação a alta temperatura em uma atmosfera dinâmica de HF (99,99% - Matheson), e argônio ultra puro (99,99% - White Martins). A síntese posterior do YLF, foi realizada nas mesmas condições. O LiF (99,99+% - Johnson Matthey) utilizado foi pré-purificado através do processo de refino por zona. A purificação posterior do YLF foi obtida através da técnica de refino por zona também em atmosfera de HF e argônio. Os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski (puxamento a partir da fusão). Dois cristais foram crescidos na direção [100] para a obtenção de bastões laser e para este estudo: a) um cristal de dimensões médias de 30 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento útil, com concentrações no líquido em fusão de 35 mol% de érbio, 10 mol% de túlio e 2 mol% de hólmio (YLF:Er:Tm:Ho); e b) um cristal com 25 mm de diâmetro e 95 mm de comprimento útil dopado com 2,3 mol% de

neodímio (YLF:Nd) no líquido em fusão. As amostras para as análises foram retiradas em posições bem definidas ao longo do cristal, trituradas para homogeneização. Como o ítrio não é favorável à ativação com neutrons, duas alíquotas foram retiradas: uma para a determinação das terras raras por ativação neutrônica e outra para a determinação de ítrio pela técnica de fluorescência de raios-X.

Análise por Ativação com Nêutrons

Preparação das Soluções Padrão dos Elementos Ho, Er, Tm e Nd:

Os óxidos de alta pureza dos elementos Ho, Er, Tm e Nd (Johnson Matthey) foram calcinados por 1,5 horas, em cadinhos de platina, numa mufla a 800°C. A partir de massas acuradamente pesadas, prepararam-se soluções desses elementos por dissolução dos óxidos em ácido nítrico diluído, a quente, de modo a se obter concentrações de cerca de 5,0 mg/ml.

Preparação das Amostras e Padrões para Irradiação:

Amostras e padrões foram acondicionados, para irradiação, em cápsulas de polietileno de alta pureza, produzidas na Holanda. Pesaram-se cerca de 20 mg dos cristais de YLF dopados com Ho, Er e Tm, e cerca de 40 mg dos cristais dopados com Nd. Como padrões, foram utilizados tanto as soluções preparadas como já descrito, pipetando-se nas cápsulas 0,050 ml das soluções padrão, sob lâmpadas de raios infra-vermelho, como , também, cerca de 5 mg dos próprios óxidos, pesados diretamente nas citadas cápsulas.

Irradiação e Medidas da Atividade Gama:

As amostras de cristais de YLF dopados com Ho, Er e Tm foram irradiadas por 5 minutos, no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN-SP, em um fluxo de nêutrons de $5 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, na estação pneumática da Divisão de Radioquímica. Os cristais dopados com Nd foram irradiados por 20 minutos, nas mesmas condições. As medidas da radiação gama foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro 20190 ORTEC, ligado a uma placa ACE CARD 8K, inserida em um microcomputador IBM/PS2, e eletrônica associada. Os tempos de medida variaram de 20 a 30 minutos. Os radioisótopos utilizados e suas características nucleares encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1. Radioisótopos Utilizados e suas Características Nucleares

Radioisótopo	Produção	Secção de choque térmica (barns)	Meia-vida	Principais Energias (keV)
^{147}Nd	$^{146}\text{Nd}(n,\gamma)^{147}\text{Nd}$	1,45	10,98d	91,1; 531,01
^{166}Ho	$^{165}\text{Ho}(n,\gamma)^{166}\text{Ho}$	58,1	26,8h	80,57; 1379,32
^{170}Tm	$^{169}\text{Tm}(n,\gamma)^{170}\text{Tm}$	107,0	128,6d	84,3
^{171}Er	$^{170}\text{Er}(n,\gamma)^{171}\text{Er}$	8,85	7,52h	295,90; 308,29

RESULTADOS E CONCLUSÕES

As concentrações dos íons de terras raras introduzidos como dopantes ao longo dos cristais YLF:Er:Tm:Ho e YLF:Nd podem ser visualizadas nas fig. 1 e 2, respectivamente, onde Cs são as concentrações obtidas e Co as concentrações iniciais do dopante na fusão. Os raios iônicos do hólmio, érbio e túlio são muito próximos ao raio iônico do ítrio, desta forma pode-se inferir que estes dopantes têm uma distribuição uniforme ao longo do cristal. Esse comportamento já foi observado para o cristal de YAG:Er:Tm:Ho, onde o Y é também substituído pela terra rara [6].

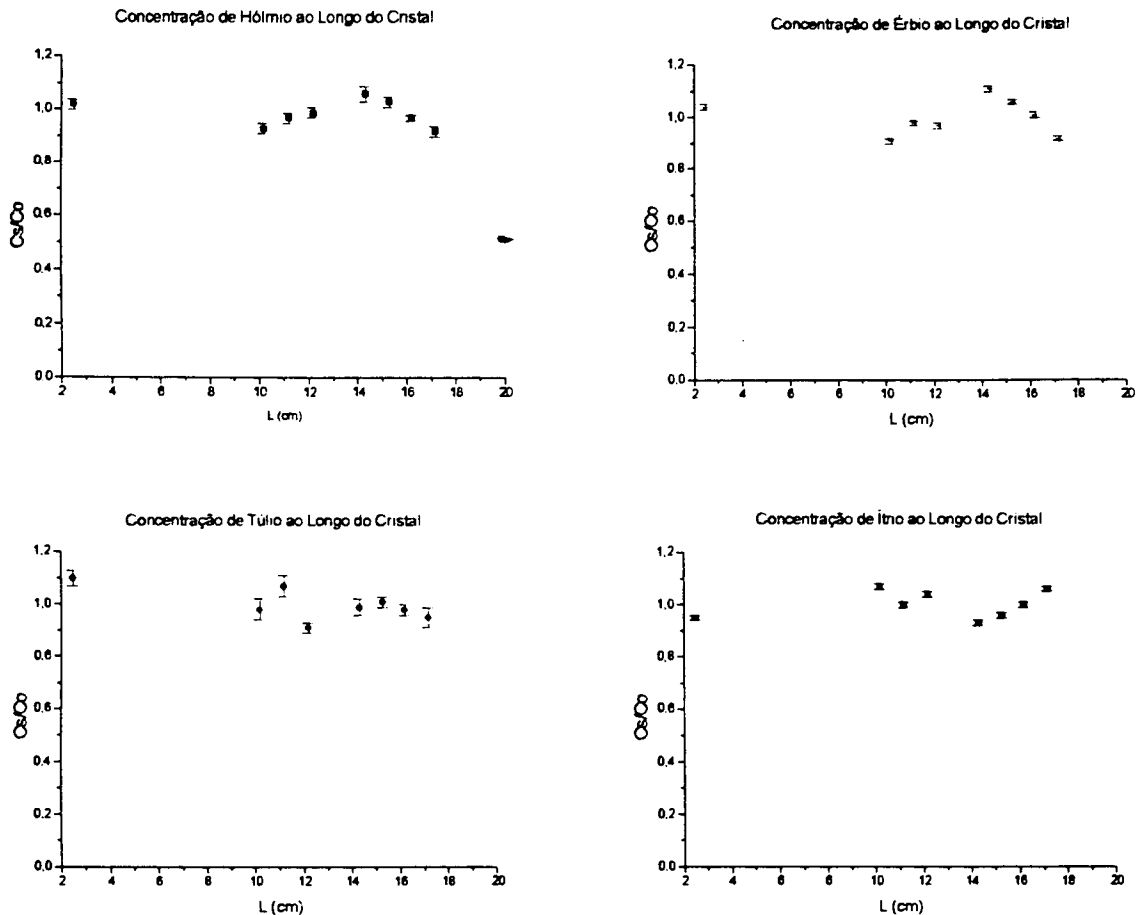


FIGURA 1- Distribuição de dopantes ao longo do cristal de YLF: Er:Tm:Ho

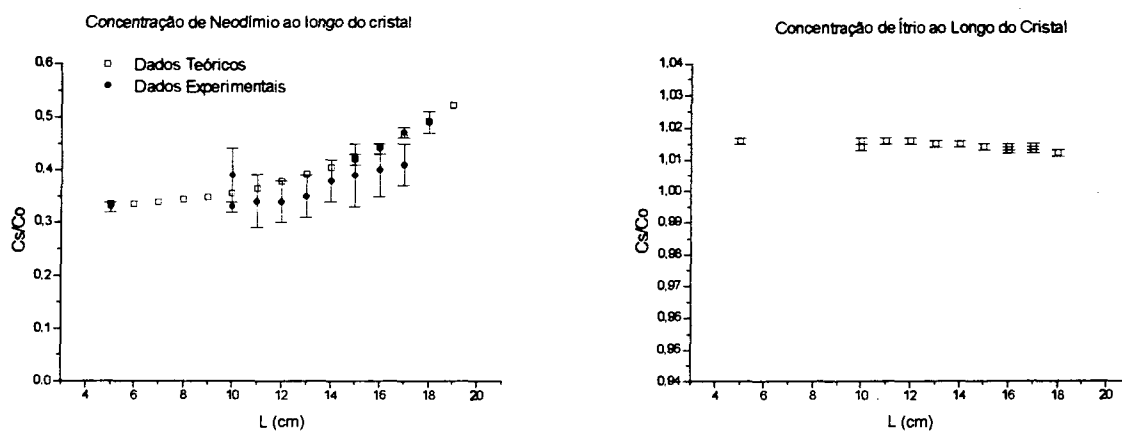


FIGURA 2 - Distribuição de neodímio e ítrio ao longo do cristal de YLF:Nd

As tentativas de ajustes dos dados através da equação (1) para a determinação dos coeficientes de segregação não foram satisfatórias, devido à discrepância obtida nas medidas de concentração por ativação neutrônica. A análise por ativação por nêutrons é uma técnica para detecção de elementos a nível de traços (ppm, ppb). Neste estudo, ela foi utilizada para detectar quantidades da ordem de porcentagem, o que poderia ter ocasionado um maior desvio entre os resultados, devido a problemas nas medidas, como por exemplo auto-absorção na amostra, dada as altas secções de choque das terras raras para nêutrons térmicos. Outro ponto a ser notado é uma possível interferência do pico de 80,57 keV do ^{166}Ho no pico de 84,3 keV do ^{170}Tm . Esta interferência poderia resolvida por medidas da atividade gama em diferentes tempos de decaimento, uma vez que as meias-vidas desses radioisótopos são muito diferentes (ver Tabela 1). Esses desvios poderiam também ser minimizados por um aumento no número de análises de uma mesma amostra (no caso foram realizadas duas análises para cada amostra) e também pelo uso de soluções diluídas, o que eliminaria os erros devido à auto-absorção. O número de frações retiradas dos cristais em posições mais regulares auxiliariam nos cálculos das curvas de ajuste.

Deve-se ressaltar, porém, que a técnica se mostrou eficiente para o controle qualitativo da quantidade de dopantes introduzidos nos cristais. Pode-se inferir que os valores de concentração oscilam em torno do valor esperado, mostrando que os coeficientes de distribuição são muito próximos de 1 no caso do YLF:Er:Tm:Ho e de aproximadamente 0.30 no caso do YLF:Nd.

A técnica de ativação neutrônica apresenta a vantagem de ser uma técnica multielementar e não destrutiva, não requerendo a dissolução da amostra. A análise é rápida e simples, levando-se cerca de 2,5 horas desde a preparação das amostras (simples pesagem em balança analítica), irradiação e medidas.

Agradecimentos: À FINEP, pelo apoio financeiro, e à Msc. Vera Lúcia Salvador, pelas análises de Fluorescência de Raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KAMINSKII, A.A., Laser crystals their physics and properties. Springer Verlag, 1981. (Springer Series in Optical Sciences, v.14)
- [2] PASTOR,R.C.; ROBINSON,M.; AKUTAGAWA,W.M. Congruent melting and growth of LiRF_4 . Mat. Res. Bull., v. 10, p. 501, 1975
- [3] FORNONI,M.; BULOUE,A.; BRETEAU,J.M.; GESLAND,J.Y; ROUSSEAU,M. Neodymium concentration measurements in Nd:YLF laser rods: a nondestructive method. Applied Optics, v.29, n.12, p.535, 1990.
- [4] ALIMARIN, I.P.; MIKLISHANSKI,I.; YAKOLEV,Yu.V. Neutron activation analysis of rare earth impurities in europium oxide. J. Radioanal. Chem., v.4, p.75-80, 1970.
- [5] HOFFMAN,E.L. Instrumental neutron activation analysis in geoanalysis J. Geochem. Explor.,v.44, p.297-319, 1992.
- [6] SHIMONY,Y.; KALISKY,Y.; LOTEM,H.; GOLDBART,Z; KAGAN,J. Growth and characterization of (Ho,Tm,Er):YAG crystals for 2.09 μm laser. J. Appl. Phys., v.68, n.6, 1990.