

## 01. Análise pelo método de Rietveld dos fluoretos $\text{LiSrAlF}_6$ e $\text{LiCaAlF}_6$ , puros e dopados, em diferentes temperaturas

Mazzocchi, V.L.<sup>1</sup>, Baldochi, S.L.<sup>1</sup>, Parente, C.B.R.<sup>1</sup>, Santilli, C.V.<sup>2</sup>,  
Paiva-Santos, C.O.<sup>2</sup>, Shimamura, K.<sup>3</sup> e Fukuda, T.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – vlmazzo@curiango.ipen.br

<sup>2</sup> Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química – copsanto@iq.unesp.br

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

Monocristais de hexafluoreto de lítio, estrôncio e alumínio, dopados com  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Cr}:\text{LiSrAlF}_6$ ), têm despertado bastante interesse devido ao seu grande potencial para a utilização como cristais laser ativos [1]. A utilização em sistemas laser totalmente de estado sólido, visando a 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. A matriz  $\text{Cr}:\text{LiCaAlF}_6$ , isoestrutural ao  $\text{Cr}:\text{LiSrAlF}_6$ , também tem sido estudada como meio laser ativo. De forma análoga, estas matrizes codopadas com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Na}^{1+}$ , apresentaram ótimo potencial para o desenvolvimento de lasers totalmente de estado sólido na região do ultravioleta. Os cristais de  $\text{LiSrAlF}_6$  e  $\text{LiCaAlF}_6$ , pertencem à família colquirita [2,3], e 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  $\text{MeF}_6$  (Me: Li, Sr ou Ca, Al), com diferentes graus de distorção e com parâmetros de rede **a** e **c**, reportados na literatura, iguais a 5,071 e 10,189 Å, 5,007 e 9,641 Å, para o  $\text{LiSrAlF}_6$  e  $\text{LiCaAlF}_6$ , respectivamente. Nos fluoretos dopados com  $\text{Cr}^{3+}$ , este dopante entra substitucionalmente nas posições dos íons de  $\text{Al}^{3+}$  enquanto que, nos fluoretos dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Na}^{1+}$ , estes entram substitucionalmente nas posições ocupadas pelos íons de  $\text{Sr}^{2+}$  (ou  $\text{Ca}^{2+}$ ). Dentre as propriedades físicas do  $\text{LiSrAlF}_6$ , a mais notável é a anisotropia de suas propriedades térmicas (coeficientes de expansão térmica: paralelo ao eixo **c** igual a  $-10 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  e perpendicular igual a  $22 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ). Neste trabalho, foi aplicado o método de Rietveld em difratogramas de raios x obtidos com amostras de  $\text{LiSrAlF}_6$  e  $\text{LiCaAlF}_6$ , puros e dopados com Cr e com Ce e Na. Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C. Na análise, foi utilizado o programa de computador DBWS-9807a [4] com a finalidade de verificar o comportamento dos parâmetros de rede desses cristais com o aumento da temperatura, bem como de refinar suas estruturas cristalinas. A verificação do comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura teve por objetivo a otimização do processo de crescimento das matrizes laser ativas.

### Referências:

- [1] Payne, S.A.; Chase, L.L.; Smith, L.K.; Kway, W.L.; Newkirk, H.W. Laser performance of  $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ . *J. Appl. Phys.* 66, 3, 1051-1056, 1989.
- [2] Schaffers, K.I.; Keszler, D.A. Structure of  $\text{LiSrAlF}_6$ . *Acta Cryst.* C47, 18-20, 1991.
- [3] Yin, Y.; Keszler, D.A. Crystal chemistry of colquirite-type fluorides. *Chem. Mater.* 4, 645-648, 1992.
- [4] Young, R.A.; Larson, A.C.; Paiva-Santos, C.O. User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. School of Physics. Georgia Institute of Technology. Atlanta, GA 30332, 1999.