

## **Crescimento de fibras monocristalinas puras e dopadas, e cristais gradientes de compostos $REMO_4$ (RE= terras raras e M = Nb e Ta)**

**E.S. Octaviano<sup>1\*</sup>, C. L. Levada<sup>1</sup>, O. Missiato<sup>1</sup>, M. J Semenzato<sup>2</sup>, R. A Silva<sup>2</sup>, J.P. Andreta<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Academia da Força Aérea –Divisão de Ensino - Campo Fontenelle – Pirassununga – 13630-000 – SP

<sup>2</sup> Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 369 – São Carlos – 13690-000 – SP

(Recebido em 11/10/2008; revisado em 12/12/2008; aceito em 29/04/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### **Resumo:**

Uma alternativa desejável para um rápido desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais de interesse tecnológico tem sido a obtenção de materiais na forma de fibras monocristalinas pela técnica de pedestal por aquecimento a laser (LHPG - Laser Heated Pedestal Growth). Neste trabalho estamos reportando a obtenção de fibras monocristalinas puras e dopadas, e cristais gradientes de compostos do tipo  $REMO_4$  (M = Nb e Ta, e RE= Terras Raras), caracterizadas com difratometria de raios X, para análise da perfeição estrutural e por espectroscopia óptica.

**Palavras-chave:** Cristais; fibras monocristalinas; terras raras; niobatos; tantalatos; caracterização.

---

### **Abstract:**

A desirable alternative for a faster development, characterization and application of material of technological interest has been the growth of single crystal fibers by LHPG - Laser Heated Pedestal Growth. In this work it was reported the growth of pure, doped and gradient single crystal fibers of the chemical formulation  $REMO_4$  (M = Nb e Ta, e RE= Rare Earth), characterized through primary techniques such as X-Ray and optical spectroscopy.

**Keywords:** Crystal; single crystal fibers; rare earth; niobates; tantalates; characterization.

---

\*Email: [esoctaviano@if.sc.usp.br](mailto:esoctaviano@if.sc.usp.br) (E. S. Octaviano)

## 1. Introdução

De uma forma geral, crescer um cristal é produzir uma solidificação ordenada, ou seja, é permitir que a ligação entre os átomos e moléculas de um determinado tipo de matéria aconteça de forma regular e sem defeitos, superpondo-se estes mesmos átomos ou moléculas de maneira a minimizar a energia de interação entre eles. Dá-se a este material assim obtido, de maneira ordenada e perfeita o nome de monocristal, ou mesmo somente cristal, em oposição a materiais que apresentem somente uma ordem localizada em pequenas partes, os policristais, ou mesmo os sem ordem alguma, os amorfos. Uma das técnicas mais comuns para obtenção de materiais cristalinos é o método de Czochralski ou puxamento, em que o cristal é obtido a partir de uma composição inicial que é fundida em um cadinho, e retirado lentamente através de um haste chamada de dedo frio, sendo que em sua ponta é colocada uma pequena amostra de material cristalino chamado semente e que serve de base para a solidificação do material que se encontra fundido.

O estudo de niobatos e tantalatos de terras raras remonta a várias décadas, sendo objeto de estudo de inúmeros autores, onde podemos encontrar referência a propriedades ferroelásticas, luminescentes, magnéticas e condutoras, bem como quanto a estrutura e a síntese desses materiais (1-2). Apesar disso ainda muito pouco de suas propriedades são conhecidas, pois com exceção do  $\text{NdNbO}_4$  e do  $\text{LaNbO}_4$  crescidos por Czochralski e obtidos na forma monocristalina, o restante da série dos niobatos de terras raras ou é obtida apenas na forma de cerâmica sinterizada ou por outros métodos de crescimento, tipo fluxo, ou outros processos químicos especiais e que não resultaram em monocristais que pudessem servir para o estudo das propriedades dessa série de materiais, geralmente por problemas de contaminação.

## 2. Processo de Obtenção pela Técnica de Pedestal por Aquecimento a Laser (LHPG - Laser Heated Pedestal Growth).

Durante décadas, a pesquisa em ciência e engenharia de materiais foi desenvolvida mediante a adoção da bem conhecida metodologia de dedicar semanas, meses ou inclusive anos, ao estudo de apenas um material

específico com aplicações potenciais em determinada área. As etapas dessa metodologia ainda praticada hoje, incluem a purificação dos materiais de partida, a preparação de um cristal ou um policristal com volume típico de aproximadamente  $1 \text{ cm}^3$  ou mais, o corte e polimento deste até dimensões adequadas para o instrumento de caracterização, além de tratamentos térmicos prévios ou posteriores ao primeiro produto obtido, e/ou tratamentos químicos da superfície externa de cada amostra.

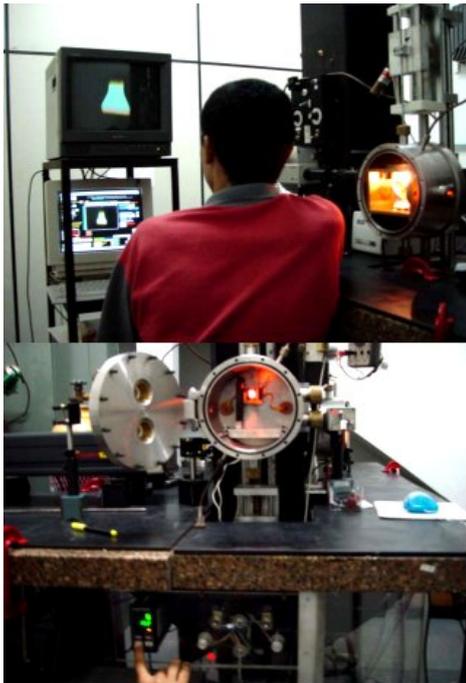
O grande número de etapas e procedimentos desta metodologia deve-se parcialmente a necessidade de garantir as melhores amostras possíveis para caracterização. O grande tamanho da amostra, por outro lado, é consequência da robustez dos aparelhos de processamento e da demanda de componentes com esta geometria em dispositivos da época (basicamente entre os anos cinquenta e oitenta) bem como a necessidade de ter a disposição várias amostras menores, fisicamente e quimicamente similares entre si para as diversas caracterizações.

Uma alternativa desejável para o mais rápido desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais de interesse tecnológico e também para a diminuição de tempo e de custos de processamento, é o que se conhece como crescimento de fibras monocristalinas, que preservam todas as características dos materiais de maiores dimensões, mas reduz drasticamente todas as etapas envolvidas na obtenção, notadamente o processo de obtenção pela técnica de pedestal por aquecimento a laser (3-6), conhecida por LHPG - Laser Heated Pedestal Growth, Figura 1. Deve-se ressaltar que esse processo supera as principais desvantagens dos outros métodos para esses materiais, principalmente no crescimento por Czochralski, que usa uma quantidade muito grande de material. O que no caso de terras raras eleva muito o custo de cada experimento, e as dificuldades relativas à própria estrutura dos materiais empregados, ou seja, alto ponto de fusão dos compostos de terras raras, necessidade de uma câmara de crescimento, em geral grande, para o método de Czochralski e fechada, para controle da atmosfera de crescimento.

## 3. Experimental – Preparação, Crescimento e Caracterização dos Cristais

Os materiais precursores, na forma de óxidos de nióbio e tântalo, opticamente puros, são

misturados a óxidos de terras raras e a composição é levada para um moinho de bolas de pequeno porte, consistindo basicamente de um motor que gira um frasco com aproximadamente 50 bolas de zircônia de 0,5 cm de diâmetro, com 5,0 gramas de material inicial, por aproximadamente 30 horas. A seguir o material resultante é retirado, e nele é acrescido um aditivo orgânico (PVA), sendo que a massa resultante é colocada em uma extrusora construída no próprio laboratório, consistindo de um tubo de aço inox de 3 cm de diâmetro externo e de 1 cm de diâmetro interno, em que o material é colocado e comprimido através de um pistão de aço endurecido através de um furo de diâmetro calibrado na superfície inferior, obtendo-se roletes com aproximadamente 1,3 mm de diâmetro (preforma compósita). A seguir é dado um tempo de cura de 48 a 72 horas após o qual o material é diretamente utilizado como nutriente no processo de crescimento.



**Figura 1** – Sistema de crescimento de fibras monocristalinas pelo método LHPG - *Laser Heated Pedestal Growth*

O método de crescimento para todas as fibras é o LHPG, que é muito versátil para o crescimento de materiais com alto ponto de fusão e com atmosfera controlada. Neste método um feixe de elevada potência e energia no infravermelho (comprimento de onda de 10,6  $\mu\text{m}$ ) atua como a fonte de calor que funde

localmente a preforma compósita. A região fundida é solidificada mediante a sua saída da região de fusão com o auxílio da preforma semente. Para manter a região fundida com volume constante faz-se entrar gradualmente a preforma compósita na região aquecida permanentemente. A técnica, utilizada desta maneira, permite a obtenção de material solidificado, monocristalino ou policristalino, e com diâmetro regular, ou seja, com a mesma geometria da preforma compósita utilizada. A câmara de crescimento utilizada foi desenvolvida nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC (6) e o laser utilizado é um Laser de Kr, *Coherent Innova 200*, com conjunto de espelhos para emissão em diferentes linhas UV-VIS.

### 3.1. Cristais do tipo $\text{RENbO}_4$ e $\text{RETaO}_4$ puros e dopados

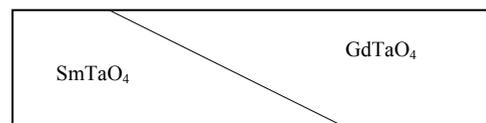
Para obtenção de fibras monocristalinas de compostos série  $\text{REMO}_4$  ( $M = \text{Nb}$  e  $\text{Ta}$ , e  $\text{RE} = \text{terras raras}$ ), preparou-se uma composição na razão molar 1:1, como mostra a equação (1) abaixo:



No caso dos materiais dopados são acrescentados valores de 0,5 a 2% em porcentagem atômica dos dopantes desejados.

### 3.2. Cristais gradientes

Os cristais gradiente são uma nova variedade de materiais, cujas propriedades são inéditas (4) e que também estão sendo preparado. Trata-se de materiais que são preparados através de dois tipos de nutrientes diferentes, tipo  $\text{GdTaO}_4$  e  $\text{SmTaO}_4$ , cortados em cunha, e a seguir colados com PVA, como mostra a Figura 2.



**Figura 2** - Esquema de composição dos nutrientes de um cristal gradiente.

Esses materiais possuem nos extremos as características dos materiais isolados, e na região

central um gradiente de um para outro, em termos de composição, e para alguns casos também de estrutura.

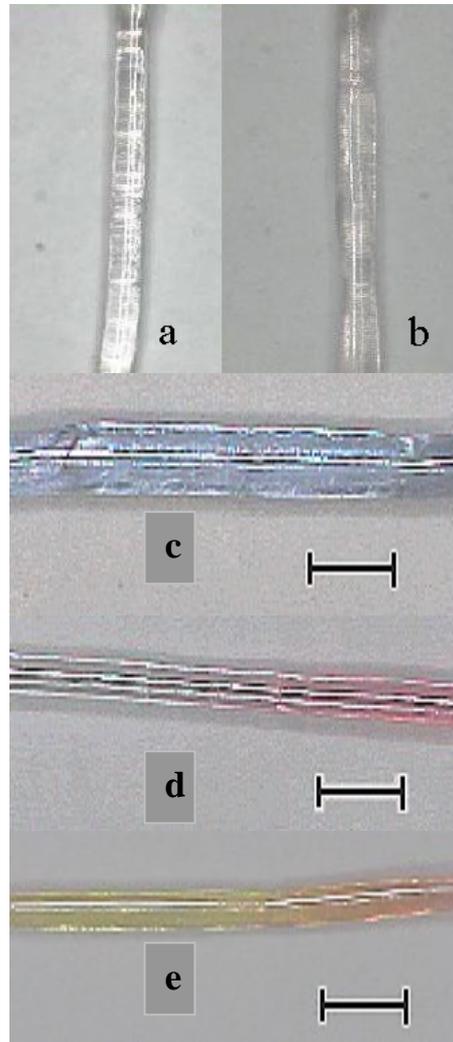
### 3.3. Caracterização

Na tabela 1 estão listados os materiais obtidos, com seus respectivos diâmetros. Na figura 3 são mostradas fotografias de algumas fibras obtidas, tanto de materiais puros, como dopados e fibras gradientes. Os materiais obtidos são primeiramente caracterizados por raios X para a determinação da monocristalinidade. Para tanto os mesmos são submetidos a um feixe de radiação monocromática Cu-K $\alpha_1$  (Monocromador de Raio X - TUR, modelo M62) em uma câmara de Laue por aproximadamente 15 minutos. O filme depois de revelado é estudado pelas técnicas convencionais de cristalografia. Na figura 4 pode ser observado um diagrama de Laue típico dos materiais obtidos, no caso uma amostra de LaNbO $_4$ /2 at% Er monocristalina, de rede tetragonal, com parâmetros de rede a=b= 5.458 Å, c= 11.799 Å, grupo espacial I4 $_1$ /a. Os materiais também são caracterizados por espectroscopia óptica. Os materiais são submetidos a excitação por laser ( argônio de  $\lambda$ = 514 nm) e luz ultravioleta para a observação de luminescência. Os mais promissores, ou seja, os que apresentam luminescência acentuada são submetidos a um sistema de medidas de fotoluminescência e tempo de vida VIS-IV (Monocromador CVC, 0,5m, com conjunto de redes para UV-VIS-IV) com uma curva característica como a mostrada na figura 5, onde podem ser obtidos seus parâmetros espectrais.

## 4 – Discussão e Conclusão

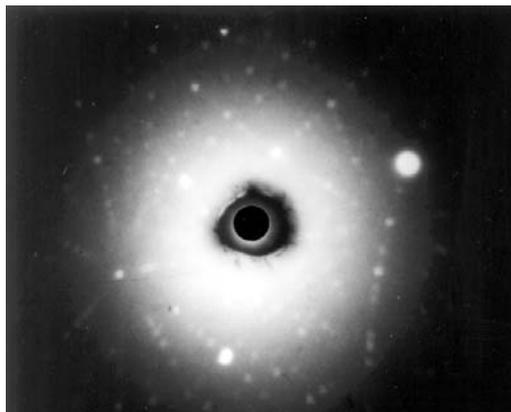
A partir do processo de crescimento por LHPG foi possível obter uma série de materiais que por outros processos sempre se mostrou muito difícil, seja pelo custo, seja pelas limitações tecnológicas de equipamento, no que se concerne às temperaturas envolvidas. No entanto os processos desenvolvidos neste trabalho mostraram ser possível, de maneira rápida e pouco honerosa a obtenção de uma vasta gama de materiais, que por hora ainda não tem suas propriedades estudadas detalhadamente, sendo que alguns ainda não tinham sido obtidos por qualquer processo, estando ainda com suas propriedades completamente desconhecidas, caso, por exemplo, o DyNbO $_4$ , e de materiais

como os cristais gradientes que se apresentam como uma revolução no estudo das propriedades de fase e estrutura de soluções sólidas.



**Figura 3** – Aparências das fibras monocristalinas de LnNbO $_4$  preparadas por LHPG. (a) LaNbO $_4$ , (b) YNbO $_4$ , (c) LaNbO $_4$  com 2% de Nd, (d) GdNbO $_4$ /ErNbO $_4$ , (e) SmNbO $_4$ /ErNbO $_4$ . A escala é de aproximadamente 1,0 mm.

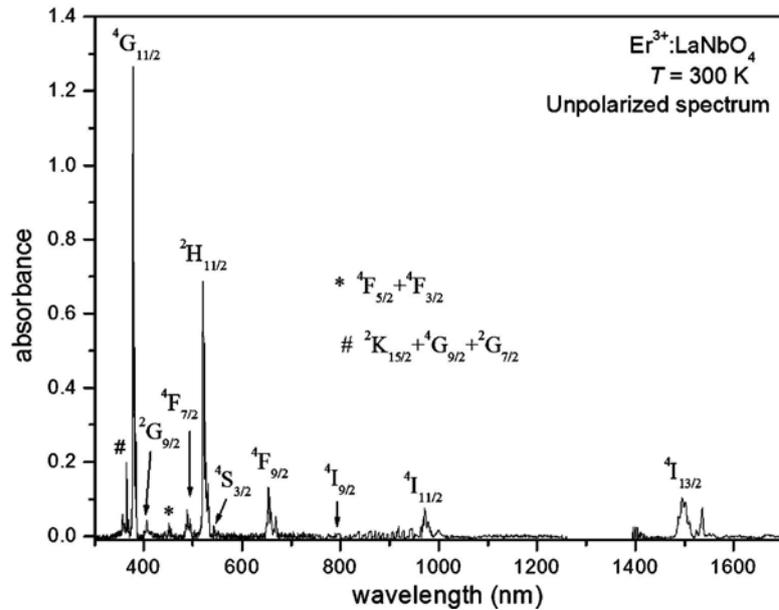
Mesmo assim ainda estão sendo constantemente aplicados processos para a otimização da obtenção dos materiais, como aplicação de campo elétrico aos cristais durante o crescimento, variação da pressão atmosférica na câmara de crescimento, variação na estequiometria dos compostos, etc. Para os materiais reportados neste trabalho está ainda em fase de pesquisa um estudo mais detalhado de luminescência e propriedades elétricas que será reportado em um trabalho separado.



**Figura 4** – Diagrama de Laue para uma amostra de  $\text{LaNbO}_4/2$  at% Er monocristalina mostrando a orientação do eixo de crescimento [1 1 0].

**Tabela 1:** Cristais Obtidos

Cristal	Comprimento (mm)
$\text{YNbO}_4$	30
$\text{LaNbO}_4$	30
$\text{CeNbO}_4$	15
$\text{PrNbO}_4$	20
$\text{NdNbO}_4$	18
$\text{SmNbO}_4$	10
$\text{EuNbO}_4$	15
$\text{DyNbO}_4$	20
$\text{HoNbO}_4$	10
$\text{ErNbO}_4$	12
$\text{DyNbO}_4/0.5\% \text{Er}$	15
$\text{LaNbO}_4/2.0\% \text{Nd}$	15
$\text{LaNbO}_4/0.5\% \text{Nd}$	15
$\text{LaNbO}_4/2.0\% \text{Er}$	25
$\text{EuNbO}_4/0.5\% \text{Nd}$	15
$\text{EuNbO}_4/0.5\% \text{Er}$	15
$\text{YNbO}_4/2.0\% \text{Nd}$	15
$\text{YNbO}_4/0.5\% \text{Nd}$	15
$\text{YNbO}_4/0.5\% \text{Er}$	20
$\text{GdNbO}_4/\text{ErNbO}_4$	25
$\text{SmNbO}_4/\text{ErNbO}_4$	25
$\text{GdTao}_4/\text{ErTao}_4$	25
$\text{SmTao}_4/\text{ErTao}_4$	25
$\text{GdTao}_4/\text{EuTao}_4$	25
$\text{SmTao}_4/\text{EuTao}_4$	25
$\text{LaTao}_4/\text{ErTao}_4$	25
$\text{LaTao}_4/\text{EuTao}_4$	25
$\text{NdTao}_4/\text{ErTao}_4$	25
$\text{NdTao}_4/\text{EuTao}_4$	25



**Figura 5** – Espectro de absorção não polarizado de uma amostra monocristalina de  $\text{LaNbO}_4/2\text{at}\% \text{Er}$  (300K).

Além dos materiais citados neste trabalho uma nova série de materiais com propriedades magnéticas originários da aplicação de terras raras também esta em processo de obtenção por este mesmo processo, e será oportunamente reportado nesta revista.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Sr. Cássio Dommennucci pela assistência técnica e ao Professor A. C. Hernandez pelo uso dos equipamentos para a obtenção dos materiais. Este trabalho foi financiado pelas agências: FAPESP, FINEP, CAPES e CNPq.

#### Referências

- [1] Tsunekawa, S, Susesawa, M e Takei H. Growth of  $\text{NdNbO}_4$  by the Czochralski method. *Phys. Stat. Sol (a)*, n° 40, pag 437, 1977.
- [2] Octaviano, E. S. et al. Growth and evaluation of lanthanoids orthoniobates single crystals processed by a miniature pedestal growth technique. *Cryst. Res. Technol.* 39, n° 10, pág. 859, 2004.
- [3] Barbosa, L. B. et al. Processing of crystal with controlled lattice parameter gradient by the LHPG technique. *Journal Crystal Growth*, n° 250, pag 67, 2003.
- [4] Silva, R. A. et al. Growth and characterization of single crystal fiber with controlled concentration gradient in  $\text{GdNbO}_4/\text{ErNbO}_4$  system. *Journal Crystal Growth*, n° 294, pag 447, 2006.
- [5] Silva, R. A. et al. Growth and X-ray characterization of  $\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x}\text{TaO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) single crystal with larger lattice spacing gradient. *Journal Crystal Growth*, n° 277, pag 3008, 2005.
- [6] Ardila, D. R. et. al. Improved LHPG system for crystal growth in medium and high isostatic pressure environment. *Rev. Sci. Instrum.* n° 70, pág. 4606, 1999.