

**Crescimento e propriedades de fibras monocristalinas de niobatos e tantalatos preparadas pela técnica LHPG**

**Renato de Almeida Silva**

**USP/IFSC/SBI**



**8-2-001649**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

**Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta**

**São Carlos – 2005**

**IFSC-USP** SERVIÇO DE BIBLIOTECA  
INFORMAÇÃO

IFSC - SBI

CLASS.....

CUTTER.....

TOMBO 1c.1649.....

Silva, Renato de Almeida

“Crescimento e propriedades de fibras monocristalinas de niobatos e tantalatos preparadas pela técnica LHPG.”

Renato de Almeida Silva – São Carlos, 2005

Tese (Doutorado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

2005 - Páginas: 137

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreetta

Fibras monocristalinas, propriedades ópticas, cristais gradientes, supercondutividade.

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RENATO DE ALMEIDA SILVA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/02/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

  
-----  
Prof. Dr. José Pedro Andreetta (Orientador e Presidente) – IFSC/USP ✓

  
-----  
Prof. Dr. Ducinei Garcia – UFSCar ✓

  
-----  
Prof. Dr. José Arana Varela – UNESP ✓

  
-----  
Profa. Dra. Maria Cristina Terile – IFSC/USP ✓

  
-----  
Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi – IPEN ✓

À Cristiane,  
Amor da minha vida!

## **AGRADECIMENTOS**

À FAPESP pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreetta pela orientação e amizade.

Aos colegas e amigos Andréa, Cynthia, Marcello, Cristiane, Seila, Eduardo, Ronaldo, Person, Lauro, Luciara, Diógenes, Maria Inês, Miriam, Érica pela convivência.

Ao Cássio, Luis, Gallo, Augusto, Geraldo, Manoel, Marcello, Maria Inês e Érica pelo apoio técnico.

Aos colaboradores Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo, Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes, Prof. Dr. César Cusatis, Dr. German Tirao, Prof. Dr. Edson Octaviano, Prof. Dr. Sérgio Gama, Ms. Daniel L. Rocco, Dr. Juan Carlos Campoy.

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

# Índice

<b>RESUMO</b> .....	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO PARA ESCOLHA DOS MATERIAIS EM ESTUDO .....	3
1.2 OBJETIVOS DA TESE .....	4
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	4
1.4 REFERÊNCIAS.....	5
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>7</b>
2.1 FIBRAS MONOCRISTALINAS .....	7
2.2 CRESCIMENTO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS .....	9
2.3 DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA LHPG .....	11
2.4 ASPECTOS TEÓRICOS BÁSICOS ASSOCIADOS À TÉCNICA LHPG .....	12
2.5 MATERIAIS EM ESTUDO .....	15
2.5.1 $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .....	15
2.5.2 <i>Tantalatos de terras raras</i> .....	17
2.5.3 <i>Cristais gradientes</i> .....	20
2.5.4 <i>Materiais óxidos supercondutores contendo Nb reduzido</i> .....	21
2.5.5 <i>Referências</i> .....	22
<b>3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
3.1 PROCESSAMENTO DOS PEDESTAIS .....	27
3.2 EQUIPAMENTO LHPG E CRESCIMENTO DAS FIBRAS .....	29
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	31
3.3.1 <i>Técnicas de Sedimentação</i> .....	31
3.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e análise composicional</i> .....	32
3.3.3 <i>Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica</i> .....	33
3.3.4 <i>Difração de raios X</i> .....	34
3.3.4.1 Difração de Raios X do pó .....	34
3.3.4.2 Fotografia Laue .....	36
3.3.4.3 Difractometria de monocristais .....	36
3.3.4.4 Medida de curvas de “rocking” de difratometria de raios X de monocristais .....	37
3.3.4.5 Topografia de raios X de monocristais .....	38
3.3.5 <i>Métodos ópticos</i> .....	39
3.3.5.1 Método de análise da imagem da zona fundida .....	39
3.3.5.2 Microscopia óptica .....	40
3.3.5.3 Absorção óptica.....	40
3.3.5.4 Espectroscopia Raman.....	40
3.3.5.5 Emissão fotoluminescente .....	41
3.3.5.6 Absorção do estado excitado .....	41
3.3.6 <i>Caracterização magnética e elétrica</i> .....	42
3.3.6.1 Susceptibilidade ac.....	42
3.3.6.2 Resistividade ac.....	43
3.4 REFERÊNCIAS .....	44
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>46</b>
4.1 RESULTADOS DO CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ PURAS E DOPADAS COM $\text{Nd}^{3+}$ .....	46
4.1.1 <i>Processamento do pedestal e crescimento das fibras monocristalinas de <math>\text{CaNb}_2\text{O}_6</math> puro</i> .....	46

4.1.2	<i>Caracterização das fibras monocristalinas de <math>\text{CaNb}_2\text{O}_6</math> puro</i> .....	52
4.1.3	<i>Crescimento e caracterização de fibras de <math>\text{CaNb}_2\text{O}_6</math> dopadas com <math>\text{Nd}^{3+}</math> e co-dopadas com <math>\text{Ti}^{4+}</math></i> .....	60
4.1.4	<i>Sumário da seção</i> .....	65
4.2	RESULTADOS DO CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE $\text{GdTAO}_4$ .....	66
4.2.1	<i>Processamento do pedestal e crescimento das fibras de <math>\text{GdTAO}_4</math></i> .....	66
4.2.2	<i>Caracterização das fibras monocristalinas de <math>\text{GdTAO}_4</math></i> .....	69
4.2.3	<i>Sumário da seção</i> .....	79
4.3	RESULTADOS DO CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS GRADIENTES DOS SISTEMAS $\text{GdTAO}_4$ - $\text{YBTAO}_4$ E $\text{GdTAO}_4$ - $\text{ERTAO}_4$ .....	80
4.3.1	<i>Processamento dos pedestais e crescimento dos cristais gradientes <math>\text{GdTAO}_4</math>-<math>\text{ErTaO}_4</math> e <math>\text{GdTAO}_4</math>-<math>\text{YbTaO}_4</math></i> .....	80
4.3.2	<i>Caracterização dos cristais gradientes <math>\text{GdTAO}_4</math>-<math>\text{ErTaO}_4</math> e <math>\text{GdTAO}_4</math>-<math>\text{YbTaO}_4</math></i> .....	86
4.3.3	<i>Sumário da seção</i> .....	108
4.4	RESULTADOS DO CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS SUPERCONDUTORAS DE $\text{EuNbO}_3$ E $\text{R}_2\text{NbO}_5$ (R=YB, SM, ER).....	108
4.4.1	<i>Preparação dos pedestais, crescimento e caracterização das fibras de <math>\text{EuNbO}_3</math></i> .....	109
4.4.2	<i>Crescimento e caracterização de fibras cristalinas de <math>\text{Sm}_2\text{NbO}_5</math>, <math>\text{Yb}_2\text{NbO}_5</math> e <math>\text{Er}_2\text{NbO}_5</math></i> .....	114
4.4.3	<i>Sumário da seção</i> .....	126
4.5	REFERÊNCIAS.....	126
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>129</b>
	<b>APÊNDICE A – LEI DE CONSERVAÇÃO DE ENERGIA PARA EXPERIMENTOS LHPG</b> .....	<b>131</b>
	<b>APÊNDICE B – FICHAS ICSD</b> .....	<b>134</b>
	<b>APÊNDICE C – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO</b> .....	<b>136</b>

## Lista de figuras

Figura 2.1. Dinâmica de publicações sobre crescimento e aplicações de fibras monocristalinas de 1959 até 2003 [2,3].	8
Figura 2.2. Representação esquemática do crescimento de fibras monocristalinas pela técnica LHPG.	10
Figura 2.3. Sistema LHPG descrito por Fejer [21].	11
Figura 2.4. Forma da zona fundida na técnica LHPG, $h$ é a altura da zona fundida.	13
Figura 2.5. Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de solidificação. $J_{\text{cond}}$ , $J_{\text{rad}}$ e $J_{\text{rad,conv}}$ são, respectivamente, os fluxos de calor por condução e radiação, e radiativo mais convectivo [25].	14
Figura 2.6. Diagrama de fases do sistema $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (L = líquido, C = $\text{CaO}$ , N = $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [30].	16
Figura 2.7. (a) Estrutura columbita do $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ vista ao longo da direção $c$ , mostrando sua célula unitária, os octaedros $\text{NbO}_6$ e os íons $\text{Ca}^{2+}$ ; (b) colunas de octaedros $\text{NbO}_6$ característica desta estrutura [36].	17
Figura 2.8. Estrutura dos compostos tantalatos de terra rara $\text{RTaO}_4$ tipo M (a) representação da estrutura (b) octaedros $\text{RO}_6$ (c) tetraedros $\text{TaO}_4$ .	18
Figura 3.1. Fotografias da extrusora de pistão usada neste trabalho.	29
Figura 3.2. Etapas do processo de extrusão: (a) carregamento do material e evacuação; (b) compactação da massa plástica; (c) extrusão.	29
Figura 3.3. Sistema LHPG utilizado neste trabalho: (a) sistema de focalização interno, onde podem ser vistos o reflexicon, o espelho plano e o espelho esférico; (b) esquema representando o caminho do feixe laser.	30
Figura 3.4. Etapas do processo de crescimento (a) fusão do pedestal (b) molhamento da semente (c) processo de puxamento (d) imagem de um processo real de crescimento (fibra $\text{GdTaO}_4$ ).	31
Figura 3.5. Definição dos ângulos num difratômetro de 4 círculos.	37
Figura 3.6. Esquema do experimento de topografia de raios X no modo Bragg (reflexão).	39
Figura 4.1. DTA da mistura $\text{CaCO}_3$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	47
Figura 4.2. Representação esquemática do efeito de penetração do líquido (zona fundida) no pedestal muito poroso.	49
Figura 4.3. Distribuição do tamanho de partículas da mistura $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ , para tempos de moagem de 2 h e 9 h.	50



Figura 4.4. Fotografias por microscopia eletrônica de varredura de pedestais preparados com pós da mistura $\text{CaCO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ , moídos por (a) 2 horas (b) 9 horas. ....	50
Figura 4.5. Experimento de crescimento de fibra monocristalina do composto $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . ....	51
Figura 4.6. Comparação fibras obtidas de pedestal da rota 1 (cima), fibra obtida usando uma fibra incolor como pedestal (meio) e fibra incolor obtida de pedestal apenas com mistura e moagem dos reagentes (baixo). ....	52
Figura 4.7. Fibras monocristalinas de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ puxadas a (a) 0,8 mm/min, aumento 15X (b) 1,2mm/min, aumento 20X, detalhe aumento 60X. ....	52
Figura 4.8. Difratoograma de raios X (experimental e calculado) do pó de fibras de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ moídas. ....	53
Figura 4.9. Sumário dos parâmetros de célula unitária da estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pbcn) e orientação da fibra de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ usada para caracterização da qualidade estrutural. ....	55
Figura 4.10. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X da fibra $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ para as reflexões (a) (5 9 0) e (b) (0 2 0). ....	56
Figura 4.11. Topografias de difração de raios X (modo de reflexão) para a reflexão (5 0 9) nas regiões mediana (esquerda) e final da fibra (direita). ....	57
Figura 4.12. Radiografia de contraste de fase de uma fibra monocristalina de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . A ausência de detalhes mostra que nenhuma micro-trinca esta presente. ....	57
Figura 4.13. Fotografia (a) da seção transversal da fibra $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , (b) mostrando a orientação cristalográfica com relação às estrias. ....	58
Figura 4.14. Espectro Raman típico de fibras $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . ....	59
Figura 4.15. Espectro de transmissão não polarizado para uma fibra de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , a temperatura ambiente. ....	60
Figura 4.16. Distribuição de íons $\text{Nd}^{3+}$ em função da posição na fibra. Pedestal com 2% atômico de $\text{Nd}^{3+}$ substituindo os íons $\text{Ca}^{2+}$ ....	61
Figura 4.17. Espectro de absorção polarizado ( $E_{  }$ para polarização $\pi$ e $E_{\perp}$ para polarização $\sigma$ ) de uma fibra de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ dopada com 2% atômico de $\text{Nd}^{3+}$ e co-dopada com $\text{Ti}^{4+}$ . As transições correspondentes são indicadas no diagrama de energia. ....	62
Figura 4.18. Espectro de emissão polarizado ( $E_{  }$ para polarização $\pi$ e $E_{\perp}$ para polarização $\sigma$ ) de uma fibra de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ dopada com 2% atômico de $\text{Nd}^{3+}$ e co-dopadas com $\text{Ti}^{4+}$ , obtido com excitação a 808nm e a temperatura ambiente. O detalhe mostra um diagrama de energia parcial indicando as transições correspondentes. ....	63

Figura 4.19. Espectro de ganho (polarização $\sigma$ ) de uma fibra de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ dopada com 0,5% atômico de $\text{Nd}^{3+}$ e co-dopadas com $\text{Ti}^{4+}$ . As transições a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ são indicadas no diagrama de energia parcial.....	65
Figura 4.20. . Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) para a mistura de óxidos $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ . .....	67
Figura 4.21. Distribuição do tamanho de partículas em massa para tempos de moagem de 6 h e 24 h, dos pós da mistura $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ . .....	68
Figura 4.22. Fotografias por microscopia eletrônica de varredura de pedestais preparados com mistura e moagem de $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ por (a) 6 horas e (b) 24 horas. ....	68
Figura 4.23. Imagem da zona fundida do cristal $\text{GdTaO}_4$ durante o crescimento.....	69
Figura 4.24. Fotografias de fibras monocristalinas de $\text{GdTaO}_4$ , fibra clivada (direita). .....	70
Figura 4.25. Difratoograma de raios X (experimental e calculado) do pó de fibras moídas de $\text{GdTaO}_4$ .....	71
Figura 4.26. (a) Fotografia Laue do plano de clivagem e (b) fotografia com o padrão simulado pelo software Orientex confirmando a direção b. ....	72
Figura 4.27. Sumário dos parâmetros de célula unitária e orientação de uma fibra $\text{GdTaO}_4$ . 73	
Figura 4.28. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X para a reflexão (-4 4 -4) em diferentes posições ao longo da fibra. Os valores de largura a meia altura (FWHM) são também mostrados. ....	73
Figura 4.29. Topografias das reflexões (-2 -8 -4) à direita e (-4 4 -4) à esquerda, obtidas com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ e 60 min de tempo de exposição.....	74
Figura 4.30. Sumário dos parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica e orientação observada para a fibra de $\text{GdTaO}_4$ .....	75
Figura 4.31. Perfis de curvas de “rocking” para as reflexões (a) (4 0 4) e (b) (3 -2 3), de uma fibra de $\text{GdTaO}_4$ puxada na direção (0 1 0). ....	76
Figura 4.32. Sumário de parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica e orientação da fibra de $\text{GdTaO}_4$ usada para caracterização da perfeição estrutural. ....	77
Figura 4.33. Perfis de rocking curve de difração de raios X medidos com monocromador de quarto cristais de Ge(111) no arranjo dispersivo (+,+) para as reflexões (a) (-2 -8 -4), (b) (0 12 0), (c) (2 4 4) e (d) (3 -2 3) em diferentes posições ao longo da fibra. Fibra crescida na direção (5 0 -3).....	78

Figura 4.34. Topografias de raios X das reflexões $(-2 -8 -4)$ , $(0 12 0)$ , $(3 -2 3)$ e $(2 4 4)$ da esquerda para a direita, no modo de reflexão com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ e 15min de tempo de exposição. ....	79
Figura 4.35. Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) para as misturas de óxidos (a) $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ e (b) $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	81
Figura 4.36. Fibras monocristalinas de (a) $\text{ErTaO}_4$ e (b) $\text{YbTaO}_4$ . ....	82
Figura 4.37. Difratogramas observados e calculados para as fibras (a) $\text{ErTaO}_4$ e (b) $\text{YbTaO}_4$ . ....	83
Figura 4.38. (a) Esquema da preparação dos pedestais compósitos para crescimento das fibras gradientes (b) Pedestal compósito $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Er}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ . ....	85
Figura 4.39. Imagens da zona fundida durante crescimento do cristal gradiente $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$ , passando pelos compostos puros $\text{GdTaO}_4$ até $\text{ErTaO}_4$ , da esquerda para a direita. ....	86
Figura 4.40. Imagens da zona fundida durante crescimento do cristal gradiente $\text{GdTaO}_4$ - $\text{YbTaO}_4$ , passando pelos compostos puros $\text{GdTaO}_4$ até $\text{YbTaO}_4$ da esquerda para a direita. ....	86
Figura 4.41. Fibras monocristalinas com gradiente de concentração (a) $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$ e (b) $\text{GdTaO}_4$ - $\text{YbTaO}_4$ . ....	87
Figura 4.42. Perfil composicional medidos por EDX para cristais gradientes (a) $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$ e (b) $\text{GdTaO}_4$ - $\text{YbTaO}_4$ .....	88
Figura 4.43. Difratograma de raios X do pó dos cristais gradientes (a) $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$ e (b) $\text{GdTaO}_4$ - $\text{YbTaO}_4$ , juntamente com difratogramas associados aos compostos puros $\text{GdTaO}_4$ , $\text{ErTaO}_4$ e $\text{YbTaO}_4$ .....	89
Figura 4.44. Sumário da orientação cristalográfica do cristal gradiente $\text{GdTaO}_4 - \text{ErTaO}_4$ , usado para estudo da qualidade cristalina e parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica, determinados num difratômetro de 4 círculos. ....	91
Figura 4.45. Perfis de curvas de “rocking” obtidos com um monocromador de 4 cristais de $\text{Ge}(111)$ no arranjo dispersivo (+,+) selecionando radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ para as reflexões (a) $(2 -4 2)$ e (b) $(4 0 4)$ em diferentes posições ao longo da fibra. ....	92
Figura 4.46. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X de um cristal gradiente $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$ , correspondendo à reflexão $(4 -4 4)$ para diferentes posições ao longo de uma fibra puxada na direção $(-1 1 1)$ . ....	92

Figura 4.47. Medidas da variação do ângulo de Bragg (esquerda) e variação percentual relativa do espaçamento interplanar para a reflexão (4 -4 4) (direita), em função da posição ao longo do cristal (posição $z = 0$ indicando a extremidade com o composto puro $GdTaO_4$ ). .....	94
Figura 4.48. (a) Imagem de topografia de difração de raios X (modo de reflexão) para a reflexão (4 -4 4) de um cristal gradiente $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$ , obtida com radiação $Cu K_{\alpha}$ e 45 min de tempo de exposição (b) Imagens ampliadas da região demarcada na figura (a) para diferentes posições angulares com 3 min de tempo de exposição cada. ....	96
Figura 4.49. Sumário da orientação cristalográfica de uma fibra gradiente $GdTaO_4 - YbTaO_4$ e dos parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica, determinados num difratômetro de 4 círculos.....	97
Figura 4.50. Perfis de curvas de “rocking” obtidos com um monocromador de 4 cristais de $Ge(111)$ , no arranjo dispersivo (+,+) selecionando radiação $Cu K_{\alpha 1}$ para as reflexões (4 0 0) e (-4 0 2), em diferentes posições ao longo da fibra. ....	98
Figura 4.51. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X de um cristal gradiente $GdTaO_4$ - $YbTaO_4$ , correspondendo à reflexão (6 -4 0), para diferentes posições ao longo do cristal. A direção de crescimento é (-1 -3 5).....	99
Figura 4.52. Medidas da variação do ângulo de Bragg (esquerda) e variação percentual relativa do espaçamento interplanar para a reflexão (6 -4 0) (direita) em função da posição ao longo do cristal $GdTaO_4$ - $YbTaO_4$ (posição $z = 0$ indicando a extremidade com o composto puro $GdTaO_4$ ). Ajuste linear entre $z = 8$ e $z = 15$ mm; $f(z) = (-2,15 \pm 0,06) + (0,290 \pm 0,005)z$ .....	101
Figura 4.53. (a) Imagem topográfica da reflexão (6 -4 0) da fibra completa, usando radiação $Cu K_{\alpha}$ . Tempo de exposição total: 60 min. (b) Imagens para diferentes posições angulares de giro completo (região demarcada). Tempo de exposição: 4 min. ....	103
Figura 4.54. Espectros de luminescência não polarizado do cristal gradiente $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$ em diferentes posições/concentrações ao longo da fibra.....	106
Figura 4.55. Intensidade luminescente verde (555nm) e vermelha (668nm) ao longo do cristal gradiente; no detalhe, razão das intensidades verde e vermelha. ....	107
Figura 4.56. (a) Representação esquemática dos níveis de energia do íon $Er^{3+}$ no cristal gradiente $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$ e (b) processos de relaxação cruzada propostos. ....	107

Figura 4.57. Difratoograma de fibras preparadas de pedestais com $x = 0,625$ e $y = 0,75$ , mostrando a presença das fases $\text{EuNbO}_4$ (estrutura monoclinica) e $\text{EuNbO}_3$ (perovskita). .....	110
Figura 4.58. Difratoograma observado e simulado através de refinamento Rietveld para a fibra $\text{EuNbO}_3$ contendo $\text{NbN}_{0,77}$ .....	111
Figura 4.59. Imagem da zona fundida durante crescimento da fibra de $\text{EuNbO}_3$ em atmosfera de 1 bar de $\text{N}_2$ . ....	112
Figura 4.60. Representação da estrutura perovskita do composto $\text{EuNbO}_3$ . ....	113
Figura 4.61. Curva de susceptibilidade ac em função da temperatura para a fibra de $\text{EuNbO}_3$ . .....	113
Figura 4.62. Microestrutura da fibra obtida de pedestal preparado com $x = 0,5$ e $y = 1$ na reação esperada: $\text{Sm}^{+3}_2\text{O}_3 + x\text{Nb}^{+5}_2\text{O}_5 + y\text{Nb}^0(\text{metalico}) \xrightarrow{\text{fusao}} 2\text{Sm}^{+2}\text{Nb}^{+4}\text{O}_3$ . ....	114
Figura 4.63. Difratoogramas de raios X do pó de fibras obtidas com $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e $\text{Sm}_2\text{O}_3$ para os valores $x = 0,5$ e $y = 1$ . ....	115
Figura 4.64. Difratoogramas de raios X para as fibras preparadas de pedestais contendo $\text{Er}_2\text{O}_3$ , $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . ....	117
Figura 4.65. Ampliação da Figura 4.64, na região de $33^\circ$ a $43^\circ$ mostrando detalhadamente os picos referentes aos nitretos de Nb. ....	117
Figura 4.66. Imagem da zona fundida durante o crescimento das fibras (a) $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ , (b) $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ e (c) $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . ....	118
Figura 4.67. Fibras dos novos compostos (a) $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ (b) $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ e (c) $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . ....	119
Figura 4.68. Difratoogramas simulados e calculados para as fibras dos compostos em pó (a) $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ , (b) $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ e (a) $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . ....	121
Figura 4.69. Representação da estrutura dos novos compostos $\text{R}_2\text{NbO}_5$ ( $\text{R} = \text{Yb}, \text{Sm}$ e $\text{Er}$ ). ....	123
Figura 4.70. Susceptibilidade ac em função da temperatura para as fibras (a) $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ , (b) $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ e (c) $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . ....	124
Figura 4.71. Resistência em função da temperatura para os compostos (a) (b) $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ , (c) (d) $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ e (e) (f) $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . ....	126

## Lista de tabelas

Tabela 4-1. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas para o composto $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld. ....	54
Tabela 4-2. Parâmetros espectroscópicos de fibras monocristalinas de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$ em comparação com conhecidos cristais laser dopados com $\text{Nd}^{3+}$ . Onde $\lambda_{\text{emis}}$ é o comprimento de onda de emissão, $\sigma_{\text{emis}}$ é a seção de choque de emissão, $\text{FWHM}_{\text{emis}}$ é a largura à meia altura do pico de emissão, $\sigma_{\text{abs}}$ é a seção de choque de absorção, $\text{FWHM}_{\text{abs}}$ é a largura à meia altura do pico de absorção e $\tau_{\text{rad}}$ é o tempo de vida radiativo. ....	64
Tabela 4-3. Sumário do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o cristal $\text{GdTaO}_4$ . ....	71
Tabela 4-4. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras $\text{ErTaO}_4$ . ....	84
Tabela 4-5. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras $\text{YbTaO}_4$ . ....	84
Tabela 4-6. Parâmetros de rede para cristais $\text{GdTaO}_4$ , $\text{ErTaO}_4$ e $\text{YbTaO}_4$ obtidos pelo método de Rietveld. ....	90
Tabela 4-7. Produtos obtidos para os diversos valores de x e y. ....	110
Tabela 4-8. Parâmetros estruturais obtidos pelo método de Rietveld para a fibra $\text{EuNbO}_3$ . ....	112
Tabela 4-9. Estimativas das porcentagens em volume das fases presentes nas fibras preparadas com diferentes óxidos de terra rara. ....	118
Tabela 4-10. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ . ....	121
Tabela 4-11. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ . ....	122
Tabela 4-12. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . ....	122

## Resumo

Este trabalho visa dar uma importante contribuição à pesquisa de novos materiais, através da determinação de condições otimizadas para obtenção pela técnica LHPG de fibras monocristalinas de compostos óxidos. Com esse objetivo fibras foram obtidas com êxito para compostos que podem ser utilizados como meios ativos para lasers de estado sólido ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{GdTao}_4$ ), em aplicações de óptica de raios X (cristais gradientes dos sistemas  $\text{GdTao}_4\text{-ErTao}_4$  e  $\text{GdTao}_4\text{-YbTao}_4$ ) e também compostos que apresentam supercondutividade ( $\text{EuNbO}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ ). A preparação dos pedestais se mostrou uma etapa muito importante na preparação das várias fibras. A caracterização estrutural por técnicas de difração de raios X mostrou que fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{GdTao}_4$  podem ser obtidas rapidamente e com alta qualidade cristalina sendo altamente adequadas para aplicações em óptica. Adicionalmente resultados de medidas espectroscópicas mostraram que as fibras  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  são boas candidatas para desenvolvimento de micro-lasers. Monocristais com gradiente controlado de parâmetro de rede foram obtidos pela primeira vez para os sistemas  $\text{GdTao}_4\text{-ErTao}_4$  e  $\text{GdTao}_4\text{-YbTao}_4$ . A estratégia aplicada aqui possibilitou a obtenção de um gradiente composicional e de parâmetros de rede com ótima linearidade. Para o sistema  $\text{GdTao}_4\text{-ErTao}_4$  foi obtido um gradiente de espaçamento de rede de 1,24%/cm para a reflexão (4 -4 4). Para os cristais  $\text{GdTao}_4\text{-YbTao}_4$  um gradiente de 2,9%/cm para a reflexão (6 -4 0) foi obtido, sendo este o maior valor já observado em cristais gradientes. Através de uma inovação, utilizando Nb metálico em pó na preparação dos pedestais, fibras do composto  $\text{EuNbO}_3$  foram obtidas pela primeira vez, ao nosso conhecimento, através de uma técnica utilizando fusão. A aplicação desta mesma inovação buscando a obtenção de fases com esta mesma estrutura para outras terras raras, proporcionou a descoberta de três fases inéditas,  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . A estrutura destas novas fases foi determinada e através de caracterizações magnéticas e elétricas iniciais observou-se que estas apresentam supercondutividade com temperaturas de transição,  $T_C$ , iguais a 12,5K, 6,5K e 14,9K respectivamente para  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ .

## Abstract

This work aims to give an important contribution to the research of new materials, by determining optimized conditions for obtaining of single crystal fibers of oxide compounds by LHPG technique. With this objective fibers were successfully obtained for compounds which can be used as solid state lasers ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{GdTao}_4$ ), for X-ray optics applications (gradient crystals of  $\text{GdTao}_4\text{-ErTao}_4$  e  $\text{GdTao}_4\text{-YbTao}_4$  systems) and also as superconducting compounds. The preparation of the pedestals was a very important stage in the obtaining of the various fibers, with influence in growth experiments and quality of the fibers. The structural characterization by X-ray diffraction techniques showed that  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{GdTao}_4$  single crystal fibers presenting high crystalline quality can be quickly obtained. These fibers can be highly suitable for optics applications. In addition the results of spectroscopic measurements showed  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  fibers are good candidates for development of micro-lasers. Single crystals with controlled lattice parameter gradient were obtained for the first time for  $\text{GdTao}_4\text{-ErTao}_4$  e  $\text{GdTao}_4\text{-YbTao}_4$  systems. The applied approach in here enabled to obtain a compositional and lattice parameters gradient presenting optimized linear behavior. For the  $\text{GdTao}_4\text{-ErTao}_4$  system a lattice spacing gradient of 1.24%/cm for (4 -4 4) reflection was obtained. For  $\text{GdTao}_4\text{-YbTao}_4$  crystals a gradient of 2.9%/cm was observed. This is the largest value of lattice spacing gradient up to this moment. By an innovation, using metallic Nb in the form of powder in preparing the pedestals, fibers of the  $\text{EuNbO}_3$  compound were obtained, being the first report by a fusion technique. The application of this innovation to obtain phases with this structure for others rare earth enabled the discovery of three new phases, namely  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . The structure of these new phases was determined and by magnetic and electric characterizations it was observed that the phases are superconductor materials with transition temperatures,  $T_C$ , equals to 12,5K, 6,5K and 14,9K respectively for  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  and  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$  compounds.



# 1 INTRODUÇÃO

A busca do aprimoramento nas propriedades dos materiais conhecidos, juntamente com a descoberta de novos compostos, representa um constante desafio que motiva o desenvolvimento científico e tecnológico. Materiais para aplicações tecnológicas têm sido usados nas mais diversas formas desde vítreos, passando por cerâmicos até a forma monocristalina, sendo a escolha de um ou outro dependente da propriedade física desejada. Dentro deste aspecto, a habilidade em se produzir materiais na forma monocristalina ganha cada vez mais importância devido à necessidade desses monocristais, não somente para aplicações em dispositivos onde são necessárias propriedades que apenas materiais nesta forma podem oferecer, mas também para um completo entendimento de suas propriedades eletrônicas, magnéticas, estruturais e ópticas.

O melhoramento nas propriedades depende do aumento na qualidade das amostras e o sucesso na obtenção de monocristais de alta qualidade consiste basicamente na escolha de técnicas adequadas ao material desejado e na determinação de parâmetros otimizados (temperatura, velocidade de cristalização, atmosfera de preparação, etc) para o crescimento de cristais. Neste contexto a técnica Laser Heated Pedestal Growth (LHPG), que foi desenvolvida no fim da década de 80, tem se mostrado um dos mais versáteis métodos de preparação de monocristais no formato de fibra. Entre suas vantagens está o fato de não ser necessário o uso de cadinhos, que podem gerar contaminação dos compostos em crescimento e limitam a temperatura de fusão. Essa revolucionária técnica de crescimento de fibras monocristalinas permite ao pesquisador a preparação de monocristais de alta qualidade em tempo extremamente curto (quando comparado aos métodos convencionais) se tornando uma

técnica quase essencial nas pesquisas de novos materiais. Além disso, as fibras monocristalinas possuem a vantagem de serem preparadas com geometria conveniente para algumas importantes aplicações, como por exemplo em micro-lasers ou dispositivos que podem ser acoplados diretamente nas fibras óticas convencionais.

O Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC implantou a técnica LHPG em 1992 [1]. Desde esta data várias pesquisas têm sido desenvolvidas tratando do crescimento de fibras monocristalinas de diversos compostos, incluindo matrizes para laser [2], materiais fotorrefrativos [3,4], ferroelétricos [5], eutéticos [6], supercondutores [7] e para aplicações em óptica de raios X [8]. O grupo também introduziu uma inovação na técnica com o uso de uma câmara fechada no sistema de crescimento que permite a preparação de amostras em atmosfera controlada [9]. Motivados pelos resultados obtidos pelo grupo na obtenção de fibras óxidas, este trabalho foi proposto com o objetivo de dar seqüência aos resultados já estudados e também expandir a gama de materiais preparados pelo grupo com esta técnica.

Nesta tese são apresentados resultados relacionados com a preparação de fibras monocristalinas com ênfase em:

(a) a utilização da técnica LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) para a preparação de fibras monocristalinas de alta qualidade de alguns compostos óxidos que apresentam potencialmente propriedades aplicáveis em dispositivos, como emissão laser e aplicações em óptica de raios X. Frisando que, para os compostos aqui apresentados, esta preparação na forma de fibra foi inédita. Além disso, três novos materiais supercondutores foram descobertos e sua caracterização foi iniciada;

(b) a caracterização estrutural das fibras obtidas através de técnicas de difração de raios X.

## **1.1 Motivação para escolha dos materiais em estudo**

A motivação para escolha dos materiais em estudo surgiu inicialmente pela interação do Grupo de Crescimento de Cristais com o Grupo de Laser e Aplicações do IFSC, o qual buscava materiais adequados para desenvolvimento de micro-lasers de estado sólido. Com isto em mente o composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  foi inicialmente estudado. A seguir, o composto  $\text{GdTaO}_4$  foi também cogitado como possível material, mas apesar do sucesso na obtenção das fibras seu estudo se limitou apenas à caracterização estrutural.

O estudo e o desenvolvimento de cristais apresentando gradiente controlado de composição e parâmetros de rede foram consequência da proposta do professor César Cusatis do departamento de física da Universidade Federal do Paraná e da interação iniciada através de um trabalho anterior [8,10] na busca por cristais com esta propriedade para aplicações no desenvolvimento de dispositivos para óptica de raios X, como monocromadores e lentes. Conforme será discutido neste trabalho, a alta potencialidade deste tipo de material e a adequação da técnica LHPG motivou o desenvolvimento de novos materiais apresentando estas características. Utilizando o conhecimento adquirido na preparação dos cristais de  $\text{GdTaO}_4$  (seção 5.2), obtiveram-se excelentes resultados na preparação de cristais nos sistemas  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  (seção 5.3).

Os compostos niobatos apresentando Nb com valência +4 foram escolhidos com o objetivo de aproveitar a potencialidade do sistema LHPG que apresenta a facilidade de controle da atmosfera de crescimento e também em consequência da proposta inicial do Dr. Edson Octaviano em se utilizar Nb metálico juntamente com os óxidos precursores na preparação dos pedestais. Esta inovação (juntamente com o controle da atmosfera de crescimento) conduziu ao sucesso na preparação da fase desejada  $\text{EuNbO}_3$  e também a descoberta de três novos compostos supercondutores com a fórmula  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  (R=Yb,Sm ou Er).

## **1.2 Objetivos da tese**

Os objetivos principais deste trabalho foram:

(1) determinar parâmetros otimizados tais como qualidade do pedestal, ângulo de molhamento e altura da zona fundida, velocidade de puxamento, para obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade estrutural utilizando a técnica LHPG dos compostos  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{GdTaO}_4$ , cristais gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ ,  $\text{EuNbO}_3$  e os novos supercondutores  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  ( $\text{R}=\text{Yb,Sm,Er}$ );

(2) determinar a qualidade estrutural das fibras monocristalinas dos compostos  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{GdTaO}_4$  puros;

(3) testar a adequação da técnica para crescimento de fibras monocristalinas com gradiente controlado de composição e parâmetro de rede dos compostos  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  com alta qualidade;

(4) verificar a possibilidade de crescimento de materiais supercondutores a base de Nb em estado reduzido através de uma nova técnica de preparação de pedestais contendo Nb metálico.

Estes serão acompanhados dos seguintes objetivos secundários:

– observação da viabilidade do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  como matriz para laser de estado sólido;

— caracterização espectroscópica das fibras gradientes, através de emissão fotoluminescente;

— caracterização magnética e elétrica inicial das novas fases supercondutoras  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  ( $\text{R}=\text{Yb, Sm ou Er}$ ).

## **1.3 Organização da tese**

Esta tese é organizada em 5 capítulos, onde são apresentados as atividades experimentais e os principais resultados obtidos durante a realização deste trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica do crescimento de fibras monocristalinas, a técnica LHPG e os resultados mais relevantes publicados na literatura sobre os materiais em estudo nesta tese.

No capítulo 3 é descrita a metodologia experimental desde a preparação dos pedestais, sistema de crescimento até as técnicas de caracterização dos cristais obtidos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados sobre o crescimento e caracterização das fibras monocristalinas do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  puro e dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ , o composto  $\text{GdTaO}_4$ , dos cristais gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  e dos compostos supercondutores  $\text{EuNbO}_3$  e  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  ( $\text{R}=\text{Yb}, \text{Sm}$  ou  $\text{Er}$ ).

Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais deste estudo e propostas de continuidade deste trabalho.

## **1.4 Referências**

- [1] M.R.B. Andreeta, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, USP (1996).
- [2] D. Reyes Ardila, A.S.S. de Camargo, J.P. Andreeta, L.A.O. Nunes, *J. Crystal Growth* 233 (2001) 253.
- [3] L.B. Barbosa, D. Reyes Ardila, J.P. Andreeta, *J. Crystal Growth* 231 (2001) 488.
- [4] R.M. Ribeiro, A.B.A. Fiasca, P.A.M. Santos, M.R.B. Andreeta, A.C. Hernandez, *Opt. Mater.* 10 (1998) 201.
- [5] D. Reyes Ardila, M.R.B. Andreeta, S.L. Cuffini, A.C. Hernandez, J.P. Andreeta, Y.P. Mascarenhas, *Mater. Res.* 1 (1998) 11.
- [6] E.R.M. Andreeta, M.R.B. Andreeta, A.C. Hernandez, *J. Crystal Growth* 234 (2002) 782.
- [7] D. Reyes Ardila, M.R.B. Andreeta, S.L. Cuffini, A.C. Hernandez, J.P. Andreeta, Y.P. Mascarenhas, *J. Crystal Growth* 177 (1997) 52.

- [8] L.B. Barbosa, D. Reyes Ardila, E.M. Kakuno, R.H. Camparin, C. Cusatis, J.P. Andreeta, *J. Crystal Growth* 250 (2003) 67.
- [9] D. Reyes Ardila, J.P. Andreeta, C.T.M. Ribeiro, M. Siu Li, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 4606.
- [10] L.B. Barbosa, Tese de Doutorado – IFSC/USP (2003).

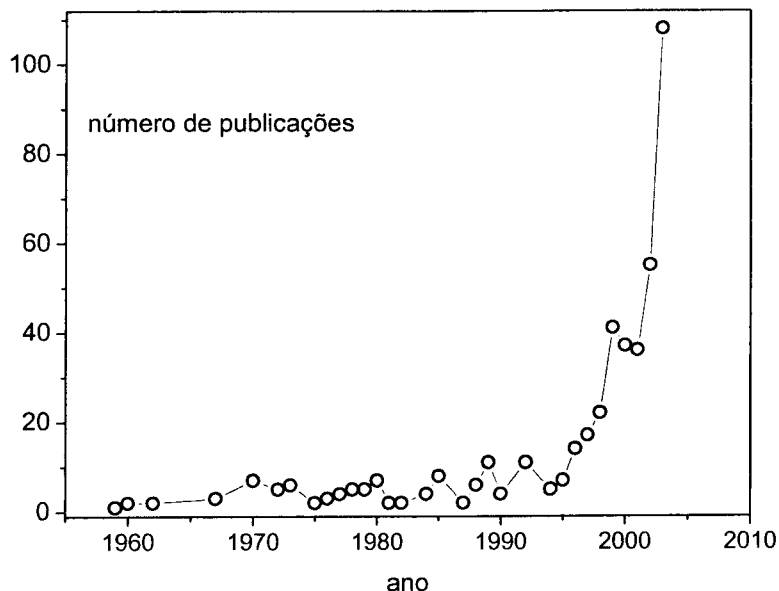
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a evolução histórica do crescimento de fibras monocristalinas e da técnica LHPG. Os aspectos teóricos básicos relativos à técnica LHPG são descritos. Finalmente uma revisão tratando dos mais importantes resultados publicados até o momento sobre os materiais em estudo neste trabalho é também apresentada.

### 2.1 *Fibras monocristalinas*

Os primeiros trabalhos que reportam a pesquisa em fibras monocristalinas datam do início do século XX. Curiosamente, foi Czochralski em 1917 [1] quem “puxou” as primeiras fibras metálicas monocristalinas (fios) a partir do metal fundido contido num cadinho (tal técnica foi batizada com seu nome), com diâmetros a partir de 200 $\mu\text{m}$ . Em 1922, Gomperez [2] cresceu fibras metálicas através de um orifício num disco de mica. As pesquisas em fibras na década de 50 estavam principalmente preocupadas em entender a relação entre comportamento de crescimento e perfeição cristalina. Mas já nessa época alguns pesquisadores estudaram a possibilidade de usar estes materiais em aplicações estruturais, em particular em compósitos fibra-matriz [2].

Somente a partir da década de 90, a pesquisa sobre fibras monocristalinas recebeu atenção considerável. Na figura 2.1 é mostrada a “dinâmica de publicações” sobre fibras monocristalinas em revistas científicas desde 1959.



**Figura 2.1. Dinâmica de publicações sobre crescimento e aplicações de fibras monocristalinas de 1959 até 2003 [2,3].**

O salto no início dos anos 70 ocorreu devido à descoberta das excelentes propriedades mecânicas das fibras de safira ( $Al_2O_3$ ). Suas dimensões reduzidas minimizavam a ocorrência de defeitos, que são responsáveis pela baixa resistência mecânica dos monocristais volumétricos. Tal propriedade favorece as fibras como agentes reforçadores em componentes estruturais. Em 1970, pela primeira vez, La Belle e Mlavsky [4] cresceram filamentos contínuos de safira de várias centenas de metros de comprimento e cerca de  $100\mu m$  em diâmetro.

Em 1975, Burrus e Stone [5] preparam com sucesso as primeiras fibras óticas monocristalinas para aplicações laser. Em 1978 Goodman [6] discutiu as potencialidades de aplicações óticas para fibras monocristalinas. Três anos depois, em 1981, na Universidade de Stanford iniciou-se o primeiro programa multidisciplinar para explorar estas potencialidades [7,8]. Tal programa surgiu de um interesse em usar lasers de fibra de Nd:YAG como fontes de sinal em giro-amplificadores de fibra ótica.



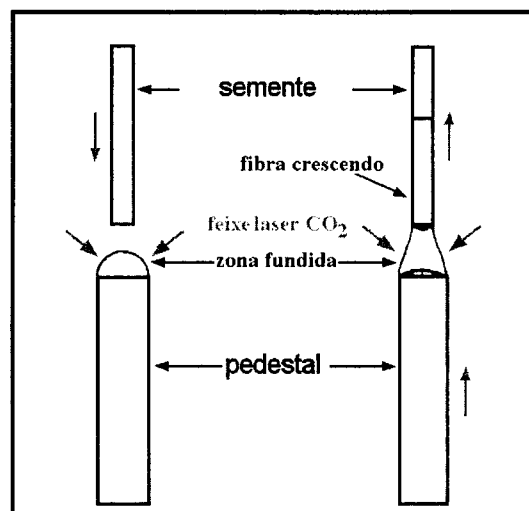
Fibras monocristalinas para aplicações óticas de têm recebido muita atenção devido a sua geometria que é compatível com as fibras óticas vítreas (muito utilizadas em telecomunicações a partir da década de 70). Dispositivos de fibras óticas monocristalinas podem ser divididos em três categorias dependendo se a aplicação requer interações passivas, ativas ou não-lineares. Exemplos de dispositivos passivos são polarizadores, isoladores, guias de luz (para termometria, espectroscopia remota, sistemas de transporte laser, etc), e filtros. Lasers de fibra e amplificadores são exemplos de dispositivos ativos enquanto dispositivos de fibras não-lineares incluem geradores de harmônicos, shifters Raman, misturadores de frequência, etc. O primeiro uso importante de fibras óticas monocristalinas foi, no entanto, para medidas de temperatura de alta resolução a temperaturas elevadas [9]. Há também um forte interesse em fibras de safira para aplicações médicas tais como laser cirúrgico e também como implantes, pois estas podem ser usadas em contato direto com os ossos [10]. Sugiyama et al. [11] investigaram as propriedades de armazenagem de dados holográficos em fibras de  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ .

A ênfase principal para aplicações de fibras monocristalinas foi inicialmente em aplicações estruturais, e posteriormente óticas. Muito pouca ênfase tem sido dada à preparação de fibras para aplicações eletrônicas e magnéticas, as quais podem representar uma imensa fonte de novos materiais, potencializando a solução dos problemas no desenvolvimento de micro- dispositivos no futuro. Como exemplo, foi demonstrado que fibras monocristalinas de silício podem ser crescidas [12] e fibras de  $LaB_6$  têm sido produzidas para uso como emissores de elétrons em microscópios eletrônicos de alta resolução [13].

## **2.2 Crescimento de fibras monocristalinas**

Fibras monocristalinas podem ser crescidas a partir da fase líquida, do vapor ou de solução. Atualmente existe uma bibliografia bastante ampla tratando do crescimento de fibras

da fase de vapor ou por mecanismos vapor-líquido-sólido, fibras estas com propriedades cristalinas quase perfeitas [2]. Apesar disto, as técnicas de crescimento a partir da fase líquida são as que propiciam maior controle dos parâmetros de crescimento. Basicamente existem duas maneiras de crescer monocristais no formato de fibra, a solidificação direcional através de um orifício (técnica micro-pulling down por exemplo) e os processos de zona flutuante [14-17]. Uma variação do método de zona flutuante conhecido como crescimento de pedestal, até o momento se mostrou a técnica mais versátil das mencionadas, principalmente quando se utiliza aquecimento laser (técnica LHPG, do inglês Laser-Heated Pedestal Growth). Esta técnica consiste basicamente na fusão do topo de uma haste, chamada nutriente ou pedestal (uma haste na forma poli ou monocristalina), por um laser altamente focalizado. O crescimento se realiza pela translação simultânea da semente e do nutriente, com velocidades que podem ser diferentes ou não. Assim como na técnica Czochralski, esta técnica também possibilita o crescimento de monocristais com orientação pré-definida, utilizando para isso uma semente previamente orientada. A figura 2.2 mostra a representação esquemática do crescimento de fibras monocristalinas pela técnica LHPG.



**Figura 2.2. Representação esquemática do crescimento de fibras monocristalinas pela técnica LHPG.**

### 2.3 Desenvolvimento da técnica LHPG

O princípio de redução do diâmetro em crescimentos cristalinos durante processos de zona flutuante, reportado em 1962 [18], é conhecido como o primeiro experimento de crescimento de pedestal. Nestes experimentos o autor usa um forno de lâmpadas com espelhos elipsoidais. Posteriormente Eickhoff e Görs em 1969 [19] e Gasson e Cackayne em 1970 [20] usaram com sucesso um feixe laser para aquecimento em experimentos de zona flutuante convencional. Baseado nestes experimentos, Haggerty (1972) desenvolveu, pela primeira vez, o crescimento de pedestal aquecido por laser, a técnica LHPG, como foi citado por Rudolph et al [2]. Nos primeiros experimentos de crescimento de fibras óticas monocristalinas, Burrus e Stone utilizaram um sistema de dois feixes de laser de CO<sub>2</sub> com potência de 34-45 W para a fusão [5]. Fejer et al em 1984 [21] conseguiram alta simetria do feixe laser, utilizando um espelho esférico e um elemento óptico denominado reflaxicon, consistindo de um cone interno envolvido por um grande cone coaxial que transforma o feixe numa casca cilíndrica. Na figura 2.3 é representado o esquema do crescimento por LHPG descrito por Fejer et al. Este sistema será o utilizado neste trabalho.

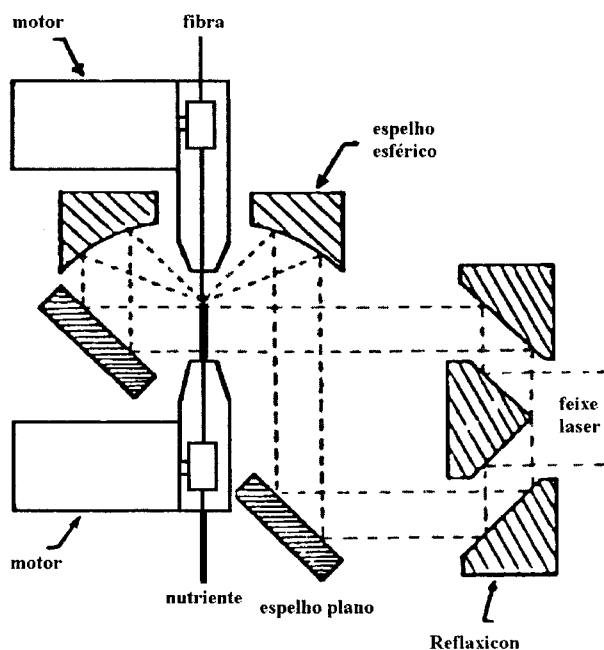


Figura 2.3. Sistema LHPG descrito por Fejer [21].

## 2.4 Aspectos teóricos básicos associados à técnica LHPG

Considerações básicas tratando as características do crescimento pela técnica LHPG foram inicialmente discutidos por Feigelson [22]. Para descrever os processos de crescimento três considerações teóricas importantes devem ser analisadas: (i) conservação de massa, (ii) estabilidade de forma e (iii) conservação de energia.

### 1. Conservação de massa

Para o crescimento estável da fibra é necessário que o volume e o comprimento da zona fundida sejam constantes. Para isso é exigido que a quantidade de massa, que se funde na interface de fusão, deve ser igual à quantidade de massa que se solidifica na interface de crescimento. Se as velocidades de deslocamento do pedestal e do cristal e os seus respectivos raios são designados como  $v_p$ ,  $v_c$ ,  $R_p$  e  $R_c$ , a lei de conservação de massa é descrita pela relação (desprezando as perdas por evaporação do material fundido):

$$R_c = R_p \sqrt{k_1 \frac{v_p}{v_c}} \quad (2.1)$$

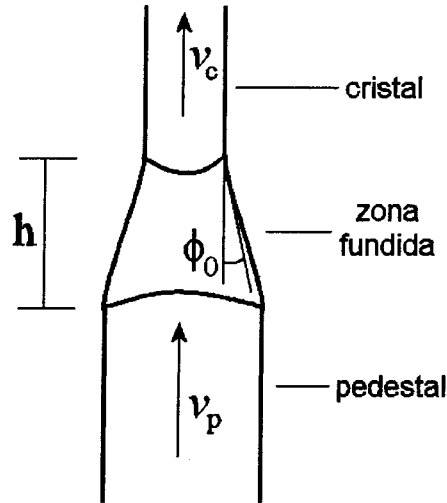
onde  $k_1$  é o quociente entre as densidades do pedestal e do cristal,  $\rho_p$  e  $\rho_c$ , ou seja:

$$k_1 = \rho_p / \rho_c \quad (2.2)$$

### 2. Lei de estabilidade capilar ou geométrica da zona fundida

Em técnicas de crescimento de cristais por fusão como Czochralski, zona flutuante e outras, a estabilidade da forma do cristal depende da forma do menisco do cristal ou da tri-junção sólido-líquido-gás. A forma do menisco é caracterizada pelo ângulo  $\phi$  (ângulo de molhamento) que está relacionado à tensão superficial do líquido e com sua capacidade de molhamento [22,23]. Foi estabelecido que o ângulo  $\phi_0$  em que um cristal cresce com diâmetro constante é uma propriedade intrínseca do material sendo puxado, que independe da velocidade de puxamento e das dimensões da zona fundida, mas depende da orientação

cristalográfica [23,24]. Na figura 2.4 é mostrada a forma da zona fundida para a técnica LHPG.



**Figura 2.4.** Forma da zona fundida na técnica LHPG,  $h$  é a altura da zona fundida.

Feigelson [22], por exemplo, encontrou que  $\phi_0$  é igual a  $11^\circ$  para Si (crescendo na direção [111]) e  $8^\circ$  para YAG ( $Y_2Al_5O_{15}$ , crescendo na direção [100]). Qualquer desvio deste ângulo,  $\phi - \phi_0$ , produz instabilidade que levam a variações no diâmetro da fibra cuja taxa temporal é

$$\frac{dR_c}{dt} = v_c \tan(\phi - \phi_0) \quad (2.3)$$

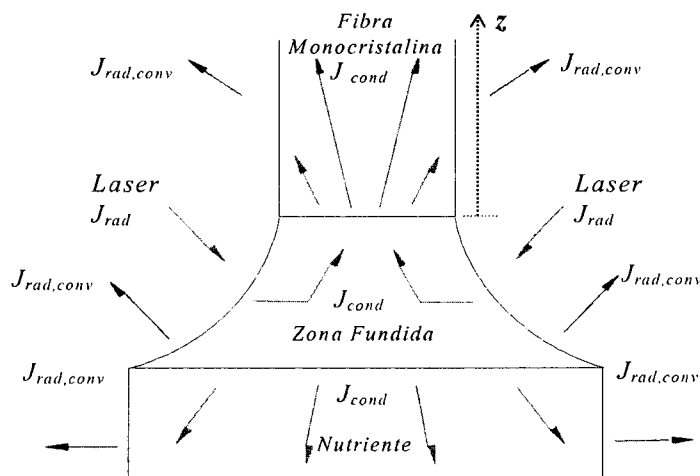
Para condições de equilíbrio o ângulo de molhamento pode ser escrito em função das tensões superficiais do sistema, as quais dependem do material e da atmosfera que o crescimento ocorre, da seguinte forma [22]:

$$\cos(\phi_0) = \frac{\sigma_{sg}^2 + \sigma_{lg}^2 - \sigma_{sl}^2}{2\sigma_{sg}\sigma_{lg}}, \quad (2.4)$$

onde  $\sigma$  é a energia livre interfacial entre as interfaces sólido-líquido ( $s_l$ ), sólido-gás ( $s_g$ ) e líquido-gás ( $l_g$ ).

### 3. Conservação de energia

A conservação de energia nos processos de crescimento, está associada à conservação das energias térmicas envolvidas. Uma representação esquemática dos vários fluxos de calor existentes durante o processo pode ser visto na figura 2.5. O calor fornecido pelo laser é utilizado para a fusão do material, mas parte dele flui através da fibra e nutriente, irradia-se para o ambiente devido à emissão do material (emissão de corpo negro) e também se perde por convecção para o gás existente dentro da câmara de crescimento. Somado ainda a este balanço de energia, tem-se o calor de solidificação na interface sólido/líquido.



**Figura 2.5. Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de solidificação.  $J_{cond}$ ,  $J_{rad}$  e  $J_{rad,conv}$  são, respectivamente, os fluxos de calor por condução e radiação, e radiativo mais convectivo [25].**

Através da lei de conservação de energia podemos estimar alguns parâmetros de grande interesse para a obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade, como por exemplo:

- o gradiente de temperatura axial, medido a partir da interface cristal-líquido,  $dT/dz$ ;
- o gradiente de temperatura axial máximo, que o cristal suporta sem o aparecimento de trincas,  $dT/dz|_{max}$ ;
- o gradiente de temperatura radial no cristal  $dT/dr$ ;

- a taxa de resfriamento máxima,  $dT/dt$ .

A definição destes parâmetros é apresentada no Apêndice A.

## **2.5 Materiais em estudo**

Materiais óxidos constituem uma das mais fascinantes classes de sólidos inorgânicos. Apresentam uma ampla variedade de estruturas cristalográficas incluindo as perovskitas, spinels e as ferritas hexagonais. O largo intervalo de propriedades eletrônicas também é notável, existindo óxidos com propriedades metálicas (tais como  $\text{SrRuO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3$  [26], por exemplo) num extremo e óxidos isolantes ( $\text{BaTiO}_3$  [26] por exemplo) no outro. Há óxidos que apresentam variação destas propriedades em função da temperatura, pressão e/ou composição ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  [26] por exemplo). E, é claro, a recente descoberta de supercondutividade de alta temperatura crítica em compostos a base de óxido de cobre que tem motivado e aumentado o interesse em pesquisa sobre propriedades químicas e físicas de materiais óxidos. Devido a este amplo intervalo de propriedades físicas, materiais óxidos têm encontrado aplicações nas mais diversas áreas de tecnologia de materiais. Nesta seção apresentamos os compostos que foram estudados neste trabalho.

### **2.5.1 $\text{CaNb}_2\text{O}_6$**

Na forma cerâmica vários óxidos com a fórmula geral  $\text{MNb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) foram testados com cátodos para baterias de lítio [27]. Propriedades dielétricas na região de microondas têm sido investigadas nestes compostos, para aplicações em ressonadores e filtros dielétricos. Foi verificado que alguns destes compostos apresentam altos fatores de qualidade com a vantagem de apresentarem temperaturas de sinterização mais baixas comparadas às perovskitas que são os materiais mais comuns para estas aplicações [28]. Entre alguns dos niobatos para os quais fibras monocristalinas foram preparadas podemos citar o composto  $\text{A}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  onde  $A = \text{Pb}$  ou  $\text{Sr}$ . Os cristais destes materiais são

altamente fotorrefrativos, podendo ser utilizados para armazenagem de dados holográficos [29]. Para o composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  poucos trabalhos foram reportados na literatura. Este composto possui formação congruente, com ponto de fusão de  $1550^\circ\text{C}$ . Na figura 2.6 é mostrado o diagrama de fases do sistema  $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

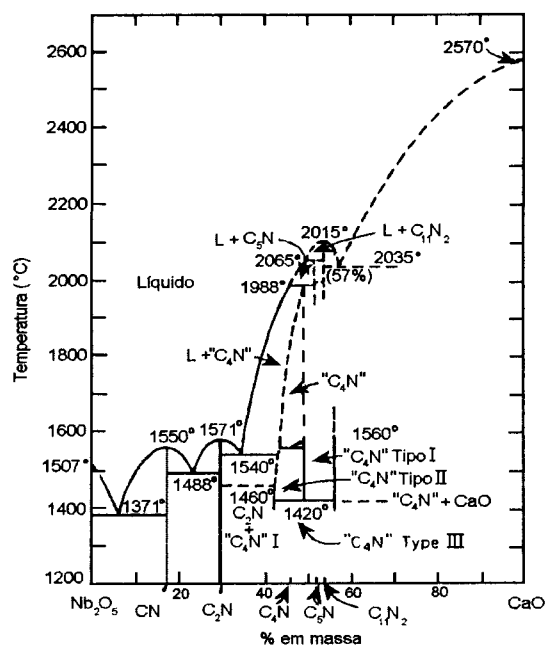
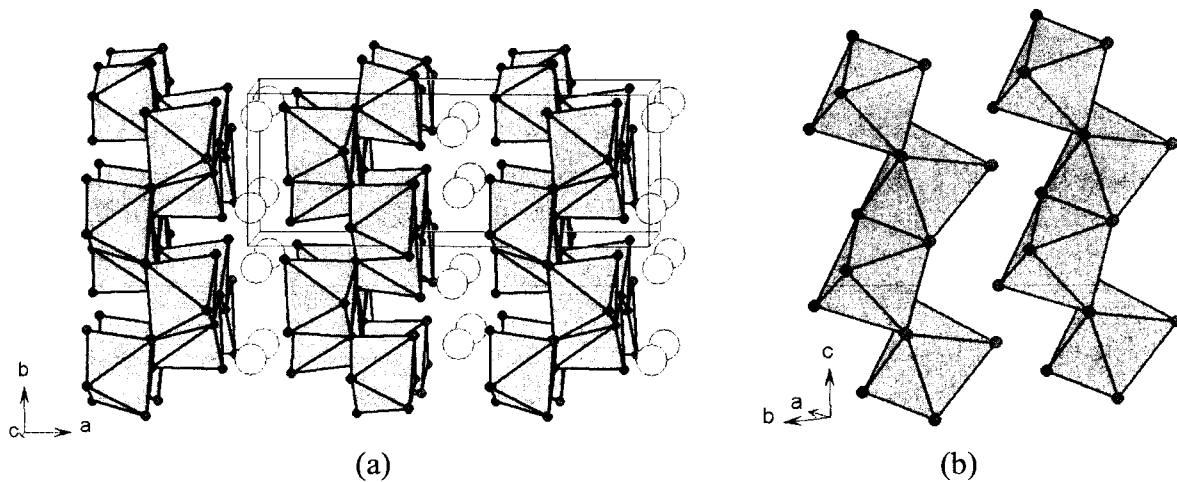


Figura 2.6. Diagrama de fases do sistema  $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  (L = líquido, C =  $\text{CaO}$ , N =  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [30].

O composto possui alto índice refrativo variando de 2,07 a 2,20 como citado por Ballman et al. [31]. Foi observado que o  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  apresenta uma luminescência azul muito intensa quando excitado por radiação ultravioleta [32]. Ballman et al [31] e Yariv e Gordon [33] reportaram que o composto foi utilizado como um material laser. O composto dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e codopado com  $\text{Ti}^{4+}$  foi também proposto como substituto de menor custo para o convencional fósforo de lâmpada  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [34].

A estrutura cristalográfica deste material é bem estabelecida, cristalizando-se na estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pbcn semelhantemente ao mineral columbita [35]. Na figura 2.7 é mostrada a estrutura do composto que é caracterizado por colunas de octaedros  $\text{NbO}_6$  na direção c, como pode ser observado na figura 2.7(b).





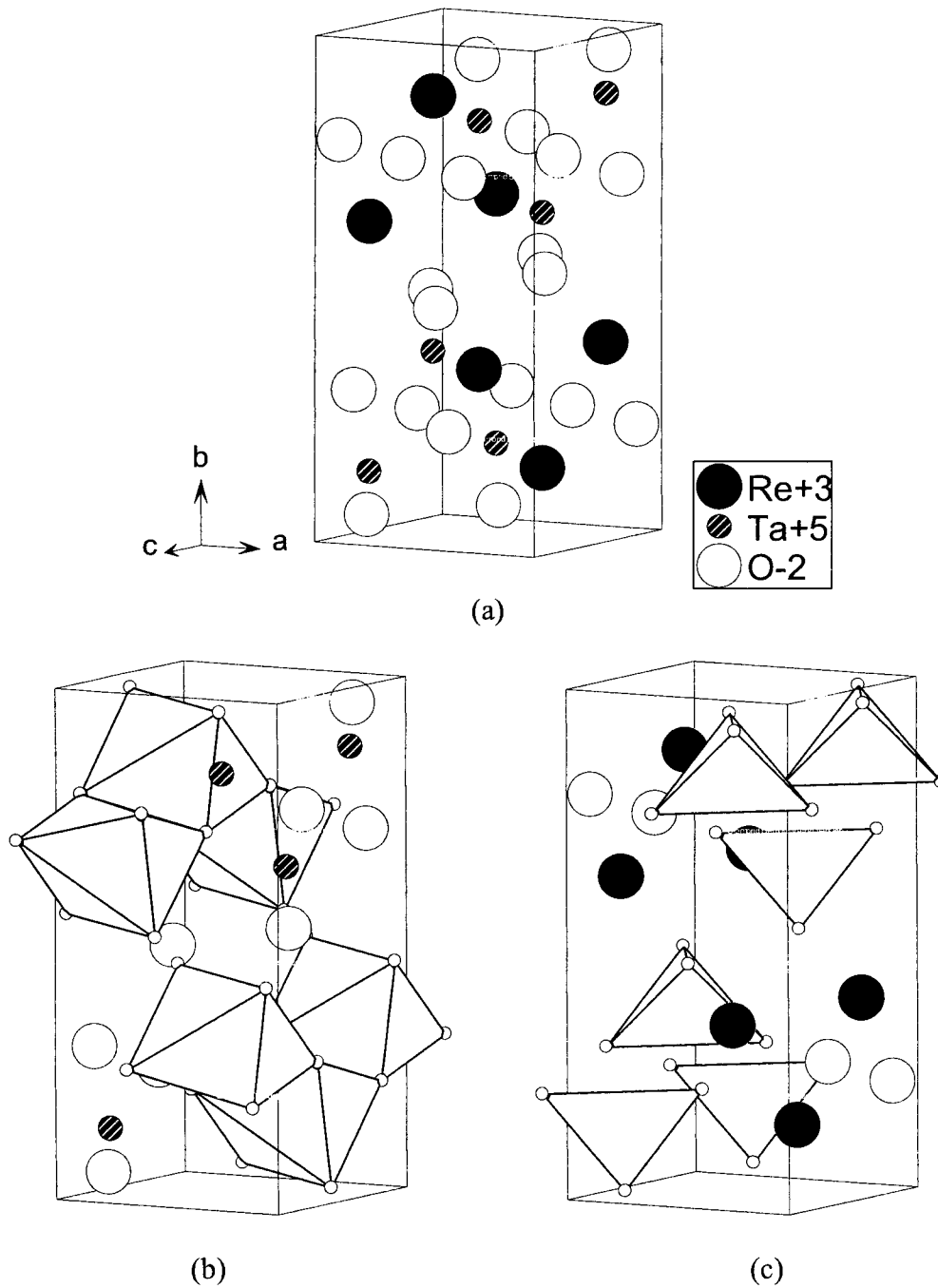
**Figura 2.7. (a) Estrutura columbita do  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  vista ao longo da direção  $c$ , mostrando sua célula unitária, os octaedros  $\text{NbO}_6$  e os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ; (b) colunas de octaedros  $\text{NbO}_6$  característica desta estrutura [36].**

Apesar das propriedades promissoras deste composto, poucos trabalhos foram reportados sobre o crescimento de monocristais e também sobre sua investigação espectroscópica. Este fato motivou o estudo deste composto, assim neste trabalho serão apresentados resultados do crescimento e caracterização de fibras monocristalinas puras e dopadas do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Parâmetros otimizados são determinados e fibras de alta qualidade estrutural e óptica são obtidas. Ao nosso conhecimento o crescimento destes monocristais em formato de fibra é reportado pela primeira vez na literatura [37].

### 2.5.2 Tantalatos de terras raras

Ortotantalatos de terra raras,  $\text{RTaO}_4$  ( $R$  = terra rara), se mostraram eficientes matrizes para materiais com luminescência ativada por raios X [38]. Ao contrário do orthoniobatos de terra raras  $\text{RNbO}_4$  que possuem apenas uma estrutura cristalográfica (fergusonita, grupo  $I2/a$ ), compostos  $\text{RTaO}_4$  apresentam três modificações cristalográficas, uma pertencendo ao grupo  $P21/n$  para  $R=\text{La, Ce, Pr}$ , outra pertencendo ao grupo  $I2/a$  ou tipo-M (mineral fergusonita) e a última ao grupo  $P2/a$  ou tipo-M' [39,40] para  $R=\text{Sm a Lu}$ . Nos  $\text{RTaO}_4$  do tipo-M, os átomos de Ta estão em coordenação tetraédrica com mais dois átomos de oxigênio próximos (figura 2.8 (a)), enquanto no tipo-M' estão num octaedro distorcido. Esta estrutura

é uma modificação distorcida da estrutura schelita dos compostos  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{CaMoO}_4$ , cujas propriedades óticas já foram bem estudadas. A fase tipo-M' pode ser obtida apenas por técnicas de cristalização em baixas temperaturas [41]. Na figura 2.8 é mostrada a estrutura dos compostos  $\text{RTaO}_4$  do tipo-M.



**Figura 2.8. Estrutura dos compostos tantalatos de terra rara  $\text{RTaO}_4$  tipo M (a) representação da estrutura (b) octaedros  $\text{RO}_6$  (c) tetraedros  $\text{TaO}_4$ .**

A temperatura de fusão das fases do tipo-M, ultrapassa os 1900°C [42,43]. As propriedades luminescentes de YTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> foram investigadas por Blasse et al [38,44]. Brixner e Chen [40] investigaram a luminescência de NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em YTaO<sub>4</sub>, bem como de YTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub> ativados com Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> sob excitação de raios X. Eles também estudaram as propriedades luminescentes de tantalatos do tipo-M'. Blasse investigou a fotoluminescência e luminescência excitada por raios X de LuTaO<sub>4</sub> do tipo-M' dopados com Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> [45]. Ele desenvolveu um modelo para explicar a probabilidade de eficiência de raios X destes compostos. Li et al estudaram as propriedades luminescentes de YTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub> do tipo-M' e M na forma de pó dopados com Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup> [46]. Na forma monocristalina a obtenção de poucas amostras foram reportados até o momento. Walten e Chase cresceram pequenos cristais de RTaO<sub>4</sub> (R=Sm até Lu) em forma de agulhas por fluxo usando KF [47]. Tsunekawa et al. cresceram monocristais com dimensões de cm de NdTaO<sub>4</sub>, HoTaO<sub>4</sub> e ErTaO<sub>4</sub> pelo método de zona flutuante utilizando um forno de lâmpadas [42]. Eles reportaram que estas fases apresentam características ferroelásticas (pseudoelasticidade) e propriedades paramagnéticas, sendo materiais interessantes do ponto de vista da interação ferrôica. Kazakova et al. obtiveram monocristais com dimensões de mm para RTaO<sub>4</sub> com R=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y. Segundo reportado estes cristais, obtidos pelo método de cristalização direta da fase líquida, possuíam muitos defeitos como inclusões e twins [43].

Uma necessidade primária para aplicabilidade de qualquer propriedade física de cristais é sua qualidade estrutural. Apesar de alguns artigos descreverem o crescimento de monocristais de alguns tantalatos de terra rara RTaO<sub>4</sub> [42,43] até o momento não há nenhum trabalho apresentando dados experimentais sobre a qualidade cristalina destes cristais. Devido ao alto ponto de fusão destes compostos (em torno de 2000°C) métodos de crescimento de cristais por zona flutuante (como a técnica LHPG por exemplo) são mais

adequados, evitando assim problemas como encontrar cadinhos convenientes. Assim, apresentamos neste trabalho o crescimento pela técnica LHPG de fibras monocristalinas do composto  $GdTaO_4$  e a caracterização da qualidade estrutural destas fibras. Os resultados aqui obtidos são apresentados pela primeira vez na literatura [48].

### 2.5.3 Cristais gradientes

O termo cristal gradiente refere-se a cristais apresentando uma variação nos parâmetros de rede ao longo de uma ou mais direções. Recentemente, grande interesse tem surgido em seu uso como ferramenta adequada para dispositivos de óptica de raios X (monocromadores, lentes de raios X) [49-51]. O crescimento de cristais gradientes, para aplicações de raios X, iniciou-se com a proposta de Smither [49] de produzir a mudança nos parâmetros de rede através do crescimento de um cristal formado de dois ou mais elementos (ou compostos), variando-se suas porcentagens relativas à medida que o cristal é crescido. Dessa forma, possíveis candidatos para crescimento destes cristais devem apresentar solução sólida completa para não haver alteração da estrutura cristalográfica. Apesar das aplicações promissoras de cristais com estas características, poucos trabalhos tratando do crescimento de cristais gradientes através de diferentes métodos de crescimento foram reportados na literatura. Este número reduzido de trabalhos é, provavelmente, devido às grandes dificuldades na obtenção desta espécie de amostras. Moshkin et al. cresceram cristais gradientes de  $(K,Rb)C_8H_5O_4$  de solução aquosa com uma variação não linear de parâmetros de rede de aproximadamente 1%/cm [50]. Em 1993 primeiras tentativas foram feitas para crescer cristais gradientes no sistema InSb-GaSb pela técnica de projeção do gradiente [52]. Penzel et al. cresceram cristais gradientes do sistema Bi-Sb [53]. Barbosa et al [54] cresceram fibras monocristalinas gradientes do sistema  $CaMoO_4$ - $SrMoO_4$  pela técnica LHPG e, até o desenvolvimento deste trabalho, era o único exemplo de cristais gradientes de sistemas óxidos.

Além de apresentar grande potencialidade em aplicações em óptica de raios X, os cristais gradientes podem ser aplicados como um método rápido de estudo de propriedades físicas em função da composição. Usando o fato de que a composição do cristal muda continuamente entre os extremos do cristal, cada ponto do cristal pode ser considerado como um monocristal onde composição e propriedades físicas de interesse podem ser correlacionados. De fato esta idéia já foi reportada na literatura para alguns compostos [55-58]. Devido a estas características a técnica aqui proposta pode ser considerada como um método de síntese combinatória [59-63].

Aproveitando os conhecimentos adquiridos no crescimento de fibras de  $\text{GdTaO}_4$  e o fato de que os compostos  $\text{GdTaO}_4$ ,  $\text{ErTaO}_4$  e  $\text{YbTaO}_4$  possuem a mesma estrutura cristalográfica, tornando-os potenciais candidatos para o crescimento de cristais gradientes, neste trabalho são apresentados resultados do crescimento e caracterização de cristais gradientes dos sistemas  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ . Os cristais apresentaram qualidade estrutural satisfatória e para os cristais  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  foi observado o maior gradiente de parâmetros de rede já reportado na literatura [64].

#### **2.5.4 Materiais óxidos supercondutores contendo Nb reduzido**

Desde o trabalho pioneiro de Bednorz e Müller [65] com a descoberta de supercondutividade acima de 30K no composto  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ , muitos outros supercondutores baseados no óxido de cobre (cupratos) têm sido descobertos [66-68]. Mas o fenômeno da supercondutividade em compostos óxidos não está restrito aos cupratos, e de fato, tem sido observado em outros sistemas óxidos, apesar de suas temperaturas de transição serem substancialmente menores. Os supercondutores óxidos não cupratos previamente descobertos possuindo uma temperatura de transição supercondutora ( $T_C$ ) acima de 10K são  $\text{BaPb}_{1-x}\text{BiO}_3$  ( $T_C=13\text{K}$ ) [69],  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  ( $T_C \geq 30\text{K}$ ) [70] e  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  ( $T_C=13,7\text{K}$ ) [71].

Recentemente, compostos óxidos contendo Nb em estados de valência +4 e/ou +3 foram considerados como materiais supercondutores em potencial. Supercondutividade com  $T_C \sim 5K$  foi observada nas fases  $M_xNbO_2$ , com  $M=Li, Na$  e  $x < 1$ , possuindo uma estrutura do tipo  $MoS_2$  e contendo íons Nb com número de oxidação entre +3 e +4 [72]. Akimitsu et al. observou supercondutividade no composto  $(Sr_{1-x}Ln_x)Nb_2O_{6-y}$  ( $Ln=La, Nd, Pr$  e  $Ce$ ) com  $T_C \sim 12-17K$  [73]. Nakamura observou supercondutividade com  $T_C \sim 9,2K$  para os compostos  $A_2Nb_{1+x}O_y$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) ( $A=Ca, Sr$ ) [74]. Strukova et al. reportou a descoberta de supercondutividade com  $T_C=22K$  no sistema Ba-Nb-O-N [75]. E com o objetivo de estender esta classe de supercondutores a base óxido de nióbio, Strukova et al. obtiveram niobatos de európio e hólmio,  $EuNbO_3$  e  $HoNbO_3$ , com a estrutura perovskita apresentando,  $T_C=6K$  e  $15K$  respectivamente, através da síntese por combustão [76]. Os autores ainda comentam que a presença de íons terra rara torna estes compostos ainda mais interessante devido a possível coexistência de supercondutividade e magnetismo.

O ponto interessante na preparação dos compostos  $EuNbO_3$  e  $HoNbO_3$  reportado por Strukova et al. [76] é a utilização de Nb metálico misturado aos óxidos como agente redutor. Isto motivou o estudo do crescimento de fibras de niobatos de terra rara utilizando Nb metálico como um dos reagentes para preparação do pedestal. Esta técnica é inovadora e até o momento nenhum trabalho de preparação a partir da fase líquida tinha sido reportado na literatura. Fibras do composto  $EuNbO_3$  e de três fases inéditas,  $Yb_2NbO_5$ ,  $Sm_2NbO_5$  e  $Er_2NbO_5$ , foram obtidas e caracterizadas, apresentando supercondutividade com  $T_C = 12,5K$ ,  $6,5K$  e  $14,9K$  respectivamente.

### 2.5.5 Referências

- [1] J. Czochralski, Zs. Phys. Chem. 92 (1917) 219.
- [2] P. Rudolph, T. Fukuda, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 3.

- [3] Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED)/1945-present -  
<http://isi02.isiknowledge.com/portal.cgi>.
- [4] Jr.H.E. La Belle, A.I. Mlavsky, *Nature* 216(1967) 574.
- [5] C.A. Burrus, J. Stone, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 318.
- [6] C.H.L. Goodman, *IEE J. Sol. State Eletron Devices* 2 (1978) 129.
- [7] 21st Annu. Rep. On Mater. Res., July 1981-June 1982 (Center for Materials Research, Stanford University) 66-82.
- [8] R.S. Feigelson, *Mater. Sci. Eng. B1* (1988) 67.
- [9] R.S. Feigelson, *Mat. Sci. Eng. B1* (1988) 67.
- [10] G.N. Merberg, J.A. Harrington, *Appl. Optics* 32 (1993) 3201.
- [11] Y. Sugiyama, S. Yagi, I. Yokohama, *Jap. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 708.
- [12] K.M. Kim, A.B. Dreeben, A. Schuiko, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 4472.
- [13] H. Ahmed P.L. Kanttkar, C.V. Dharmadhik, D.S. Joad, *J. Physics E – Sci. Instrum.* 9 (1976) 4.
- [14] H.E. Labelle Jr, A.I. Mlavsky, *Mater. Res. Bull.* 6 (1922) 184.
- [15] T.J. Bridges, J.S. Hasiak, A.R. Strnad, *Opt. Lett.* 5 (1980) 1985.
- [16] Y. Mimura, Y. Okamura, Y. Komazawa, C. Ota, *Jap. J. Appl. Phys.* 19 (1980) L269.
- [17] J.S. Stevenson, R.B. Dyott, *Electron. Lett.* 10 (1974) 449.
- [18] R.P. Poplawski, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1616.
- [19] K. Eickhoff, K. Görs, *J. Crystal Growth* 6 (1969) 21.
- [20] D.B. Gasson, B. Cockayne, *J. Mat. Sci.* 5 (1970) 100.
- [21] M.M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer, *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984) 1791.
- [22] R.S. Feigelson, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 669.
- [23] T.J. Surek, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4384.
- [24] W. Bardsley, F.C. Frank, G.W. Green, D.T.J. Hurle, *J. Crystal Growth* 23 (1974) 341]

- [25] J.P. Andreetta, *Cristalização Teoria e prática*, Ed. UFSCAR 2000.
- [26] C.N.R. Rao, B. Raveau, "Transition metal oxides", VHC Publishers (1995).
- [27] A.M. Cruz, N.L. Alcaraz, A.F. Fuentes, L.M. Torres-Martinez, *J. Power Sources*, 81-82, 255 (1999).
- [28] H.-J. Lee, K.-S. Hong, S.-J. Kim, I.-T. Kim, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 847.
- [29] M. Lee, R.S. Feigelson, A. Liu, L. Hesselink, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5967.
- [30] A.E. MacHale, *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramical Society, Inc. (1991, 1992, 1993).
- [31] A.A. Ballmam, S.P.S. Porto, A. Yariv, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 3155.
- [32] A. Wachtel, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 534.
- [33] A. Yariv, J.P. Gordon, *Proc. IEEE* 51 (1963) 4.
- [34] D. Van der Voort, J.M.E. de Ruk, G. Blasse, *Phys. Stat. Sol. A* 135 (1993) 621.
- [35] J.P. Cummings, S.H. Simonsen, *Am. Mineral.* 55 (1970) 90.
- [36] E. Husson, Y. Repelin, N.Q. Dao, H. Brusset, *J. Chem. Phys.* 66 (1976) 5173.
- [37] R. Almeida Silva, A.S.S. de Camargo, C. Cusatis, L.A.O. Nunes, J.P. Andreetta, *J. Crystal Growth* 262 (2004) 246.
- [38] G. Blasse, A. Brill, *J. Lumin.* 3 (1970) 109.
- [39] G.M. Wolten, *Acta Crystall.* 23 (1967) 939.
- [40] L.H. Brixner, H.-Y. Chen, *J. Electroch. Soc.* 130 (1983) 2435.
- [41] S.A. Mather, P.K. Davies, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2737.
- [42] S Tsunekawa, H Yamauchi, K Sasake, Y Yamaguchi, T Fukuda, *J. Alloys Comp.* 245 (1996) 89.
- [43] L.I. Kazakova, I.S. Bykov, A.A. Dubovsky, *J. Lumin.* 72-74 (1997) 211.
- [44] G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 169.
- [45] G. Blasse, G.J. Dirksen, L.H. Brixner, M.K. Crawford, *J. Alloys Comp.* 209 (1994) 1.



- [46] B. Li, Z. Gu, J. Lin, M.-Z. Su, *J. Mat. Sci.* **35** (2000) 1139.
- [47] G.M. Walten , A.B. Chase, *Am. Mineral.* **52** (1967) 1536.
- [48] R. Almeida Silva, G. Tirao, C. Cusatis, J.P. Andreetta, *J. Crystal Growth* **274** (2005) 512.
- [49] R.K. Smither, *Rev. Sci. Instrum.* **53** (1982) 131.
- [50] S.V. Moshkin, O.M. Boldyreva, T.I. Ivanova, M.A. Kuz'mina, I.P. Shakhverdova, P.V. Petrashen, R.N. Kyutt, H. Bradaczek, *J. Crystal Growth* **172** (1997) 226.
- [51] G. Hildebrandt, H. Bradaczek, *The Rigaku Journal* **17** (2000) 13.
- [52] P. Gille, M. Hollatz, H. Kleessen, M. Schenk, *J. Crystal Growth* **139** (1994) 165.
- [53] S. Penzel, H. Kleessen, W. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* **32** (1997) 1137.
- [54] L.B. Barbosa, D. Reyes Ardila, E.M. Kakuno, R.H. Camparin, C. Cusatis, J.P. Andreetta, *J. Crystal Growth* **250** (2003) 67.
- [55] R. Triboulet, G. Neu, *J. Crystal Growth* **65** (1983) 262.
- [56] M.T. Cohen-Adad, L. Laversenne, M. Gharbi, C. Goutaudier, G. Boulon, R. Cohen-Adad, *J. Phase Equilibria* **22** (2001) 379.
- [57] L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M.Th. Cohen-Adad, G. Boulon, *J. Alloys Comp.* **341** (2002) 214.
- [58] G. Boulon, L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M.T. Cohen-Adad, *J. Lumin.* **102** (2003) 417.
- [59] E.J. Amis, S.-D. Xiang, J.-C. Zhao, *Mater. Res. Soc. Bull.* **27** (2002) 295.
- [60] R.B. van Dover, L.F. Schneemeyer, R.M. Fleming, *Nature* **392** (1998) 162.
- [61] G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P.G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **270** (1995) 273.
- [62] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W.G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P.G. Schultz, *Science* **268** (1995) 1738.
- [63] E. Danielson, J.H. Golden, E.W. McFarland, C.M. Reaves, W.H. Weinberg, X.D. Wu, *Nature* **389** (1997) 944.

- [64] R. Almeida Silva, G. Tirao, C. Cusatis, J.P. Andreeta, aceito para publicação em janeiro de 2005 no Journal of Crystal Growth.
- [65] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Z. Physik B64 (1986) 189.
- [66] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jap. J. Phys. Lett. 27 (1988) L209.
- [67] S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, R. Bayers, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2539.
- [68] Z.Z. Sheng, A.M. Herman, A. el Ali, L. Almasan, J. Estrada, T. Datta, R.J. Matsoun, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 937.
- [69] A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt, Solid State Commun. 17 (1975) 27.
- [70] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R.C. Farrow, L.W. Rupp Jr., A.E. White, K.T. Short, W.F. Peck Jr., P.Y. Kometani, Nature 322 (1988) 814.
- [71] D.C. Johnston, J. Low Temp. Phys. 25 (1976) 145.
- [72] M. Geselbracht, T. Richardson, A. Stacy, Nature 345 (1990) 324.
- [73] J. Akimitsu, J. Amano, H. Sawa, O. Nagase, K. Gyoda, M. Kogai, Jap. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1155.
- [74] A. Nakamura, Jap. J. Appl. Phys. 33 (1994) L583.
- [75] G.K. Strukova, v.V. Kedrov, V.N. Zverev, S.S. Khasanov, I.M. Ovchinnikov, I.E. Batov, V.A. Gasparov, Physica C 291 (1997) 207.
- [76] G.K. Strukova, D.V. Shovkun, V.N. Zverev, I.E. Batov, S.A. Zver'kov, S.S. Khasanov, Physica C 351 (2001) 363.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentada a metodologia para preparação e caracterização das fibras monocristalinas. São descritas as técnicas de preparação dos pedestais e o sistema utilizado no crescimento. São também descritos os procedimentos e as técnicas utilizados para a caracterização tanto dos pedestais quanto das fibras obtidas.

#### 3.1 *Processamento dos pedestais*

Os pedestais utilizados nos crescimentos de fibras monocristalinas pela técnica LHPG podem ser processados a partir de cortes em monocristais ou corpos cerâmicos ou ainda através de pós prensados. No presente trabalho todos os pedestais foram preparados pelo processo de extrusão de massas cerâmicas. Apenas para a preparação dos pedestais para crescimento do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  foram utilizadas duas rotas de preparação: i) a primeira através da reação de estado sólido dos reagentes ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) para formação prévia da fase  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e ii) a segunda apenas pela mistura dos óxidos precursores. Para os materiais restantes ( $\text{GdTao}_4$ , cristais gradientes  $\text{GdTao}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTao}_4\text{-YbTaO}_4$  e os compostos supercondutores à base de Nb) os pedestais foram preparados pela simples mistura dos precursores. Para alguns dos materiais foi realizada a moagem em moinho de bolas por motivos que serão descritos no próximo capítulo. A moagem utilizou bolas de  $\text{ZrO}_2$  e álcool etílico como fluido. Os pós de óxido de nióbio e carbonato de cálcio foram submetidos a tempos de moagem variando de 2 a 12 horas. Os pós de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a tempos de moagem de 0 a 24 horas. Os pós de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a tempos de moagem de 24 horas. Para a preparação dos cristais gradientes inicialmente se prepararam pedestais separados para

crescimento de fibras puras de  $\text{GdTaO}_4$ ,  $\text{ErTaO}_4$  e  $\text{YbTaO}_4$ . Em seguida pedestais compósitos foram preparados através de formatação e colagem dos pedestais. Este procedimento será descrito com mais detalhes na seção 4.3. Para preparação dos compostos supercondutores à base de Nb ( $\text{EuNbO}_3$  e  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  (R=Er ou Yb)) uma técnica inovadora de preparação de pedestais foi desenvolvida através da mistura de Nb metálico em pó juntamente com os pós óxidos para obtenção de Nb no estado reduzido. Este procedimento será descrito mais detalhadamente na seção 4.4.

O processo de extrusão consistiu basicamente em comprimir uma massa cerâmica através de um orifício com a forma da seção transversal desejada. A plasticidade da massa é obtida por uso de ligantes e solventes adequados. Uma das vantagens do processo de extrusão é a obtenção de pedestais em formato cilíndrico, que é a geometria ideal para preparação de fibras utilizando o sistema de reflexicon [1, 2]. O equipamento de extrusão do tipo pistão utilizada para obtenção de nutrientes utilizada neste trabalho é mostrado na figura 3.1. As etapas seguidas no processo de extrusão são mostradas na figura 3.2 [3]. Na primeira etapa a massa cerâmica é previamente preparada e colocada dentro da extrusora que é selada na parte inferior e conectada a um sistema de vácuo. Após esse procedimento o pistão é introduzido até que o O-ring atue como selante na parte superior e o processo de evacuação é realizado. Esta etapa é importante uma vez que a presença de bolhas de ar pode afetar consideravelmente a qualidade do corpo extrudado. A primeira etapa termina com a evacuação da cavidade da extrusora por aproximadamente 90 segundos. A segunda inicia-se descendo o pistão e pressionando levemente a massa por tipicamente 60 segundos. Esta etapa é importante para aumentar a compactação das partículas do pó. Na terceira etapa a tampa inferior é retirada e o pistão fortemente pressionado, provocando a extrusão do material. O corpo extrudado pode, então, ser cortado manualmente e colocado sobre fendas em forma de U para secagem.



Figura 3.1. Fotografias da extrusora de pistão usada neste trabalho.

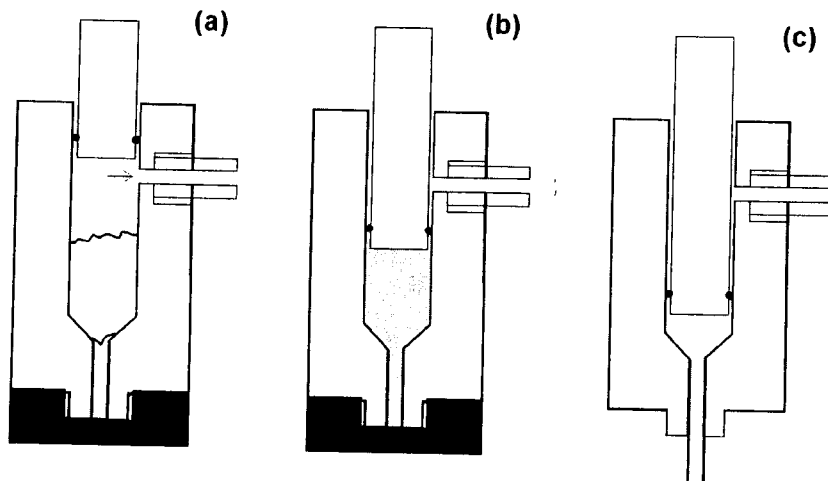


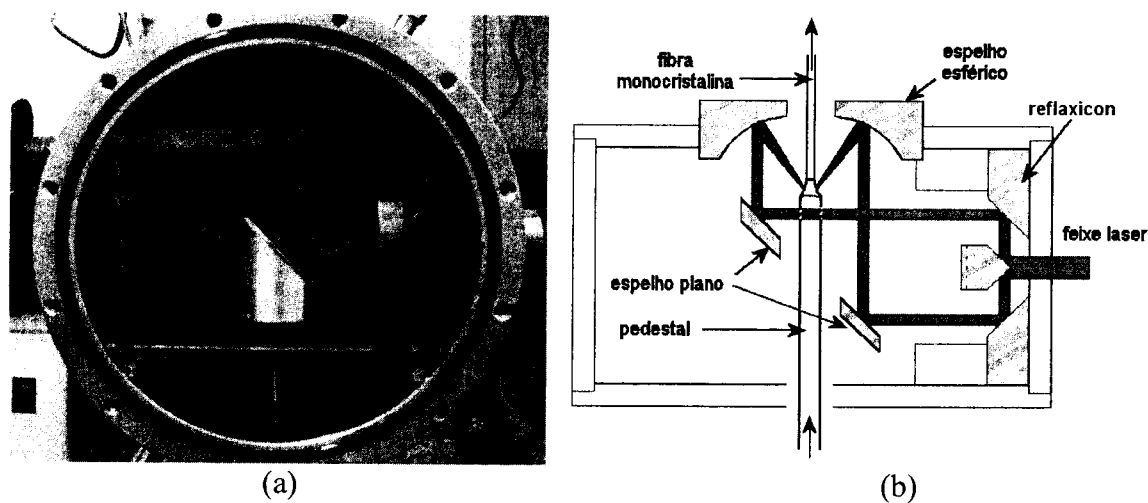
Figura 3.2. Etapas do processo de extrusão: (a) carregamento do material e evacuação; (b) compactação da massa plástica; (c) extrusão.

Em todas os experimentos a massa cerâmica foi preparada a partir da mistura mecânica dos pós obtidos de diferentes misturas (dependente do material) com PVA e água (0,1g de PVA/ ml de água).

### 3.2 Equipamento LHPG e crescimento das fibras

O sistema LHPG empregado neste trabalho utiliza um laser de CO<sub>2</sub> com potência máxima de 125W operando em 10,6 $\mu$ m. Este laser é refrigerado à água durante o processo de puxamento com temperatura estável em 19°C, mantendo estável sua potência de saída. Para alinhamento do feixe laser de CO<sub>2</sub> foi utilizado um laser de He-Ne (Opto-eletrônica, 1mW

nominal operando em 632,8nm (vermelho). Todo o sistema foi montado sobre uma mesa óptica com o propósito de se eliminar possíveis vibrações que poderiam provocar contínuo desalinhamento do feixe afetando a estabilidade dos processos de crescimento. O sistema de focalização situa-se dentro de uma câmara confeccionada em aço inox. Na figura 3.3(a) é mostrado o sistema de focalização constituído do reflexicon, espelho plano e espelho esférico. Ao incidir no reflexicon, o feixe laser é transformado numa casca cilíndrica que ao incidir no espelho plano é desviado para o espelho esférico que finalmente focaliza o feixe sobre o topo do pedestal. Na figura 3.3(b) é mostrado um esquema representando o caminho do feixe laser.



**Figura 3.3. Sistema LHPG utilizado neste trabalho: (a) sistema de focalização interno, onde podem ser vistos o reflexicon, o espelho plano e o espelho esférico; (b) esquema representando o caminho do feixe laser.**

O sistema LHPG usado neste trabalho ainda possui a facilidade de controle da atmosfera de crescimento através de algumas adaptações do sistema convencional que incluem: uma janela de transmissão para o feixe laser de ZnSe usada como selo; janelas de vidro para visualização do processo de crescimento; jogos de O-rings de borracha atuando como selantes nas entradas dos suportes do pedestal e semente.

Os experimentos de crescimento foram constituídos basicamente de 4 etapas, que estão ilustradas na figura 3.4. Inicialmente o feixe laser é focalizado e aquece a parte

superior do pedestal até que uma pequena gota de material fundido é formada; em seguida, a semente é abaixada até entrar em contato com o material fundido; finalmente, se inicia o processo de crescimento (puxamento), transladando-se a semente e o pedestal simultaneamente, com velocidades que dependem do diâmetro desejado da fibra. A partir daí determina-se as velocidades adequadas para puxamento da fibra sem que ocorram trincas.

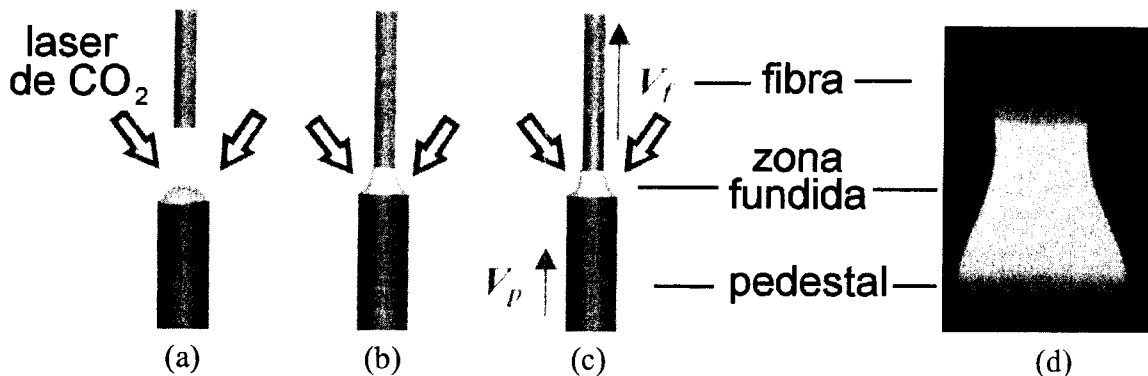


Figura 3.4. Etapas do processo de crescimento (a) fusão do pedestal (b) molhamento da semente (c) processo de puxamento (d) imagem de um processo real de crescimento (fibra GdTaO<sub>4</sub>).

### 3.3 Métodos de caracterização

Nesta seção estão listadas as técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho. Para cada técnica é mencionado o objetivo de sua utilização e o equipamento que foi utilizado.

#### 3.3.1 Técnicas de Sedimentação

A técnica de sedimentação foi empregada para determinação do tamanho de partícula dos pós óxidos e/ou carbonatos submetidos à moagem. Através da moagem pode-se conseguir uma redução considerável no tamanho das partículas, o que no caso da preparação dos pedestais por extrusão proporciona um maior grau de compactação dos mesmos. Este grau de compactação teve forte influência na estabilidade dos processos de crescimento dos compostos CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e RTaO<sub>4</sub>, como será visto no próximo capítulo.

A análise do tamanho de partícula por sedimentação está relacionada com a medida da velocidade de equilíbrio  $v$  das partículas que caem livremente sob ação da gravidade

através de um fluido sem turbulência. Supondo partículas esféricas, o diâmetro  $D$  das partículas é calculado pela lei de Stokes para a força viscosa exercida sobre as partículas:

$$F_s = -K\eta v \quad (3.1)$$

onde  $K = 3\pi D$  é um fator de forma e  $\eta$  é a viscosidade do fluido. Assim o diâmetro é dado por

$$D^2 = \frac{18\eta v}{(\rho - \rho_0)g} \quad (3.2)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material e  $\rho_0$  é a densidade do fluido. Para partículas não-esféricas, o diâmetro de Stokes é o diâmetro equivalente da esfera do material que tenha a mesma velocidade de queda sob as mesmas condições.

O equipamento utilizado foi um Sedigraph 5100 da Micromeritics, que fornece a curva da massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas e o histograma de distribuição de tamanho de partículas. O limite de detecção do equipamento está na faixa de tamanho de partícula de 0,2 a 100 $\mu$ m. Para a preparação das amostras que foram medidas no sedígrafo, foi utilizado álcool isopropílico como meio líquido e poliacrilato de amônio como dispersante. Na medida, a célula de sedimentação contendo o pó disperso em água, sofre um deslocamento vertical contínuo em relação a um feixe de raios X. A distribuição em massa das partículas em suspensão, como função do tempo e altura de sedimentação, é determinada pelo espalhamento desse feixe.

### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e análise composicional**

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observação e comparação do grau de compactação dos pedestais para os vários tempos de moagem da mistura de pós óxidos precursores (seção 4.1 e 4.2). Os pedestais foram preparados através de lixamento para obtenção de uma superfície plana seguida de recobrimento feito com ouro depositado por evaporação, a fim de garantir condutividade elétrica.



A análise composicional das fibras foi realizada pela técnica de EDX (Energy Dispersive X-ray) para determinação da proporção dos elementos químicos presentes na amostra. As fibras foram preparadas através de lixamento e polimento para obtenção de uma superfície plana e lisa seguida de recobrimento com filme de carbono para garantir a condutividade elétrica. Para as fibras supercondutoras a base de Nb (seção 4.4) foram também feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura em conjunto com as medidas de EDX.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresenta vários modos de análise, em que cada um emprega como sinal uma diferente forma de energia proveniente da interação do feixe eletrônico com a amostra analisada. Esta interação pode produzir elétrons secundários, elétrons retroespalhados (que evidenciam as diferenças de peso atômico de cada elemento mostrando uma imagem com maior contraste de tons de cinza), raios X característicos e fótons de diversas energias. Cada modo proporciona informações sobre diferentes propriedades físicas e químicas. Em particular, a microanálise eletrônica que usa a emissão de raios X característicos para medir composição química possibilitando, dessa forma, obter o mapeamento dos elementos químicos localmente.

O equipamento utilizado para MEV e EDX foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Zeiss-Leica 440, que possuía uma microsonda eletrônica acoplada.

### **3.3.3 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica**

A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada para a mistura Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CaCO<sub>3</sub> com o objetivo de se determinar as temperaturas de reação para formação da fase CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> por reação de estado sólido. O equipamento DTA 2600 da T. A. Instruments foi utilizado, na faixa de temperatura de 300 a 1300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar e cadinho de alumina. Medidas de DTA e TG simultâneas foram realizadas para as misturas Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com o objetivo de verificar possíveis reações

ocorrendo no intervalo de temperatura medido. Para estas análises o equipamento utilizado foi o Netzsch STA 409C. As medidas foram realizadas em atmosfera de argônio, utilizando cadinhos de alumina e taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

Na análise térmica diferencial (DTA), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura a taxa constante. Diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência irão ocorrer sempre que a amostra passar por algum processo endotérmico ou exotérmico. A curva de DTA registra a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência em função da temperatura da fonte de calor. As reações endotérmicas e exotérmicas correspondem, respectivamente, a vales e picos nesta curva. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

Termogravimetria é a técnica em que a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto que a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permite determinar se a amostra sofre ganho ou perda de massa durante tratamentos térmicos.

### **3.3.4 Difração de raios X**

Várias técnicas de difração de raios X foram usadas para caracterização das fibras, com o objetivo de identificação de fases, determinação de parâmetros estruturais, orientação cristalográficas das fibras e avaliação da qualidade estrutural.

#### **3.3.4.1 Difração de Raios X do pó**

O padrão de difração de raios X de uma substância define sua estrutura cristalina. Das técnicas para se obter dados de difração de raios X, a mais simples é o método do pó. Por

pó, entende-se uma massa de diminutos cristais aleatoriamente orientados, de modo que alguns dos micros cristais irão satisfazer a relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (3.3)$$

em que  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X monocromático,  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar do cristal,  $hkl$  são índices de Miller do plano cristalino e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg.

O sistema de medidas é constituído basicamente por uma fonte monocromática de raios X incidindo na amostra a ser estudada e um detector para coletar os raios difratados. No método do pó, as partículas devem ter diâmetro inferior a  $20\mu\text{m}$  para garantir boa resolução do difratograma.

Os difratogramas do pó foram obtidos por varredura compassada (step scan), no intervalo de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 2 segundos, utilizando um difratômetro Rigaku Rotaflex – modelo RU-200B, com radiação  $K_\alpha$  do Cu.

Para uma análise mais detalhada dos difratogramas usamos o método de Rietveld. Este método consiste no refinamento da estrutura cristalina baseado nos dados de difratometria do pó por nêutrons ou raios X. Através deste método, vários parâmetros dos compostos podem ser determinados, entre eles as posições atômicas, os parâmetros de célula, os fatores de ocupação e as distâncias interatômicas. O algoritmo usado para o ajuste é baseado no princípio dos mínimos quadrados. Os melhores valores para os parâmetros ajustáveis da função são aqueles que minimizam a soma dos quadrados da diferença entre os valores observados e calculados para todos os pontos observáveis. A função a ser minimizada é:

$$S_y = \sum_{i=1}^m w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2 \quad (3.4)$$

onde  $w_i$  o peso atribuído a uma intensidade individual observada,  $W_i = 1/y_{io}$ , e  $y_{io}$  e  $y_{ic}$  são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente.

Para o refinamento deve-se escolher uma função de perfil adequada e uma estratégia de refinamento, devido à grande quantidade de parâmetros ajustáveis [4]. Deve-se acompanhar os índices de qualidade (fatores R), entre os quais, o  $R_{\text{Bragg}}$ , é o mais útil na determinação da qualidade do ajuste. Contudo, é de grande importância acompanhar também a resposta gráfica do programa, observando os difratogramas calculado e observado em cada estágio do refinamento para observar a evolução do ajuste e escolher a estratégia correta. No processo de refinamento realizado nos materiais estudados, foi utilizada a função de perfil pseudo-Voigt, e os demais parâmetros estruturais iniciais foram obtidos das fichas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) do programa Retrieve 2.0 [5] e podem ser analisadas no anexo B. Os programas Fullprof [6] e DBWS [7] foram utilizados para o refinamento dos dados das estruturas cristalinas.

#### **3.3.4.2 Fotografia Laue**

Para determinação inicial da orientação dos planos de clivagem das fibras de  $\text{GdTaO}_4$  crescidas, fotografias de retroreflexão Laue foram feitas. Foi empregado um gerador de raios X Phillips PW 1140 com alvo de Cu e as condições de trabalho foram 40KV e 20mA. O diâmetro do feixe foi de aproximadamente 2mm e a distância amostra-filme foi aproximadamente 30mm. As fotografias obtidas foram então, comparadas com fotografias simuladas pelo programa OrientExpress para confirmação da direção cristalográfica observada.

#### **3.3.4.3 Difratomia de monocristais**

A difratometria de monocristais foi usada para determinação dos parâmetros de célula e orientação das fibras monocristalinas. Além disso, por se tratar de um método mais preciso

na determinação dos parâmetros de célula dos compostos, ele foi utilizado para verificação da confiabilidade do método de Rietveld quando aplicado aos materiais em estudo. Fibras dos compostos  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{GdTaO}_4$  e cristais gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  foram caracterizadas por esta técnica.

As medidas foram realizadas num difratômetro de 4 círculos utilizando radiação  $\text{Cu K}_\alpha$ . Na figura 3.5 é mostrada uma representação de um difratômetro de 4 círculos. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. César Cusatis e Dr. German Tirao do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

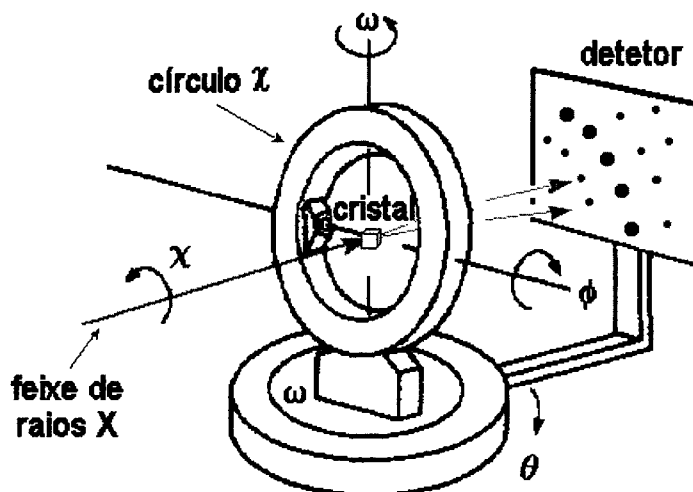


Figura 3.5. Definição dos ângulos num difratômetro de 4 círculos.

#### 3.3.4.4 Medida de curvas de “rocking” de difratometria de raios X de monocristais

As medidas de curvas de “rocking” foram realizadas nas fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{GdTaO}_4$  e fibras gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  para avaliar a qualidade cristalina dos cristais e também para determinar o gradiente de espaçamento interplanar no caso dos cristais gradientes.

As curvas de “rocking” de raios X (CRX) quantificam a perfeição cristalina dos monocristais. A explicação simples destas curvas de “rocking” é a seguinte: com o detector fixo num ângulo de Bragg,  $2\theta_{\text{Bragg}}$ , um cristal é rodado (“rocked”) através de  $\theta_{\text{Bragg}}$ . A

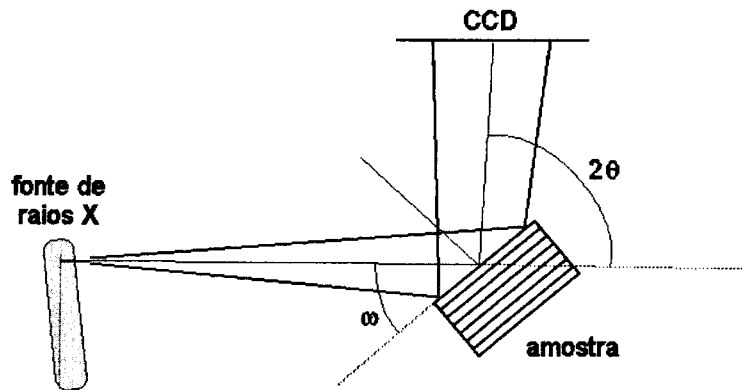
intensidade resultante versus  $\theta$  (ou  $\omega$ ) é conhecida como curva de “rocking”. A largura a meia altura da curva de “rocking” é uma medida direta do intervalo de desorientação (ou mosaicidade) presente na área iluminada do cristal.

As medidas de curvas de “rocking” foram realizadas num difratômetro de 4 círculos (descrito na Figura 3.5), modo de varredura  $\omega$ , largura instrumental de 40 segundos de arco, com um monocromador de 4 cristais de Ge(1 1 1) no arranjo dispersivo (+,+) para selecionar a radiação Cu  $K_{\alpha 1}$ , utilizando-se reflexões selecionadas nas amostras em estudo. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. César Cusatis e Dr. German Tirao do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

### **3.3.4.5 Topografia de raios X de monocristais**

Topografias de difração de raios X foram também feitas nas fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{GdTaO}_4$  e fibras gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  como método complementar para observação da qualidade cristalina global dos cristais e observação do gradiente de parâmetros de rede no caso dos cristais gradientes.

A topografia de difração de raios X é uma técnica bastante utilizada para inspeção da qualidade de monocristais [8-10]. Esta técnica é complementar a análise de curvas de “rocking”. Ela revela a qualidade de uma grande área do monocristal enquanto a análise por curvas de “rocking” revela aspectos sobre apenas uma pequena área. Ela fornece um mapa bidimensional de curvas de “rocking” difratadas por todos os pontos da área iluminada. Por ser uma técnica baseada na difração de Bragg ela é sensível a qualquer alteração na distância interplanar e desorientações geradas por imperfeições cristalinas, como regiões tensionadas por exemplo. Quanto mais intensa e homogênea é a imagem, maior a perfeição cristalina. Na figura 3.6 é mostrado um esquema do experimento de topografia de raios X no modo de reflexão.



**Figura 3.6. Esquema do experimento de topografia de raios X no modo Bragg (reflexão).**

Para obtenção das XRDT, radiação  $\text{Cu K}_\alpha$  proveniente de um tubo de raios X foi colimada para obter uma divergência angular de  $180''$  no plano de difração. As topografias foram obtidas somente no caso Bragg (reflexão) por causa da espessura e alta absorção das amostras, principalmente os tantalatos de terra rara. Este feixe iluminou as fibras em comprimentos de 15 a 17mm e a imagem foi coletada com uma câmera CCD com  $1148 \times 1256$  pixels de  $25\mu\text{m}^2$  de área cada, localizada a 300mm da amostra. Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. César Cusatis e Dr. German Tirao do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

### **3.3.5 Métodos ópticos**

#### **3.3.5.1 Método de análise da imagem da zona fundida**

O ângulo de molhamento da zona fundida com o cristal foi determinado a partir da análise da imagem da zona fundida, obtida por uma câmera CCD durante o processo de crescimento. As imagens foram analisadas com o software UTHSCSA ImageTool for Windows versão 3.0.

### **3.3.5.2 Microscopia óptica**

A inspeção inicial da qualidade estrutural (ausência de trincas, precipitação de fases secundárias) das fibras cristalinas foi realizada por microscopia óptica, utilizando um microscópio óptico (Olympus) com ampliação variando de 2× até 100×.

### **3.3.5.3 Absorção óptica**

Medidas de absorção óptica foram realizadas com o objetivo de identificar as bandas de absorção do íon  $\text{Nd}^{3+}$  na matriz cristalina  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Estes experimentos nos fornecem informações sobre as intensidades e posições das transições do íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Além disso, os experimentos de absorção polarizada informam sobre a influência da anisotropia óptica nas intensidades das bandas de absorção.

Os experimentos foram realizados nas amostras a 300K, após corte e polimento das fibras para formação de superfícies paralelas. A espessura das amostras foi de 0,5mm.

Medidas de absorção óptica foram realizadas à temperatura ambiente num espectrofotômetro Cary 17, no intervalo de 200-2400nm, e em um espectrofotômetro Nicolet Magna IR 850, com detector DTGS e “beam splitter” KBr, no intervalo de 2400 a 25000 nm. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Luiz Antônio Nunes e a Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo, do Laboratório de Laser e Aplicações do IFSC/USP.

### **3.3.5.4 Espectroscopia Raman**

As medidas de espalhamento Raman foram utilizadas para verificação e confirmação da fase observada pelas técnicas de difração de raios X.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com excitação da linha 514,5 nm de um laser de  $\text{Ar}^+$  Coherent Innova 400CR, usando um monocromador duplo SPEX 1403 de 0,85m. As amostras foram fatias (seções transversais) das fibras  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  com



superfícies polidas perpendiculares ao feixe de luz. O espectro foi coletado de 100 a  $1000\text{cm}^{-1}$  com resolução espectral de  $1\text{cm}^{-1}$ .

Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Luiz Antônio Nunes, do Laboratório de Laser e Aplicações do IFSC/USP.

### **3.3.5.5 Emissão fotoluminescente**

Os espectros de luminescência para as amostras  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando como fonte de excitação um laser de diodo em 808nm. Os sinais luminescentes, na região de 820 a 1450nm, foram modulados por um chopper SR540 da Stanford Research System Inc., filtrados num monocromador simples Thermo Jarrel Ash 82497 (0,3 m), amplificados por um lock-in PAR 128 e coletados por um detector de InGaAs HTE-2642 da EG&G Judson. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Luiz Antônio Nunes, do Laboratório de Laser e Aplicações do IFSC/USP.

As medidas de emissão fotoluminescente nos cristais gradientes foram realizadas num espectrofotômetro Renishaw, utilizando a linha 488nm de um laser de  $\text{Ar}^+$ , equipado com um microposicionador. As intensidades de emissão fotoluminescente em função da posição foram coletadas no intervalo de 500 a 700nm. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, do IFSC/USP.

### **3.3.5.6 Absorção do estado excitado**

Espectros de absorção do estado excitado foram medidos utilizando-se a técnica “pump-probe” [11]. As amostras foram bombeadas pelo laser Ti:Safira em 808 nm, modulado em 14 Hz, e a radiação de prova foi entregue por uma lâmpada de tungstênio, modulada em 600 Hz. Filtros espectrais foram utilizados para prevenir efeitos de segunda ordem, e o sinal foi coletado por detectores de Ge. Estas medidas foram realizadas em

colaboração com o Prof. Dr. Luiz Antônio Nunes, do Laboratório de Laser e Aplicações do IFSC/USP.

O espectro é obtido a partir da diferença normalizada das intensidades transmitidas do cristal bombeado ( $I_p$ ) e do cristal não bombeado ( $I_u$ ). Dessa maneira, é possível relacionar as seções de choque da absorção no estado fundamental ( $\sigma_{ESA}$ ), da seguinte maneira:

$$\frac{I_p(\lambda) - I_u(\lambda)}{I_p(\lambda)} = n_e \zeta L \left[ \sigma_{GSA}(\lambda) + \sum_i \left( \frac{n_i}{n_e} \right) (\sigma_{SE,i} - \sigma_{ESA,i}) \right] \quad (3.5)$$

onde  $n_e$  é a densidade total de íons excitados,  $\zeta$  é um fator de amplificação do lock-in,  $L$  é o comprimento da amostra,  $\frac{n_i}{n_e}$  é a razão da população no nível  $i$  e  $\sigma$  a densidade total de íons excitados. Dessa maneira, o espectro descrito pela equação acima é a combinação dos processos absorção do estado fundamental (AEF), emissão estimulada (ES) e absorção do estado excitado (AEE) e a calibração foi feita em unidades de seção de choque na região onde apenas o processo de absorção no estado fundamental é esperado.

### 3.3.6 Caracterização magnética e elétrica

#### 3.3.6.1 Susceptibilidade ac

A medida da susceptibilidade AC é o método padrão para determinar o comportamento de materiais supercondutores, em particular para determinação da sua temperatura crítica. No estado normal (acima da temperatura crítica), supercondutores tipicamente têm uma pequena susceptibilidade. No estado supercondutor, a amostra é um diamagneto perfeito e  $\chi' = -1$ . Tipicamente, o início da queda no valor de  $\chi'$  para valores negativos é considerada como a temperatura de transição supercondutora.

Essas medidas foram realizadas nas fibras de  $\text{EuNbO}_3$  e  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  ( $\text{R}=\text{Yb}$  ou  $\text{Er}$ ) utilizando um PPMS-Physical Properties Measurements System- 9T da Quantum Design.

Este sistema permite realizar tanto medidas de transporte elétrico: resistividade, magnetoresistência, assim como medidas de susceptibilidade ac. As medidas foram realizadas em função da temperatura com campos magnéticos nulos. O susceptômetro funciona com uma bobina principal e duas secundárias de maneira que, em campo nulo e com a amostra centrada, a força eletromotriz induzida nas bobinas secundárias é zero. A amostra é presa a um suporte móvel que pode descer e subir acionado por um motor de passo. Quando o suporte se move entre as bobinas secundárias, a amostra desbalança o campo interno e induz nas bobinas uma força eletromotriz (fem). A fem pode ser representada por um valor complexo, onde a parte real é proporcional à susceptibilidade ac e a parte imaginária à dissipação de energia. As medidas foram realizadas a ZFC, ou seja, em primeiro lugar baixamos a temperatura do sistema até uma temperatura abaixo da transição supercondutora. Para a amostra  $\text{EuNbO}_3$ , o intervalo de medida foi de 2 a 30K e para as amostras  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ , de 2 a 300K. Fixou-se uma frequência 10KHz do campo magnético ac, aplicou-se o campo dc e mediu-se a susceptibilidade, enquanto variava-se a temperatura. O campo magnético foi aplicado de modo paralelo ao eixo da fibra. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Sérgio Gama, do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais do Instituto de Física da Unicamp.

### **3.3.6.2 Resistividade ac**

Medidas de resistividade foram realizadas para confirmar os valores de temperatura de transição supercondutora, obtidas pelas medidas de susceptibilidade ac.

Para estas medidas foi utilizado o PPMS – 9 da Quantum Design. Este sistema permite medir a resistividade ac em função da temperatura e campo magnético dc aplicado. Para isso foi usado o método de quatro pontas e as amostras foram preparadas da seguinte forma: a superfície das fibras foi coberta com finas tiras de papel alumínio, deixando expostas, quatro regiões em forma de trilhas onde foi depositado um filme de prata de

aproximadamente 2500Å de espessura. O filme de prata foi depositado por “sputtering” de a uma taxa de deposição de aproximadamente 2Å / s. Depois era retirada a máscara de alumínio e a amostra era colocada dentro de um forno a 400°C por 15min, para estabelecer uma boa interface entre o cristal e o filme. Os contatos elétricos eram feitos aplicando uma gota de epoxy condutora (Lakeshore) sobre o fio de Pt (de 0,05mm de diâmetro), em contato com as trilhas de Ag no cristal. Finalmente, a amostra com os fios presos apenas pela tensão superficial da gota de epoxy era introduzida novamente no forno a 200°C, por 5min, com a finalidade de curar a tinta epoxy. Estes contatos resultaram ôhmicos, de baixa resistência elétrica e de boa resistência mecânica. Depois de prontos os contatos a amostra foi colocada no porta-amostra do PPMS, em que os quatro fios são soldados em quatro terminais. Por dois destes terminais é aplicada uma corrente elétrica ac e, pelos outros dois, é medida a voltagem. As medidas foram realizadas utilizando uma frequência de 60Hz e corrente 1mA. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Sérgio Gama, do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais do Instituto de Física da Unicamp.

### **3.4 Referências**

- [1] M. R. B Andreeta, Tese de Doutorado – IFSC/USP (2001)
- [2] D.R. Ardilla, Tese de Doutorado – IFSC/USP (2001).
- [3] J.P. Andreeta, *Cristalização, Teoria e Prática*, Ed. Ufscar (1999).
- [4] R. A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography Book Series (1995).
- [5] M. Berndt - Inorganic Crystal Structure Database. Retrieve 2.0, 1990-1995.
- [6] J. Rodriguez-Carvajal, Program Fullprof 99 version 0.3. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS) (1999).
- [7] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, J. Appl. Crystallogr. 28 (1995) 366.

- [8] J. B. Shim, A. Yoshikawa, M. Nikl, N. Solovieva, J. Pejchal, D. H. Yoon and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 256 (2003) 298.
- [9] V.I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwanao, K. Hasegawa, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 155.
- [10] K. Imai, M. Imaeda, S. Uda, T. Taniuchi, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 177 (1997) 79.
- [11] J. Koetke, G. Hubber, *Appl. Phys. B* 61 (1995) 151.

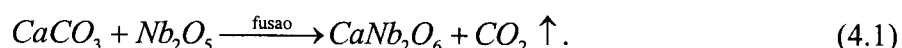
## 4 RESULTADOS

### 4.1 Resultados do crescimento e caracterização das fibras de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ puras e dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ .

Nesta seção são apresentados os resultados do crescimento e caracterização de fibras monocristalinas do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . A preparação do pedestal se mostrou muito importante no processo de preparação das fibras monocristalinas, influenciando profundamente a qualidade das fibras e também a estabilidade do crescimento. A qualidade estrutural das fibras é analisada por difração de raios X. Caracterização óptica de fibras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  é também realizada para verificar a aplicabilidade destas fibras como meio laser ativo.

#### 4.1.1 Processamento do pedestal e crescimento das fibras monocristalinas de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ puro

Para preparação dos pedestais para o crescimento de fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , pós de  $\text{CaCO}_3$  (Puratronic, 99.999%) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Puratronic, 99.99%) foram pesados na proporção 1:1 e o crescimento seguiu a seguinte reação:



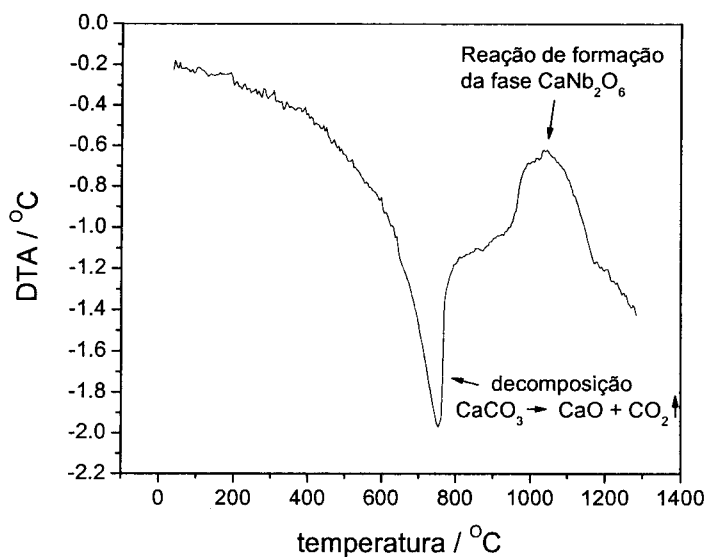
Em seguida, estes pós foram misturados e moídos em moinhos de bolas por 2 horas.

Duas rotas para preparação dos pedestais foram utilizadas:

i) a primeira a partir do pó obtido pela reação de estado sólido para formação da fase  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e

ii) a segunda apenas pela mistura e moagem dos pós precursores.

Para a primeira rota, um estudo do comportamento térmico da mistura de pós de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi inicialmente realizado para se determinar as temperaturas de reação para formação da fase  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Na figura 4.1 é mostrada a curva de análise térmica diferencial desta mistura para temperatura até  $1280^\circ\text{C}$ . É observado em torno de  $700^\circ\text{C}$  a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ . Depois o pico endotérmico de reação do  $\text{CaO}$  com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para formação da fase desejada em torno  $1100^\circ\text{C}$ .



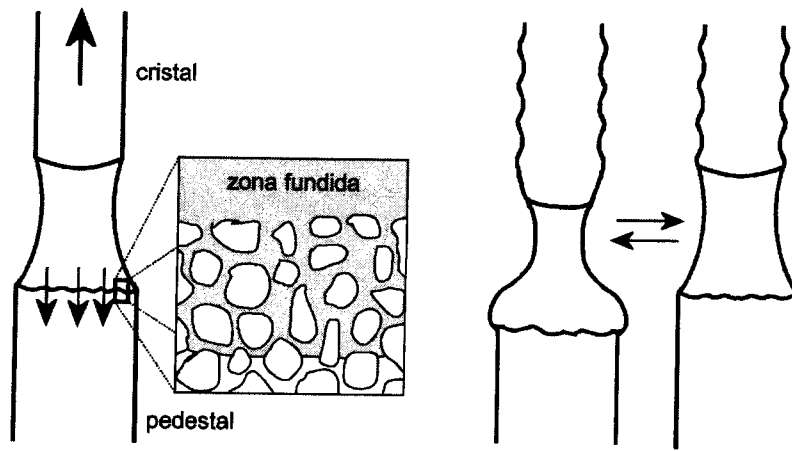
**Figura 4.1. DTA da mistura  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .**

De posse destes resultados, experimentos de reação de estado sólido foram realizados em temperaturas de  $1100^\circ$ ,  $1150^\circ$ ,  $1250^\circ\text{C}$  por 5 horas. A formação da fase  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e possíveis fases secundárias foi acompanhada por difratometria de raios X do pó. Apenas à temperatura de  $1250^\circ\text{C}$  houve formação de fase única. O pó obtido da reação foi então novamente moído por 8 horas e foram preparados os pedestais por extrusão a frio, conforme descrito na seção 3.3.1.

Os experimentos de crescimento foram realizados pela técnica LHPG no equipamento descrito na seção 3.2, utilizando ar como atmosfera. Em todos os experimentos, tanto com pedestais da rota 1 (reação de estado sólido prévia) quanto com pedestais da rota 2 (mistura e

moagem dos pós reagentes apenas), observou-se que a zona fundida apresentou baixa viscosidade e alta tensão superficial, levando a dificuldades no controle de diâmetro durante o crescimento a velocidades menores que 1mm/min. Somente taxas de puxamento maiores que 1mm/min possibilitaram o crescimento de fibras com diâmetro estável. Os cristais obtidos a partir de pedestais preparados pela rota 1 foram puxados a velocidades variando de 1,2 a 1,5mm/min. O crescimento foi estável com altura da zona fundida variando de 1,0 a 1,2mm e ângulo de molhamento de aproximadamente 17°. As fibras, com diâmetros variando de 0,7 a 1mm, tiveram coloração escura e muitas trincas. Para a rota 2 utilizando pedestais com 2 horas de moagem observou-se que a zona fundida é muito instável, apresentando bruscos movimentos verticais durante o crescimento. Esse comportamento parece estar associado ao baixo grau de compactação do pedestal e, conseqüentemente, grande número de poros. Devido ao efeito de capilaridade o líquido penetra nestes poros, fazendo com que a zona fundida desça repentinamente e por tensão superficial volte a sua posição inicial, provocando uma oscilação vertical da zona fundida. Esta oscilação impossibilita o crescimento das fibras monocristalinas, pois altera drasticamente a velocidade da interface de solidificação tornando impossível o controle da cristalização durante o experimento. Um efeito parecido ocorre no crescimento por zona flutuante do composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  e é denominado de “sucking up” onde a zona fundida penetra na haste do material de partida [1,2] (daqui para frente nos referiremos a este comportamento como penetração do líquido no pedestal). Na figura 4.2 é mostrada uma representação esquemática do comportamento da zona fundida gerado pelo efeito de penetração do líquido no pedestal.





**Figura 4.2. Representação esquemática do efeito de penetração do líquido (zona fundida) no pedestal muito poroso.**

Para verificar a dependência da estabilidade da zona fundida com o grau de compactação do pedestal, e comprovar que o efeito é gerado pelo mecanismo proposto, vários pedestais foram preparados com pós obtidos a partir de vários tempos de moagem (variando de 4 a 12 horas). Foi verificado que o tempo de moagem possibilita um crescimento sem que ocorresse tais problemas encontra-se no intervalo de 8 a 10 horas. Na Figura 4.3 são mostradas as curvas da distribuição do tamanho de partículas em massa para tempos de moagem de 2 e 9 horas. Os tamanhos médios de partículas foram de 4,47 e 2,03  $\mu\text{m}$  respectivamente. Nas Figura 4.4 (a) e (b) são mostradas fotografias de seções dos pedestais obtidas por MEV. Pode ser facilmente notado o maior grau de compactação dos pedestais com 9 horas de moagem em comparação com os de 2 horas de moagem. Como dito, estes pedestais já foram suficientes para um crescimento estável sem que o efeito de penetração ocorresse. Estes resultados comprovam que de fato, este efeito ocorre devido ao menor grau de compactação do pedestal como foi proposto no início.

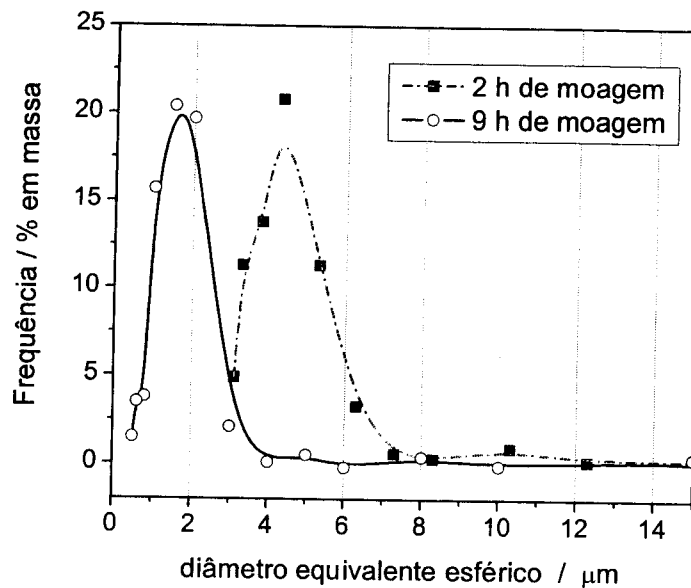


Figura 4.3. Distribuição do tamanho de partículas da mistura  $\text{CaCO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para tempos de moagem de 2 h e 9 h.

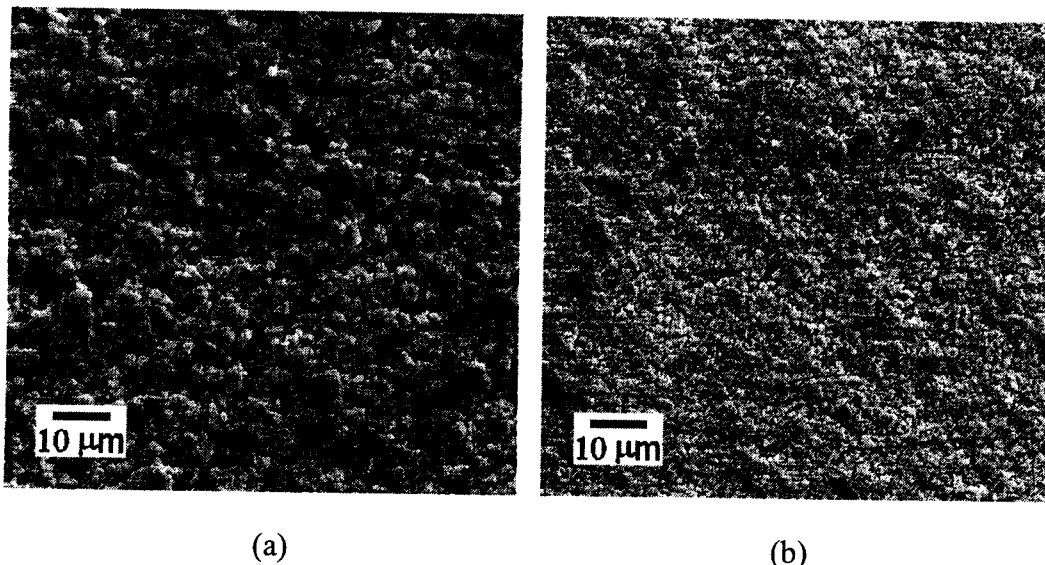
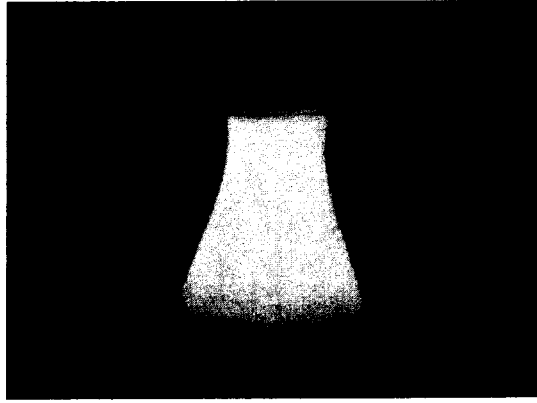


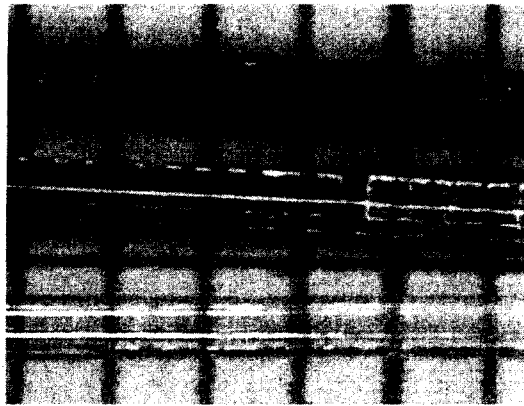
Figura 4.4. Fotografias por microscopia eletrônica de varredura de pedestais preparados com pós da mistura  $\text{CaCO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ , moídos por (a) 2 horas (b) 9 horas.

Utilizando então pedestais preparados a partir de pós obtidos com 9 horas de moagem, fibras foram puxadas com velocidades variando de 1,2 a 1,5 mm/min. Na figura 4.5 é mostrada uma imagem do crescimento de uma fibra do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . O ângulo de molhamento foi tipicamente de  $17^\circ$  e altura da zona fundida variou de 1 a 1,3 mm. Fibras foram obtidas com diâmetros variando de 0,8 a 1,0 mm.



**Figura 4.5. Experimento de crescimento de fibra monocristalina do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .**

Para verificar a influência de tratamentos térmicos prévios (como aquele exigido pela reação de estado sólido), uma comparação entre as fibras obtidas de pedestais obtidos pela rota 1 e pela rota 2 foi realizada. As fibras obtidas pela rota 1, como citado acima, apresentam coloração escurecida enquanto as fibras obtidas pela rota 2 são totalmente incolores. A diferença de coloração provavelmente ocorre devido à deficiência de oxigênio gerada pelo tratamento térmico. Para comprovar que tratamentos térmicos geram deficiência de oxigênio neste material, foi realizado o puxamento de fibras utilizando fibras obtidas pela rota 2 como pedestais (fibras totalmente incolores). Na figura 4.6 é mostrada uma comparação das fibras obtidas pela rota 1, rota 2 e utilizando fibras incolores como pedestais. A diferença de coloração é nítida levando a conclusão que quanto mais tempo o composto é submetido a altas temperaturas maior a deficiência de oxigênio neste composto (fato evidenciado pela coloração escurecida). Estes resultados concordam com aqueles observados em outros trabalhos [3,4], onde através da rota sem reação (pedestais não reagidos) é possível obter fibras transparentes e incolores de ótima qualidade ótica e estrutural, enquanto as fibras obtidas a partir do material reagido são de coloração escura apresentando trincas, provavelmente pela perda de oxigênio durante o tempo de tratamento térmico.

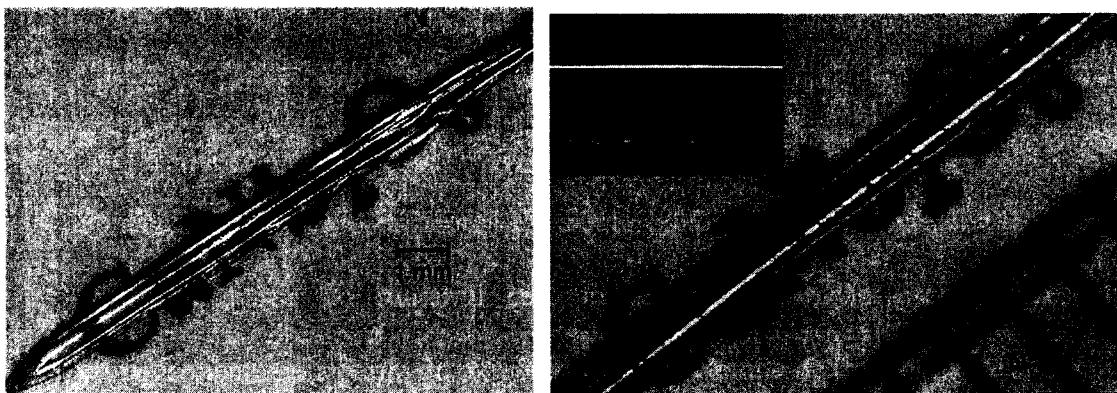


**Figura 4.6. Comparação fibras obtidas de pedestal da rota 1 (cima), fibra obtida usando uma fibra incolor como pedestal (meio) e fibra incolor obtida de pedestal apenas com mistura e moagem dos reagentes (baixo).**

Estes resultados iniciais já comprovam que além de apresentar menor custo, posto que menores tempos de tratamento térmico são utilizados, a rota 2 também propicia a obtenção de fibras de melhor qualidade.

#### **4.1.2 Caracterização das fibras monocristalinas de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ puro**

A análise inicial por microscopia óptica, com aumentos de até 100X, mostra que as fibras são totalmente incolores, de ótima qualidade e não apresentam inclusões ou outras fases segregadas em todo o seu volume. Nas figuras 4.7 (a) e (b) são mostradas fotografias de duas fibras puxadas a 1,2 e 1,4mm/min respectivamente. Pode-se observar no detalhe da figura 4.7(b) uma ampliação de uma região da fibra comprovando a ótima qualidade da fibra.



(a)

(b)

**Figura 4.7. Fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  puxadas a (a) 0,8 mm/min, aumento 15X (b) 1,2mm/min, aumento 20X, detalhe aumento 60X.**

Análise por EDX mostrou uma razão molar Nb/Ca de  $2,08 \pm 0,03$ , sendo uniforme por todo o comprimento das amostras. Os parâmetros de célula do composto foram inicialmente verificados através de difração de raios X do pó de algumas fibras moídas. As fibras se cristalizaram no sistema ortorrômbico, grupo Pbcn. Os parâmetros de rede e as posições atômicas obtidos pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela 4-1 e mostram boa concordância com aqueles reportados na literatura para o composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  [5]. Como parâmetros estruturais iniciais para o refinamento foram usados os dados da ficha ICSD#15208 (ver apêndice B). O valor de  $R_{\text{Bragg}} = 3,75\%$  mostra um ótimo ajuste entre o padrão observado e calculado conforme observado na Figura 4.8.

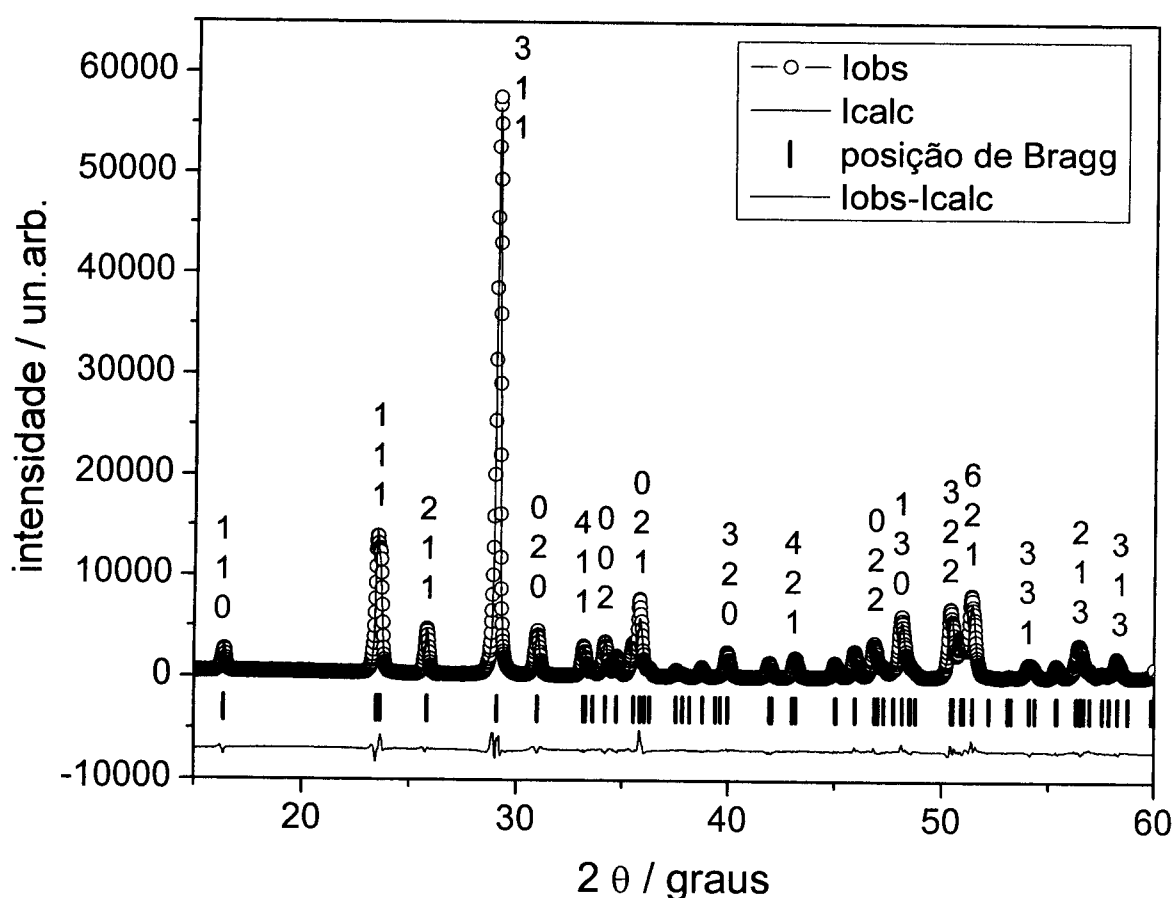


Figura 4.8. Difratoograma de raios X (experimental e calculado) do pó de fibras de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  moídas.

**Tabela 4-1. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas para o composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld.**

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )
14,9608	5,7401	5,2174	448,0550	4,773
	X	Y	Z	B*
Ca	0,00000	0,2215(9)	0,75000	0,3476(8)
Nb	0,1646(0)	0,3151(6)	0,3032(3)	-0,2899(4)
O1	0,0786(9)	0,1002(2)	0,3984(5)	0,5532(5)
O2	0,0867(1)	0,4165(7)	0,0131(6)	0,9678(7)
O3	0,2592(1)	0,1317(8)	0,1267(6)	0,2324(0)

$$R_{\text{BRAGG}} = 0,0375$$

\* B é o fator de agitação térmica

Para estudo da qualidade estrutural das fibras foi utilizada uma fibra puxada na direção b do sistema ortorrômbico. A orientação cristalográfica da direção de crescimento foi determinada por difratometria de monocristais, utilizando um difratômetro de 4 círculos, que também foi usado para verificação dos parâmetros de célula unitária. Na figura 4.9 é mostrado um sumário da orientação da fibra e os parâmetros observados. Estes resultados comprovam que os resultados obtidos para este composto pelo método de Rietveld são bastante confiáveis, uma vez que este método tem maior precisão na determinação de parâmetros de rede. A qualidade estrutural foi inicialmente analisada por meio de perfis de curvas de “rocking” de raios X da rede cristalina na região mediana da fibra. Foram selecionadas as reflexões (5 9 0) e (0 2 0) para estudo. Estes perfis são mostrados nas figuras 4.10(a) e (b). Os picos são bem definidos não apresentando qualquer subestrutura, confirmando a alta qualidade cristalina da amostra. Os valores de largura à meia altura foram de 0,008° (28,8 segundos de arco) e 0,009° (32,4 segundos de arco) para as reflexões (5 9 0) e (0 2 0) respectivamente. Estes valores são excelentes quando comparados com outros valores reportados na literatura para fibras monocristalinas de outros sistemas óxidos com alta qualidade estrutural e óptica obtidas por diferentes técnicas [6-8].

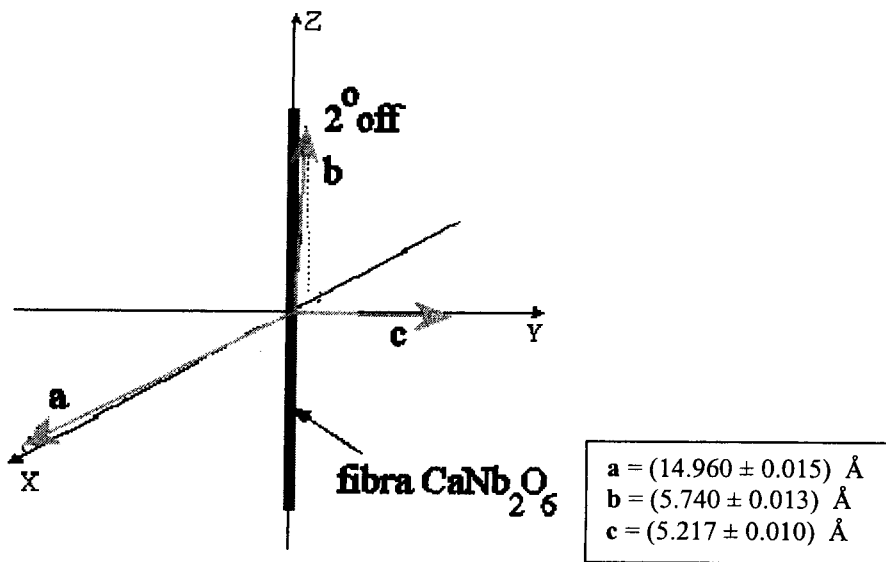
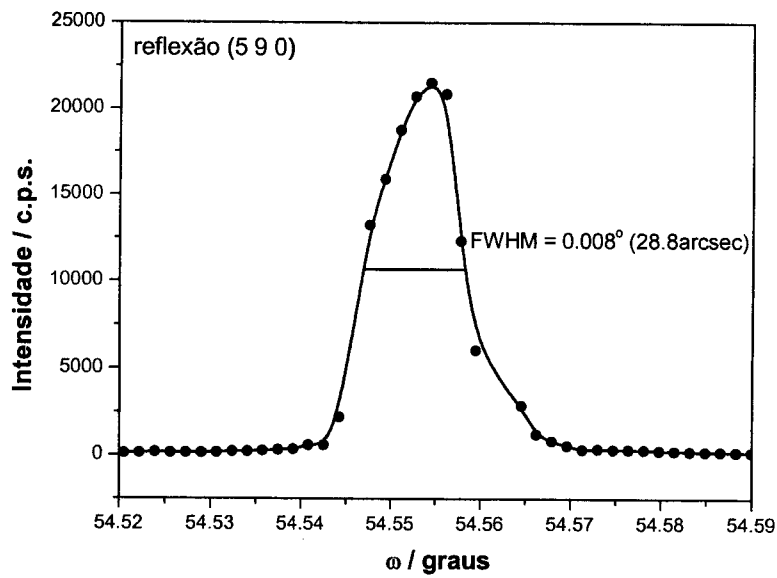
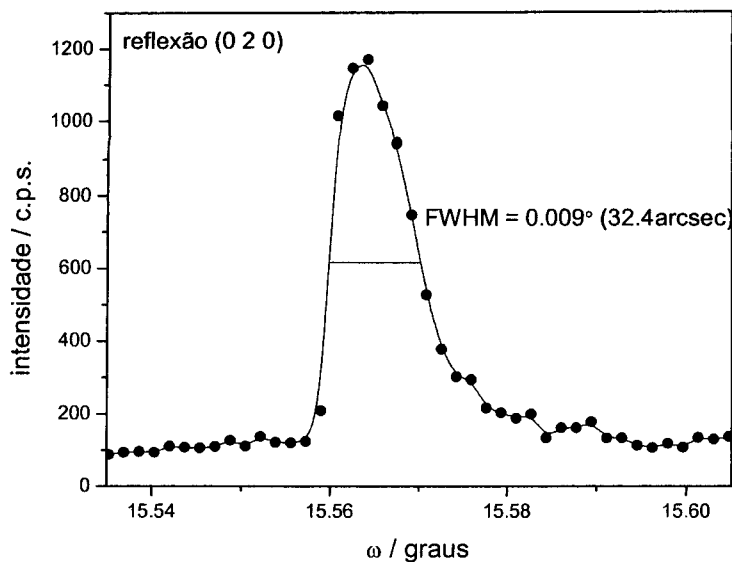


Figura 4.9. Sumário dos parâmetros de célula unitária da estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pbcn) e orientação da fibra de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  usada para caracterização da qualidade estrutural.



(a)

(Figura 4.10. continua)

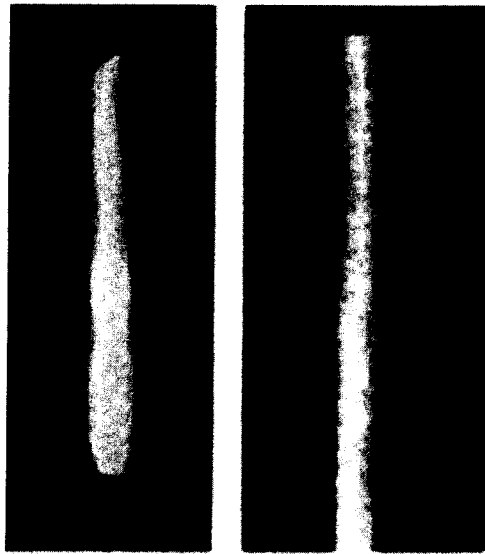


(b)

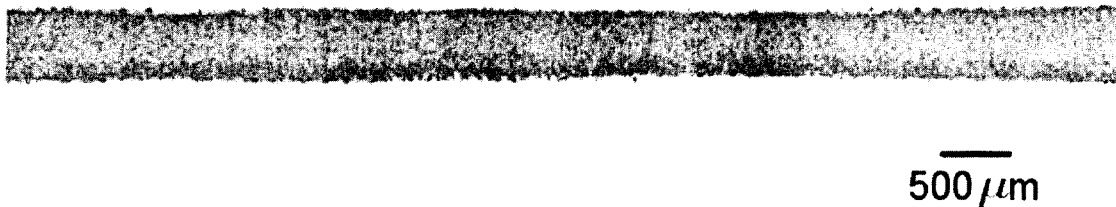
**Figura 4.10. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X da fibra  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  para as reflexões (a) (5 9 0) e (b) (0 2 0).**

A qualidade global da fibra foi analisada através de topografias de raios X no modo de reflexão. Topografias de raios X da reflexão (5 9 0) das regiões mediana e final da amostra são mostradas na Figura 4.11. A uniformidade do brilho confirma que as fibras apresentam uma excelente qualidade global. Finalizando os estudos sobre a qualidade da fibra, radiografias de contraste de fase foram realizadas para verificação da possível presença de micro-trincas não detectadas por microscopia óptica. Na figura 4.12 é mostrada uma radiografia. A presença de microtrincas deveria ser evidenciada por detalhes na figura. A ausência destes detalhes mostra que nenhuma microtrinca transversal ou longitudinal está presente.





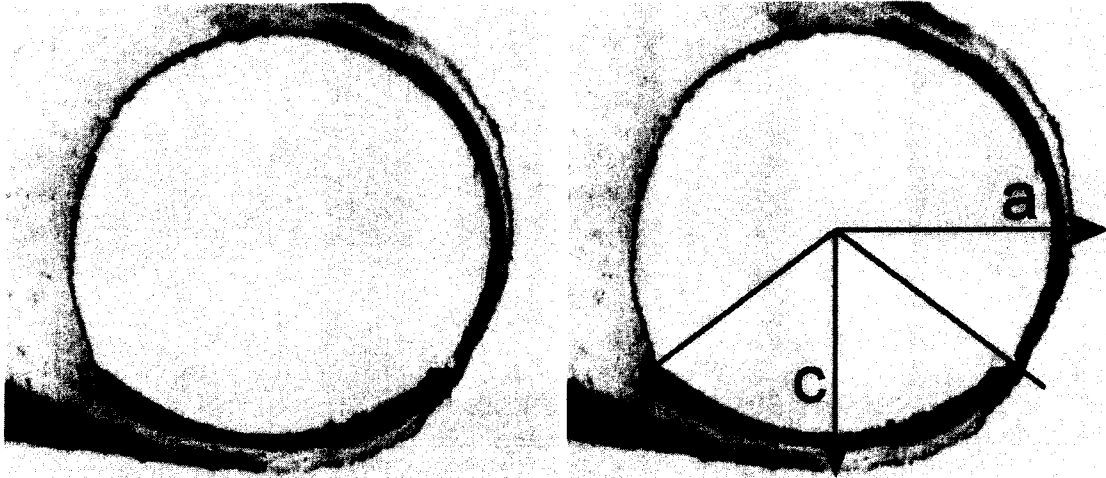
**Figura 4.11. Topografias de difração de raios X (modo de reflexão) para a reflexão (5 0 9) nas regiões mediana (esquerda) e final da fibra (direita).**



**Figura 4.12. Radiografia de contraste de fase de uma fibra monocristalina de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . A ausência de detalhes mostra que nenhuma micro-trinca está presente.**

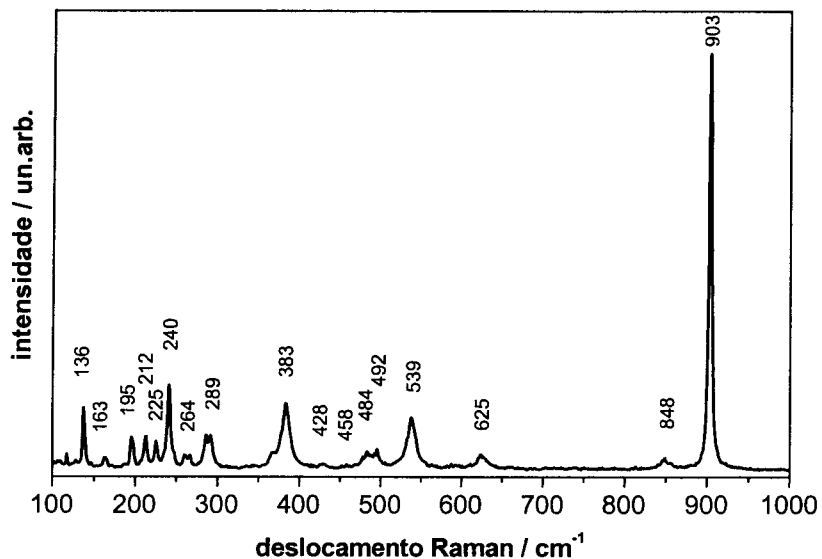
Uma característica adicional observada nas fibras de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  foi que estas apresentam uma direção preferencial de crescimento quando puxadas de sementes policristalinas, como é o nosso caso. Por meio de medidas no difratômetro de 4 círculos foi constatado que as fibras crescem preferencialmente na direção  $b$  do sistema ortorrômbico. Além disso é facilmente observada a presença de estrias na lateral das fibras que indicam a orientação do cristal, como observado em fibras do composto  $\text{LiNbO}_3$  obtidas por LHPG [9]. Nas figuras 4.13 (a) e (b) são mostradas fotografias por microscopia óptica que evidenciam a morfologia típica da seção transversal das fibras de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Observa-se a presença de duas

estrias distanciadas de aproximadamente  $120^\circ$  entre si. Na figura 4.13 (b) é mostrada a orientação cristalográfica com relação às estrias.



**Figura 4.13. Fotografia (a) da seção transversal da fibra  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , (b) mostrando a orientação cristalográfica com relação às estrias.**

Depois de verificado que as fibras apresentam ótima qualidade estrutural, sendo esta propriedade um pré-requisito para outras aplicações das fibras, a caracterização óptica foi iniciada através de medidas de transmissão e espectroscopia Raman. Os resultados de análise vibracional do espectro Raman não polarizado são mostrados na Figura 4.14. Este espectro apresenta as bandas típicas correspondentes aos modos normais de vibração do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , no intervalo de  $100$  a  $1000\text{cm}^{-1}$ , segundo Husson et al [10]. A energia máxima de fônons deste cristal é  $903\text{cm}^{-1}$ , que é um valor comparável à energia de fônons do bem conhecido cristal laser YAG ( $850\text{cm}^{-1}$ ) [11]. O baixo valor de largura à meia altura de  $2,8\text{cm}^{-1}$  para o pico localizado em  $903\text{cm}^{-1}$ , observado no espectro típico de várias fibras é também outro resultado que comprova alta ordem estrutural nas fibras crescidas.



**Figura 4.14. Espectro Raman típico de fibras CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.**

O espectro de transmissão de 200 até 5500 nm é mostrado na Figura 4.15. Pode ser observado que o composto apresenta uma larga janela de transmissão se estendendo de 400 até 5500 nm, com sua borda de absorção começando em 400 nm e aumentando rapidamente até 280 nm. Este amplo intervalo de transmissão é uma característica vantajosa do composto, mostrando que pode ser adequado para uso como matriz para íons terra-rara, possibilitando o estudo das mais importantes emissões destes íons na região do visível e infravermelho próximo. A banda observada em torno de 3500 nm corresponde aos modos de vibração do CO<sub>2</sub> atmosférico.

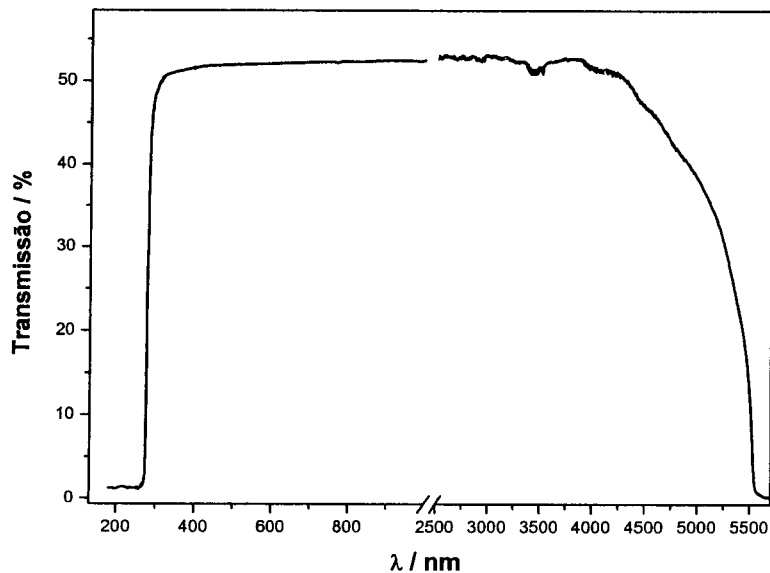
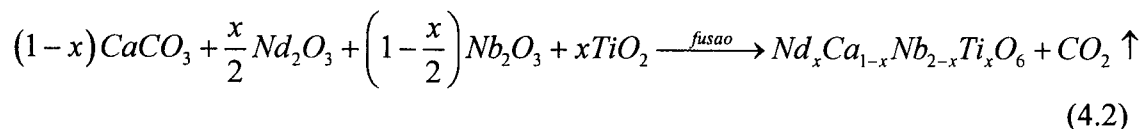


Figura 4.15. Espectro de transmissão não polarizado para uma fibra de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , a temperatura ambiente.

#### 4.1.3 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ e co-dopadas com $\text{Ti}^{4+}$

Após a determinação dos parâmetros otimizados de crescimento de fibras de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  puro com alta qualidade cristalina passamos para o crescimento de fibras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  e co-dopadas com  $\text{Ti}^{4+}$ . Devido à similaridade de raio iônico os íons  $\text{Nd}^{3+}$  devem ocupar os sítios dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , substituindo-os na rede cristalina. Como os íons possuem estado de valência diferente é necessário algum mecanismo de compensação de cargas. Com este intuito o material é codopado com o íon  $\text{Ti}^{4+}$  substituindo o íon  $\text{Nb}^{5+}$ . O crescimento se dá seguindo a reação:

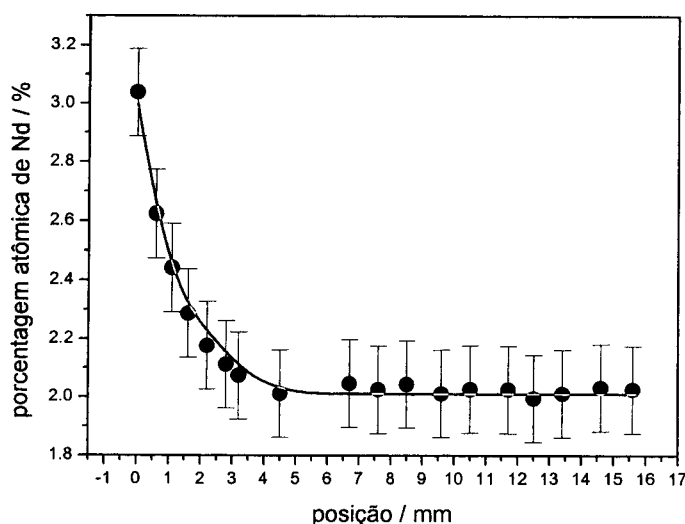


Após o crescimento, uma análise composicional foi realizada para verificar o perfil de concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  (e  $\text{Ti}^{4+}$ ) nas fibras. Na Figura 4.16 é mostrado o perfil de composição de  $\text{Nd}^{3+}$  em função da posição axial de uma fibra puxada com um pedestal com 2% atômico

( $x = 0,02$  na equação acima) de  $\text{Nd}^{3+}$  substituindo os íons  $\text{Ca}^{2+}$ . A distribuição axial de dopantes pode ser ajustada pela equação de Pfann [12,13] que descreve a distribuição de dopantes para processos de crescimento por zona flutuante:

$$C_s(z) = C_o \left[ 1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 z}{l}} \right], \quad (4.3)$$

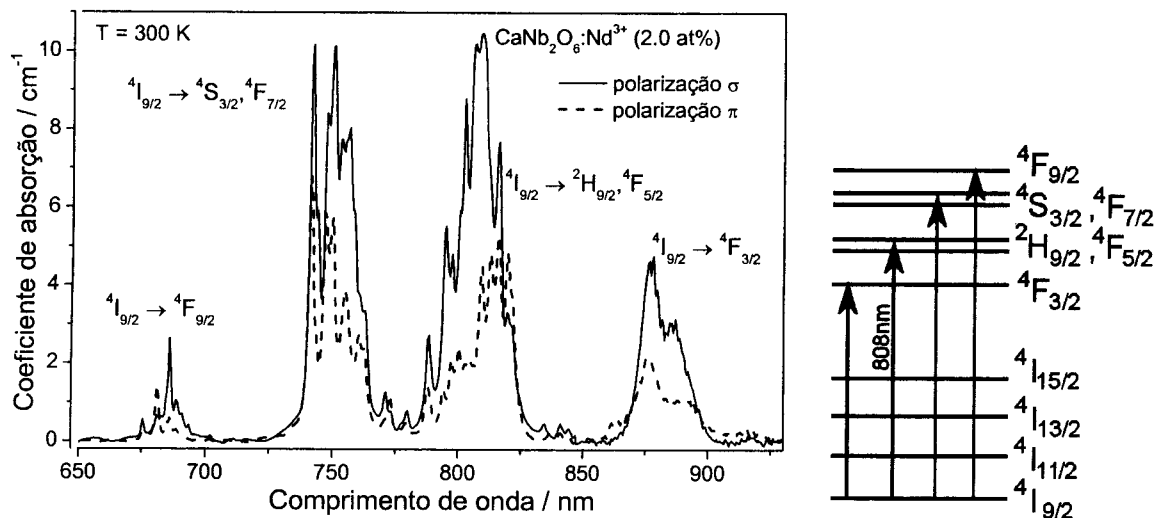
onde  $C_s(z)$  é a concentração ao longo da fibra,  $C_o$  é a concentração do pedestal,  $k_0$  é o coeficiente de distribuição de equilíbrio e  $l$  é o comprimento da zona fundida.



**Figura 4.16. Distribuição de íons  $\text{Nd}^{3+}$  em função da posição na fibra. Pedestal com 2% atômico de  $\text{Nd}^{3+}$  substituindo os íons  $\text{Ca}^{2+}$ .**

Observa-se que no início do crescimento ocorre incorporação de  $\text{Nd}^{3+}$  num valor maior que a dopagem do pedestal, mas após alguns milímetros a concentração é estabilizada em torno de 2%. Através deste resultado pode-se observar que na parte inicial do crescimento ocorre difusão de  $\text{Nd}^{3+}$  na zona fundida para a parte superior desta, forçando uma maior incorporação do dopante no cristal. Mas à medida que o crescimento continua a concentração se estabiliza na concentração do pedestal. O valor encontrado de  $k_0$  para a curva ajustada da figura 4.16 é de 1,5. O comportamento do íon  $\text{Ti}^{4+}$  é análogo.

Na Figura 4.17 é mostrado o espectro de absorção polarizado de uma fibra  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  dopada com  $\text{Nd}^{3+}$  e codopada com  $\text{Ti}^{4+}$ , obtido a temperatura ambiente. Para o composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  o eixo óptico é o eixo b.

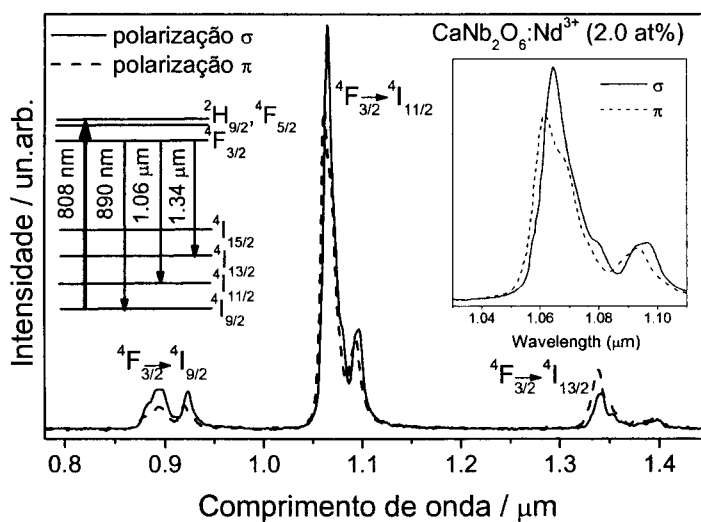


**Figura 4.17. Espectro de absorção polarizado ( $E_{\parallel}$  para polarização  $\pi$  e  $E_{\perp}$  para polarização  $\sigma$ ) de uma fibra de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  dopada com 2% atômico de  $\text{Nd}^{3+}$  e co-dopada com  $\text{Ti}^{4+}$ . As transições correspondentes são indicadas no diagrama de energia.**

Os espectros apresentam as bandas de absorção típicas do íon  $\text{Nd}^{3+}$ , correspondentes às transições do estado fundamental  $^4I_{9/2}$  para os níveis excitados  $^4F_{3/2}$  em torno de 890nm,  $^2H_{9/2}$  e  $^4F_{5/2}$  em torno de 810nm,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{7/2}$  em torno de 750nm e  $^4F_{9/2}$  em torno de 670nm. Estas transições são indicadas no diagrama de energia da Figura 4.17. O espectro não difere muito com relação às posições das bandas e larguras de linha dos espectros típicos de outros materiais, como por exemplo tem sido observado para cristais de  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$  com estrutura tetragonal, para o qual o eixo óptico é o eixo c [14,15]. Contudo, no caso do  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}:\text{Ti}^{4+}$ , o espectro polarizado na direção perpendicular ao eixo óptico (eixo b) apresenta bandas de intensidade maior que o polarizado paralelo ao eixo óptico. Na Tabela 4-2 são apresentados os parâmetros espectroscópicos das fibras de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}:\text{Ti}^{4+}$  em comparação aos bem conhecidos cristais laser  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ . Além de apresentar valores de seção de choque de absorção em torno de 808nm que são comparáveis aqueles dos

cristais laser YAG:Nd<sup>3+</sup> e LiNbO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>, podemos observar na Figura 4.17 que o espectro apresenta bandas não muito estreitas quando comparada a outros cristais como, por exemplo, o cristal de YVO<sub>4</sub>, comercialmente bastante conhecido. Como potencial de aplicação, isto pode ser uma característica vantajosa para a matriz de CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> uma vez que este cristal tem a possibilidade de ser bombeado com lasers de diodo, comercialmente baratos, sem a necessidade de um controle de temperatura preciso para sintonização [16-18].

O espectro de luminescência polarizado é apresentado na Figura 4.18 e as transições de decaimento do nível excitado <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> para os níveis <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, correspondendo às bandas a 1,34, 1,06 e 0,89μm respectivamente são observadas. Estas transições são mostradas no diagrama parcial de níveis de energia.



**Figura 4.18. Espectro de emissão polarizado ( $E \parallel a$  para polarização  $\pi$  e  $E \perp a$  para polarização  $\sigma$ ) de uma fibra de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  dopada com 2% atômico de  $\text{Nd}^{3+}$  e co-dopadas com  $\text{Ti}^{4+}$ , obtido com excitação a 808nm e a temperatura ambiente. O detalhe mostra um diagrama de energia parcial indicando as transições correspondentes.**

A banda correspondendo à transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  não é observada por estar fora do intervalo espectral medido. Assim como no caso do espectro de absorção, os espectros polarizados  $E \parallel a$  e  $E \perp a$  não são muito diferentes, exceto por uma leve mudança nas intensidades relativas das bandas, sendo o espectro  $E \perp a$  sendo mais intenso. A largura à

meia altura da banda em torno de  $1,06\mu\text{m}$  é pelo menos duas vezes maior que aquelas apresentadas pelo  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ , como mostrado na tabela 4-2. O valor de tempo de vida radiativo foi medido para uma fibra com baixa concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 0,005$ ), em que as interações íon-íon são menos prováveis. Este valor é da mesma ordem daqueles apresentados por outros cristais laser (ver Tabela 4-2).

**Tabela 4-2. Parâmetros espectroscópicos de fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$  em comparação com conhecidos cristais laser dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ . Onde  $\lambda_{emis}$  é o comprimento de onda de emissão,  $\sigma_{emis}$  é a seção de choque de emissão,  $\text{FWHM}_{emis}$  é a largura à meia altura do pico de emissão,  $\sigma_{abs}$  é a seção de choque de absorção,  $\text{FWHM}_{abs}$  é a largura à meia altura do pico de absorção e  $\tau_{rad}$  é o tempo de vida radiativo.**

<i>Cristais dopados com <math>\text{Nd}^{3+}</math></i>	$\lambda_{emis}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{emis}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\text{FWHM}_{emis}$ (nm)	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\text{FWHM}_{abs}$ (nm)	$\tau_{rad}$ ( $\mu\text{s}$ )
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> [este trabalho]	1,064 ( $\sigma^*$ )	7,2 ( $\sigma$ )	12 ( $\sigma$ )	5,8 (808 nm) ( $\sigma$ )	18 ( $\sigma$ )	145
	1,062 ( $\pi^*$ )	6,0 ( $\pi$ )	15 ( $\pi$ )	3,0 (815 nm) ( $\pi$ )	15 ( $\pi$ )	
LiNbO <sub>3</sub> [14,15]	1,093 ( $\sigma$ )	7,5 ( $\sigma$ )	6,4 ( $\sigma$ )	6,7 (808nm) ( $\sigma$ )	11 ( $\sigma$ )	108
	1,085 ( $\pi$ )	27 ( $\pi$ )	2,6 ( $\pi$ )	8,7 (813 nm) ( $\pi$ )	4,0 ( $\pi$ )	
YAG [19-21]	1,064	35	5,0	7,0 (808 nm)	0,9	230

\*  $\sigma$  simboliza polarização perpendicular ao eixo óptico do cristal e  $\pi$  paralela

O espectro de ganho  $\sigma_{SE} - \sigma_{ESA}$  para o espectro polarizado  $E \perp a$  de uma fibra  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}:\text{Ti}^{4+}$  com 0,5% de  $\text{Nd}^{3+}$  é mostrado na Figura 4.19 e as transições correspondentes às bandas são indicadas no diagrama parcial de níveis de energia. No intervalo de 0,95 até  $1,45\mu\text{m}$ , nenhuma absorção do estado fundamental está presente, portanto somente emissões estimuladas e absorções de estado excitado do estado  ${}^4F_{3/2}$  são observadas. O espectro foi calibrado impondo igualdade da seção de choque de absorção do estado fundamental em torno de  $890\text{nm } {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  para o espectro  $\Delta I/I$ . A  $1,04\mu\text{m}$  a seção de choque de absorção do estado excitado é  $0,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  e, mesmo com a superposição desta banda do lado de menor energia com a banda de emissão estimulada, a perda é muito baixa quando comparada ao alto valor de seção de choque de emissão



estimulada. O fato de a emissão laser em torno de  $1,064\mu\text{m}$  não ser muito comprometida pela absorção de estado excitado é um forte indicador da potencialidade da fibra monocristalina de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}:\text{Ti}^{4+}$  como um possível meio laser ativo neste comprimento de onda. Já em torno de  $1,34\mu\text{m}$  a situação é oposta. A emissão estimulada se sobrepõe com uma banda muito intensa de absorção do estado excitado e a performance laser neste comprimento de onda é fortemente comprometida.

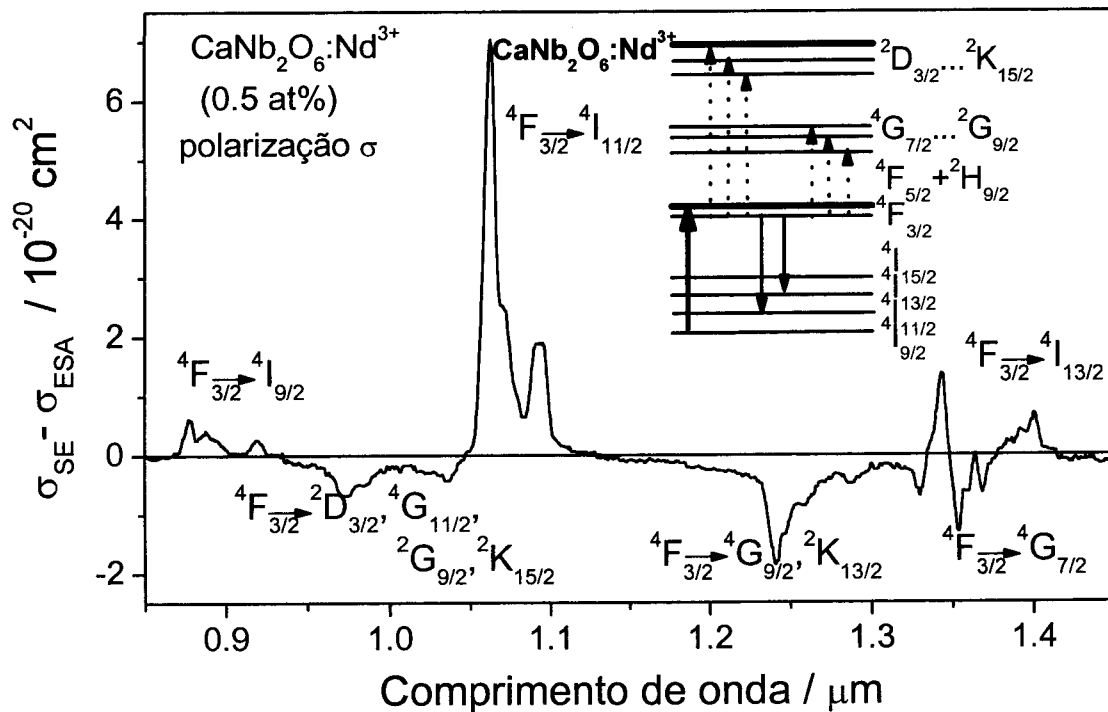


Figura 4.19. Espectro de ganho (polarização  $\sigma$ ) de uma fibra de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  dopada com 0,5% atômico de  $\text{Nd}^{3+}$  e co-dopadas com  $\text{Ti}^{4+}$ . As transições a partir do nível  $4F_{3/2}$  são indicadas no diagrama de energia parcial.

#### 4.1.4 Sumário da seção

Um estudo relacionando a estabilidade da zona fundida e a qualidade das fibras monocristalinas com a densidade dos pedestais foi realizado. Foi observado que crescimentos estáveis são possíveis utilizando tempo de moagem dos reagentes no intervalo de 8 a 10 horas. Os resultados mostram que a técnica de preparação de pedestais apenas por mistura e

moagem dos reagentes sem qualquer tratamento térmico prévio, além de ser de menor custo, possibilita o crescimento de fibras de melhor qualidade. Esta técnica de preparação de pedestais, aliada à rapidez da técnica LHPG, se mostra uma técnica extremamente rápida para obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade. A caracterização estrutural por difração de raios X mostrou que as fibras obtidas apresentam excelente qualidade cristalina, podendo então ser aplicadas para estudo de outras propriedades. A análise espectroscópica inicial de fibras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  mostra que o composto apresenta um grande potencial para ser usado como matriz para lasers emitindo na região de  $1,06\mu\text{m}$ . Estes resultados deram origem a dois trabalhos em revistas indexadas: um tratando do crescimento e caracterização estrutural das fibras publicado no Journal of Crystal Growth [22] e outro tratando da potencialidade de uso do composto como laser de estado sólido que foi aceito para publicação na revista Applied Physics B, em janeiro de 2005.

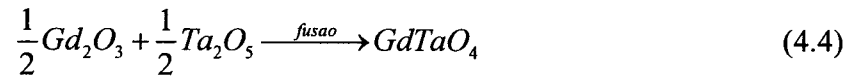
## **4.2 Resultados do crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de $\text{GdTaO}_4$**

Nesta seção são apresentados resultados do crescimento e caracterização de fibras monocristalinas do composto  $\text{GdTaO}_4$ . Inicialmente foi investigada a preparação do pedestal, que assim como no caso do composto  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , se mostrou ser muito importante tanto na estabilidade do crescimento das fibras. A influência da direção de puxamento na qualidade estrutural das fibras também foi investigada por intermédio de medidas de difração de raios X.

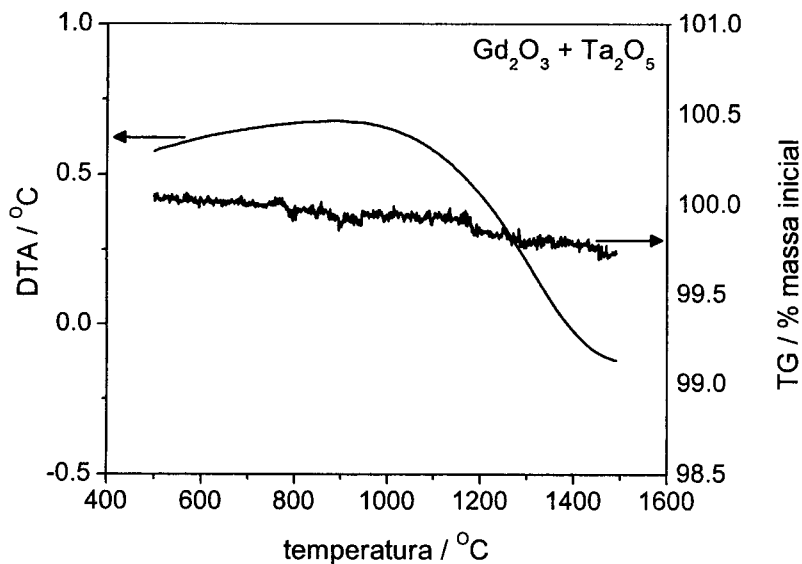
### **4.2.1 Processamento do pedestal e crescimento das fibras de $\text{GdTaO}_4$**

Para preparação dos pedestais para o crescimento de fibras de  $\text{GdTaO}_4$ , inicialmente se fez um tratamento térmico prévio dos reagentes a  $800^\circ$ , por 12 horas, para eliminação de

qualquer água e carbonato possivelmente presentes. Então os óxidos  $Gd_2O_3$  e  $Ta_2O_5$  foram pesados na proporção 1:1, e o crescimento se deu seguindo a reação:



Os resultados das análises térmica diferencial e termogravimétrica da mistura, até temperaturas de  $1500^\circ C$ , não mostraram nenhuma reação ocorrendo até esta temperatura (Figura 4.20). Em seguida a mistura foi homogeneizada por moagem em moinhos de bolas por tempos de 6, 12 e 24 horas. Os pós obtidos foram secos em estufa a  $120^\circ C$  e o tamanho de partículas foi medido por sedigrafia. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.21.



**Figura 4.20. . Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) para a mistura de óxidos  $Gd_2O_3+Ta_2O_5$ .**

Como observado os pós apresentaram tamanho médio de partículas tipicamente no intervalo de 0,5-6 e 0,5-1,2 $\mu m$  para tempos de moagem de 6 e 24 horas respectivamente. Nas Figuras 4.22 (a) e (b) são mostradas fotografias de seções dos pedestais obtidas por MEV. Pode ser facilmente percebido o maior grau de compactação dos pedestais com 24 horas de

moagem em comparação com os de 6 horas de moagem, o que confirma os resultados obtidos por sedigrafia.

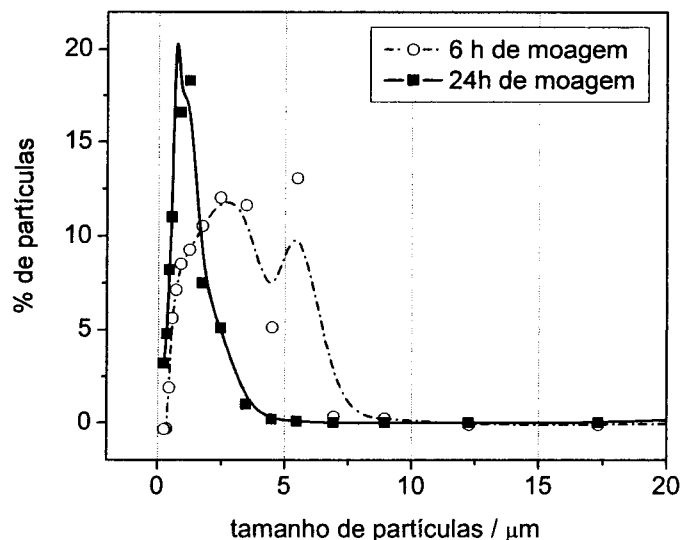


Figura 4.21. Distribuição do tamanho de partículas em massa para tempos de moagem de 6 h e 24 h, dos pós da mistura  $Gd_2O_3+Ta_2O_5$ .

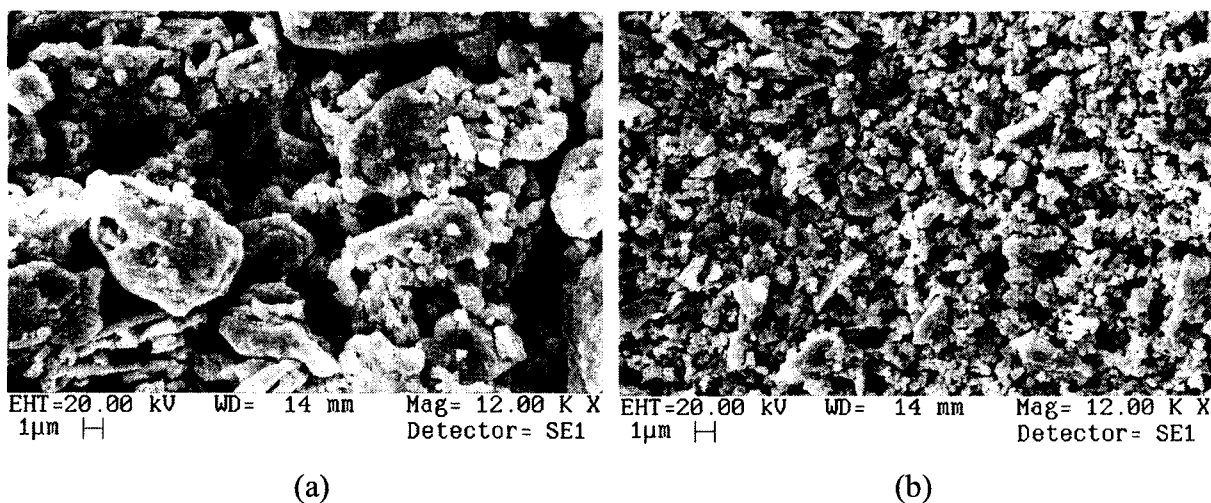
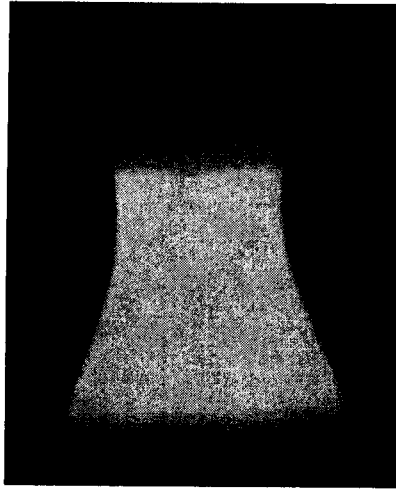


Figura 4.22. Fotografias por microscopia eletrônica de varredura de pedestais preparados com mistura e moagem de  $Gd_2O_3 + Ta_2O_5$  por (a) 6 horas e (b) 24 horas.

Assim como para o caso do composto  $CaNb_2O_6$ , foi observado que uma condição crítica para o crescimento dos cristais de  $GdTaO_4$  foi a preparação dos pedestais. Para pedestais extrudados dos pós moídos por 6 e 12 horas, o crescimento não foi possível por causa da alta instabilidade da zona fundida. Esta instabilidade provavelmente ocorreu em função da alta porosidade e conseqüente penetração da zona fundida no pedestal devido ao

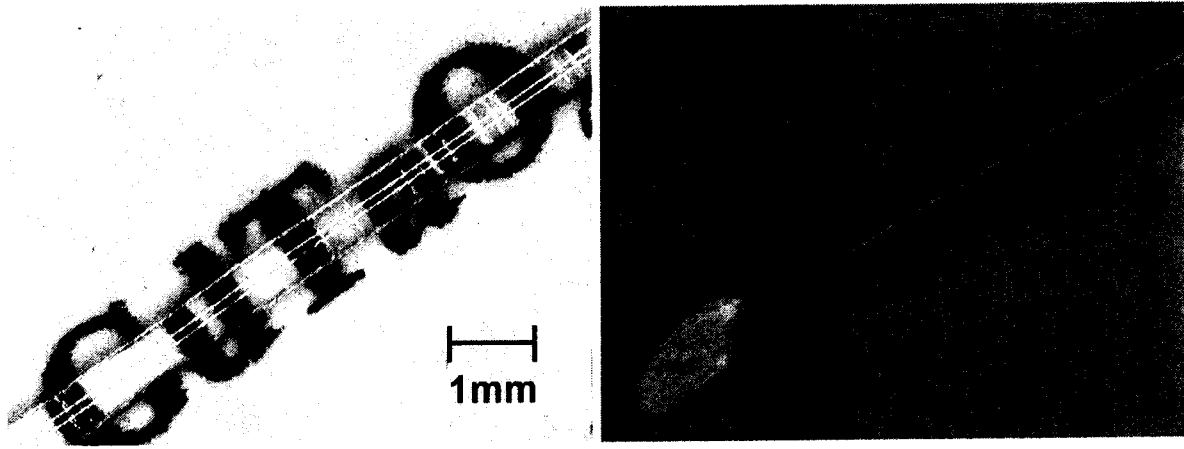
efeito de capilaridade, como já descrito no caso do crescimento de fibras de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Somente pedestais extrudados dos pós moídos por 24 horas mostraram suficiente grau de compactação e conseqüentemente estabilidade durante o processo de puxamento, possibilitando a obtenção de fibras de boa qualidade. O ângulo de molhamento para o composto  $\text{GdTaO}_4$ , estimado a partir da imagem da zona fundida (Figura 4.23), foi de aproximadamente  $8^\circ$ .



**Figura 4.23.** Imagem da zona fundida do cristal  $\text{GdTaO}_4$  durante o crescimento.

#### **4.2.2 Caracterização das fibras monocristalinas de $\text{GdTaO}_4$**

As fibras obtidas apresentaram diâmetro típico de 0,8mm, alta transparência e eram totalmente incolores. A caracterização por microscopia óptica mostrou que elas não apresentaram qualquer inclusão nem fases secundárias. Foi também observado que as fibras se clivam muito facilmente. Na Figura 4.24 são mostradas fotos de duas fibras de  $\text{GdTaO}_4$ , sendo uma clivada.



**Figura 4.24. Fotografias de fibras monocristalinas de  $GdTaO_4$ , fibra clivada (direita).**

Medidas de difratometria de raios X, em um difratômetro de 4 círculos, mostraram que as fibras se cristalizaram na estrutura monoclinica com grupo espacial  $I2/a$  (fase de alta temperatura do tipo M). Por meio do padrão de raios X do pó obtido por moagem das fibras, foi realizado refinamento estrutural pelo método de Rietveld, com o objetivo de verificar a concordância dos parâmetros obtidos pelo método com aqueles observados pelo difratômetro de 4 círculos, mostrando a confiabilidade do método de Rietveld para este composto. Para as posições atômicas iniciais foram usados valores do composto  $SmNbO_4$ , ficha ICSD#20420 (ver apêndice B) que possui a mesma estrutura. Na Figura 4.25 são mostrados os difratogramas simulado e observado, juntamente com as posições angulares das reflexões de Bragg e diferença entre os difratogramas. O valor de  $R_{Bragg}$  é razoável e a pequena diferença entre as intensidades observadas e calculadas confirmam o bom ajuste entre o padrão experimental e calculado. Os parâmetros estruturais obtidos são mostrados na Tabela 4-3 e mostram ótima concordância com os resultados obtidos através do difratômetro de 4 círculos (Figura 4.27) e aqueles reportados na literatura para  $GdTaO_4$  monoclinico do tipo M [23].

Através da análise composicional por EDX foi observada uma razão atômica Gd/Ta de  $1,03 \pm 0,02$  mostrando que as fibras possuem a composição estequiométrica de partida.

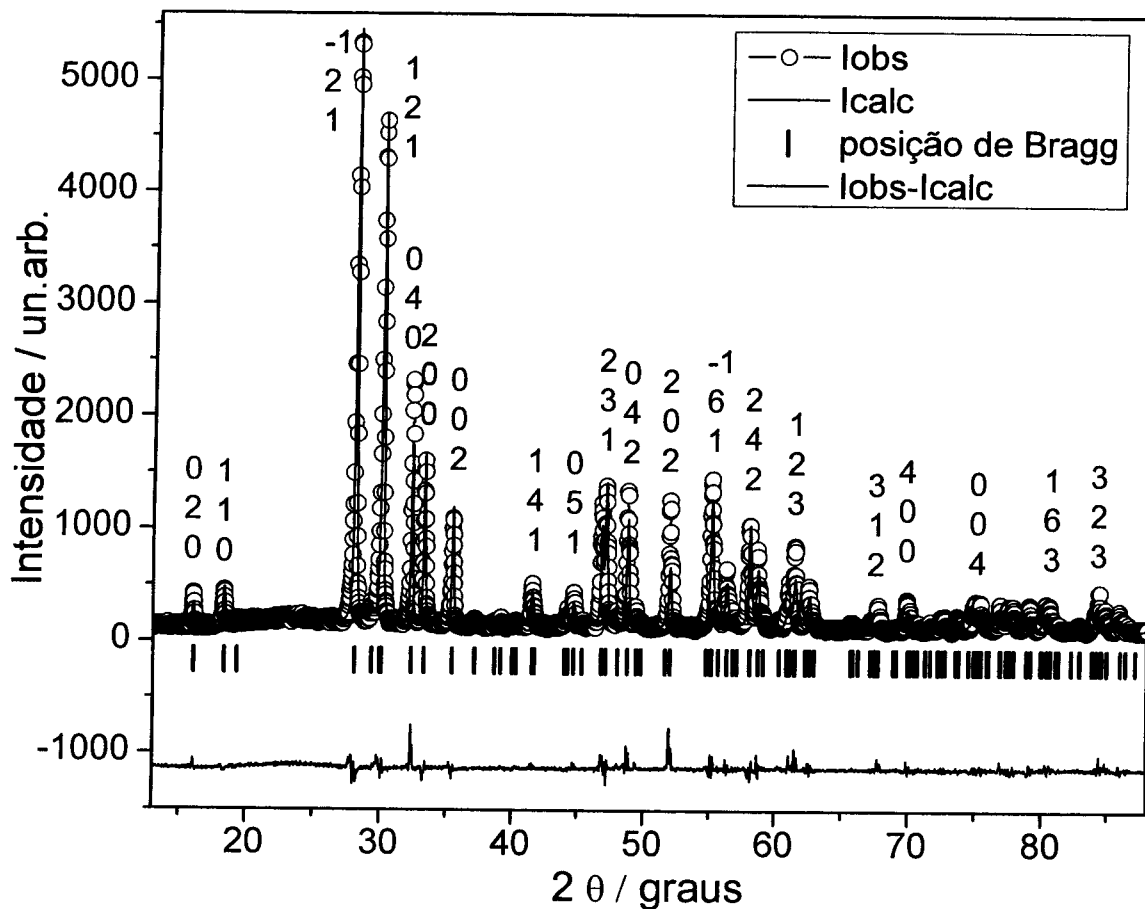
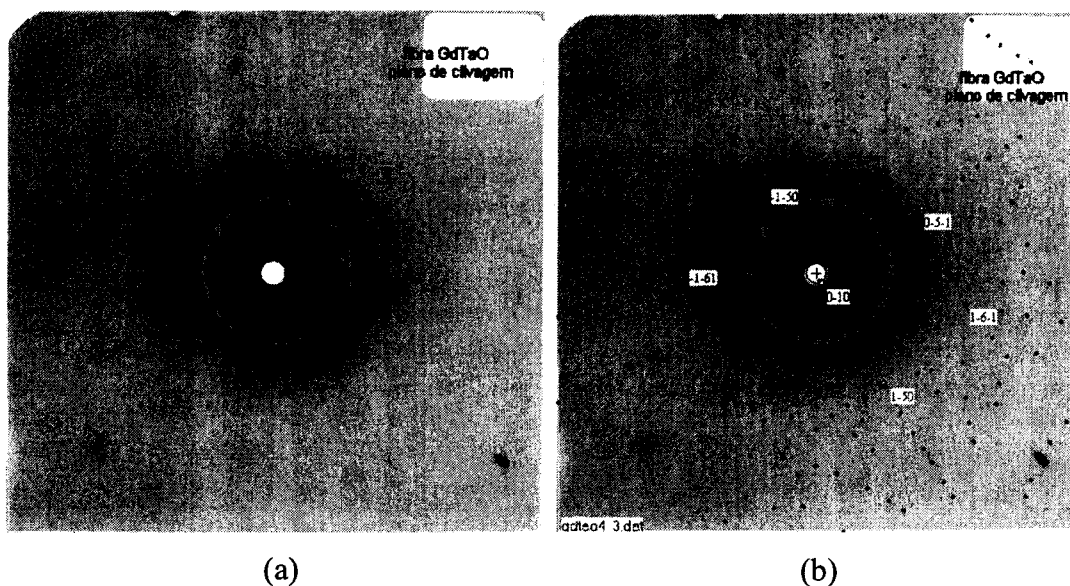


Figura 4.25. Difratoograma de raios X (experimental e calculado) do pó de fibras moídas de  $GdTaO_4$ .

Tabela 4-3. Sumário do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o cristal  $GdTaO_4$ .

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )
5,411	11,049	5,073	95,58	301,89	8,84
	X	Y	Z	B	
Gd	0,25	0,61(9)	0,00	-0,47(5)	
Ta	0,25	0,14(9)	0,00	-0,43(9)	
O1	0,05(9)	0,45(7)	0,26(5)	-6,40(9)	
O2	1,01(1)	0,69(9)	0,29(4)	-7,19(9)	
$R_{Bragg} = 0,0988$					

Como dito anteriormente, as fibras se clivam muito facilmente e medidas iniciais por fotografia Laue mostraram que os planos de clivagem são os planos b da estrutura monoclinica. Na Figura 4.26(a) é mostrado uma fotografia Laue do plano de clivagem e, na Figura 4.26(b), a mesma fotografia com a superposição do padrão simulado pelo software Orientex, mostrando concordância do padrão com aquele do plano (0 1 0) (plano b) da estrutura monoclinica. Através de medidas no difratômetro de 4-círculos, o plano de clivagem foi, de fato, confirmado como o plano b da estrutura monoclinica.



**Figura 4.26. (a) Fotografia Laue do plano de clivagem e (b) fotografia com o padrão simulado pelo software Orientex confirmando a direção b.**

Adicionalmente, foi observado um outro comportamento com relação a este composto. As fibras puxadas usando pedestais extrudados como semente (sementes policristalinas) apresentaram os planos de clivagem inclinados no intervalo de  $15^\circ$  a  $75^\circ$  com relação ao eixo da fibra.

Para avaliação da qualidade estrutural das fibras foram feitos vários perfis de curvas de “rocking” de raios X ao longo do eixo de uma fibra puxada na direção (4 -3 3). Na Figura 4.27 são mostrados a orientação da fibra e os parâmetros de rede obtidos por num difratômetro de 4 círculos, com radiação  $\text{Cu K}_\alpha$ . Na Figura 4.28 são mostrados perfis de



curvas de “rocking” da reflexão (-4 4 -4) para algumas posições ao longo da fibra. As curvas de “rocking” são altamente dependentes da região da fibra que está difratando apresentando uma largura à meia altura que varia de 130 a 260 segundos de arco. Na Figura 4.29 são mostradas duas topografias de raios X no modo de reflexão, para avaliar a qualidade global do cristal. A qualidade global é considerada satisfatória com regiões de ótima qualidade cristalina, apesar da presença de regiões altamente tensionadas com baixa qualidade.

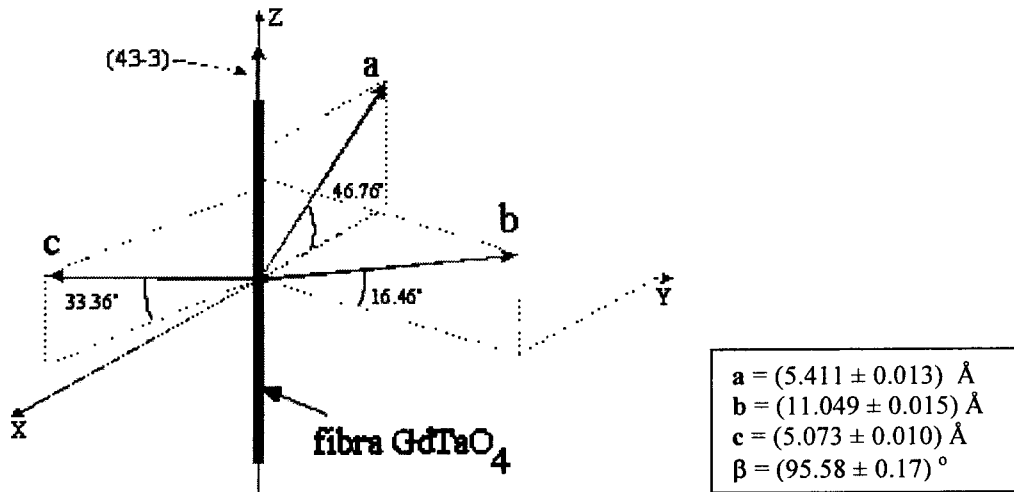


Figura 4.27. Sumário dos parâmetros de célula unitária e orientação de uma fibra  $\text{GdTaO}_4$ .

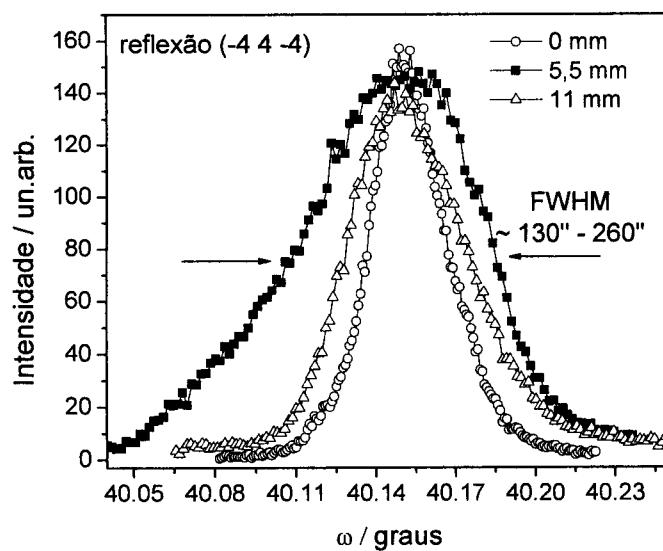


Figura 4.28. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X para a reflexão (-4 4 -4) em diferentes posições ao longo da fibra. Os valores de largura a meia altura (FWHM) são também mostrados.



**Figura 4.29. Topografias das reflexões  $(-2 -8 -4)$  à direita e  $(-4 4 -4)$  à esquerda, obtidas com radiação  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  e 60 min de tempo de exposição.**

Por meio das medidas de raios X, foi observado que as fibras mostram uma tendência de aumento da qualidade cristalina à medida que os planos de clivagem se tornam mais paralelos à direção de crescimento (ao eixo da fibra). Para um estudo da influência da direção de crescimento na qualidade dos cristais, foram utilizadas fibras clivadas como sementes para puxamentos de fibras em direções paralela e perpendicular aos planos de clivagem. Inicialmente, fibras puxadas na direção  $(0 1 0)$ , isto é, com plano de clivagem perpendicular à direção de crescimento, foram caracterizadas. Na Figura 4.30 é mostrada a orientação da fibra caracterizada. Na Figura 4.31 (a) e (b) são mostrados os perfis de curvas de “rocking” para as reflexões  $(4 0 4)$  e  $(3 -2 3)$ . A qualidade cristalina é extremamente baixa, o que pode ser observado pelas curvas de “rocking” que apresentam picos não definidos, sendo totalmente irregulares e muito largos. Além disto, estas fibras são muito frágeis, quebrando-se com muita facilidade.

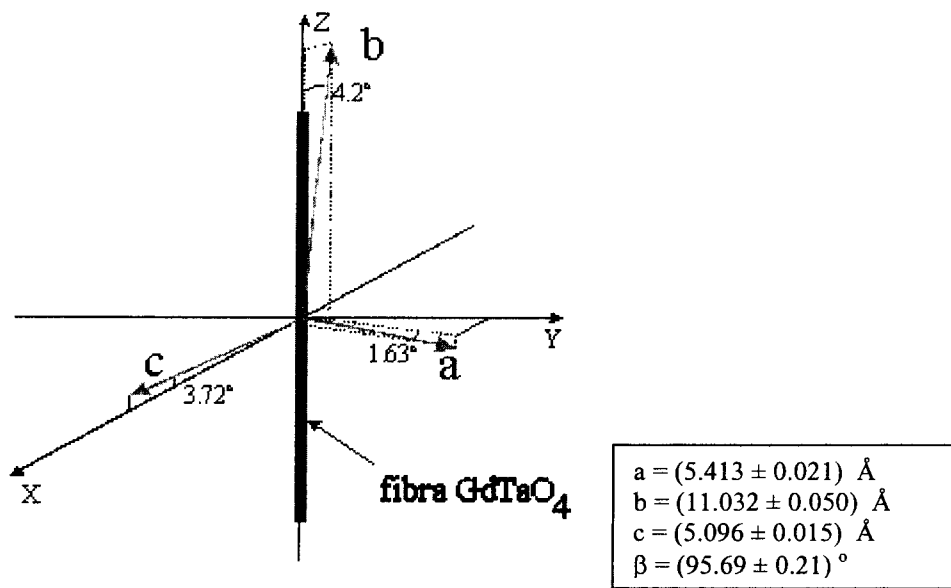
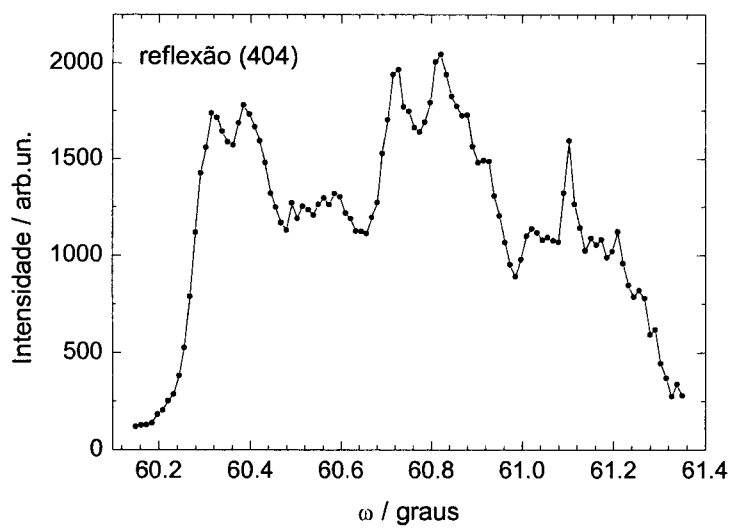
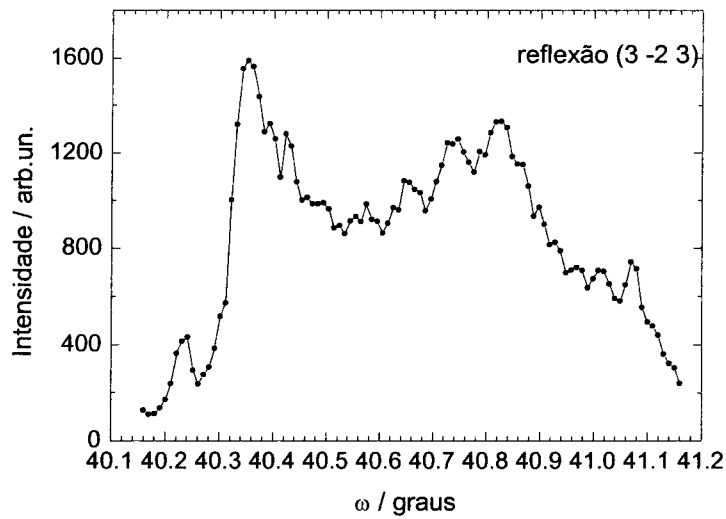


Figura 4.30. Sumário dos parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica e orientação observada para a fibra de  $\text{GdTaO}_4$ .



(a)

(Figura 4.31 continua)



(b)

**Figura 4.31. Perfis de curvas de “rocking” para as reflexões (a) (4 0 4) e (b) (3 -2 3), de uma fibra de  $GdTaO_4$  puxada na direção (0 1 0).**

Fibras puxadas em direções com os planos de clivagem paralelos ao eixo das fibras foram caracterizadas em seguida. Na Figura 4.32 são mostrados os parâmetros de rede e a orientação da uma fibra crescida numa direção próxima à direção (5 0 -3) (eixo da fibra com 2,3° de desvio) usada para caracterização. As reflexões (-2 -8 -4), (0 12 0), (2 4 4) e (3 2 -3) foram selecionadas para o estudo. Nas Figura 4.33 (a) a (d) são mostradas suas respectivas curvas de “rocking” para algumas posições ao longo da fibra. O aumento da qualidade é facilmente observado não apenas pelos valores de largura à meia altura (FWHM), que são bem menores que os da fibra anterior, mas também pela sua mínima variação ao longo da fibra evidenciando sua uniformidade. Além disto estes valores são muito bons quando comparados a outros cristais de alta qualidade [24,6,7]. Topografias de raios X são mostradas nas Figura 4.34 (a) e (b). A menor intensidade comparada com as topografias anteriores se deve ao menor tempo de exposição. É visível a maior uniformidade da reflexão ao longo da fibra, o que confirma os resultados obtidos pelas curvas de “rocking”. Pode-se observar também regiões altamente tensionadas, mas em grau bem menor que nas fibras anteriores.

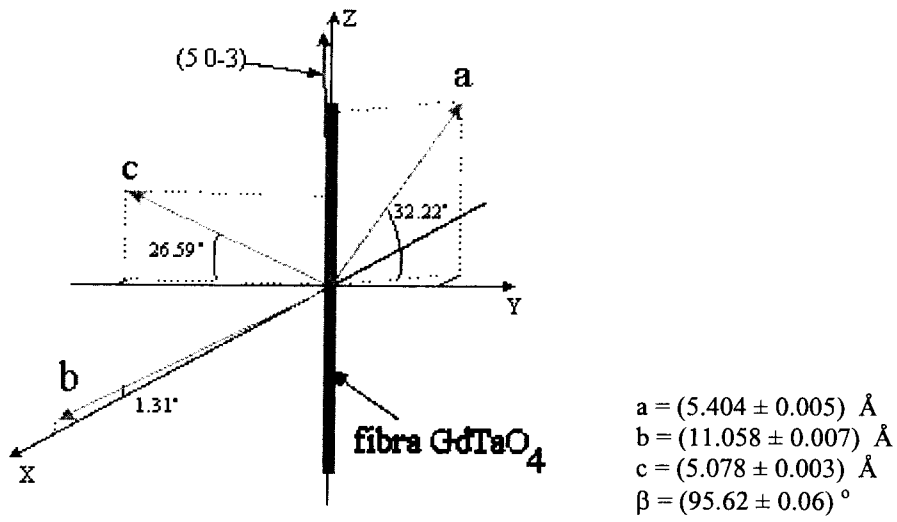
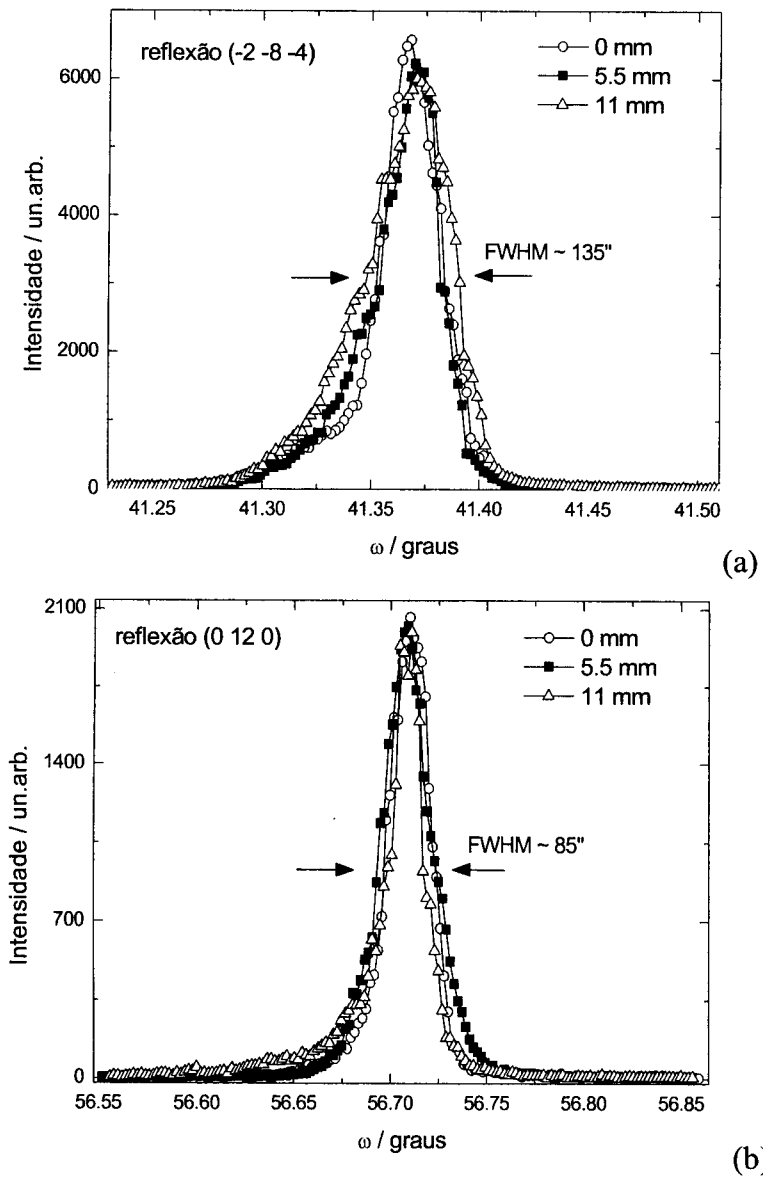
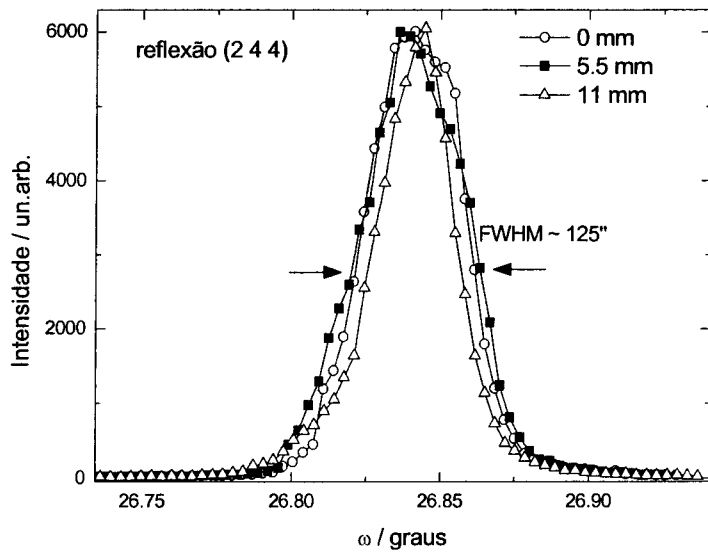


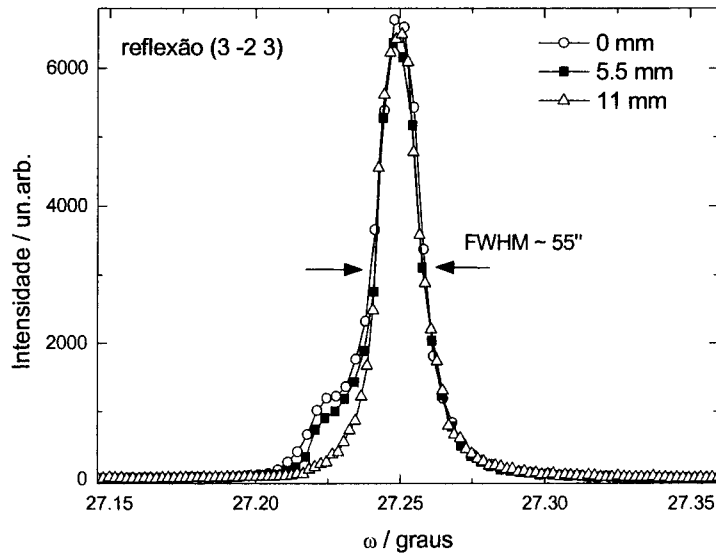
Figura 4.32. Sumário de parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica e orientação da fibra de  $\text{GdTaO}_4$  usada para caracterização da perfeição estrutural.



(Figura 4.33 continua)

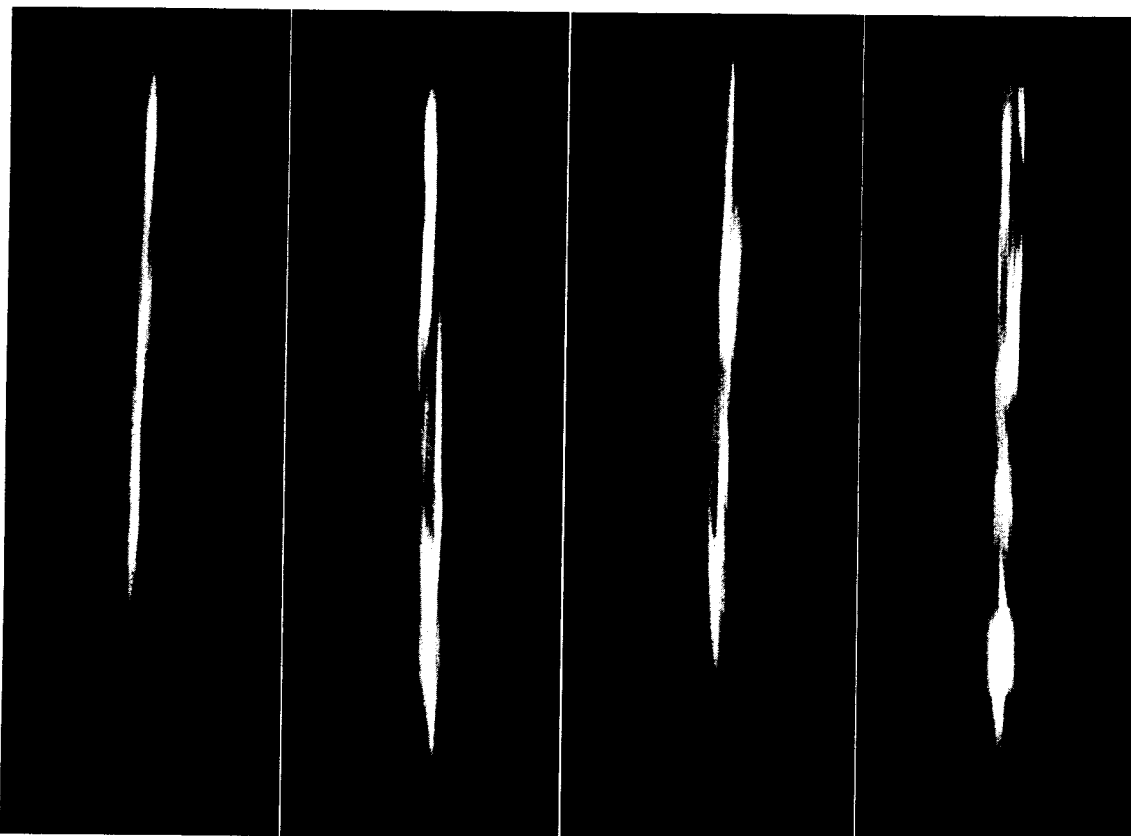


(c)



(d)

**Figura 4.33. Perfis de rocking curve de difração de raios X medidos com monocromador de quarto cristais de Ge(111) no arranjo dispersivo (+,+) para as reflexões (a) (-2 -8 -4), (b) (0 12 0), (c) (2 4 4) e (d) (3 -2 3) em diferentes posições ao longo da fibra. Fibra crescida na direção (5 0 -3).**



**Figura 4.34. Topografias de raios X das reflexões  $(-2 -8 -4)$ ,  $(0 12 0)$ ,  $(3 -2 3)$  e  $(2 4 4)$  da esquerda para a direita, no modo de reflexão com radiação  $\text{Cu K}\alpha_1$  e 15min de tempo de exposição.**

Estes resultados, então, confirmam que a qualidade estrutural é fortemente dependente da direção de crescimento, aumentando à medida que os planos de clivagem se tornam mais paralelos ao eixo da fibra.

#### **4.2.3 Sumário da seção**

Um estudo relacionando a estabilidade da zona fundida e a qualidade das fibras monocristalinas com a densidade dos pedestais foi realizado. Foi observado que crescimentos estáveis são possíveis utilizando tempo de moagem dos reagentes de 24 horas. Esta técnica de preparação de pedestais, aliada à técnica LHPG, se mostra um método rápido para obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade e possibilita a obtenção de fases cujo ponto de fusão ultrapassa  $2000^\circ\text{C}$ . A caracterização estrutural por difração de raios X mostrou que as fibras obtidas apresentam maior qualidade estrutural quando puxadas com a direção  $b$  perpendicular ao eixo de crescimento. A boa qualidade estrutural das fibras mostra que estas

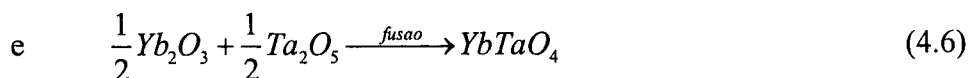
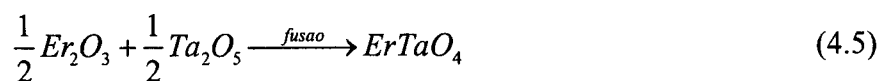
possuem grande potencialidade de aplicações para estudo de outras propriedades, como ópticas, por exemplo. Estes resultados deram origem a um trabalho tratando do crescimento e caracterização estrutural das fibras publicado no Journal of Crystal Growth [25].

### **4.3 Resultados do crescimento e caracterização dos cristais gradientes dos sistemas GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub>**

Nesta seção são apresentados os resultados pertinentes à preparação e caracterização de cristais gradientes dos sistemas GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub>. O conhecimento adquirido na preparação do composto GdTaO<sub>4</sub> foi utilizado e fibras dos compostos ErTaO<sub>4</sub> e YbTaO<sub>4</sub> foram inicialmente puxadas. A aplicação da técnica de preparação de pedestais compósitos utilizada num trabalho anterior [26] se mostrou muito eficiente para crescimento de cristais gradientes dos sistemas acima citados. A caracterização estrutural foi realizada, mostrando para os cristais GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub> o maior gradiente de espaçamento de rede já observado num cristal gradiente.

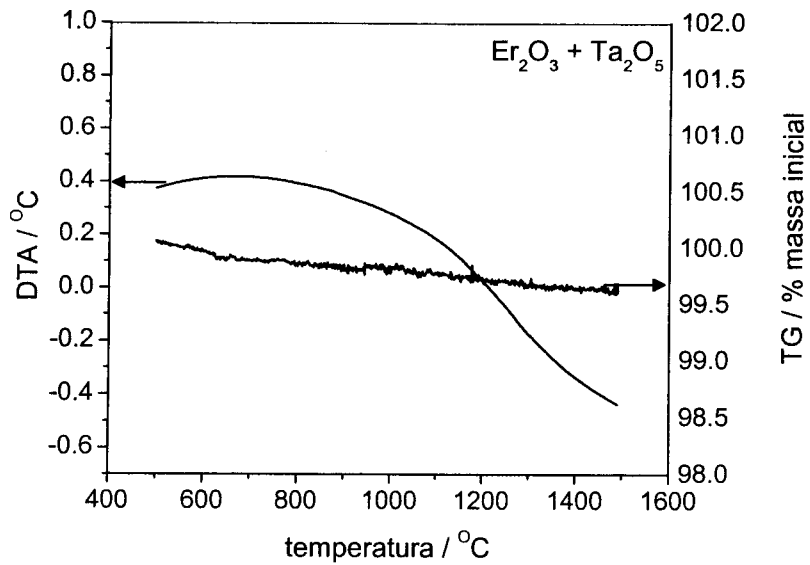
#### **4.3.1 Processamento dos pedestais e crescimento dos cristais gradientes GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub>**

Inicialmente, fibras dos compostos puros ErTaO<sub>4</sub> e YbTaO<sub>4</sub> foram preparadas para verificar o seu comportamento durante o processo de crescimento. Usando o conhecimento adquirido com a preparação das fibras GdTaO<sub>4</sub>, realizou-se um tratamento térmico prévio dos óxidos reagentes (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (REacton 99,9%), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (REacton 99,9%) e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Puratronic® 99,993%)) para eliminação de qualquer água ou carbonato presentes. Então, estes óxidos foram pesados na proporção 1:1, seguindo as reações:

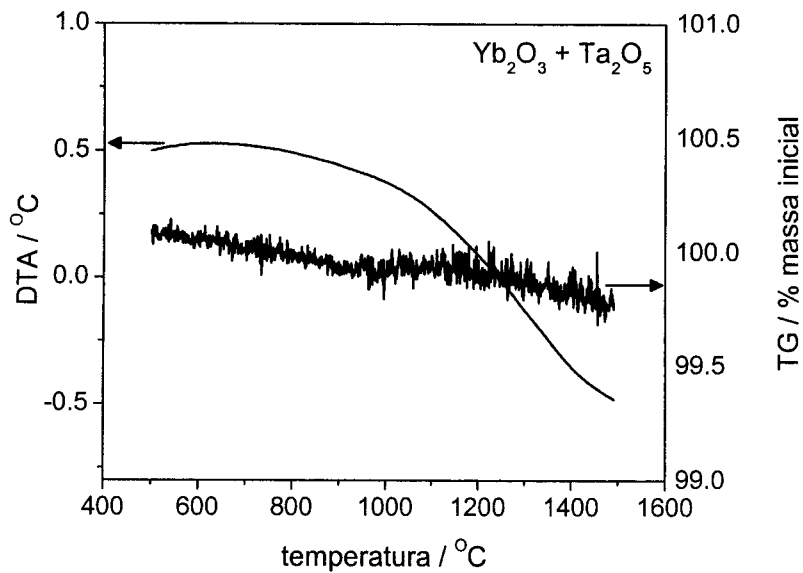




Curvas de análise térmica diferencial, até temperaturas de 1500°C, mostraram que a mistura dos óxidos apresenta comportamento semelhante à mistura de  $Gd_2O_3+Ta_2O_5$ , não apresentando nenhuma reação de estado sólido para formação da fase  $RTaO_4$  ( $R=Er$  ou  $Yb$ ). Na Figura 4.35 são mostrados as curvas de DTA juntamente com a análise termogravimétrica para as misturas  $Er_2O_3+Ta_2O_5$  e  $Yb_2O_3+Ta_2O_5$ .



(a)



(b)

**Figura 4.35.** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) para as misturas de óxidos (a)  $Er_2O_3+Ta_2O_5$  e (b)  $Yb_2O_3+Ta_2O_5$ .

Após moagem por 24 horas, pedestais separados de  $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$  foram preparados. Estes apresentaram alto grau de compactação e alta resistência mecânica semelhante aos pedestais de  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Os experimentos de crescimento mostraram alta estabilidade e as fibras foram puxadas com velocidades de 0,8mm/min em atmosfera ambiente. Na Figura 4.36 são mostradas fotografias das fibras obtidas.

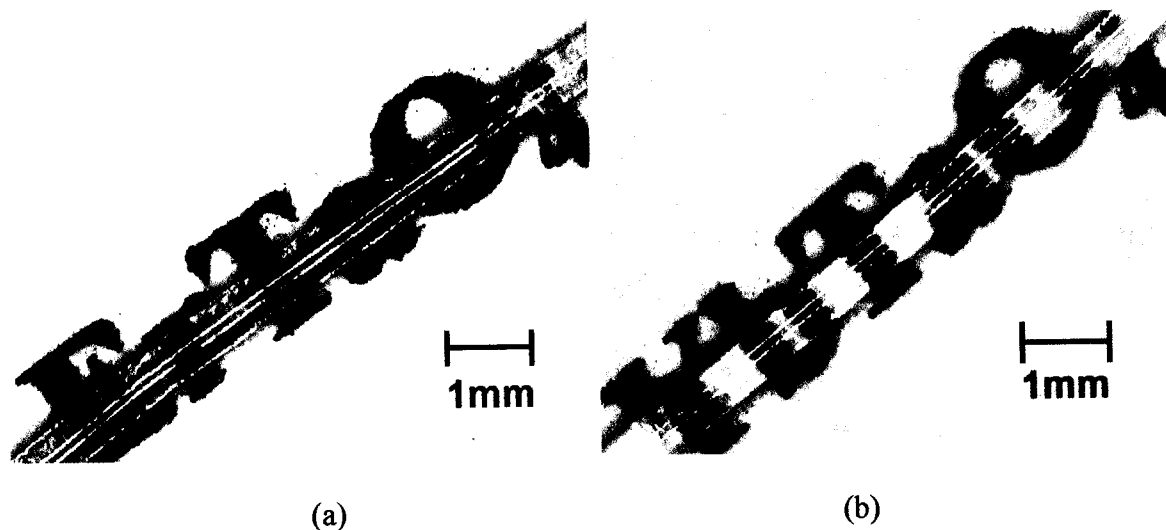
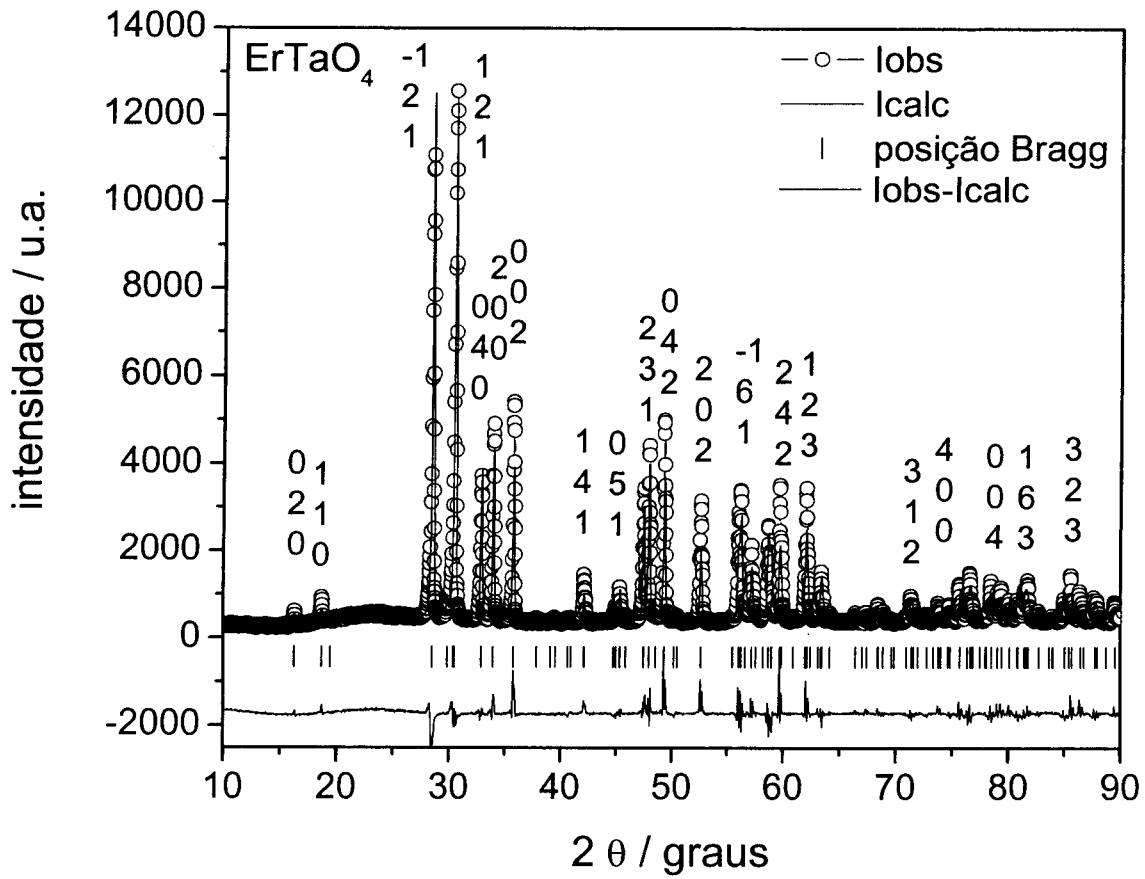
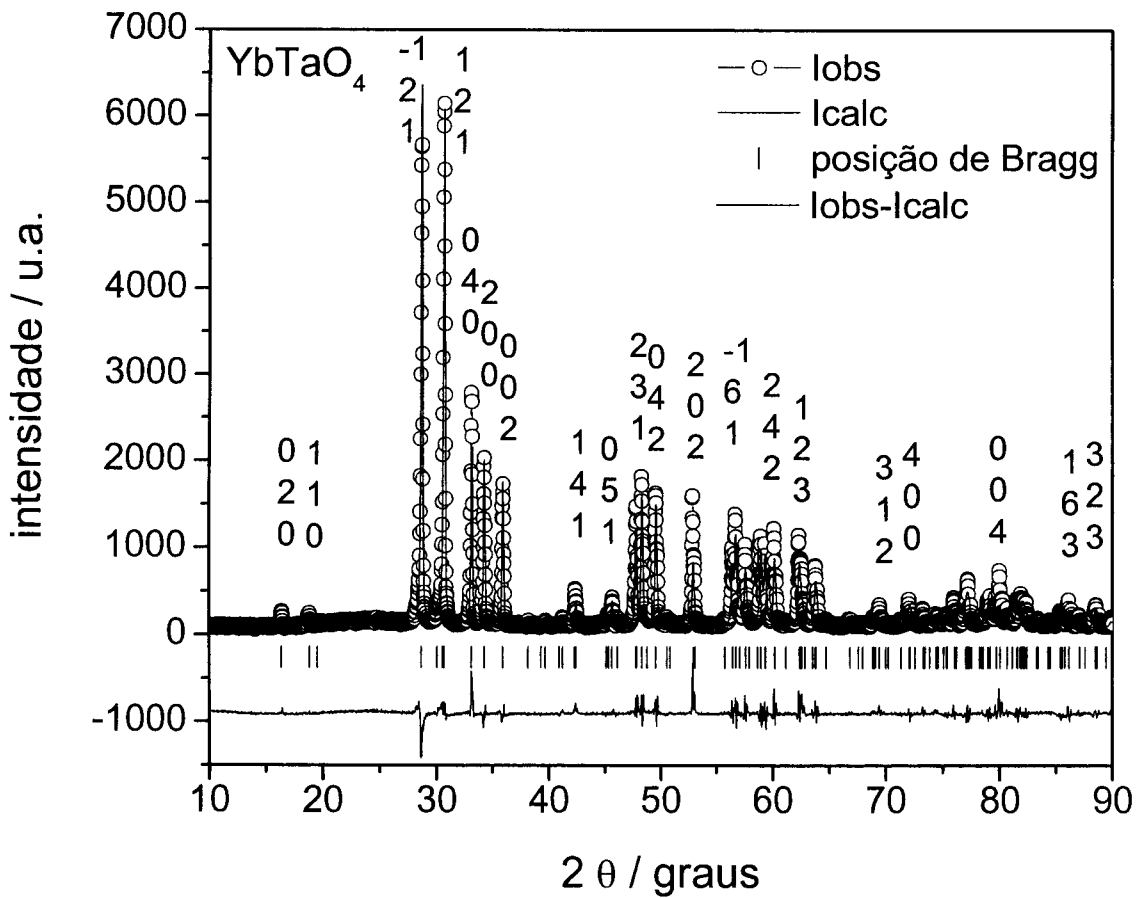


Figura 4.36. Fibras monocristalinas de (a)  $\text{ErTaO}_4$  e (b)  $\text{YbTaO}_4$ .

As fibras apresentaram diâmetro típico de 0,7mm para  $\text{ErTaO}_4$  e 0,8mm para  $\text{YbTaO}_4$  e comprimento de 30mm. Medidas de difração de raios X do pó mostraram que as fibras se cristalizaram na estrutura monoclinica, grupo espacial  $I2/a$ . Por meio de refinamento estrutural os parâmetros de célula e as posições atômicas foram determinados. Nas Figura 4.37 (a) e (b) são mostrados os difratogramas observado e simulado para as fibras  $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4$ - $\text{YbTaO}_4$ . Nas Tabelas 4-4 e 4-5 são apresentados os parâmetros obtidos. Estes parâmetros concordam com aqueles reportados na literatura [23].



(a)



(b)

Figura 4.37. Difractogramas observados e calculados para as fibras (a) ErTaO<sub>4</sub> e (b) YbTaO<sub>4</sub>.

**Tabela 4-4. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras ErTaO<sub>4</sub>.**

a / Å	b / Å	c / Å	$\beta$ / graus	V / Å <sup>3</sup>	$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>
5,304(9)	10,893(0)	5,044(7)	95,523	290,161	9,438
	X	Y	Z	B	
Er	0,25	0,618(6)	0,00	0,347(6)	
Ta	0,25	0,147(3)	0,00	0,289(9)	
O <sub>1</sub>	0,083(8)	0,485(2)	0,242(5)	0,553(2)	
O <sub>2</sub>	1,046(9)	0,702(9)	0,323(7)	0,967(8)	

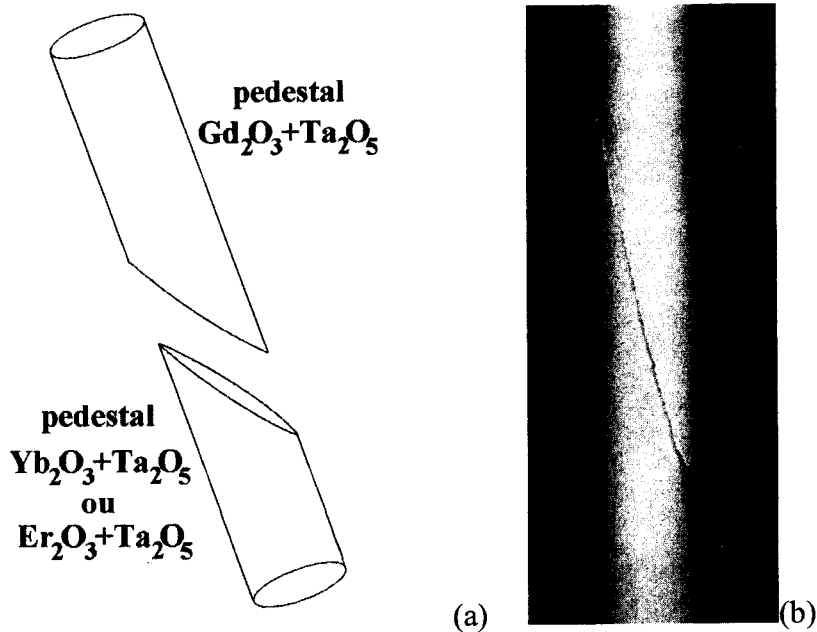
R<sub>BRAGG</sub> = 0,125

**Tabela 4-5. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras YbTaO<sub>4</sub>.**

a / Å	b / Å	c / Å	$\beta$ / graus	V / Å <sup>3</sup>	$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>
5,264(4)	10,824(6)	5,028(1)	95,438	285,237	9,734
	X	Y	Z	B	
Er	0,25	0,61945	0,00	0,347(6)	
Ta	0,25	0,14752	0,00	0,289(9)	
O <sub>1</sub>	0,068(3)	0,463(1)	0,234(5)	0,553(2)	
O <sub>2</sub>	1,009(0)	0,681(3)	0,284(7)	0,967(8)	

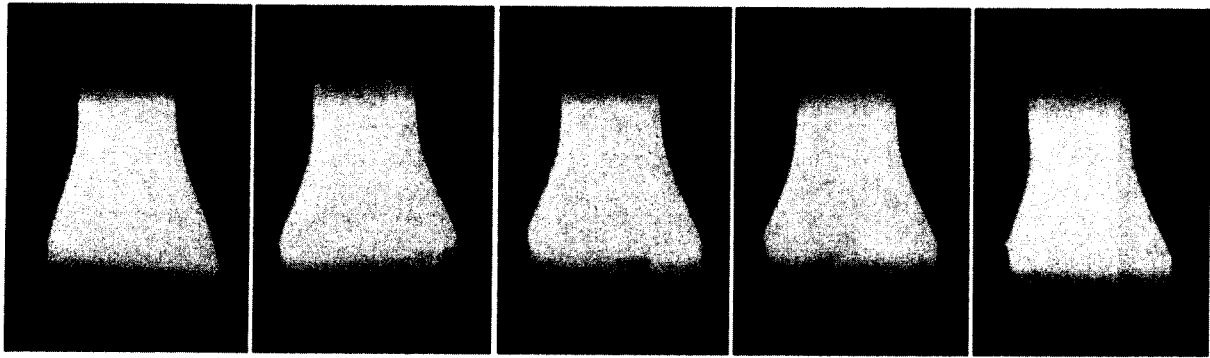
R<sub>BRAGG</sub> = 0,097

Após a obtenção das fibras puras, experimentos para obtenção de fibras gradientes GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub> foram iniciados. Para isto pedestais compósitos foram preparados a partir dos pedestais de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estes foram então cortados em forma de cunha e unidos conforme esquematizado na Figura 4.38 (a).

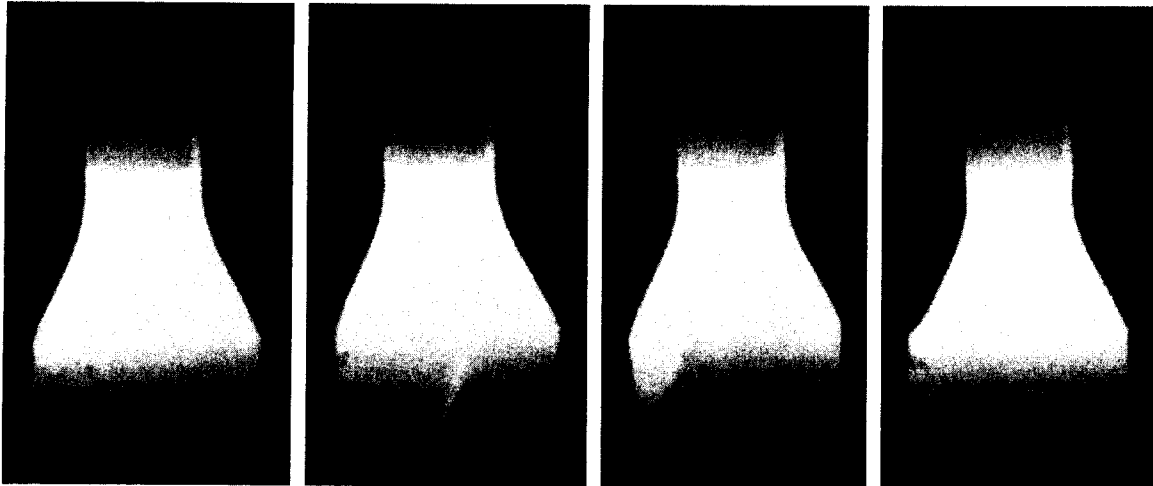


**Figura 4.38. (a) Esquema da preparação dos pedestais compósitos para crescimento das fibras gradientes (b) Pedestal compósito  $Gd_2O_3+Ta_2O_5 - Er_2O_3+Ta_2O_5$ .**

Os experimentos de crescimento mostraram alta estabilidade, uma consequência da alta densidade dos pedestais como observado na preparação de  $GdTaO_4$  puro. Em todos os experimentos um contínuo aumento da potência laser de aproximadamente 10% foi necessário devido à diferença nos pontos de fusão dos compostos  $YbTaO_4$  e  $ErTaO_4$  em relação ao composto  $GdTaO_4$ . Nas Figura 4.39 e 4.40 são mostradas imagens da zona fundida para o crescimento dos cristais gradientes de  $GdTaO_4-ErTaO_4$  e  $GdTaO_4-YbTaO_4$ , onde são observadas todas as etapas do experimento deste  $GdTaO_4$  puro passando pela região de mistura até  $ErTaO_4$  ou  $YbTaO_4$  puros. A altura da zona fundida se mantém aproximadamente constante em ambos os experimentos. Para as fibras  $GdTaO_4-ErTaO_4$  houve uma pequena variação do ângulo de molhamento de  $8^\circ$  no extremo com  $GdTaO_4$  puro até  $11^\circ$  no extremo com  $ErTaO_4$  puro. Para as fibras  $GdTaO_4-YbTaO_4$  o ângulo de molhamento variou de  $8^\circ$  para o  $GdTaO_4$  puro até  $13^\circ$  para o  $YbTaO_4$  puro.



**Figura 4.39.** Imagens da zona fundida durante crescimento do cristal gradiente  $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$ , passando pelos compostos puros  $GdTaO_4$  até  $ErTaO_4$ , da esquerda para a direita.

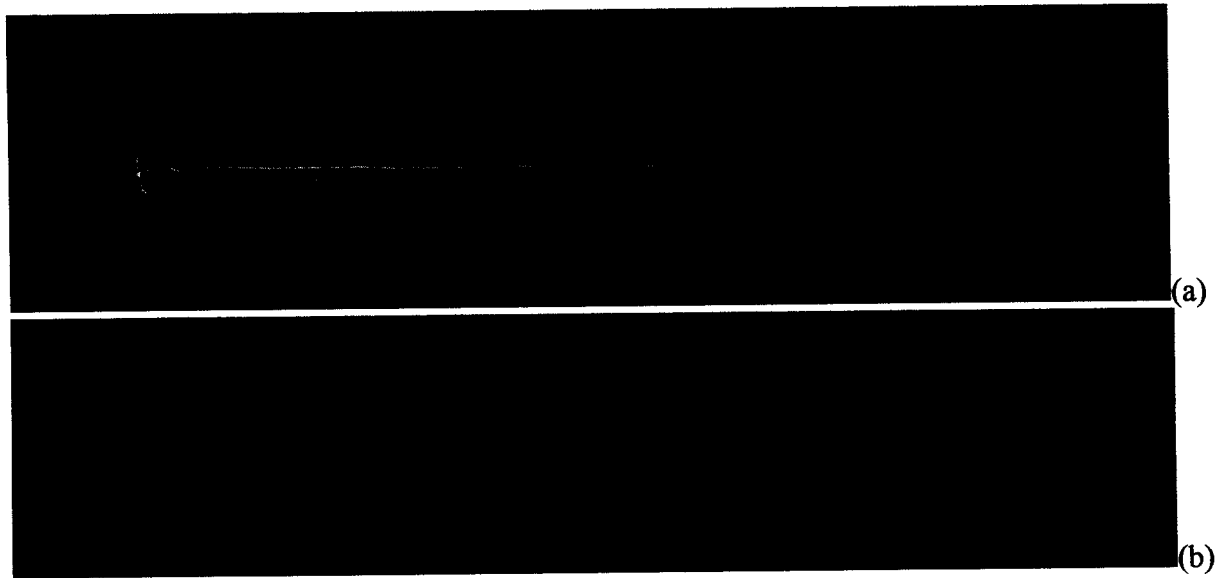


**Figura 4.40.** Imagens da zona fundida durante crescimento do cristal gradiente  $GdTaO_4$ - $YbTaO_4$ , passando pelos compostos puros  $GdTaO_4$  até  $YbTaO_4$ , da esquerda para a direita.

### 4.3.2 Caracterização dos cristais gradientes $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$ e $GdTaO_4$ - $YbTaO_4$

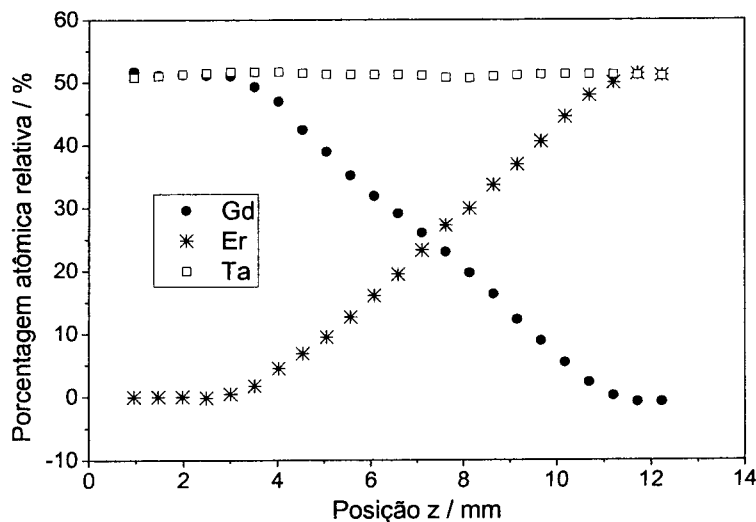
As fibras gradientes obtidas apresentaram alta transparência e nenhuma microtrinca foi observada através de microscopia óptica com magnificações de até 100X. O diâmetro das fibras gradientes obtidas variou de 0,7 a 0,9mm, dependendo da razão alimentação/puxamento. Nas Figura 4.41 (a) e (b) são mostradas fotografias de fibras monocristalinas gradientes  $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$  e  $GdTaO_4$ - $YbTaO_4$ . As pequenas flutuações de diâmetro observadas, principalmente na região de variação de composição, são devido a dificuldades no controle do volume da zona fundida devido à contínua variação das condições de crescimento por causa da contínua mudança de ponto de fusão. Na fibra  $GdTaO_4$ - $ErTaO_4$  o gradiente de composição é facilmente observado pela mudança de

coloração ao longo da fibra, de incolor no início, onde apenas  $\text{GdTaO}_4$  está presente, até rosa escuro, na extremidade com apenas  $\text{ErTaO}_4$  (cor característica de compostos dopados com  $\text{Er}^{3+}$ ). Para a fibra  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  não é possível esta visualização pois ambos os compostos,  $\text{GdTaO}_4$  e  $\text{YbTaO}_4$ , possuem cristais incolores. A região apresentando o gradiente nos cristais variou de 8 a 12mm, dependendo do diâmetro das fibras.

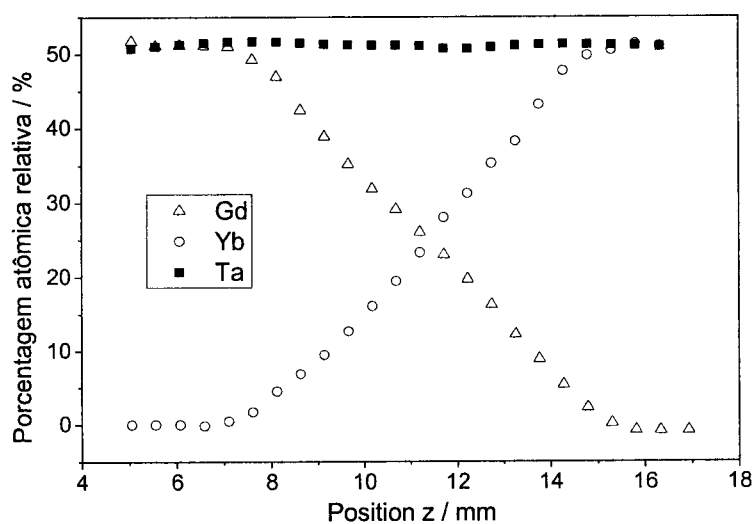


**Figura 4.41. Fibras monocristalinas com gradiente de concentração (a)  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e (b)  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ .**

Os perfis composicionais típicos ao longo dos eixos dos cristais gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  são mostrados nas Figura 4.42 (a) e (b). Os íons  $\text{Gd}^{3+}$  são uniformemente substituídos pelos íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , enquanto a composição de  $\text{Ta}^{5+}$  permanece constante. O gradiente de composição axial máximo observado nas fibras foi de aproximadamente 16%/cm para ambas as fibras. A região com gradiente de concentração (de ~ 3mm até 11mm para o cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e de ~ 7mm até 15mm para o cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ ) apresenta ótima linearidade comprovando a eficácia da técnica no controle do perfil composicional.



(a)



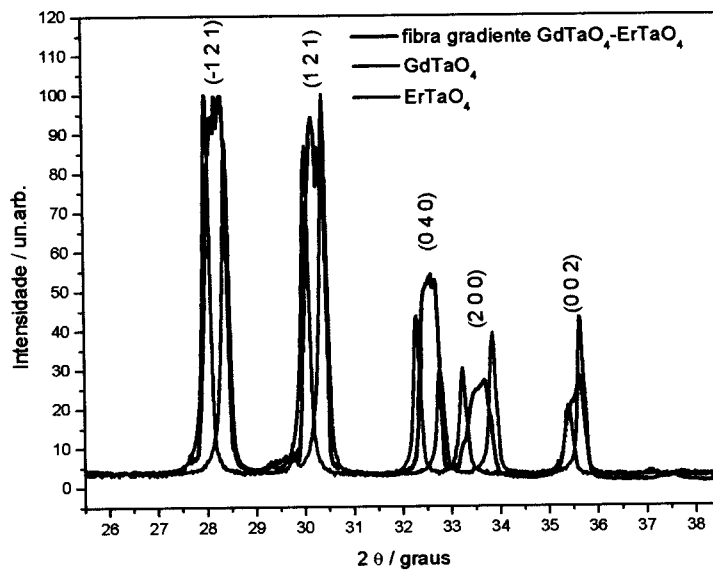
(b)

**Figura 4.42. Perfil composicional medidos por EDX para cristais gradientes (a)  $GdTaO_4-ErTaO_4$  e (b)  $GdTaO_4-YbTaO_4$ .**

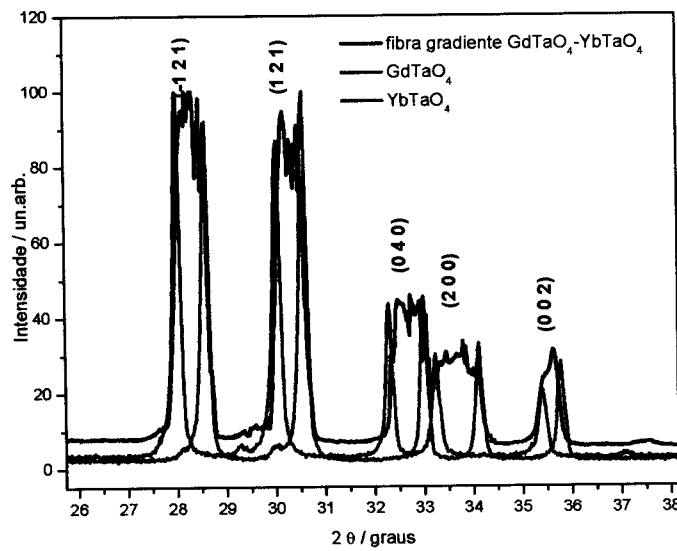
Para uma avaliação estrutural inicial das fibras gradientes difratogramas de raios X do pó foram estudados. Para isso de 3 a 4 fibras foram pulverizadas. Nas Figura 4.43 (a) e (b) são mostrados difratogramas obtidos dos cristais gradientes  $GdTaO_4-ErTaO_4$  e  $GdTaO_4-YbTaO_4$  na região de  $2\theta$  entre  $26^\circ$  e  $38^\circ$ . Os cristais se cristalizaram na estrutura monoclinica, com grupo espacial  $I2/a$ . Para facilitar a visualização foram plotados também os padrões dos compostos puros  $GdTaO_4$ ,  $ErTaO_4$  e  $YbTaO_4$ , mostrando as reflexões indexadas neste intervalo. O alargamento observado no padrão dos cristais gradientes ocorre devido à mistura



dos compostos e é uma evidência direta do gradiente de composição (e do parâmetro de rede), ao longo do comprimento da fibra.



(a)



(b)

**Figura 4.43. Difratoograma de raios X do pó dos cristais gradientes (a) GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub> e (b) GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub>, juntamente com difratogramas associados aos compostos puros GdTaO<sub>4</sub>, ErTaO<sub>4</sub> e YbTaO<sub>4</sub>.**

Uma estimativa do gradiente de parâmetros de rede para estas fibras gradientes foi primeiramente realizada a partir dos resultados de parâmetros de célula obtidos através de difração de raios X para os compostos puros GdTaO<sub>4</sub>, ErTaO<sub>4</sub> e YbTaO<sub>4</sub>, e medidas de perfil

composicional (Figura 4.42 (a) e (b)). Foram escolhidas fibras com o máximo gradiente composicional para estas estimativas. De acordo com os resultados apresentados na seção 4.2 e anteriormente neste capítulo tem-se os parâmetros que estão sumarizados na Tabela 4-6.

**Tabela 4-6. Parâmetros de rede para cristais GdTaO<sub>4</sub>, ErTaO<sub>4</sub> e YbTaO<sub>4</sub> obtidos pelo método de Rietveld.**

Composto	a / Å	b / Å	c / Å	B
GdTaO <sub>4</sub>	5,405±0,006	11,062±0,011	5,085±0,005	(95,70±0,08)°
ErTaO <sub>4</sub>	5,304±0,005	10,893±0,004	5,044±0,002	(95,52±0,02)°
YbTaO <sub>4</sub>	5,264±0,004	10,824±0,006	5,028±0,001	(95,43±0,08)°

Através de medidas de perfil composicional, os cristais GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub> apresentaram comprimento mínimo da região do gradiente de 0,9mm, e portanto obtemos as seguintes estimativas de gradiente para os parâmetros de rede:

$$\Delta a / \bar{a} / z = 2,33\% / cm, \Delta b / \bar{b} / z = 1,92\% / cm \text{ e } \Delta c / \bar{c} / z = 0,98\% / cm,$$

onde  $\bar{a} = 5,35 \text{ \AA}$ ,  $\bar{b} = 10,98 \text{ \AA}$  e  $\bar{c} = 5,06 \text{ \AA}$ .

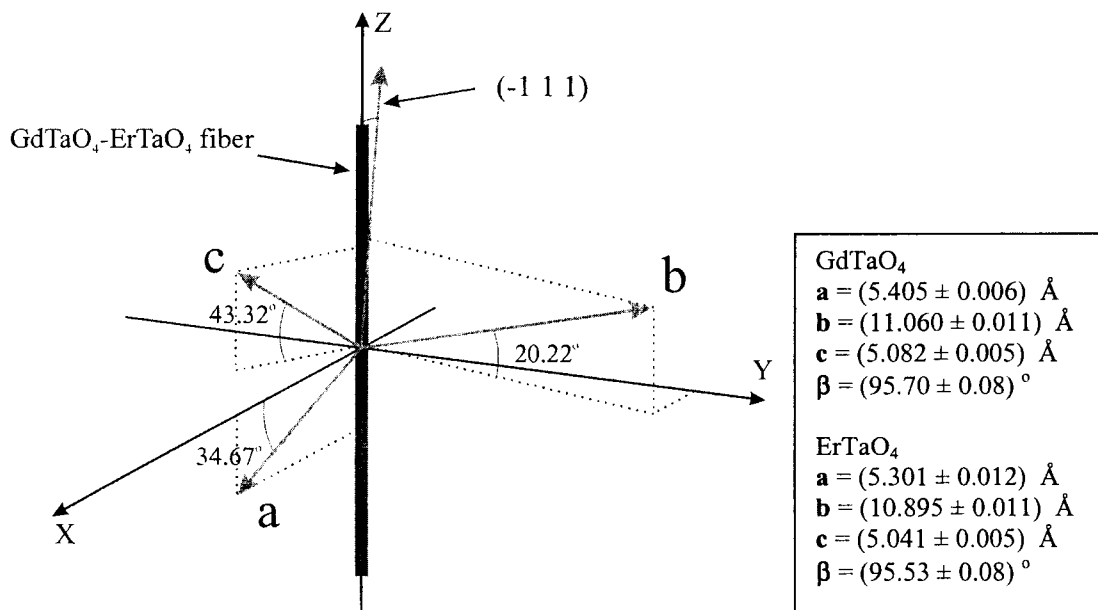
Para a fibra YbTaO<sub>4</sub> a região gradiente possui aproximadamente 0,8mm e, então, obtem-se as seguintes estimativas:

$$\Delta a / \bar{a} / z = 3,04\% / cm, \Delta b / \bar{b} / z = 2,73\% / cm \text{ e } \Delta c / \bar{c} / z = 1,23\% / cm,$$

onde  $\bar{a} = 5,35 \text{ \AA}$ ,  $\bar{b} = 10,95 \text{ \AA}$  e  $\bar{c} = 5,05 \text{ \AA}$ .

Estas estimativas são valores menores que os valores reais, uma vez que está sendo considerado o intervalo de início do gradiente, onde ocorre a transição do composto puro para o gradiente linear que possui aproximadamente 2mm (ver Figura 4.42 (a) e (b)). Os valores estimados para o cristal GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub> são intermediários entre os valores apresentados para outros cristais gradientes reportados na literatura [27-29]. Já para os cristais GdTaO<sub>4</sub>-YbTaO<sub>4</sub> os valores estimados, principalmente para o parâmetro a, são os maiores já observados para cristais gradientes.

Para avaliar a qualidade cristalina das fibras gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$ , foi usado um cristal tendo a direção de crescimento próxima à direção  $(-1\ 1\ 1)$  (com desvio de aproximadamente  $2,8^\circ$ ). Este cristal apresentou uma região gradiente de aproximadamente 10mm. Os parâmetros de célula unitária para os compostos puros  $\text{GdTaO}_4$  e  $\text{ErTaO}_4$  (presentes nas extremidades), determinados num difratômetro de 4 círculos e radiação  $\text{Cu K}\alpha$  são mostrados na Figura 4.44. Estes valores estão em perfeita concordância com aqueles reportados na literatura e confirmam os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld.



**Figura 4.44. Sumário da orientação cristalográfica do cristal gradiente  $\text{GdTaO}_4 - \text{ErTaO}_4$ , usado para estudo da qualidade cristalina e parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica, determinados num difratômetro de 4 círculos.**

As reflexões  $(2\ -2\ 2)$ ,  $(4\ 0\ 4)$  e  $(4\ -4\ 4)$  foram selecionadas para estudar a variação do espaçamento interplanar, bem como a qualidade estrutural. Estas reflexões foram escolhidas porque seus planos de difração de Bragg são aproximadamente paralelos ao eixo da fibra (desvio de aproximadamente  $5,8^\circ$ ,  $6^\circ$  e  $0,1^\circ$  para as reflexões  $(2\ -4\ 2)$ ,  $(4\ 0\ 4)$  e  $(4\ -4\ 4)$  respectivamente). Nas Figura 4.45 (a) e b(b) são mostrados os perfis de curvas de “rocking” das reflexões  $(2\ -2\ 2)$  e  $(4\ 0\ 4)$  e na Figura 4.46 perfis de curvas de “rocking” da reflexão  $(4\ -4\ 4)$  para algumas posições ao longo da fibra.

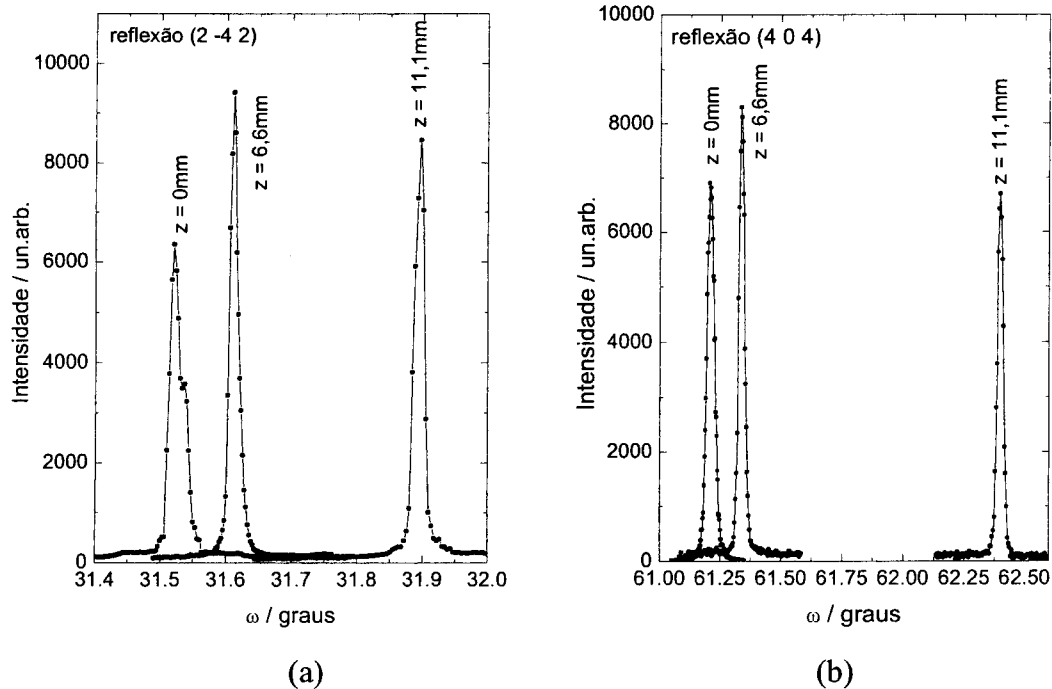


Figura 4.45. Perfis de curvas de “rocking” obtidos com um monocromador de 4 cristais de Ge(111) no arranjo dispersivo (+,+) selecionando radiação Cu  $K_{\alpha 1}$  para as reflexões (a) (2 -4 2) e (b) (4 0 4) em diferentes posições ao longo da fibra.

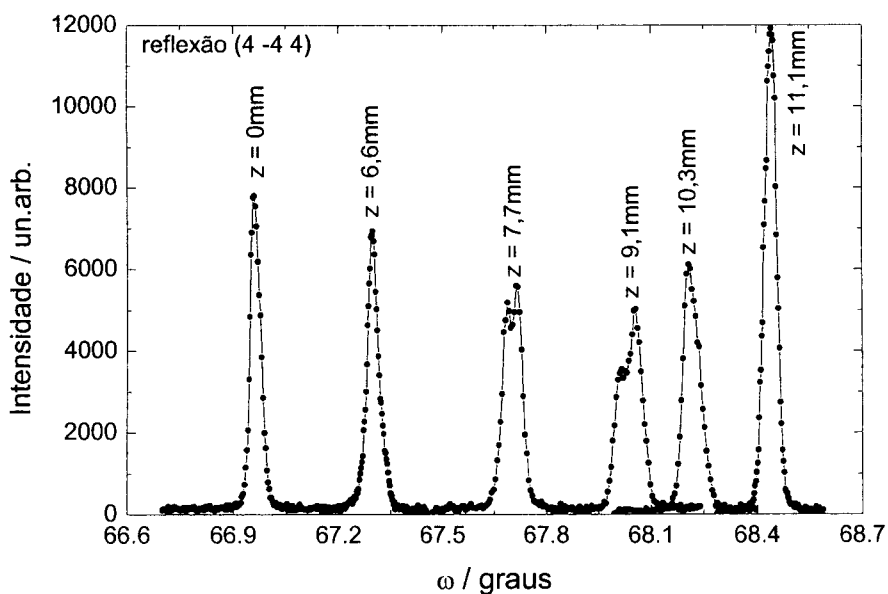
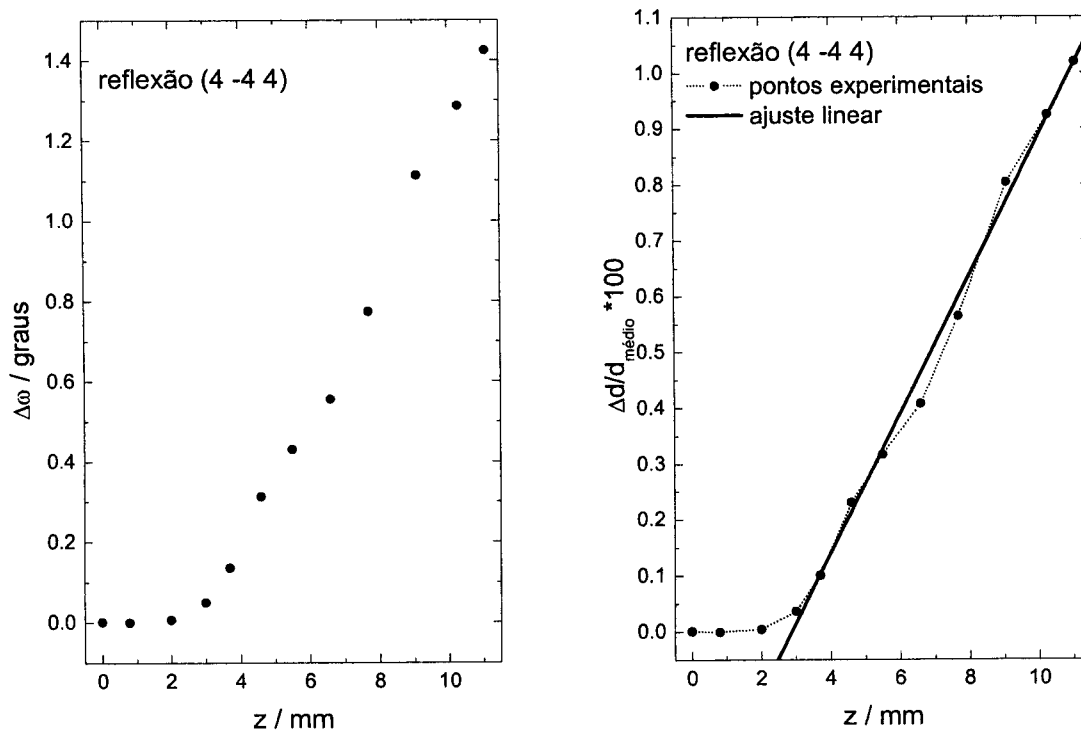


Figura 4.46. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X de um cristal gradiente GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub>, correspondendo à reflexão (4 -4 4) para diferentes posições ao longo de uma fibra puxada na direção (-1 1 1).

Nos extremos ( $z = 0$  e  $11,1\text{mm}$ ), os perfis apresentam picos bem definidos com um valor de largura à meia altura de 62 e 28 segundos de arco para a reflexão (2 -4 2), 100 e 61

segundos de arco para a reflexão (4 0 4) e 89 e 105 segundos de arco para a reflexão (4 -4 4). Estes valores mostram que nestas regiões, onde apenas os compostos puros estão presentes, o cristal possui boa qualidade estrutural quando comparado a outros cristais de alta qualidade reportados na literatura. Para as posições medianas ( $6\text{mm} \leq z \leq 10\text{mm}$ ), os picos apresentam sub-estruturas e possuem maior largura à meia altura, evidenciando a menor qualidade estrutural do cristal na região onde ocorre a mistura dos compostos (Figura 4.46). Os valores de largura a meia altura estão no intervalo de 150 a 200 segundos de arco. Da Figura 4.46 pode ser visto claramente a variação do ângulo de Bragg ao longo do cristal, que corresponde a uma variação nos parâmetros de rede, em consequência da variação da composição, como esperado.

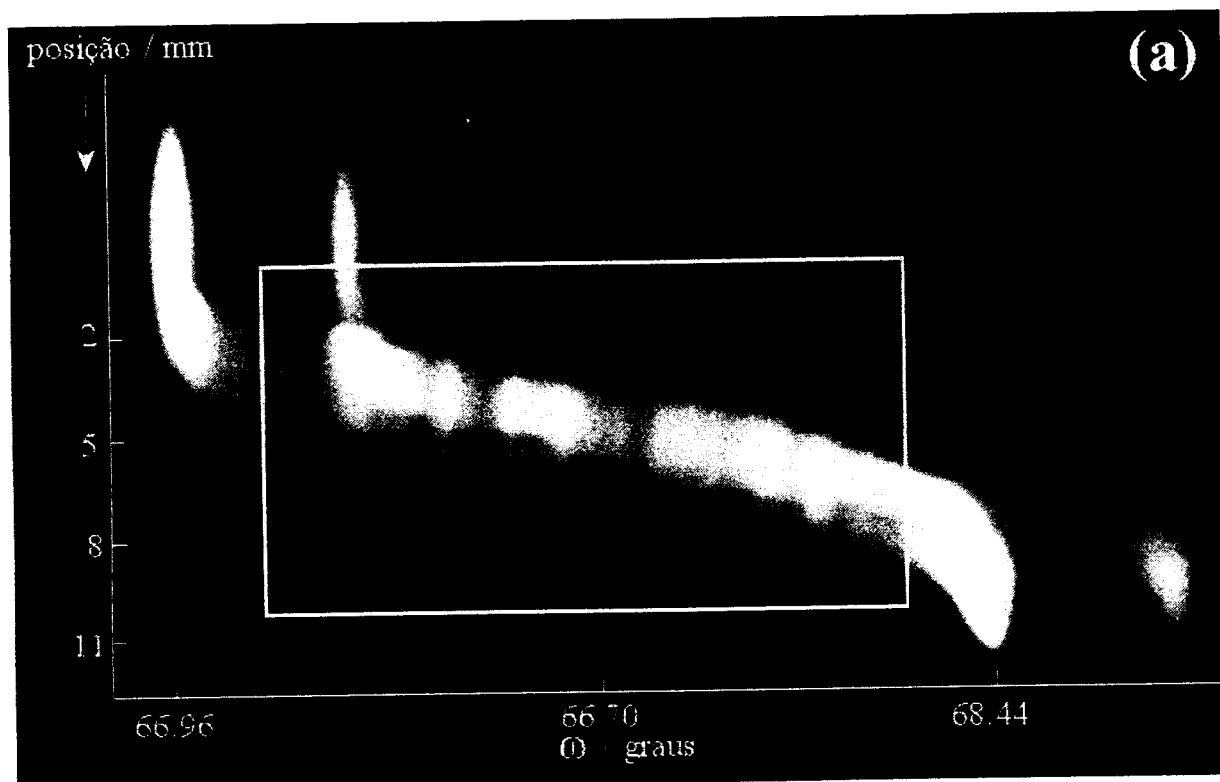
Estes resultados permitiram plotar e calcular a variação relativa da distância interplanar (para os planos (4 -4 4)) em função da posição. Na Figura 4.47 são mostrados a variação do ângulo de Bragg e a variação relativa da distância interplanar para a reflexão (4 -4 4) com a posição. O ajuste linear na região do gradiente (com coeficiente de correlação igual a 0,995) resultou num gradiente de distância interplanar  $\Delta d_{(4-44)} / \bar{d}_{(4-44)} / z = 1,24\% / \text{cm}$ , onde  $\Delta d_{(4-44)}$  é a variação da distância interplanar para a reflexão (4 -4 4) e  $\bar{d}_{(4-44)}$  é a distância interplanar média para esta reflexão. Este valor é intermediário aos valores publicados para outros cristais gradientes [27-29] e compatível com as estimativas feitas anteriormente.



**Figura 4.47. Medidas da variação do ângulo de Bragg (esquerda) e variação percentual relativa do espaçamento interplanar para a reflexão (4 -4 4) (direita), em função da posição ao longo do cristal (posição  $z = 0$  indicando a extremidade com o composto puro  $\text{GdTaO}_4$ ).**

Para verificar a qualidade global dos cristais gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  topografias de difração de raios X foram feitas, apenas no modo de reflexão por causa da alta absorção das amostras que impossibilita medidas no modo de transmissão. Na Figura 4.48(a) é mostrada a topografia da reflexão (4 -4 4) para a mesma fibra estudada anteriormente. A imagem foi obtida girando continuamente a fibra num intervalo de  $1,48^\circ$ , possibilitando que todo o cristal cumprisse a condição de difração de Bragg. Na figura são observadas as difrações de ambas as linhas  $K_{\alpha 1}$  (imagem mais intensa) e  $K_{\alpha 2}$  (imagem menos intensa) do Cu. As faixas verticais, com brilho mais intenso (extremos), correspondem às regiões sem gradiente (compostos puros) e a faixa inclinada, com menor intensidade, corresponde à região onde o gradiente esta presente. A maior intensidade das regiões extremas é um indicativo da maior ordem estrutural nestas regiões, fato confirmado pelas curvas de “rocking”. Na região mediana, além da menor intensidade, podem ser observadas variações de intensidade

evidenciando a menor qualidade estrutural das amostras na região de mistura dos dois compostos. Isto foi também verificado na Figura 4.46, onde não apenas se observam variações na largura à meia altura do picos mas também variações no valor de intensidade dos picos. Na Figura 4.48(b) são mostradas imagens ampliadas para diferentes posições angulares na região do gradiente (região demarcada na Figura 4.48(a)). Cada imagem foi coletada com 3 min de tempo de exposição. Nestas imagens é possível observar mais detalhadamente a qualidade estrutural da região que está difratando. A intensidade depende fortemente da posição angular não apenas na linha  $K_{\alpha 1}$  mas também na  $K_{\alpha 2}$ , apesar de menos notadamente. Além disso a região difratante não é uniforme, apresentando linhas verticais mais intensas. Isto foi observado nos perfis de curvas de “rocking” onde se mediam picos com vários sub-picos. A dimensão horizontal de cada uma das imagens mostra o tamanho da região do cristal que satisfaz a condição de Bragg que, neste caso, está definida pela divergência angular e cromaticidade do feixe de raios X e pela variação dos parâmetros de rede da fibra.

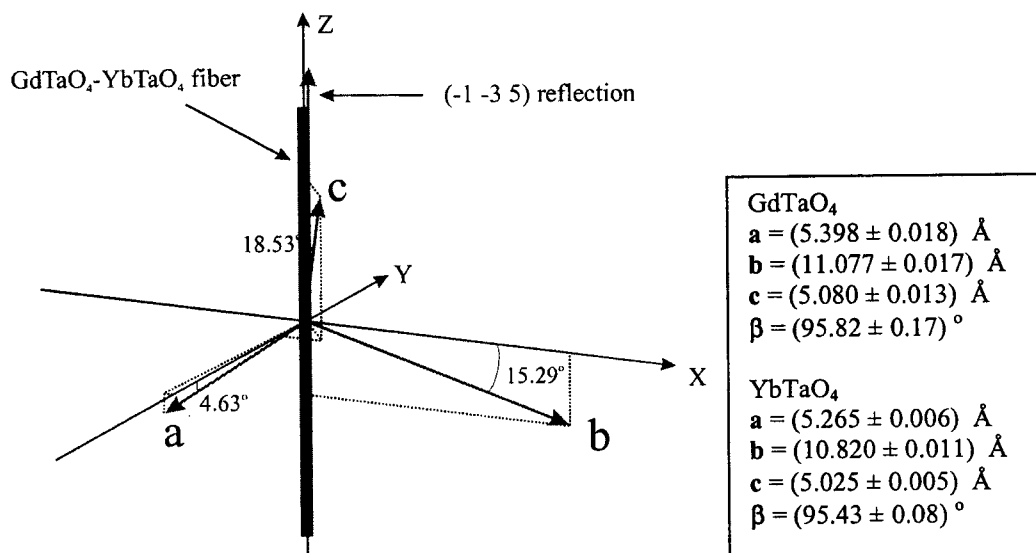


**Figura 4.48. (a) Imagem de topografia de difração de raios X (modo de reflexão) para a reflexão (4 -4 4) de um cristal gradiente  $GdTaO_4-ErTaO_4$ , obtida com radiação  $Cu K_\alpha$  e 45 min de tempo de exposição (b) Imagens ampliadas da região demarcada na figura (a) para diferentes posições angulares com 3 min de tempo de exposição cada.**

Para estimar a qualidade cristalina das fibras gradientes  $GdTaO_4-YbTaO_4$ , foi usada uma fibra puxada aproximadamente na direção  $(-1 -3 5)$  (desvio de aproximadamente  $0,22^\circ$ ), apresentando uma região gradiente de aproximadamente 10mm. A orientação cristalina da



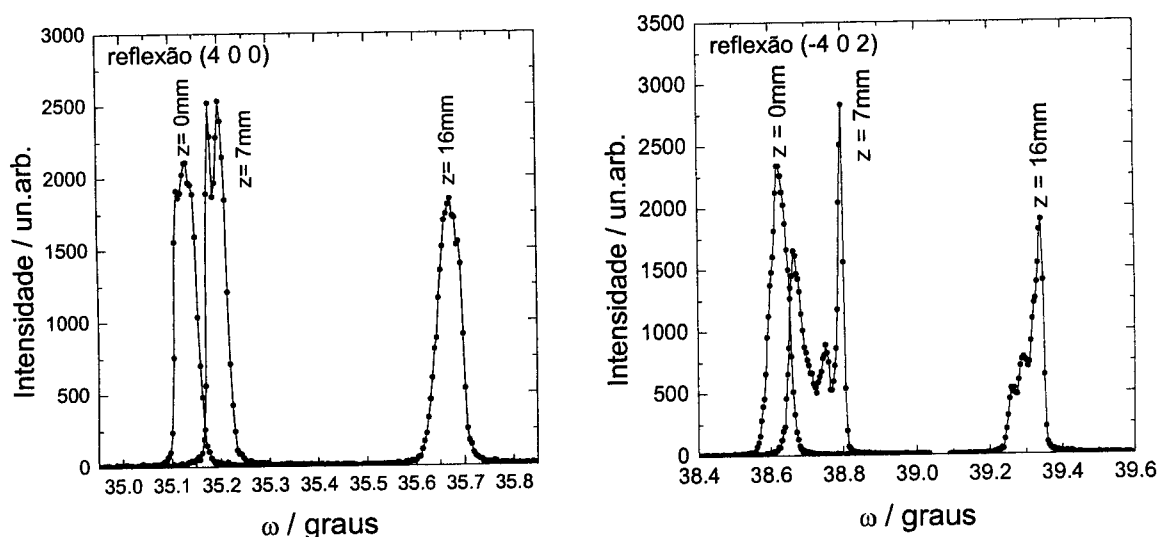
fibra e os parâmetros de célula unitária, encontrados usando um difratômetro de 4 ciclos e radiação  $\text{Cu K}\alpha$  que veio de um tubo de raios X convencional, são mostrados na Figura 4.49.



**Figura 4.49.** Sumário da orientação cristalográfica de uma fibra gradiente  $\text{GdTaO}_4 - \text{YbTaO}_4$  e dos parâmetros de célula unitária da estrutura monoclinica, determinados num difratômetro de 4 círculos.

Para determinar a qualidade da rede cristalina, perfis de curvas de “rocking” foram feitos para algumas reflexões em diferentes regiões do cristal, bem como topografias de raios X. Em todas as medições se teve que utilizar uma fenda horizontal de 0,1mm para limitar a região vertical (sobre o eixo da fibra), iluminada da fibra e, assim, diminuir o efeito da variação dos parâmetros de rede (para a fibra gradiente de  $\text{GdTaO}_4 - \text{ErTaO}_4$  foi suficiente utilizar uma fenda de 0,3mm, mas no caso desta nova fibra a grande variação dos parâmetros de rede obrigou a diminuir para 0,1mm). Inicialmente as reflexões (4 0 0), (-4 0 2) foram selecionadas para estudo. Na Figura 4.50 são mostrados os perfis de curvas de “rocking” para as reflexões (4 0 0) e (-4 0 2) em diferentes posições ao longo da fibra. Para o caso da reflexão (4 0 0) os valores de largura a meia altura ficaram entre 78 e 115 segundos de arco. Estes valores também mostram que, nestas regiões, os cristais são de boa qualidade. Para o caso da reflexão (-4 2 0) ocorre uma complicação como se pode observar na figura, os perfis de curvas de “rocking” não são bem definidos mostrando vários sub-picos (exceto para  $z =$

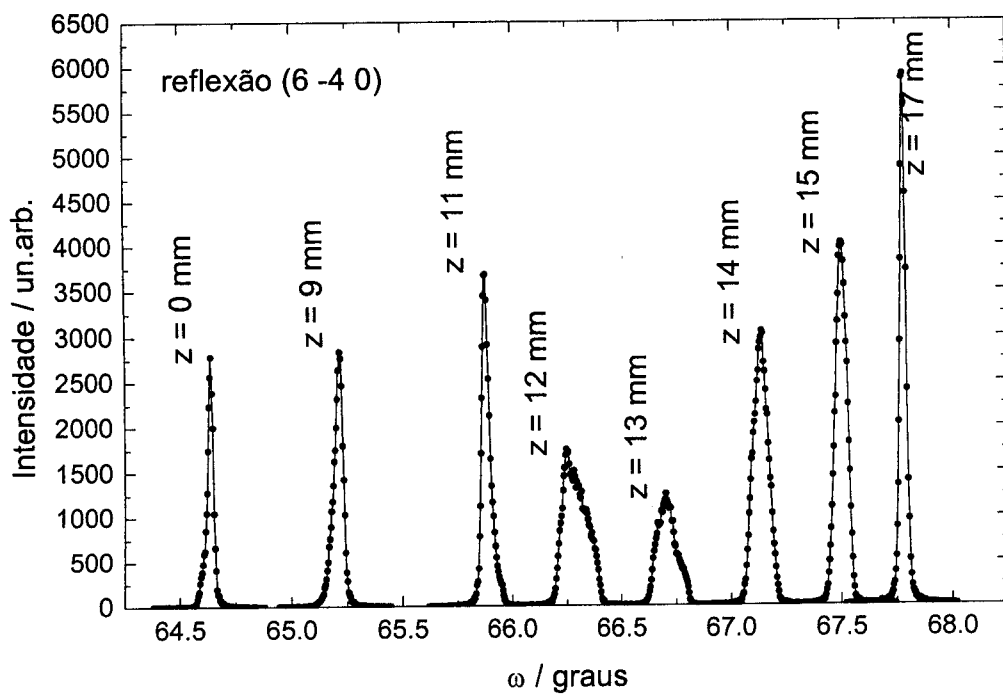
0). Isto é devido ao fato que esta reflexão se encontra aproximadamente  $33^\circ$  fora do plano perpendicular ao eixo da fibra, logo a área do plano iluminada sobre a fibra é grande ( $\sim 0,2\text{mm}$ ) e regiões cristalinas com diferentes parâmetros de rede estão difratando. Note que os valores dos perfis curvas de “rocking”, correspondentes às posições de  $z = 0\text{mm}$  e  $z = 16\text{mm}$ , estão mais bem definidas, onde, devido à presença apenas dos compostos puros, a qualidade cristalina é maior. Esta reflexão foi estudada para mostrar a importância de se escolher reflexões de planos próximos ao eixo de crescimento, principalmente se a fibra é gradiente. Todos os gráficos mostrados correspondem aos ‘melhores’ perfis obtidos para cada posição de  $z$  (a fibra foi montada numa cabeça goniométrica com possibilidade de translação em duas direções perpendiculares ao eixo da fibra, o que permite deslocar a fibra na frente do feixe para encontrar regiões ‘melhores’, sem modificar a posição  $z$ ).



**Figura 4.50. Perfis de curvas de “rocking” obtidos com um monocromador de 4 cristais de Ge(111), no arranjo dispersivo (+,+) selecionando radiação Cu  $K_{\alpha 1}$  para as reflexões (4 0 0) e (-4 0 2), em diferentes posições ao longo da fibra.**

Para medir a variação de parâmetros de rede e obter as imagens topográficas, escolheu-se a reflexão (6 -4 0) por encontrar-se no plano perpendicular ao eixo da fibra (desvio de apenas  $0,4^\circ$ ) e por dar-se num ângulo de Bragg grande ( $2\theta_{\text{Bragg}} \sim 131^\circ$ ) para poder se obter informação (planos cristalinos difratando os fótons) sobre toda a seção da fibra.

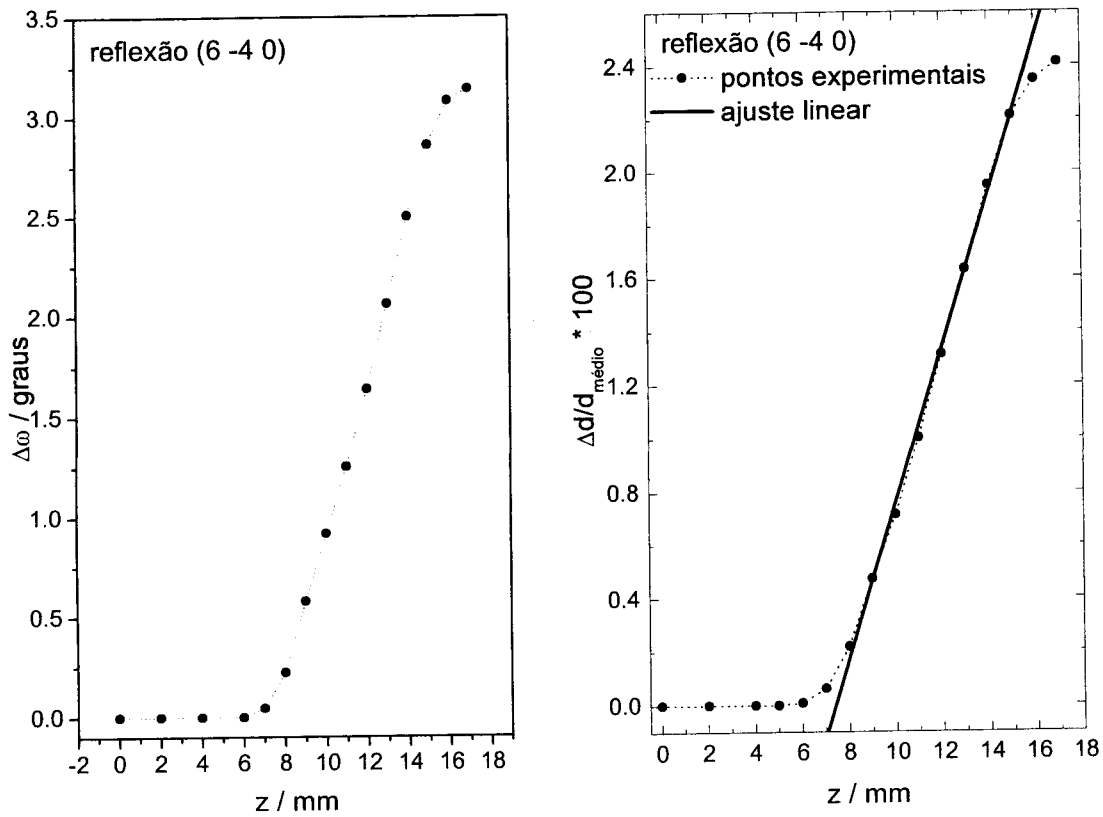
Além disso, para obter informação sobre maior volume de material devemos usar ângulos altos de Bragg (em ângulos baixos apenas fótons difratados sobre a borda da fibra serão detectados). Na Figura 4.51 são mostrados alguns dos perfis de difração para a reflexão (6 -4 0) para diferentes posições sobre o eixo da fibra. Se observa o mesmo efeito notado anteriormente: para as posições centrais (onde a variação do parâmetro de rede é maior) se tem perfis com maior valor de largura a meia altura. Isto se deve a dois fatores: i) a qualidade cristalina se mostra diminuída pela presença dos dois compostos como no cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$ , ii) no caso deste cristal, efeitos de um feixe incidente de 0,1mm num cristal com grande variação de parâmetro de rede, que requerem uma grande correção.



**Figura 4.51. Perfis de curvas de “rocking” de difração de raios X de um cristal gradiente  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ , correspondendo à reflexão (6 -4 0), para diferentes posições ao longo do cristal. A direção de crescimento é (-1 -3 5).**

A partir dos perfis de difração em função de  $z$  (com  $z = 0$  mm indicando o extremo com  $\text{GdTaO}_4$  puro), pode-se plotar e calcular a variação relativa  $\Delta d/d_{\text{médio}}$ , onde novamente  $\Delta d$  é a variação da distância interplanar para a reflexão em estudo (neste caso  $d(6 -4 0)$ ),

relativa ao valor médio  $d_{\text{médio}}$  de  $d_{6-40}$ . A fibra foi transladada verticalmente, de um extremo ao outro, sobre o feixe colimado de 0,1mm de diâmetro com uma fenda, e para cada posição se mediu o perfil de difração em função do ângulo de difração  $\omega$  (e em função de  $\theta$ ), para se determinar o valor de  $d_{6-40}$ . Na Figura 4.52 são mostrados a variação do ângulo de Bragg e a variação relativa da distância interplanar para a reflexão (6 -4 0) com a posição. O ajuste linear na região do gradiente (com coeficiente de correlação igual a 0,999) resultou num gradiente de distância interplanar  $\Delta d_{(6-40)} / \bar{d}_{(6-40)} / z = 2,90\% / \text{cm}$ , onde  $\Delta d_{(6-40)}$  é a variação da distância interplanar para a reflexão (6 -4 0) e,  $\bar{d}_{(6-40)}$ , é a distância interplanar média para esta reflexão. Este valor é o maior valor de gradiente de espaçamento interplanar já observado num cristal gradiente [27-29] e confirma os altos valores para gradientes estimados anteriormente. Notavelmente além do alto valor de gradiente de parâmetros de rede apresentado por estes cristais, o comportamento linear do gradiente é também excelente com coeficiente de correlação do ajuste de 0,999 (maior que o cristal gradiente GdTaO<sub>4</sub>-ErTaO<sub>4</sub>).



**Figura 4.52. Medidas da variação do ângulo de Bragg (esquerda) e variação percentual relativa do espaçamento interplanar para a reflexão (6 -4 0) (direita) em função da posição ao longo do cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  (posição  $z = 0$  indicando a extremidade com o composto puro  $\text{GdTaO}_4$ ). Ajuste linear entre  $z = 8$  e  $z = 15\text{mm}$ ;  $f(z) = (-2,15 \pm 0,06) + (0,290 \pm 0,005)z$ .**

Imagem de topografia de difração de raios X, correspondente à reflexão (6 -4 0) com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  e 60min de tempo de exposição (apenas no caso de reflexão por causa da alta absorção da amostra), mostrando a qualidade global do cristal, é mostrada na Figura 4.53 (a). O feixe de raios X iluminou 17mm de altura da fibra e a imagem foi coletada com uma câmera CCD (1148 X 1256 pixels de 0,025 X 0,025 mm<sup>2</sup> cada), localizada a 150mm da amostra e o cristal foi girado continuamente num intervalo angular de 3,2°, para permitir que todo o cristal satisfaça a condição de difração de Bragg. Tanto a difração da linha  $\text{Cu K}\alpha_1$  como da linha  $\text{Cu K}\alpha_2$ (imagem com menor intensidade) são observadas, uma vez que o arranjo experimental permite e distingue ambas linhas. Se distinguem as regiões (ambos extremos) da fibra sem variação de parâmetros de rede, e a região central, onde a variação é

apreciavelmente maior. Se observa também variações de intensidade, mais notoriamente na região central, mostrando que não existe uma uniformidade na qualidade estrutural. Isto também foi observado na Figura 4.51 onde se vê a variação nas intensidades dos picos dos perfis de difração. Na Figura 4.53(b) são mostradas imagens ampliadas para diferentes posições angulares na região do gradiente (região demarcada na Figura 4.53(a)). Cada imagem foi coletada com 3 min de tempo de exposição. A mesma análise para o cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  pode ser feita. Nestas imagens é possível observar mais detalhadamente a qualidade estrutural da região que está difratando. A região difratante não possui qualidade uniforme, apresentando linhas verticais mais intensas. Para este cristal o tamanho horizontal de cada uma das imagens ( $\sim 1,2\text{mm}$  para cada linha  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ ) é claramente menor que o cristal anterior ( $\sim 2,3\text{mm}$ ), fato esperado, já que o gradiente é maior deste cristal é bem maior e uma menor porção da fibra satisfaz a condição de difração para uma mesma posição angular. A alta linearidade da região central (Figura 4.53(a)) comparada com o cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  confirma os resultados da Figura 4.52.

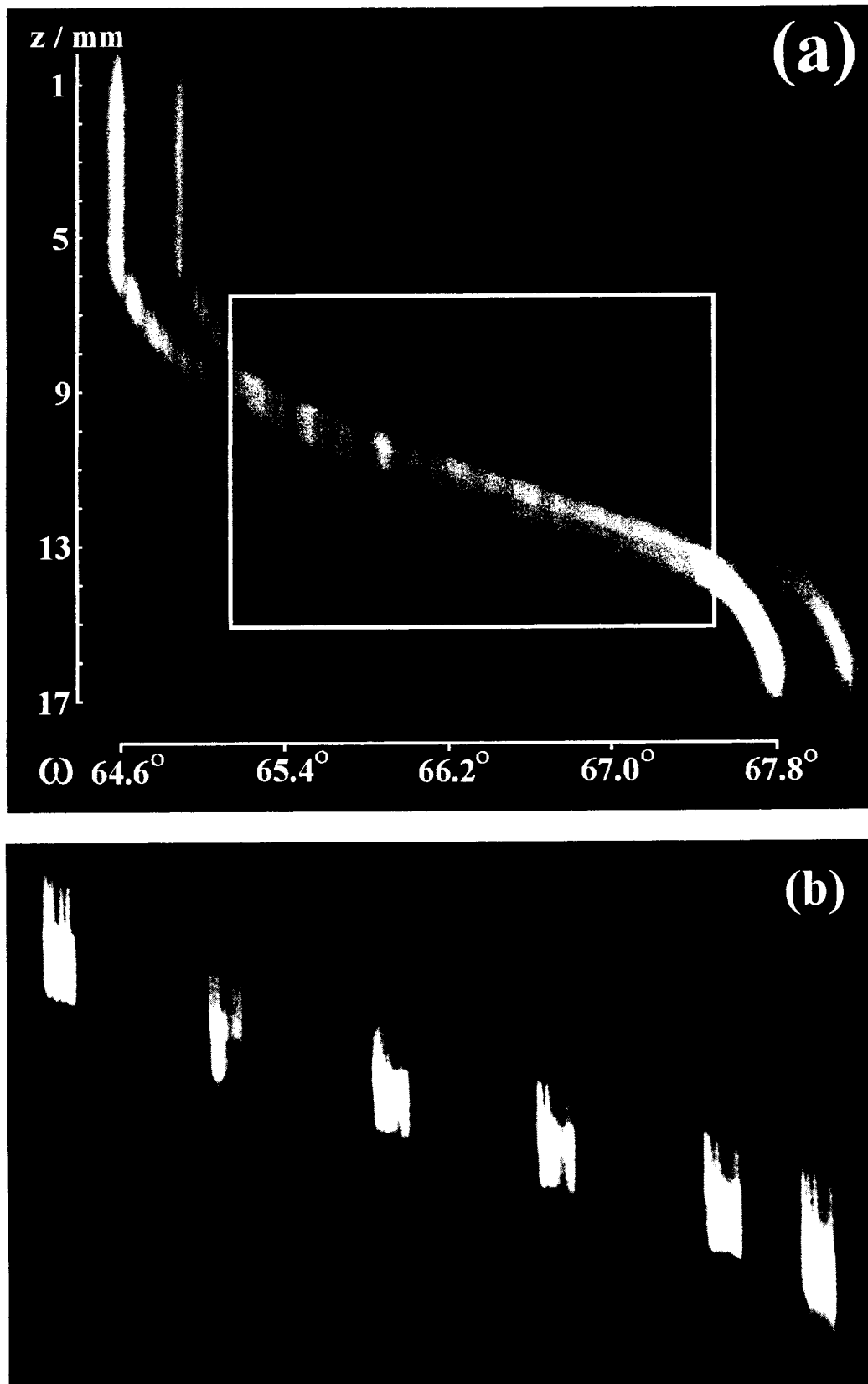


Figura 4.53. (a) Imagem topográfica da reflexão (6-4 0) da fibra completa, usando radiação Cu  $K_{\alpha}$ . Tempo de exposição total: 60 min. (b) Imagens para diferentes posições angulares de giro completo (região demarcada). Tempo de exposição: 4 min.

Uma outra possibilidade bastante interessante de uso das fibras gradientes é como um método de síntese combinatória onde é possível examinar a influência da composição sobre propriedades físicas de interesse. Os cristais gradientes  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  podem ser considerados como amostras onde se variou o nível de dopagem do íon  $\text{Er}^{3+}$  ao longo da matriz de  $\text{GdTaO}_4$ . Como reportado na literatura o composto  $\text{GdTaO}_4$  pode ser um material luminescente interessante [30-32] e as amostras possibilitaram estimar a influência da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  sobre a intensidade luminescente obtida sob excitação da linha 488nm de um laser de  $\text{Ar}^+$ . Na Figura 4.54 são mostrados os espectros de luminescência em função da posição, no intervalo de 500-700nm para uma outra fibra  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  com região gradiente de aproximadamente 9mm. Esta fibra foi previamente caracterizada por EDX para determinação da composição em função da posição. A incerteza na posição observada nos gráficos é devido ao fato de o spot laser iluminar uma região com uma considerável variação de composição devido ao alto gradiente de composição apresentado pela amostra. De qualquer forma, através destes resultados é possível, pelo menos qualitativamente, verificar o comportamento da intensidade de luminescência em função da composição. A análise do espectro pode ser acompanhada pelo diagrama de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$  em cristais [33] mostrado na Figura 4.56(a). A linha 488nm do laser de  $\text{Ar}^+$  excita os íons  $\text{Er}^{3+}$  do estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para o nível  $^4\text{F}_{7/2}$ . Os íons excitados decaem não radiativamente para os níveis ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ) e  $^4\text{F}_{9/2}$  e sofrem as transições radiativas  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$   $\rightarrow$   $^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$   $\rightarrow$   $^4\text{I}_{5/2}$  originando as luminescências verde e vermelha respectivamente (ver Figura 4.56(a)). Analisando os espectros em função da posição, as seguintes características podem ser notadas: (i) a intensidade da emissão verde apresenta seu máximo em baixas concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  e decresce até concentrações por volta de 50% ( $x = 0,5$ ), permanecendo aproximadamente constante até a concentração máxima  $x = 1$  (composto puro  $\text{ErTaO}_4$ ); (ii) a emissão vermelha mostra um comportamento diferente, permanece constante até  $x = 0,5$  e



então aumenta, alcançando valor máximo para  $x = 1$ . As intensidades das emissões correspondendo às duas transições refletem a população destes dois níveis. Este comportamento é resumido na Figura 4.55. Com o objetivo entender os resultados, são propostos dois possíveis processos que populam estes dois níveis (Figura 4.56(b)). Os níveis ( $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ) e  $^4F_{9/2}$  são populados por relaxação não radiativa dos seus respectivos níveis superiores. Como as emissões verde e vermelha se excedem em diferentes intervalos de concentração, deve haver algum processo de transferência de energia por relaxação cruzada populando estes dois níveis. Em processos de relaxação cruzada, energia migra de um doador para um aceitador (num par isolado), aumentando o último num estado de energia superior. Transferência de energia pode ocorrer pelas duas transições  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  e subsequente relaxação alimenta o nível  $^4S_{3/2}$ . Para alimentar o nível  $^4F_{9/2}$  transferência de energia pode ocorrer através das transições  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ . Um outro processo de transferência de energia pode ser também possível através das transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  e  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ . Estes dois últimos processos são transições não-ressonantes. De modo que estes processos devem ser acompanhados de absorção e/ou emissão de fônons para conservar energia. Como a diferença de energia entre as duas transições, para cada processo, é da ordem da energia de fônons em cristais óxidos, estes processos são aceitáveis. Considerando que apenas estes três processos de relaxação cruzada populam os dois níveis, é claramente observado que eles dependem de forma diferente da concentração de  $Er^{3+}$ . Isto pode ser devido ao fato que os processos envolvidos nos dois mecanismos são de diferente natureza (por exemplo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, etc). Medidas adicionais sobre o tempo de vida das emissões, estudo da cinética dos processos e também dependência da temperatura para verificação de processos assistidos por fônons são necessários para um completo entendimento do sistema. Tais medidas estão em progresso.

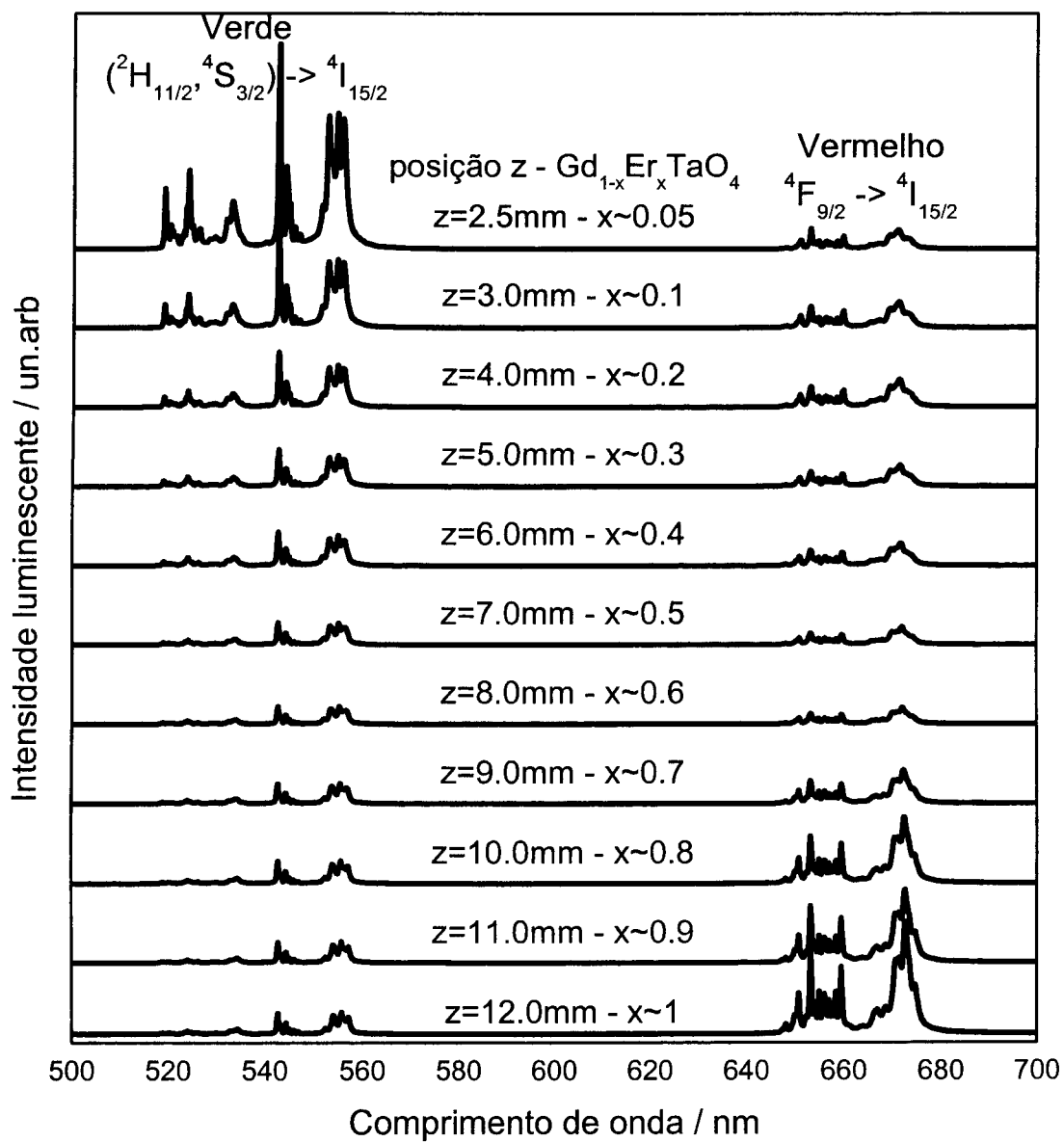


Figura 4.54. Espectros de luminescência não polarizado do cristal gradiente  $GdTaO_4-ErTaO_4$  em diferentes posições/concentrações ao longo da fibra.

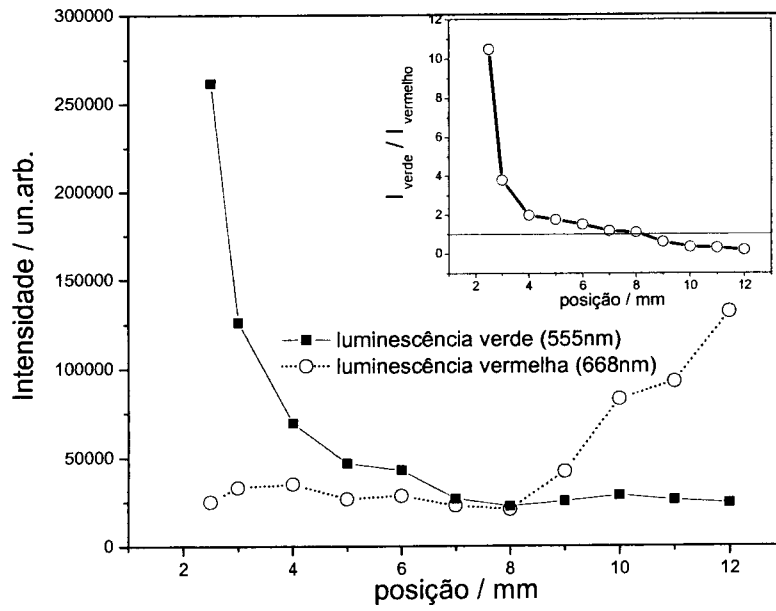


Figura 4.55. Intensidade luminescente verde (555nm) e vermelha (668nm) ao longo do cristal gradiente; no detalhe, razão das intensidades verde e vermelha.

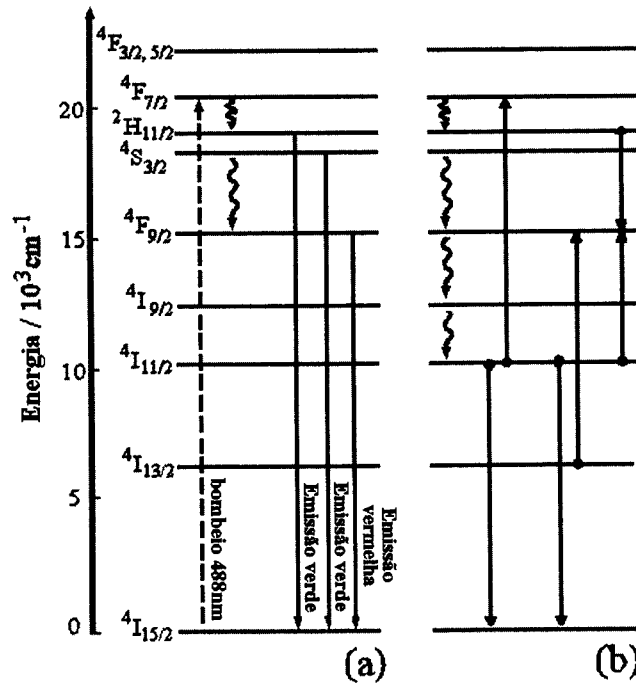


Figura 4.56. (a) Representação esquemática dos níveis de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$  no cristal gradiente  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e (b) processos de relaxação cruzada propostos.

### 4.3.3 Sumário da seção

Cristais gradientes dos sistemas  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  e  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  foram obtidos com sucesso. Para ambos cristais, as regiões com apenas os compostos puros apresentaram maior qualidade estrutural que a região do gradiente de parâmetros de rede, onde ocorre a mistura dos compostos. O valor do gradiente de parâmetros de rede estimado e espaçamento interplanar observado para o cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$  foi intermediário aos valores publicados na literatura para outros cristais gradientes. O cristal  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  apresentou o maior gradiente de espaçamento interplanar já observado num cristal gradiente. Apesar da qualidade estrutural na região do gradiente ser reduzida a alta linearidade dos gradientes obtidos, principalmente para o  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ , mostra que esta técnica é altamente adequada para crescimento de cristais com gradiente controlado de parâmetro de rede para aplicações em óptica de raios X. Estes resultados deram origem a dois artigos: o primeiro tratando do crescimento e caracterização dos cristais  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$ , submetido à revista *Journal of Physics and Chemistry*; o segundo tratando do crescimento e caracterização dos cristais  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  aceito para publicação no *Journal of Crystal Growth*, em janeiro de 2005.

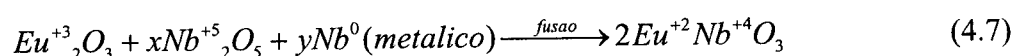
### 4.4 **Resultados do crescimento e caracterização de fibras supercondutoras de $\text{EuNbO}_3$ e $\text{R}_2\text{NbO}_5$ ( $\text{R}=\text{Yb, Sm, Er}$ )**

Grande interesse tem surgido no estudo de compostos contendo óxido de nióbio, como potenciais materiais supercondutores. Mas, até o momento, processos de síntese, determinação da estrutura e propriedades supercondutoras destes compostos não têm sido propriamente investigados. Uma das dificuldades é devido ao alto ponto de fusão dos óxidos de nióbio. Neste trabalho, preparou-se compostos com óxido de nióbio pela técnica LHPG, usando pó de Nb metálico como agente redutor misturado aos óxidos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Tomando proveito do sistema de controle da atmosfera de crescimento do sistema LHPG, realizou-se experimentos buscando materiais óxidos condutores elétricos. Neste trabalho é reportada a descoberta de 4 novas fases supercondutoras contendo Nb com valência +4.

#### 4.4.1 Preparação dos pedestais, crescimento e caracterização das fibras de $\text{EuNbO}_3$

Os pedestais foram preparados utilizando os óxidos  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (REacton, 99,9%) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Puratronic, 99,99%), juntamente com Nb metálico em pó (AlfaAesar, 99,9%) como elemento redutor. A proporção de Nb metálico nos pedestais foi variada seguindo a reação:

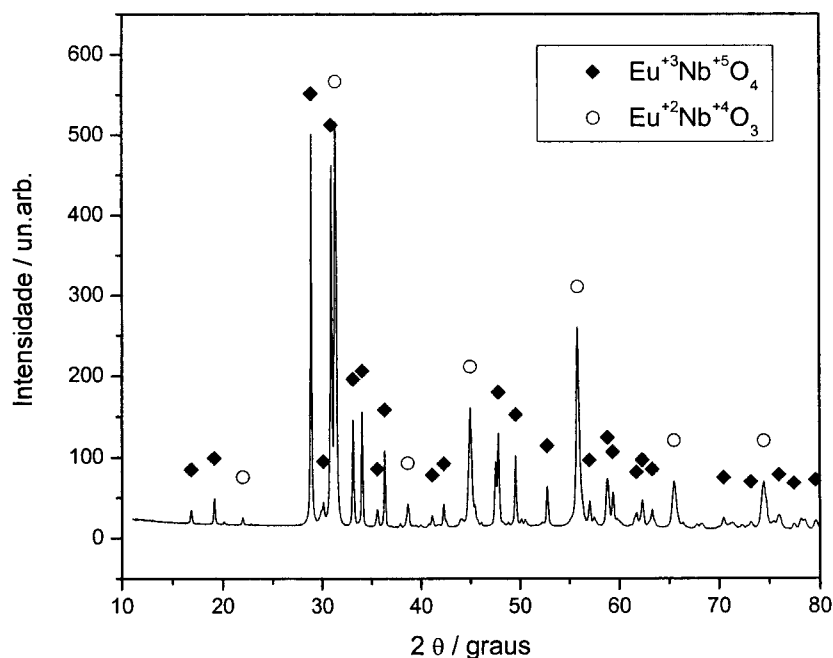


variando x e y, a fim de obter uma quantidade otimizada de Nb metálico na mistura que possibilitasse a redução dos íons Eu e Nb para as valências desejadas e a obtenção da fase única perovskita  $\text{EuNbO}_3$ . A mistura foi preparada manualmente em moinho de ágata. Todos os pedestais apresentaram boa resistência após secagem. Os experimentos de crescimento foram realizados utilizando atmosfera de  $\text{N}_2$  com 2 bar de pressão. Dependendo da razão  $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Nb}$  (metálico) diferentes proporções das fases  $\text{EuNbO}_3$  e  $\text{EuNbO}_4$  estavam presentes nas amostras. Na Tabela 4-7 são listados os valores de x e y e as proporções das fases presentes nas fibras após puxamento. A identificação das fases foi realizada por difração de raios X do pó das fibras moídas e a porcentagem em volume pelo método de Rietveld.

**Tabela 4-7. Produtos obtidos para os diversos valores de x e y.**

X	Y	Produtos (proporção em volume)
0,75	0,5	$Eu^{+3}Nb^{+5}O_4$ (100%)
0,625	0,75	$Eu^{+3}Nb^{+5}O_4$ (~ 47%) + $Eu^{+2}Nb^{+4}O_3$ (~ 53%)
0,5	1	$Eu^{+2}Nb^{+4}O_3$ (93,6%) + $NbN_{0,77}$ (6,4%)

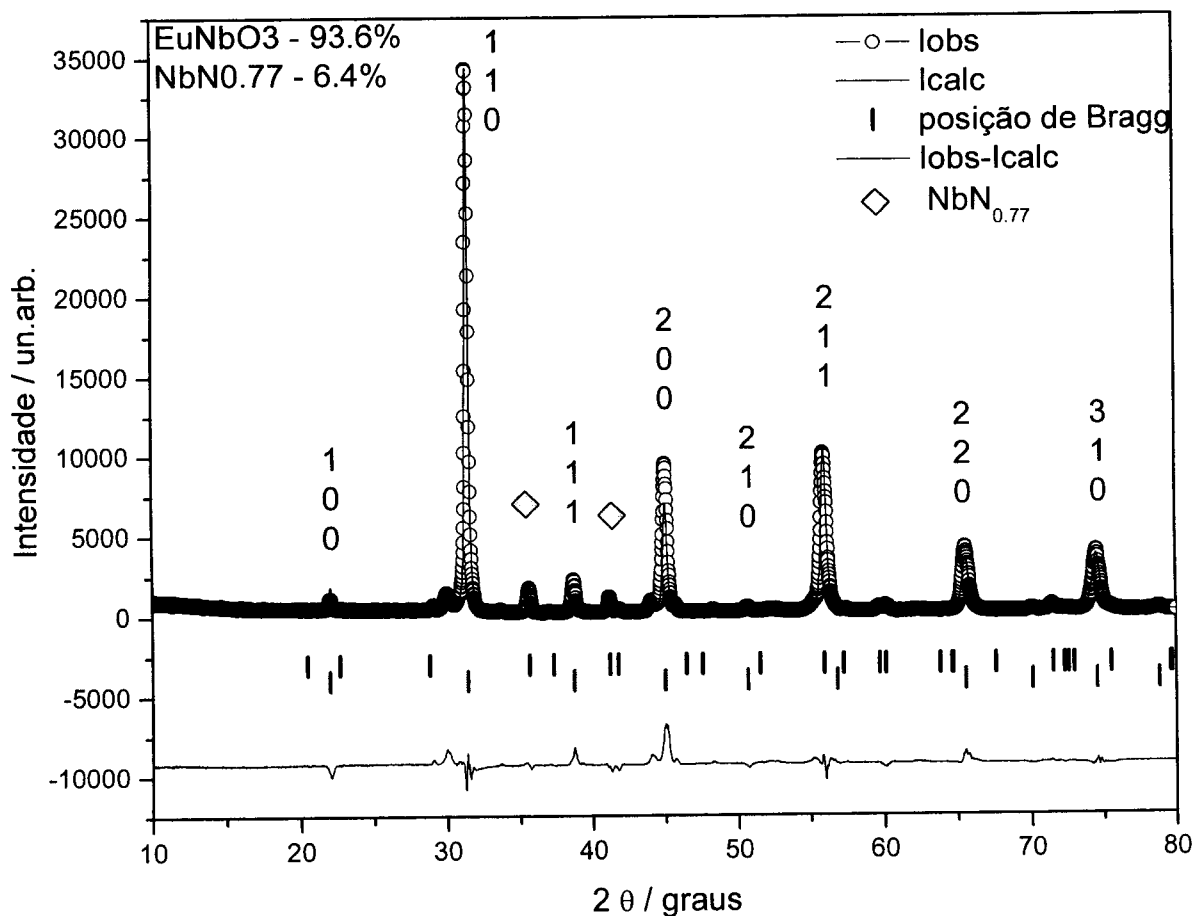
Apesar da coloração escura da fibra, para os valores de  $x = 0,75$  e  $y = 0,5$ , apenas a fase  $EuNbO_4$  (estrutura monoclinica) estava presente na fibra. Para os valores de  $x = 0,625$  e  $y = 0,75$  uma mistura das fases monoclinica  $EuNbO_4$  e cúbica  $EuNbO_3$ , na proporção de aproximadamente 1:1 estava presente nas amostras. Na Figura 4.57 é mostrado o difratograma das fibras moídas mostrando a presença de ambas, a fase perovskita  $EuNbO_3$  contendo  $Nb^{+4}$  e  $Eu^{+2}$  e a fase monoclinica  $EuNbO_4$ .



**Figura 4.57. Difratograma de fibras preparadas de pedestais com  $x = 0,625$  e  $y = 0,75$ , mostrando a presença das fases  $EuNbO_4$  (estrutura monoclinica) e  $EuNbO_3$  (perovskita).**

Para os valores de  $x = 0,5$  e  $y = 1$ , a fase desejada  $EuNbO_3$  foi obtida sem qualquer traço da fase monoclinica  $EuNbO_4$ . Mas, devido à alta quantidade de Nb metálico presente na

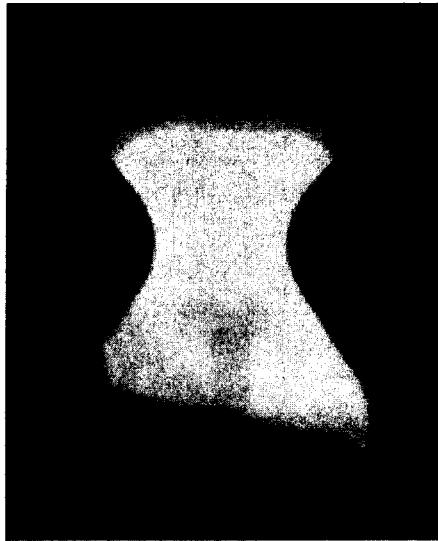
amostra, um problema adicional surgiu. A fase  $\text{EuNbO}_3$  foi obtida com uma pequena quantidade de  $\text{NbN}_{0,77}$  proveniente da reação do Nb metálico com a atmosfera. Através de refinamento pelo método de Rietveld, confirmou-se que a fase majoritária obtida tem a estrutura perovskita cúbica (grupo  $\text{Pm}3\text{m}$ ) com parâmetro de rede  $a = 4,02 \text{ \AA}$  e determinamos a quantidade relativa em volume de ambas as fases. Na Figura 4.58 é mostrado o difratograma observado e simulado para as fibras obtidas. Os picos referentes aos nitretos de Nb estão marcados na figura, juntamente com suas quantidades em volume da amostra.



**Figura 4.58. Difratograma observado e simulado através de refinamento Rietveld para a fibra  $\text{EuNbO}_3$  contendo  $\text{NbN}_{0,77}$ .**

Para eliminar a formação de nitretos de Nb, a pressão de  $\text{N}_2$  foi diminuída para 1bar. Na Figura 4.59 é mostrada a imagem da zona fundida para crescimento da fibra  $\text{EuNbO}_3$ . Com isto, apenas a fase  $\text{EuNbO}_3$  foi obtida, e através de refinamento pelo método de Rietveld os mesmos parâmetros foram obtidos. O valor de  $R_{\text{Bragg}}$  para o refinamento foi de 0,11, com

bom ajuste entre os difratogramas simulado e observado. Os parâmetros estruturais obtidos são mostrados na Tabela 4-8. Esta fase se mostra interessante por apresentar coexistência de supercondutividade e magnetismo como reportado na literatura [34] e foi obtida em formato de fibra pela primeira vez através de um método de fusão.

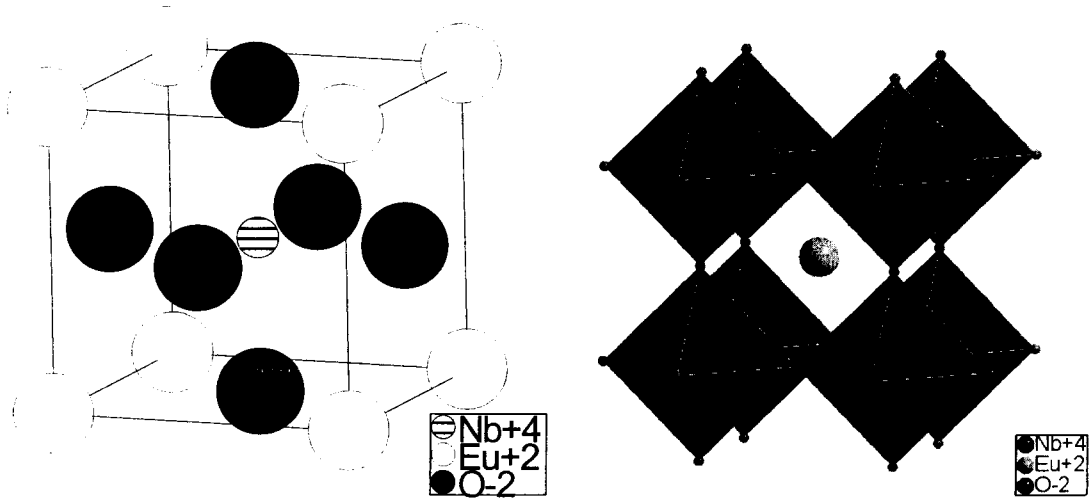


**Figura 4.59.** Imagem da zona fundida durante crescimento da fibra de  $\text{EuNbO}_3$  em atmosfera de 1 bar de  $\text{N}_2$ .

**Tabela 4-8.** Parâmetros estruturais obtidos pelo método de Rietveld para a fibra  $\text{EuNbO}_3$ .

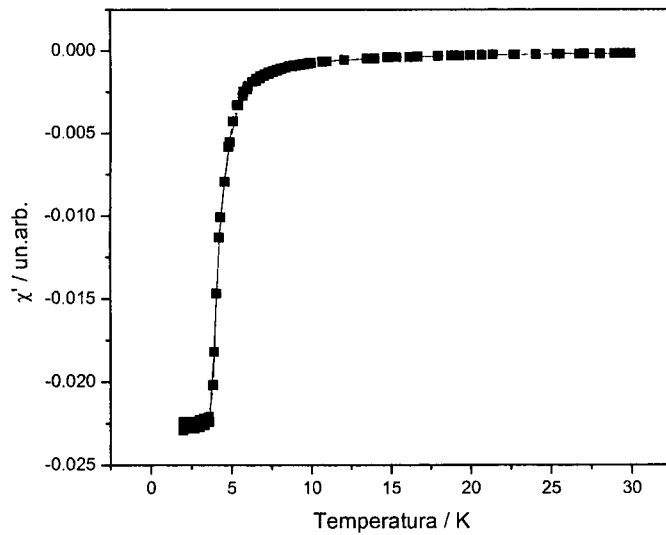
	$a / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$			$\rho / \text{g cm}^{-3}$
	4,02	65,11			7,485
		X	Y	Z	B
Eu		0	0	0	0,347(6)
Nb		0,5	0,5	0,5	0,289(9)
O		0	0,5	0,5	0,553(2)
$R_{\text{BRAGG}} = 0,116$					





**Figura 4.60. Representação da estrutura perovskita do composto  $\text{EuNbO}_3$ .**

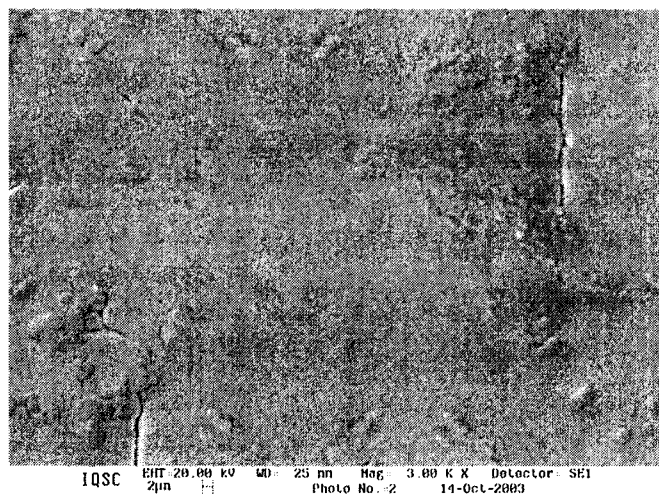
Na Figura 4.61 é mostrada a curva de susceptibilidade ac em função da temperatura para uma fibra  $\text{EuNbO}_3$ . A temperatura de transição supercondutora,  $T_C$ , se localiza em torno de 7,5K valor superior àquele reportado na literatura ( $\sim 6\text{K}$ ) [34]. Isto se deve provavelmente a melhor qualidade das amostras obtidas por este método.



**Figura 4.61. Curva de susceptibilidade ac em função da temperatura para a fibra de  $\text{EuNbO}_3$ .**

#### 4.4.2 Crescimento e caracterização de fibras cristalinas de $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ , $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ e $\text{Er}_2\text{NbO}_5$

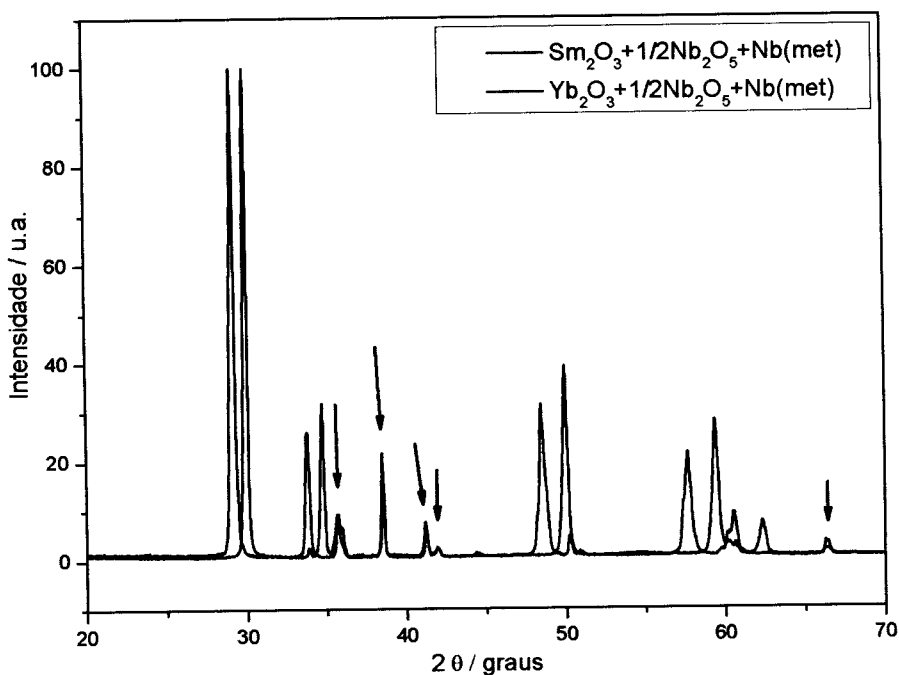
O sucesso alcançado na obtenção da fase  $\text{EuNbO}_3$  motivou tentativas de obtenção da fase perovskita para outras terras-raras que possuem íons com valência +2. Yb e Sm foram escolhidos, pois além do Eu são as terras-raras mais facilmente obtidas no estado bivalente [35,36]. Pedestais então foram preparados com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , usando os valores de  $x = 0,5$  e  $y = 1$  já otimizados para Eu. O crescimento foi realizado em atmosfera de  $\text{N}_2$  a 1 bar de pressão e mostrou alta estabilidade. As medidas iniciais por MEV/EDX mostraram que as fibras obtidas não foram monofásicas, com a presença de uma fase majoritária apresentando razão atômica Yb/Nb e Sm/Nb igual a 2, e precipitados de outras fases apresentando Nb somente. Na Figura 4.62 é mostrada uma micrografia obtida por MEV da amostra Sm, onde se observa a presença dos precipitados em meio à fase majoritária.



**Figura 4.62. Microestrutura da fibra obtida de pedestal preparado com  $x = 0,5$  e  $y = 1$  na reação esperada:  $\text{Sm}^{+3}_2\text{O}_3 + x\text{Nb}^{+5}_2\text{O}_5 + y\text{Nb}^0(\text{metalico}) \xrightarrow{\text{fusao}} 2\text{Sm}^{+2}\text{Nb}^{+4}\text{O}_3$ .**

Os difratogramas de raios X do pó apresentaram vários picos não indexados (Figura 4.63). Duas características principais podem ser observadas nos difratogramas: i) os picos não apontados por setas apresentam comportamento semelhante para ambos difratogramas, podendo se tratar de uma fase com a mesma estrutura cristalográfica onde a fase contendo Sm apresenta maiores parâmetros de rede que a fase contendo Yb (fato esperado já que o íon

Sm possui maior raio iônico que o Yb); ii) as linhas indicadas por setas possuem a mesma posição angular, sendo provavelmente a mesma fase precipitada em ambas as amostras.



**Figura 4.63.** Difratoogramas de raios X do pó de fibras obtidas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  para os valores  $x = 0,5$  e  $y = 1$ .

A partir da razão atômica Sm/Nb e Yb/Nb igual a 2, foi realizada uma busca por compostos óxidos contendo terra rara e íons penta ou tetravalentes com esta razão atômica. Vários titanatos de terra rara com a fórmula  $\text{R}_2\text{TiO}_5$  (com R = terra rara) foram encontrados, com seus difratogramas apresentando comportamento muito parecido com os difratogramas obtidos. Entre estes, o composto  $\text{Dy}_2\text{TiO}_5$  apresentou comportamento idêntico ao difratogramas das fibras, a não ser pela posição das reflexões que estão em ângulos menores. Isto pode ser esperado devido ao maior raio iônico do  $\text{Nb}^{+4}$  em comparação com o  $\text{Ti}^{4+}$  e em consequência maior parâmetros de rede. Com a possibilidade do composto obtido apresentar de fato esta estrutura, pode-se concluir que apenas o íon Nb foi reduzido na reação. Para verificar esta proposta, experimentos utilizando  $\text{Er}_2\text{O}_3$  como o óxido de terra rara foram realizados, visto que o elemento Er não apresenta valência +2 em nenhum composto

reportado até o momento. Utilizando a mesma proporção  $x = 0,5$  e  $y = 1$ , pedestais foram preparados e fibras foram obtidas. O difratograma se mostrou idêntico em comportamento ao obtido para o Yb e Sm. Na Figura 4.64 são mostrados os difratogramas obtidos para as três fibras. Aqui, novamente, a posição dos picos de difração em função do íon terra rara têm o comportamento esperado pois, à medida que se diminui o raio iônico da terra rara (variando de Sm até o Yb), diminui-se o parâmetro de rede e os picos se deslocam para a direita. Interessante observar que os picos indicados por setas na Figura 4.63 aparecem também no difratograma da fibra preparada com  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , com sua posição fixa independente do óxido de terra rara usado na preparação. Como as medidas de EDX mostram que estas fases apresentam apenas Nb sem a presença dos íons terra-rara e que nas amostras com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  houve precipitação de nitreto de nióbio, partiu-se disto para identificação das fases secundárias. Verificou-se que as fases eram os nitretos de nióbio  $\text{Nb}_2\text{N}$  e  $\text{NbN}_{0,77}$  e seus respectivos picos de reflexão são indicados na ampliação da Figura 4.65. Um refinamento inicial usando os dados da ficha para  $\text{Dy}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{N}$  e  $\text{NbN}_{0,77}$  (apêndice B) foi feito para estimar a quantidade destas fases secundárias. Estas estimativas são mostradas na Tabela 4-9.

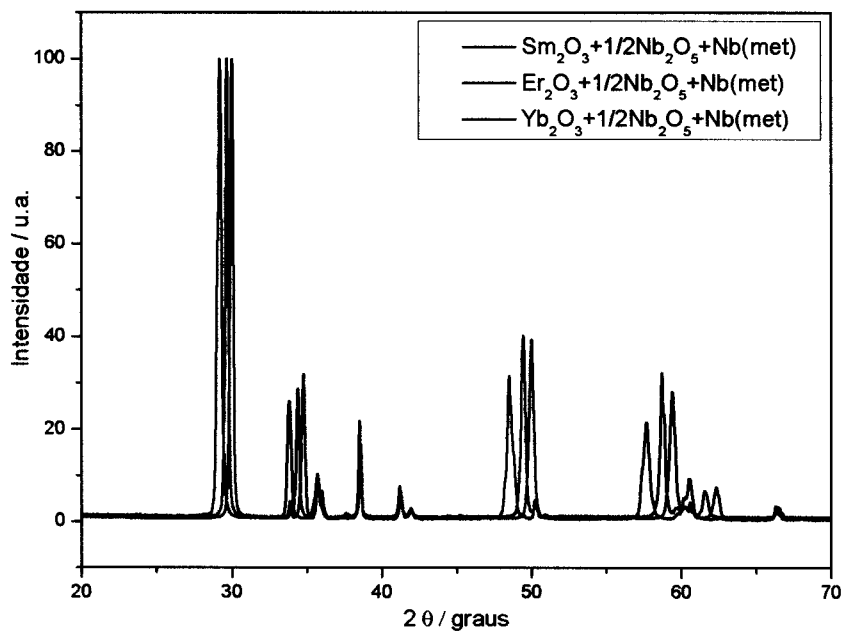


Figura 4.64. Difratomogramas de raios X para as fibras preparadas de pedestais contendo  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

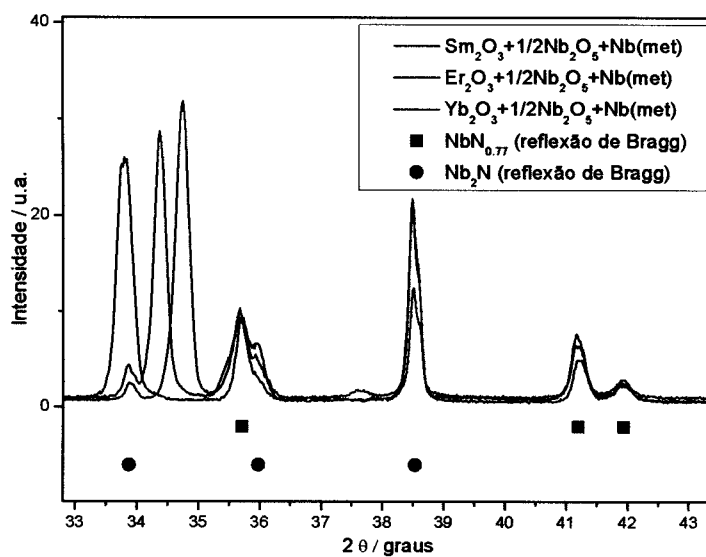
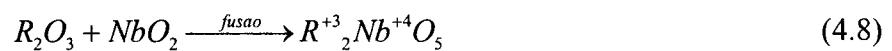


Figura 4.65. Ampliação da Figura 4.64, na região de  $33^\circ$  a  $43^\circ$  mostrando detalhadamente os picos referentes aos nitretos de Nb.

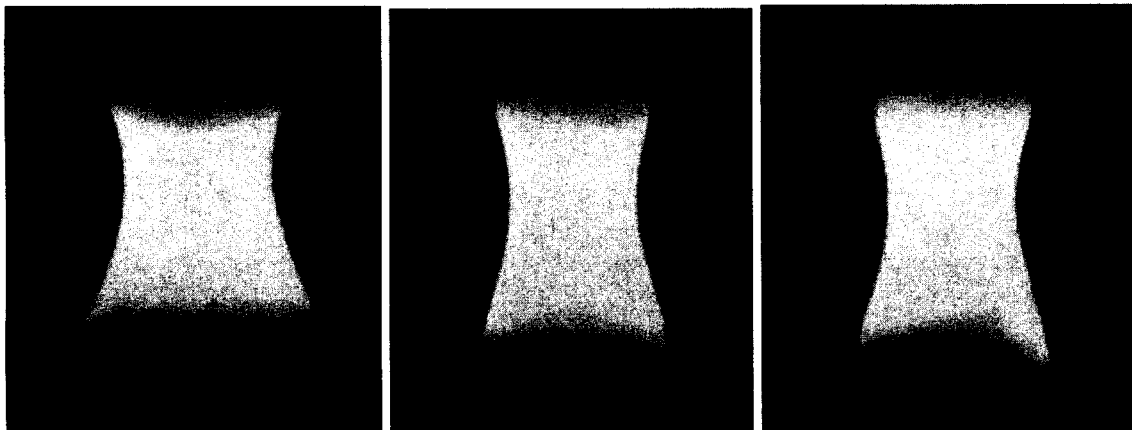
**Tabela 4-9. Estimativas das porcentagens em volume das fases presentes nas fibras preparadas com diferentes óxidos de terra rara.**

	% em volume	% em volume	% em volume
Fibra preparada com Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> N – 14%	NbN <sub>0,77</sub> – 8,81%	Yb <sub>2</sub> NbO <sub>5</sub> – 77,19%
Fibra preparada com Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> N – 22,3%	NbN <sub>0,77</sub> – 8,85%	Yb <sub>2</sub> NbO <sub>5</sub> – 68,85%
Fibra preparada com Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> N – 22,7%	NbN <sub>0,77</sub> – 8,81%	Yb <sub>2</sub> NbO <sub>5</sub> – 68,49%

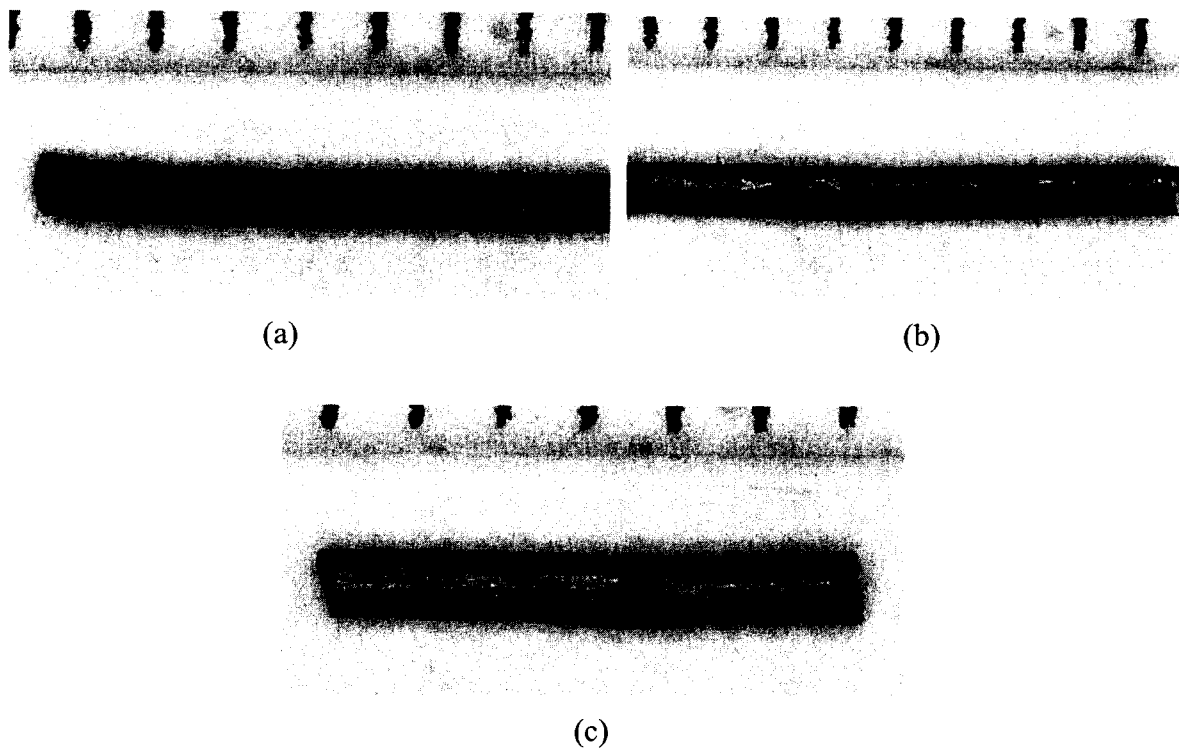
Os resultados de raios X mostram que a fase tem grande chance de ser aquela proposta, com apenas o íon Nb se apresentando reduzido nos compostos. Para confirmar isto, um outro método de preparação dos pedestais foi utilizado. Ao invés de se usar Nb metálico no pedestal, utilizou-se diretamente NbO<sub>2</sub> com Nb já na valência +4. As fibras foram preparados seguindo a reação:



As fibras foram puxadas em atmosfera de 1bar de N<sub>2</sub> com velocidades de 1,2mm/min. Os ângulos de molhamento observados foram de aproximadamente 19° para o composto Sm<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub> e 15° para os compostos Yb<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub> e Er<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub> (Figura 4.66). Nas figuras 4.67 (a) a (c) são mostradas fotografias das fibras obtidas. Estas apresentaram brilho metálico característico de amostras condutoras.

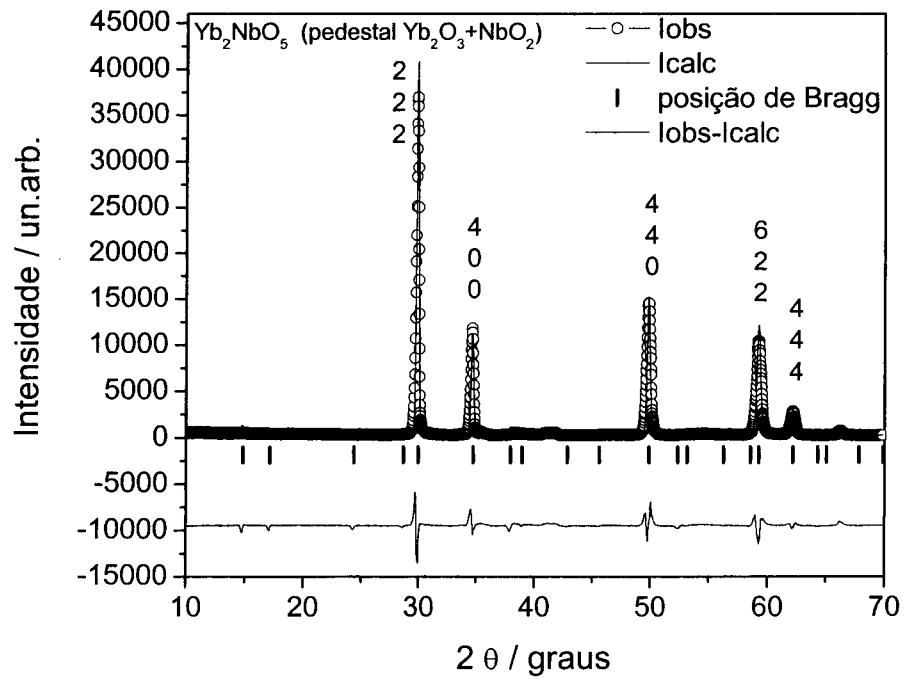


**Figura 4.66. Imagem da zona fundida durante o crescimento das fibras (a) Sm<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>, (b) Yb<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub> e (c) Er<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>.**

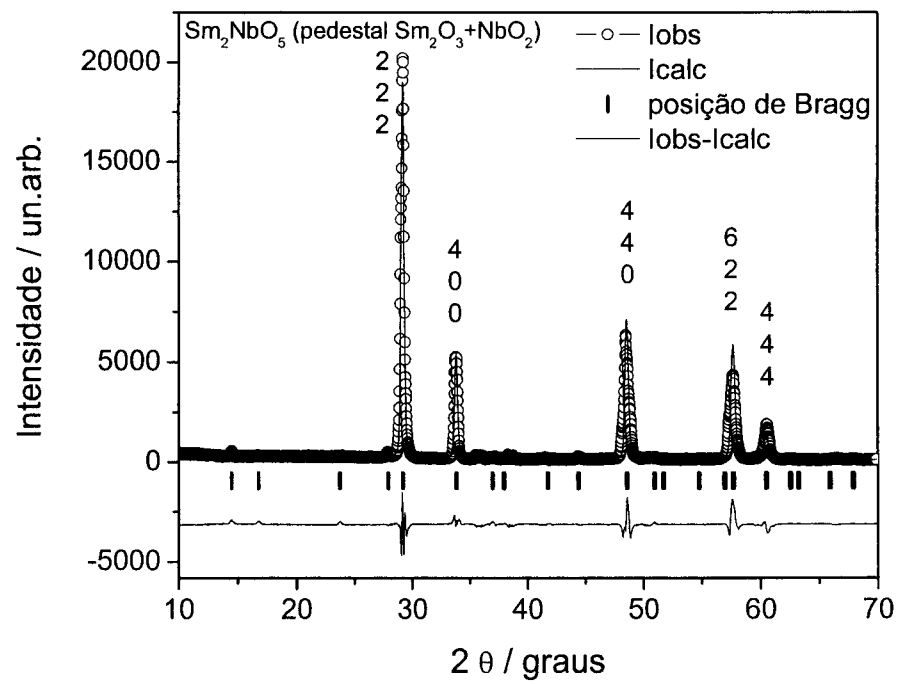


**Figura 4.67. Fibras dos novos compostos (a)  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$  (b)  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e (c)  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ .**

Através de medidas de raios X foi confirmada a fase proposta, com estrutura cúbica e grupo espacial  $F -4 3 M$ . Através do método de Rietveld os parâmetros estruturais destas novas fases foram determinados. Nas Figura 4.68 (a) a (c) são mostrados os difratogramas observados e calculados para as fases  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ .



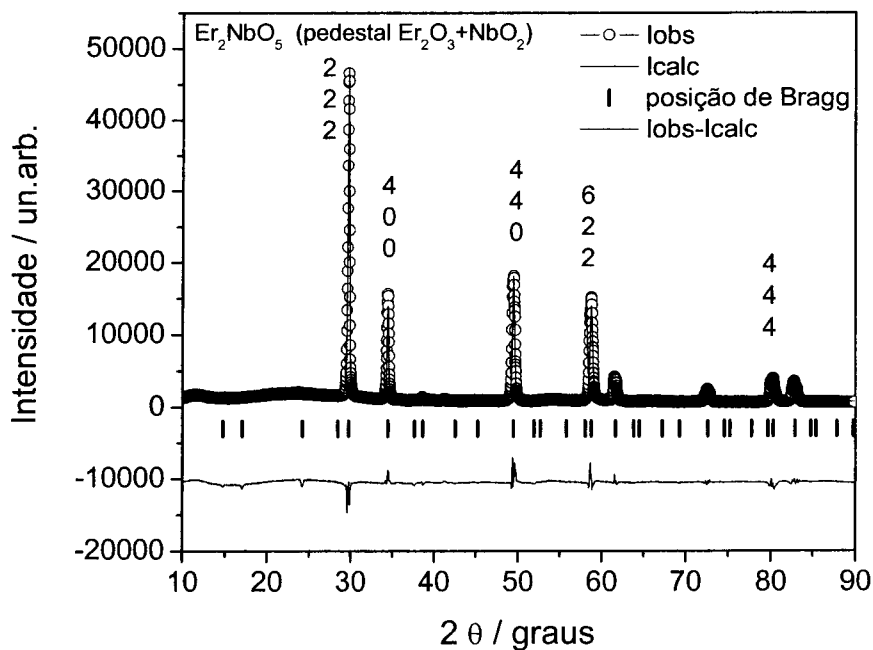
(a)



(b)

(Figura 4.68 continua)





(c)

Figura 4.68. Difratogramas simulados e calculados para as fibras dos compostos em pó (a) Yb<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>, (b) Sm<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub> e (a) Er<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>.

Nas tabelas 4-10 a 4.12 são mostrados os parâmetros estruturais destas novas fases e na Figura 4.69 é mostrada a representação da estrutura destes novos compostos.

Tabela 4-10. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras Yb<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	ρ (g cm <sup>-3</sup> )	
10,347(0)	10,347(0)	10,347(0)	1107,770	8,206	
	X	Y	Z	B	Fator de ocupação
Yb	0,623(8)	0,623(8)	0,623(8)	1,27	0,893
Yb	0,122(2)	0,122(2)	0,122(2)	0,89	0,357
Nb	0,122(2)	0,122(2)	0,122(2)	1,15	0,625
O	0,285(3)	0,5	0,5	2,52	0,892
O	0,75	0,75	0,75	2,31	0,892
O	0,357(0)	0,25	0,25	2,30	0,892
O	0,254(1)	0,00	0,00	2,31	0,892
R <sub>BRAGG</sub> = 0,0707					

**Tabela 4-11. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras Sm<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>.**

a (Å)	b (Å)	c (Å)		V (Å <sup>3</sup> )	ρ (g cm <sup>-3</sup> )
10,605(0)	10,605(0)	10,605(0)		1192,700	6,990
	X	Y	Z	B	Fator de ocupação
Sm	0,624(4)	0,624(4)	0,624(4)	0,00	0,893
Sm	0,121(4)	0,121(4)	0,121(4)	0,00	0,357
Nb	0,121(4)	0,121(4)	0,121(4)	0,00	0,625
O	0,279(6)	0,5	0,5	0,00	0,892
O	0,75	0,75	0,75	0,00	0,892
O	0,364(1)	0,25	0,25	0,00	0,892
O	0,222(9)	0,00	0,00	0,00	0,892
$R_{\text{BRAGG}} = 0,095$					

**Tabela 4-12. Sumário dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as fibras Er<sub>2</sub>NbO<sub>5</sub>.**

a (Å)	b (Å)	c (Å)		V (Å <sup>3</sup> )	ρ (g cm <sup>-3</sup> )
10,415(5)	10,415(5)	10,415(5)		1129,90	7,875
	X	Y	Z	B	Fator de ocupação
Er	0,622(7)	0,622(7)	0,622(7)	0,00	0,893
Er	0,123(4)	0,123(4)	0,123(4)	0,00	0,357
Nb	0,123(4)	0,123(4)	0,123(4)	0,00	0,625
O	0,280(2)	0,5	0,50	0,00	0,892
O	0,75	0,75	0,75	0,00	0,892
O	0,322(0)	0,25	0,25	0,00	0,892
O	0,202(0)	0,00	0,00	0,00	0,892
$R_{\text{BRAGG}} = 0,124$					

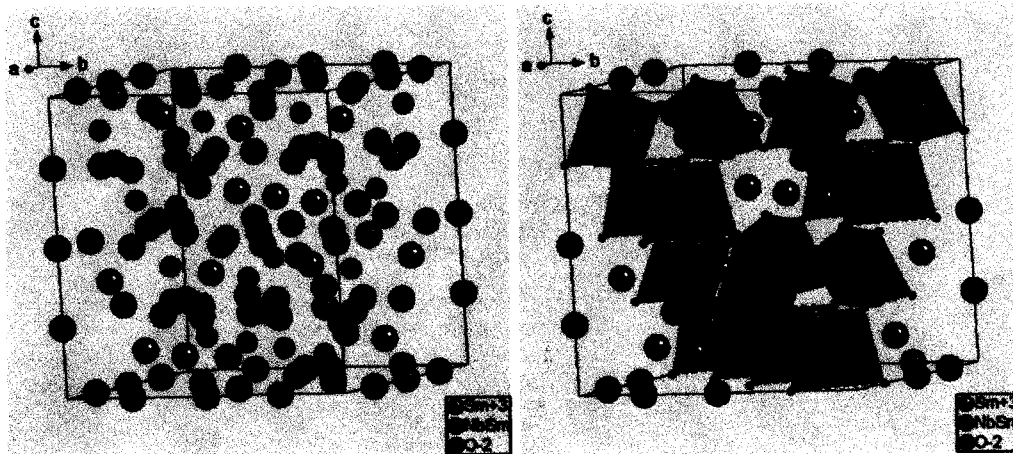
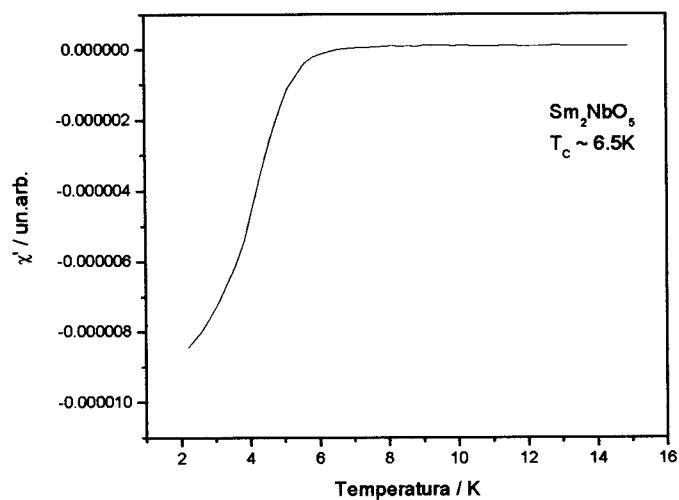


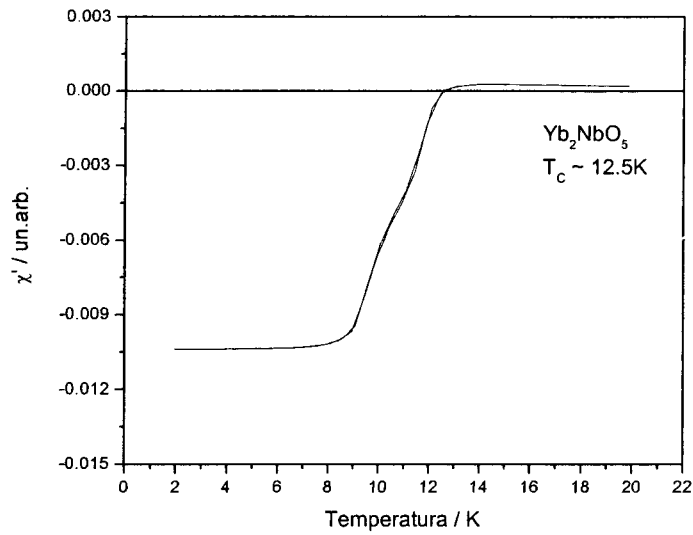
Figura 4.69. Representação da estrutura dos novos compostos  $R_2NbO_5$  ( $R = Yb, Sm$  e  $Er$ ).

Devido à presença de Nb reduzido nas amostras, existia a possibilidade destas apresentarem transição supercondutora e através de medidas de susceptibilidade ac e resistividade em função da temperatura esta possibilidade foi verificada. Na Figura 4.70 é mostrado o comportamento da susceptibilidade ac das amostras  $Sm_2NbO_5$ ,  $Yb_2NbO_5$  e  $Er_2NbO_5$  em função da temperatura para campos magnéticos nulos.

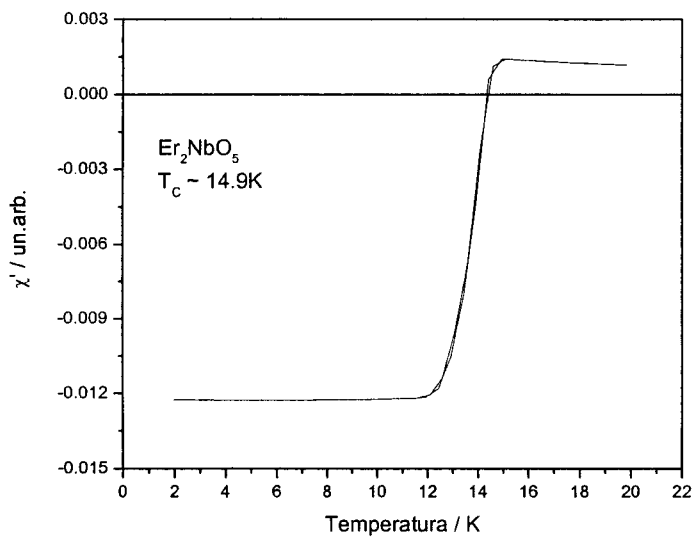


(a)

(Figura 4.70 continua)



(b)

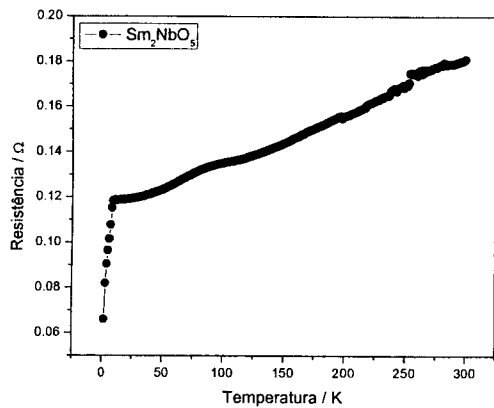


(c)

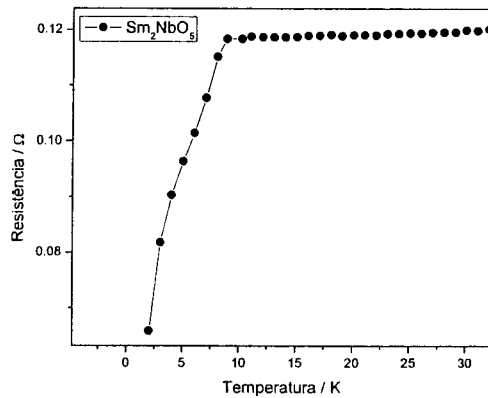
**Figura 4.70. Susceptibilidade ac em função da temperatura para as fibras (a)  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ , (b)  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e (c)  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ .**

Estes novos compostos apresentaram de fato transição supercondutora com  $T_C$  igual 6,5K, 12,5K e 14,9K para  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ , respectivamente. Nas Figura 4.71 (a), (c) e (e) são mostrados o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura. Nas Figura 4.71 (b), (d) e (f) são mostrados, com mais detalhes, as transições supercondutoras sem campo magnético dc aplicado. Para o composto  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$  a transição se inicia em 12,6K com uma largura da transição  $\Delta T_C \sim 1,5\text{K}$ . A largura da transição,  $\Delta T_C$ , é

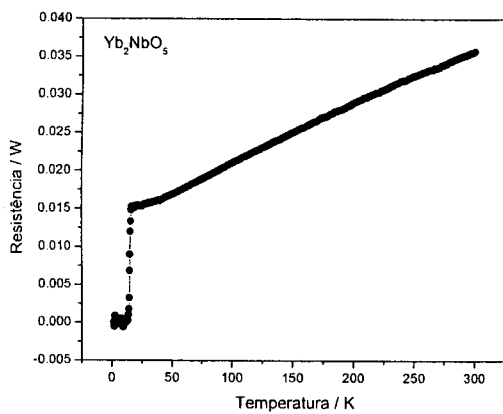
é definida como o intervalo de temperatura compreendido entre 90% e 10% do valor da resistência de início da transição. Este valor, TC, está em bom acordo com a temperatura obtida pelo resultado de susceptibilidade ac. Para o composto  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  a transição se inicia em 7,8K diferindo do valor observado na medida de susceptibilidade ac. A transição é bastante larga e não termina até a temperatura de 2K que é a temperatura mínima de medida do equipamento. Para o composto  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$  a transição se inicia em 14,9K com uma largura de transição de 2K, concordando com valor obtido pela medida de susceptibilidade ac.



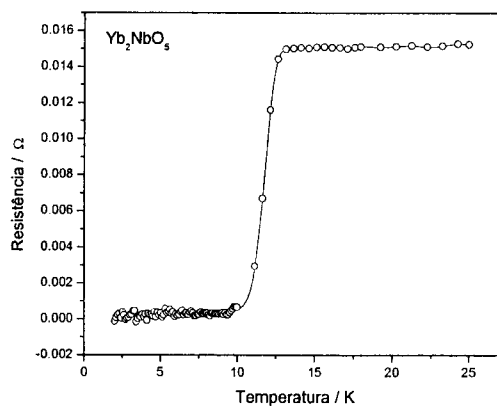
(a)



(b)

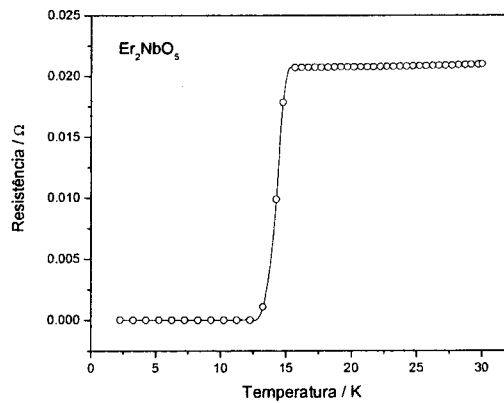
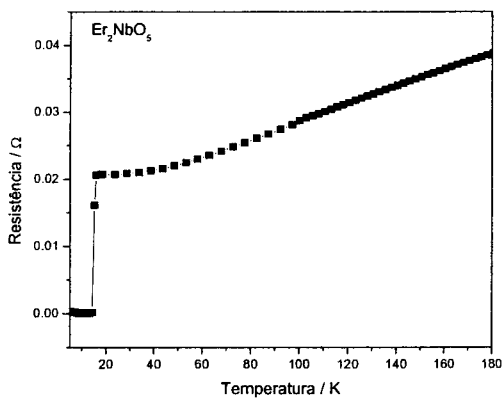


(c)



(d)

(Figura 4.71 continua)



(f)

Figura 4.71. Resistência em função da temperatura para os compostos (a) (b)  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$ , (c) (d)  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$  e (e) (f)  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ .

#### 4.4.3 Sumário da seção

A partir de pedestais preparados com Nb metálico a fase  $\text{EuNbO}_3$  foi obtida com sucesso. Esta fase foi obtida pela primeira através de uma técnica de fusão. As mesmas condições aplicadas aos óxidos  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  resultaram em fases inéditas juntamente com nitretos de Nb como fases secundárias. Através da utilização da técnica convencional amostras monofásicas com a fórmula  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  ( $\text{R} = \text{Yb}, \text{Sm}$  e  $\text{Er}$ ) foram obtidas e caracterizadas por difração de raios X. Estes resultados mostraram que as fases possuem a estrutura cúbica (grupo espacial F-43m). Estas novas fases apresentam transição supercondutoras com temperaturas de transição iguais a 12,5K, 6,5K e 14,9K respectivamente para  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ . Os artigos tratando da obtenção e caracterização inicial destas novas fases estão em preparação.

#### 4.5 Referências

- [1] A. Revcolevschi, U. Ammerahl, G. Dhalenne, J. Crystal Growth 198-199 (1999) 366.
- [2] C. Marin, T. Charvolin, D. Braithwait, R. Calemczuk, Physica C 320 (1999) 593.
- [3] D. Reyes Ardila, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2001).
- [4] M.R.B. Andreeta, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2002).

- [5] J.P. Cummings, S.H. Simonsen, *Am. Mineral.* 55 (1970) 90.
- [6] J. B. Shim, A. Yoshikawa, M. Nikl, N. Solovieva, J. Pejchal, D. H. Yoon and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 256 (2003) 298.
- [7] V.I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwanao, K. Hasegawa, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 155.
- [8] K. Imai, M. Imaeda, S. Uda, T. Taniuchi, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 177 (1997) 79.
- [9] Y.S. Luh, R.S. Feigelson, M.M. Fejer, R.L. Byer, *J. Crystal Growth* 78 (1986) 135.
- [10] E. Husson, Y. Repelin, N.Q. Dao and H. Brusset, *J. Chem. Phys.* 66:11 (1977) 5173, *Spectrochim. Acta A* 33 (1977) 995; E. Husson and N.Q. Dao, *C.R Acad. Sc. Paris – Série C* 279 (1974) 141.
- [11] S.E. Miller, R.H. Caspers, H.E. Rast: *Phys. Rev.* 168 (1968) 964.
- [12] P. Rudolph, T. Fukuda, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 3.
- [13] S. Erdei, L. Galambos, I. Tanaka, L. Hesselink, L.E. Cross, R.S. Feigelson, F.W. Ainger, H.J. Kojima, *J. Crystal Growth* 167 (1996) 670.
- [14] H. Loro, M. Voda, F. Jaque F, I. Garcia Sole, J.B. Mufioz Santiuste: *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5929.
- [15] R. Burlot, R. Moneorge, H. Manaa, G. Boulon, Y. Guyot, J. Gareia Sole, D. Coehet-Muehy: *Opt. Mater.* 6 (1996) 313.
- [16] D. Reyes Ardila, A. S. S. de Camargo, J. P. Andreetta, L. A. O. Nunes, *Journal of Crystal Growth* 233 (2001) 253.
- [17] L. H. C. Andrade, D. R. Ardila, J. P. Andreetta, M. Siu Li, *Optical Materials* 22 (2003) 369.
- [18] A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, M. R. B. Andreetta, A.C. Hernandez, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 1389.

- [19] T. Jensen, V.G. Ostroumov, J.-P. Meyn, G. Huber, A.I. Zagumennyi, I.A. Shcherbakov: *Appl. Phys. B* 58 (1994) 373.
- [20] A. Agnesi, C. Pennacchio, G.C. Reali, V. Kubecek: *Opt. Lett.* 22 (1997) 21.
- [21] S. Kück, L. Fornasiero, E. Mix, G. Huber: *Appl. Phys. B* 67 (1998) 151.
- [22] R. Almeida Silva, A.S.S. de Camargo, C. Cusatis, L.A.O. Nunes, J.P. Andreeta, J. *Crystal Growth* 262 (2004) 246.
- [23] L.H. Brixner and H.-Y. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2435.
- [24] P.I. Nabokin, D. Souptel and A.M. Balbashov, *J. Crystal Growth* 250 (2003) 397.
- [25] R. Almeida Silva, G. Tirao, C. Cusatis, J.P. Andreeta, *J. Crystal Growth* 274 (2005) 512.
- [26] L.B. Barbosa, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2003).
- [27] S.V. Moshkin, O.M. Boldyreva, T.I. Ivanova, M.A. Kuz'mina, I.P. Shakhverdova, P.V. Petrashen, R.N. Kyutt, H. Bradaczek, *J. Crystal Growth* 171 (1997) 226.
- [28] S. Penzel, W. Neumann, *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) 811.
- [29] H.J. Koh, N. Schäfer, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* 167 (1996) 38.
- [30] G. Blasse and A. Brill, *J. Lumin.* 3 (1970) 109.
- [31] B. Li, Z.N. Gu, J.H. Lin and M.Z. Su, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 1139.
- [32] L.I. Kazakova, I.S. Bykov and A.B. Dubovsky, *J. Lumin.* 72–74 (1997) 211.
- [33] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, New York, WILEY, (1978).
- [34] G.K. Strukova, D.V. Shovkun, V.N. Zverev, I.E. Batov, S.A. Zver'kov, S.S. Khasanov, *Physica C* 351 (2001) 363.
- [35] Diecke, G.H. and Crosswhite, H.M., *Appl. Opt.* 2 (1963) 675.
- [36] McClure, D. and Kiss, Z., *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 3251.



## 5 Conclusões finais e recomendações para trabalhos futuros

Durante a realização desta Tese de Doutorado obteve-se um conjunto de importantes resultados relacionados essencialmente com:

A preparação inédita de fibras monocristalinas dos compostos estudados pela técnica LHPG.

Fibras monocristalinas de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{GdTaO}_4$  foram preparadas pela primeira vez ao nosso conhecimento. As fibras apresentaram alta qualidade estrutural e óptica (fibra de  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ). Além disso, as fibras  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , quando dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  mostraram alta potencialidade de uso como meio ativo para laser de estado sólido na região  $1,06\mu\text{m}$ . Juntamente à otimização dos parâmetros de crescimento destes materiais, outros da mesma família do  $\text{GdTaO}_4$ , como o  $\text{ErTaO}_4$  e  $\text{YbTaO}_4$ , foram crescidos e utilizados também para desenvolver cristais com gradiente controlado de parâmetro de rede.

A estratégia bem sucedida de preparação dos cristais gradientes.

Os valores de gradiente de parâmetro de rede para as fibras  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$  são os maiores valores já reportados. Dois pontos principais foram abordados no desenvolvimento destes cristais, os tornando muito promissores para aplicações em óptica de raios X: o alto valor de gradiente de parâmetro de rede (cristal gradiente  $\text{GdTaO}_4\text{-YbTaO}_4$ ) e o ótimo controle da linearidade deste gradiente. Além disso, é mostrada a grande potencialidade de aplicação da técnica como um método de síntese combinatória de preparação de amostras,

onde se pode estudar o efeito da variação de composição e/ou parâmetro de rede com medidas in situ (cristal gradiente  $\text{GdTaO}_4\text{-ErTaO}_4$ ).

O sucesso da utilização de Nb metálico na preparação dos pedestais que, juntamente com o controle da atmosfera de crescimento, possibilitou a obtenção da fase perovskita supercondutora  $\text{EuNbO}_3$  pela primeira vez através de um método de fusão. Adicionalmente, a descoberta das novas fases supercondutoras  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$  mostrou que a técnica é altamente promissora, não apenas na obtenção para estudo de fases contendo íons em valências não estáveis, mas também na descoberta de novos materiais apresentando propriedades possivelmente aplicáveis em novos dispositivos tecnológicos.

Recomendações para trabalhos futuros:

Verificar a possibilidade de utilização do  $\text{GdTaO}_4$  como matriz para lasers de estado sólido.

Complementar o estudo do crescimento de fibras gradientes, otimizando a qualidade das fibras para aplicações e desenvolvimento de dispositivos de óptica de raios-X.

Complementar a caracterização das novas fases supercondutoras  $\text{Yb}_2\text{NbO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{NbO}_5$  e  $\text{Er}_2\text{NbO}_5$ .

Dar continuidade na pesquisa de novos materiais contendo elementos com estados de valência não usuais.

## Apêndice A

Lei de conservação de energia para experimentos LHPG

No processo de crescimento de fibras monocristalinas podemos considerar, como uma boa aproximação, a transferência de calor durante a solidificação ocorrendo de forma unidimensional ao longo do eixo  $z$ . De maneira geral, para um sólido opaco, isotrópico e movendo-se com uma velocidade  $v_{fib}$  na direção  $z$ , a equação de transferência de calor pode ser escrita como [1]:

$$\frac{d^2Y}{dz^2} - 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})Y - 2P_t \frac{dY}{dz} = 2P_t \frac{dY}{d\tau} \quad (A-1)$$

onde  $Y = \frac{(T - T_0)}{(T_i - T_0)}$ ,  $Z = \frac{z}{r_{fibra}}$ ,  $\tau = \frac{v_{fibra} t}{r_{fibra}}$ ,  $T_0$  é a temperatura do ambiente de crescimento,  $T_i$  é a temperatura da interface de crescimento,  $r_{fibra}$  é o raio da fibra,  $v_{fibra}$  é a velocidade de puxamento da fibra,  $Bi_{conv}$  e  $Bi_{rad}$  são os números de Biot convectivo e radiativo, respectivamente, e  $P_t$  é o número de Péclet. Os números de Biot e Péclet podem ser expressos por [1-3]:

$$Bi_{conv} = \frac{h_c}{K} r_{fibra}$$

$$Bi_{rad} \approx \frac{\varepsilon \sigma_{SB} T_{fusao}^3}{K} r_{fibra}$$

$$P_t = \frac{v_{fibra} \rho C_p r_{fibra}}{2K}$$

sendo  $h_c$  a constante de resfriamento,  $\rho$  a densidade do material,  $c_p$  o calor específico,  $K$  a condutividade térmica,  $\varepsilon$  é a emissividade do material,  $\sigma_{SB}$  a constante de Stefan-Boltzmann e  $T_{fusao}$  a temperatura de fusão do material.

Simplificadamente, o número de Biot é uma relação entre o calor dissipado na superfície do cristal em comparação a condução ou irradiação de calor do cristal. O número de Péclet é a razão entre o fluxo de calor devido ao movimento do cristal e o conduzido axialmente. A solução da equação A-1 para a temperatura em função da distância axial da zona fundida, é dada por [1]:

$$T(z) = T_0 + (T_i - T_0) e^{-\left[ P_i^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad}) \right]^{1/2} - P_i} \left( \frac{z}{r_{fibra}} \right) \quad (A-2)$$

Baseando-nos na equação A-2, pode-se obter o gradiente térmico na interface sólido/líquido, que é um importante parâmetro macroscópico de controle do processo de crescimento de cristais, visto que quase a totalidade dos fenômenos físico-químicos ocorrem nesta região, assim:

$$\left( \frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = -(T_i - T_0) \left\{ \left[ P_i^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad}) \right]^{1/2} - P_i \right\} \left( \frac{1}{r_{fibra}} \right) \quad (A-3)$$

É interessante ressaltar a dependência explícita do gradiente de temperatura axial na interface de crescimento com o raio do cristal. Um mesmo material crescido com diferentes diâmetros estará, portanto, sujeito a diferentes gradientes de temperatura.

A tensão térmica gerada por um elevado gradiente de temperatura, é a principal causa de defeitos e trincas nas fibras monocristalinas crescidas. Se a tensão interna gerada ( $\varepsilon_{int}$ ) for maior que tensão elástica máxima que o material pode suportar ( $\varepsilon_{max}$ ), surgirão trincas na fibra. Brice [2,3] demonstrou que a relação entre a diferença de temperatura radial para um determinado valor de  $z$ , em função do gradiente de temperatura axial é dada por:

$$\Delta T_r = \frac{r_{fibra}}{2} \left( \frac{h_c r_{fibra}}{2} \right)^{1/2} \frac{dT}{dz} \left( 1 - \frac{1}{2} h_c r_{fibra} \right)^{-1} \quad (A-4)$$

onde  $\Delta T_r$  é a diferença de temperatura radial no cristal. Brice mostrou também que a máxima tensão interna, tanto na direção axial,  $\varepsilon_z$ , como na direção tangencial,  $\varepsilon_\theta$ , ocorre quando  $r = r_{fibra}$ , e em cada um destes casos, os valores das tensões são iguais a  $\frac{1}{2} \alpha \Delta T_r$ , ou seja, o módulo do vetor resultante pode ser escrito como [3]:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\alpha \Delta T_{r=r_{fibra}}}{\sqrt{2}} \quad (A-5)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão linear. Para que o crescimento ocorra sem trincas a relação  $\varepsilon_{\max} < \varepsilon_{cristal}$  deve ser respeitada e, desta forma, podemos escrever para cristais com simetria cilíndrica, o gradiente de temperatura máximo que um cristal pode suportar acima do qual surgem trincas como [3]:

$$\left( \frac{dT}{dz} \right)_{\max} = \frac{2\varepsilon_{\max}}{\alpha r_{fibra}^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{h_c}} \quad (A-6)$$

#### Referências

- [1] M.R.B. Andreetta, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP (1996).
- [2] J.C. Brice, Philips Tech. Ver. 37:9/10 (1977) 250.
- [3] J.C. Brice, J. Crystal Growth 42 (1977) 427.

## Apêndice B

### Fichas ICSD

---

COL ICSD Collection Code 15208  
DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Jan 25, 1988  
NAME Calcium diniobium oxide  
FORM Ca Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub>  
= Ca Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub>  
TITL The crystal structure of calcium niobate  
REF American Mineralogist  
AMMIA 55 (1970) 90-97

AUT Cummings J P, Simonsen S H  
CELL a=14.926(4) b=5.752(4) c=5.204(4)  $\alpha=90.0$   $\beta=90.0$   $\gamma=90.0$   
V=446.8 D=4.70 Z=4  
SGR P b c n (60) - orthorhombic  
CLAS mmm (Hermann-Mauguin) - D<sub>2h</sub> (Schoenflies)  
PRS oP36  
ANX AB2X6

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	4c	0	0.2244(6)	3/4	
	Nb	1	5.000	8d	0.1653(1)	0.3166(2)	0.2987(2)	
	O	1	-2.000	8d	0.0893(6)	0.0997(14)	0.404(2)	
	O	2	-2.000	8d	0.1003(6)	0.428(1)	0.0056(18)	
	O	3	-2.000	8d	0.2576(6)	0.1351(14)	0.1266(17)	

WYCK d4 c  
ITF O 1 B= 1.4990  
ITF O 2 B= 1.8430

TF	Atom	$\alpha(1,1)$	$\alpha(2,2)$	$\alpha(3,3)$	$\alpha(1,2)$	$\alpha(1,3)$	$\alpha(2,3)$
	Ca 1	0.0005 (2)	0.0023 (10)	0.0028 (13)	0.0000	-0.0003 (1)	0.0000
	Nb 1	0.0000 (0)	0.0010 (2)	0.0033 (3)	0.0000 (0)	0.0001 (0)	0.0003 (0)

RVAL 0.067  
TEST At least one temperature factor is implausible or meaningless but agrees with the value given in the paper. (Code 52)  
TEST Calculated density unusual but tolerable. (Code 23)

---

COL ICSD Collection Code 20420 (DATE=R821231/U 11218 REL= 7555/ 1)  
NAME Samarium tetraoxoniobate  
MINR Fergusonite (Sm) - synthetic  
Columbite group  
FORM Sm (Nb O<sub>4</sub>)  
= Nb<sub>1</sub> O<sub>4</sub> Sm<sub>1</sub>  
TITL Refinement of the crystal structure of fergusonite  
AUT Kinzhibalo L N, Trunov V K, Evdokimov A A, Krongauz V G

REF KRISA 27 (1982) P. 43-48  
 JRNL Kristallografiya  
 CELL A=5.422 B=11.178 C=5.121  $\beta=90.0$  a=94.69  $\gamma=90.0$   
 SYM x,y,z  
 SYM -x,-y,-z  
 SYM 1/2+x,-y,z  
 SYM 1/2-x,y,-z  
 SGR I 2/a (0)

PARM Atom Nr Ox Wy ---- x ---- ---- y ---- ---- z ---- SOF  
 Sm 1 +3. 4e 0.25 0.62111(2) 0.0  
 Nb 1 +5. 4e 0.25 0.14594(4) 0.0  
 O 1 -2. 8f 0.0975(6) 0.4576(3) 0.2562(6)  
 O 2 -2. 8f -0.0084(5) 0.7180(3) 0.2927(6)  
 REM V Anisotropic thermal parameters may be obtained from authors  
 M PDF 22-1303  
 RVAL 0.04  
 TEST At least one TF missing

COL ICSD Collection Code 33276  
 DATE Recorded Mar 28, 1985  
 NAME Didysprosium titanium oxide  
 FORM Dy2 Ti O5  
 = Dy2 O5 Ti  
 TITL Zur Struktur der Hochtemperaturform von Dy2 Ti O5  
 REF Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie  
 ZAACA 520 (1985) 71-74  
 AUT Tiedemann P, Mueller-BuschbaumH  
 CELL a=10.319(2) b=10.319(2) c=10.319(2)  $\beta=90.0$   $\gamma=90.0$   $\delta=90.0$   
 V=1098.8 Z=10  
 SGR F -4 3 m (216) - cubic  
 CLAS -43m (Hermann-Mauguin) - Td (Schoenflies)  
 PRS cF80  
 ANX A7B8X25

PARM Atom No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-  
 Dy 1 3.000 16e 0.6218(10) 0.6218(10) 0.6218(10) 0.893  
 Dy 2 3.000 16e 0.116(1) 0.116(1) 0.116(1) 0.357  
 Ti 1 4.000 16e 0.116(1) 0.116(1) 0.116(1) 0.625  
 O 1 -2.000 4b 1/2 1/2 1/2 0.892  
 O 2 -2.000 4d 3/4 3/4 3/4 0.892  
 O 3 -2.000 24g 0.437(7) 1/4 1/4 0.892  
 O 4 -2.000 24f 0.235(8) 0 0 0.892  
 WYCK g f e2 d b  
 ITF O 1 B= 2.7000  
 ITF O 2 B= 2.7000  
 ITF O 3 B= 2.7000  
 ITF O 4 B= 2.7000

TF Atom U(1,1) U(2,2) U(3,3) U(1,2) U(1,3) U(2,3)  
 Dy 1 0.0300 0.0300 0.0300 -0.0120 -0.0120 -0.0120  
 (10) (20)  
 Dy 2 0.0140 0.0140 0.0140 0.0050 0.0050 0.0050  
 (30) (40)  
 Ti 1 0.0140 0.0140 0.0140 0.0050 0.0050 0.0050  
 (30) (40)

RVAL 0.052

## Apêndice C

Produção científica no período

Trabalhos ligados à tese:

1. **R. Almeida Silva**, A.S.S de Camargo, C. Cusatis, L.A.O. Nunes, J.P. Andreeta, *Growth and characterization of columbite  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  high quality single crystal fiber*, Journal of Crystal Growth 262 (2004) 246-250.
2. **R. Almeida Silva**, G. Tirao, C. Cusatis, J.P. Andreeta, *Growth and structural characterization of M-type  $\text{GdTaO}_4$  single crystal fiber*, Journal of Crystal Growth 274 (2005) 512-517.
3. **R. Almeida Silva**, G. Tirao, C. Cusatis, J.P. Andreeta, *Growth and X-ray characterization of  $\text{Gd}_{(x)}\text{Yb}_{(1-x)}\text{TaO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) single crystals with large lattice space gradient*, aceito para publicação no Journal of Crystal Growth (janeiro/2005).
4. **R. Almeida Silva**, G. Tirao, C. Cusatis, J.P. Andreeta, *Growth and characterization of single crystal fiber with controlled concentration gradient in  $\text{GdTaO}_4$ - $\text{ErTaO}_4$  system*, submetido para a revista Materials Chemistry and Physics.
5. **R. Almeida Silva**, E. Octaviano, D.L. Rocco, S. Gama, J.P. Andreeta, *Synthesis and superconducting properties of  $\text{EuNbO}_{3-\delta}$  crystal fibers* (em preparação).
6. **R. Almeida Silva**, D.L. Rocco, S. Gama, J.P. Andreeta, *Synthesis and properties of the new oxide superconductors  $\text{R}_2\text{NbO}_5$  ( $\text{R}=\text{Yb}, \text{Sm}, \text{Er}$ )* (em preparação).
7. A.S.S. de Camargo, **R. Almeida Silva**, J.P. Andreeta, L.A.O. Nunes, *Stimulated emission e excited state absorption in neodymium-doped  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  single crystal fibers grown by the LHPG technique*, aceito para publicação na revista Applied Physics B (janeiro/2005).

Outros:



1. D.L. Rocco, **R. Almeida Silva**, A. Magnus G. Carvalho, J.P. Andreeta, A.A. Coelho, S. Gama, *Magnetocaloric effect of  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  compound under pressure*, aceito para publicação no Journal of Applied Physics (dezembro/2004).

Participação em encontros e congressos:

1. **R. Almeida Silva**, J.P. Andreeta, *Study of dopants distribution in  $LiNbO_3$  single crystal fiber grown in isostatic pressure*, XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 15 a 19 de maio de 2002, São Lourenço – MG.
2. **R. Almeida Silva**, J.P. Andreeta, *Single crystal fiber growth of columbite  $CaNb_2O_6$  by LHPG technique*, III International School on Crystal Growth and Advanced Materials, 27 a 30 de outubro de 2002, Guarujá – SP.
3. **R. Almeida Silva**, J.P. Andreeta, *Single crystal fiber growth of stuffed tridymite  $CaGa_2O_4$  by LHPG technique*, XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 09 a 13 de novembro de 2002, Natal – RN.