INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE KY_3F_{10}
E $KY_3F_{10}:Yb:Nd:Tm$ PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

HORACIO MARCONI DA SILVA MATIAS DANTAS LINHARES

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dra. Izilda Marcia Ranieri

SÃO PAULO 2009

*“Se as coisas são inatingíveis, não é motivo
para não querê-las. Que tristes seriam os
caminhos, sem a mágica presença das
estrelas.”*

(Mário Quintana)

*Dedico este trabalho à minha mãe,
Maria de Lourdes*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Izilda Marcia Ranieri pela impecável orientação e pelo apoio constante que tornou este trabalho possível, além da dedicação com que conduziu o meu aprendizado ao longo desses dois anos.

Agradeço também:

Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa e pelo suporte financeiro.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr., superintendente do IPEN, por permitir a realização deste trabalho e ao IPEN pela infra-estrutura.

À Dra. Sônia Licia Baldochi, gestora do Centro de Lasers e Aplicações, por me acolher no CLA, pelo apoio recebido durante a realização deste trabalho no Laboratório de Crescimento de Cristais e pelas suas importantes sugestões.

À Dra. Lília Coronato Courrol por permitir o uso dos equipamentos para obtenção dos dados de emissão óptica e pela orientação para utilizá-los, além do auxílio na interpretação dos dados.

Ao Dr. Laércio Gomes pelo auxílio na caracterização óptica dos cristais e pelas conversas elucidativas acerca do tema.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM – IPEN), pelas medidas de difração de raios X.

Ao Dr. Niklaus Ursus Wetter, por permitir o uso dos equipamentos para obtenção dos dados de emissão óptica e ao Jonas Jakutis Neto e ao Gustavo Bernardes Nogueira pela imensa ajuda na aquisição destes dados.

Ao Dr. Luis Gomes Tarelho pelos esclarecimentos e sugestões.

Ao Dr. D. Klimm, por permitir a obtenção de dados de DTA no IKZ (Alemanha) e ao Dr. R. Bertram pelas análises de ICP-OES.

Aos técnicos e funcionários do Centro de Laser e Aplicações pelo apoio com a infra-estrutura: Sr. Braga, Marcos, Paulinho, Tort, Solange Mitani, Elsa Pap, Sueli Venâncio e Sr Tito.

Aos técnicos: Celso Vieira de Moraes, Glauson Aparecido Ferreira e Nildemar Aparecido Messias, pela operação do MEV nas análises de microestrutura e EDS.

À Dona Marta, Sr. Luis Rosa e Dona Nena pela amizade e por tornarem o nosso local de trabalho um lugar muito melhor através da sua simpatia e solicitude.

Aos amigos da sala de bolsistas pela companhia e suporte, sempre que necessário: Thiago Cordeiro, Daniel Toffoli, Douglas Ramos, Fábio Lopes, Renata da Costa, Wellington Carlos e Eliane Larroza.

Aos amigos do grupo de crescimento de cristais, pela companhia nas horas boas e pelo socorro nas horas difíceis: Ivanildo Antônio dos Santos, Jair Ricardo de Moraes, Fernando Rodrigues da Silva, Gerson Nakamura e Simone Ferreira.

Agradeço especialmente ao Jair pela amizade sincera e duradoura e por tudo que tem feito por mim;

Ao Ivanildo, pelo apoio, companhia e amizade;

Ao Fernando pela amizade e por introduzir-me no grupo de crescimento de cristais;

Aos amigos Sheyla Almeida Rego, Marcos Eduardo de Moraes e Robson Macedo Novaes por tudo que fizeram por mim;

À minha família sem a qual nada, no meu mundo, seria possível.

Horacio Marconi

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE KY₃F₁₀ E KY₃F₁₀:Yb:Nd:Tm PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

HORACIO MARCONI DA SILVA MATIAS DANTAS LINHARES

RESUMO

Neste trabalho foram crescidos cristais de KY₃F₁₀ puros e dopados com Yb, Nd e Tm, visando à obtenção de emissão no azul através de conversão ascendente dos íons de Tm³⁺. Foram estabelecidas as melhores condições para a síntese e purificação de cristais de KY₃F₁₀. Os cristais dopados com 1,3 mol% de Nd, 0,5 mol% de Tm e concentrações variáveis de Yb (5, 10, 20, 30 e 40 mol%) foram obtidos através do resfriamento lento dos lingotes a partir da fusão, utilizando-se um sistema de síntese convencional e em uma atmosfera reativa de HF. Os parâmetros estudados para a obtenção destes cristais foram as taxas de resfriamento e diferentes configurações de barquinhas. Foi também determinado um limite de concentração de itérbio de 30mol% para a formação de única fase cúbica, para as taxas de resfriamento utilizadas neste trabalho. A caracterização química e física das amostras foi efetuada por difração de raios-X, análise térmica diferencial, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), microscopia eletrônica de varredura, absorção e emissão ópticas. Um estudo espectroscópico inicial foi realizado para verificar o efeito da concentração de itérbio na eficiência de emissão no azul para o cristal de KY₃F₁₀:Yb:Nd:Tm. Quando o íon de Nd é bombeado em 797nm, determinou-se que as concentrações apropriadas de Yb devem estar entre 10 e 20 mol% para a emissão em 480nm e entre 20 e 30 mol% para a emissão em 450nm. Observou-se também que as emissões no ultravioleta (350 e 360nm) cresceram consideravelmente com o aumento de Yb³⁺ na amostra.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KY₃F₁₀ AND KY₃F₁₀:Yb:Nd:Tm CRYSTALS FOR OPTICAL APPLICATIONS

HORACIO MARCONI DA SILVA MATIAS DANTAS LINHARES

ABSTRACT

In this work, crystals of KY₃F₁₀ pure and doped with Yb, Nd and Tm were grown aiming at the attainment of blue emission via Tm³⁺ ions upconversion. It was established the best conditions to synthesis and purification of KY₃F₁₀. Crystals doped with 1.3 mol% Nd, 0.5 mol% Tm and some concentrations of Yb (5, 10, 20, 30 and 40 mol%) were obtained by slow cooling of the charge from the melt, using an usual conventional synthesis system and in a reactive HF atmosphere. It was taken into account parameters as cooling rate and different configurations of boats to conditioning the materials. The limit of Yb concentration to obtain a unique cubic phase was determined as 30mol%, for the cooling rates used in this work. The physical and chemical characterizations of the samples were performed by X-ray diffraction, differential thermal analysis, inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), scanning electron microscopy, optical absorption and emission. An initial spectroscopic study was performed to verify the effect of the Yb³⁺ concentration regarding the blue emission efficiency in the KY₃F₁₀:Yb:Nd:Tm. When the Nd³⁺ is pumped at 797 nm, it was determined that the suitable Yb concentrations are between 10 and 20 mol% to obtain blue emission at 480 nm, and between 20 and 30 mol% to obtain emission at 450 nm. It was observed that two emissions bands in the UV (350 and 360nm) enhanced proportionally with the Yb³⁺ concentration.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações iniciais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Revisão Bibliográfica	3
1.3.1 O cristal de KY_3F_{10}	3
1.3.2 Os íons de terras raras	6
1.3.3 As transições ópticas dos íons de terras raras	8
1.3.4 A influência da matriz hospedeira.	10
1.3.5 O fenômeno de conversão ascendente (upconversion).....	11
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
2.1 Preparação dos materiais de partida pela técnica de hidrofluorinação e síntese do KY_3F_{10}	14
2.1.1 Síntese dos fluoretos base	15
2.1.2 Síntese do KY_3F_{10}	16
2.2 Purificação do KY_3F_{10} pela técnica de refino por zona	18
2.2.1 A técnica de refino por zona	18
2.2.2 Purificação do KY_3F_{10}	19
2.3 Difração de raios X.....	20
2.4 Análise térmica diferencial	23
2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	24
2.6 Espectrometria de energia dispersiva	26
2.7 Espectroscopia de absorção e emissão ópticas	27
2.8 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.....	29
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
3.1 Síntese e purificação do KY_3F_{10}	31
3.2 Síntese e caracterização dos materiais dopados.....	37
3.2.1 Síntese dos materiais simplesmente dopados	37

3.2.2	Síntese dos materiais duplamente dopados.....	39
3.2.3	Síntese dos materiais triplamente dopados	41
3.3	Caracterização óptica.....	50
3.3.1	Absorção óptica	50
3.3.2	Curvas de calibração de concentração dos dopantes Nd ³⁺ e Yb ³⁺ em função do coeficiente de absorção.....	54
3.3.3	Emissão óptica	55
3.3.4	Quantidade de fótons absorvidos e os esquemas de transferência de energia ..	61
4	CONCLUSÕES.....	68
4.1	Trabalhos relacionados	70
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1-1. Parâmetros de rede de alguns compostos de terras raras do tipo KTR3F.....</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 1-2. Configuração eletrônica e raios iônicos da série do lantânio</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 3-1. Parâmetros de rede obtidos para as amostras 1 e 10 (Å)</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 3-2. Parâmetros de rede calculados das amostras simplesmente dopadas</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 3-3. Concentração dos dopantes medidas e parâmetros de rede calculados para as amostras duplamente dopadas.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 3-4. Concentração dos dopantes e parâmetros de rede calculados: Amostras triplamente dopadas</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 3-5. Temperaturas de onset das transições e fusão</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 3-6. Slopes das curvas da intensidade de emissão em função da potência absorvida pelas amostras contendo concentrações nominais de 5 e 30 mol% de Yb³⁺.....</i>	<i>63</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1-1. A cela primitiva do KY_3F_{10}. As esferas azuis representam os íons de flúor, as vermelhas, os íons de ítrio e as esferas verdes, os íons de potássio</i>	5
<i>Figura 1-2. Diagrama de fases do sistema KF-YF₃ revisado por Chai et al (1992)</i>	5
<i>Figura 1-3. Esquemas dos níveis de energia dos lantanídeos trivalentes no LaF₃ [56].</i>	9
<i>Figura 1-4. Desdobramento dos níveis de energia para um íon de lantanídeo [].</i>	11
<i>Figura 1-5. Processos de conversão ascendente [16]</i>	13
<i>Figura 2-1. Esquematização do sistema de síntese</i>	16
<i>Figura 2-2. Perfil de temperatura ao longo de forno de síntese</i>	17
<i>Figura 2-3. Representação da purificação de materiais pela técnica de refino por zona</i>	18
<i>Figura 2-4. Esquema do sistema utilizado para a técnica de refino por zona</i>	20
<i>Figura 2-5. Raios X sendo difratados por planos cristalinos</i>	21
<i>Figura 2-6. a) Cone gerado por difração devido à distribuição de cristais em forma de pó; b) Esquema de difração de raios x e filme sensibilizado pelos raios que foram difratados em forma de cone</i>	22
<i>Figura 2-7. Esquema das principais partes de um microscópio eletrônico de varredura</i>	25
<i>Figura 2-8. Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K</i>	26
<i>Figura 2-9. Esquema de duplo feixe para as medidas de absorção óptica</i>	27
<i>Figura 2-10. Aparato experimental utilizado para detectar a emissão óptica</i>	29
<i>Figura 2-11. Diagrama esquemático das etapas envolvidas no processo de análise por ICP OES</i>	30
<i>Figura 3-1. Barra de KY₃F sintetizada utilizando a barquinha A.</i>	31
<i>Figura 3-2. Barra de KY₃F purificada a 4 mm/h</i>	31
<i>Figura 3-3. Micrografia da amostra 6</i>	32
<i>Figura 3-4. Micrografia da amostra 10.</i>	32
<i>Figura 3-5. Espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras 6 e 10 respectivamente.</i>	33
<i>Figura 3-6. Curvas de DTA para diversas regiões da barra de KY₃F purificada.</i>	34
<i>Figura 3-7. Difractogramas de raios X das amostras 1 e 10.</i>	35
<i>Figura 3-8. Barra de KY₃F sintetizada utilizando-se a barquinha B inserida em uma barquinha de grafite</i>	36
<i>Figura 3-9. Barra de KY₃F purificada pela técnica de refino por zona com uma velocidade de translação da zona quente de 20 mm/h.</i>	37
<i>Figura 3-10. Barra de KY₃F:Tm sintetizada</i>	37
<i>Figura 3-11. Barra de KY₃F: Nd sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de 7,5°C/h até a temperatura de 840°C.</i>	38
<i>Figura 3-12. Barra de KY₃F:Yb sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de 10,8°C/h até 840°C.</i>	38
<i>Figura 3-13. Barra sintetizada de KY₃F:Nd:Tm utilizando o resfriamento inercial da carga fundida.</i>	39
<i>Figura 3-14. Barra sintetizada de KY₃F:Tm:Nd utilizando uma taxa de resfriamento de 10,2°C/h até 780°C.</i>	40
<i>Figura 3-15. Barra sintetizada de KY₃F:Yb:Tm utilizando uma taxa de resfriamento de 7,8°C/h até 840°C</i>	40

Figura 3-16. Barra de KY3F:Yb(10 mol%):Nd:Tm sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de 15°C/h até 700°C e de 25°C/h até 600°C.	42
Figura 3-17. Barra de KY3F:Yb(20 mol%):Nd:Tm sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de 5°C/h até 940°C e de 10,2°C/h até 840°C.	42
Figura 3-18. Difratomogramas de raios X de com fases resultantes de duas sínteses de KY3F:Yb(20 mol%):Nd:Tm. A) monofásica obtida após refusão; e B) polifásica obtida na síntese inicial.	43
Figura 3-19. Barra de KY3F:Yb(30 mol%):Nd:Tm sintetizada utilizando uma taxa inicial de resfriamento de 7,2°C/h até 840°C.	44
Figura 3-20. Difratomogramas de raios X das fases formadas em duas regiões do lingote da síntese de KY3F:Yb(30 mol%):Nd:Tm. A) monofásica B) polifásica.	44
Figura 3-21. Barra sintetizada de KY3F polifásica contendo 40mol% de Yb ³⁺ .	45
Figura 3-22. Difrátograma de raios X A) KY3F:Yb(40mol%):Nd:Tm cúbico; e B) típico de amostras retiradas dos lingotes sintetizados de KY3F:Yb(40mol%):Nd:Tm	45
Figura 3-23. Barra sintetizada de KY3F:Yb(10 mol%):Nd(0,6 mol%):Tm utilizando uma taxa inicial de resfriamento de 7,2°C/h até 840°C.	46
Figura 3-24. Curvas de DTA dos compostos sintetizados	48
Figura 3-25. Difratomogramas de raios X para: a) amostra polifásica de KYb3F sintetizada (acima) e b) amostra com estrutura cúbica (literatura).	49
Figura 3-26. Coeficientes de absorção do Tm ³⁺ em 1646 nm ao longo da barra de KY3F:Tm:Nd	50
Figura 3-27. Espectro de absorção do KY3F:Tm	51
Figura 3-28. Espectro de absorção do KY3F:Nd	51
Figura 3-29. Espectro de absorção do KY3F triplamente dopado com os picos referentes a cada dopante assinalados	52
Figura 3-30. Espectros de absorção do KY3F triplamente dopado. As concentrações de dopantes medidas são apresentadas nas figuras.	53
Figura 3-31. Espectro de absorção do KY3F triplamente dopado na região de bombeamento	53
Figura 3-32. Curvas calibração para a determinação das concentrações de Nd ³⁺ e Yb ³⁺ .	54
Figura 3-33. Espectro de absorção da amostra de KY3F:Yb utilizado para estimar a concentração do dopante	55
Figura 3-34. Comparação de emissão no azul para o KY3F duplamente e triplamente dopado. Concentrações nominais: Yb(10mol%),Nd(1,3mol%) e Tm(0,5mol%)	56
Figura 3-35. A luminescência do cristal de KY3F:Yb(10mol%):Nd:Tm sob excitação em 797 nm.	56
Figura 3-36. Comparação da emissão na região do azul do KY3F triplamente dopado. As concentrações de dopantes medidas estão apresentadas na figura	57
Figura 3-37. Emissão no azul das amostras triplamente dopadas em função da quantidade de Yb ³⁺ na matriz. Excitação em 797nm.	57
Figura 3-38. Comparação da emissão na região do UV do KY3F triplamente dopado.	58
Figura 3-39. Intensidade de emissão no UV das amostras triplamente dopadas em função da quantidade de Yb ³⁺ na matriz. Excitação em 797nm.	58
Figura 3-40. Espectros de emissão de diversas amostras de cristais de KY3F dopados bombeados em 960 nm.	59

<i>Figura 3-41. Emissão no azul do KY3F e do YLF bombeados em 802 nm. Em destaque, espectro de absorção do YLF na região de bombeamento. As concentrações de dopantes medidas são apresentadas na figura. _</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3-42. Curvas da intensidade da emissão em função da potência absorvida da amostra de KY3F:Yb(5 mol%)Nd:Tm para os picos em 450, 460,470 e 480 nm _____</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3-43. Curvas da intensidade da emissão em função da potência absorvida da amostra de KY3F:Yb(30 mol%)Nd:Tm para os picos em 450, 460,470 e 480 nm _____</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3-44. Esquema dos níveis de energia exemplificando a excitação dos íons de Tm para o nível 1D_2 por 3 fótons e para o nível 1G_4 por 2 fótons _____</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3-45. Esquema de níveis exemplificando população do nível 1G_4 pelo processo de 3 fótons _____</i>	<i>66</i>

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os campos de aplicação de instrumentos baseados em emissores laser são inúmeros e a busca por lasers em novos comprimentos de onda, cada vez mais potentes e compactos, é alvo de pesquisas em muitas áreas do conhecimento. O desenvolvimento de lasers na região do azul, ultravioleta e ultravioleta longínquo recentemente reativou o interesse em cristais de fluoretos [1, 2, 3, 4, 5]. As aplicações destes lasers são na indústria de “compact discs”, em sistemas de armazenamento óptico, fusão termonuclear, foto-litografia, aplicações médicas e na pesquisa [6].

Os cristais de fluoretos possuem algumas características gerais que os tornam adequados para o desenvolvimento de matrizes lasers [7]. Estes materiais apresentam alta transparência em razão tanto de sua alta ionicidade quanto das energias de fônons baixas. Como exemplos, tem-se os cristais de LiYF_4 (YLF), LiGdF_4 (GLF) e de LiLuF_4 (LLF) com energias do fônons de 330 [8], 324 e 314 cm^{-1} , respectivamente [9]. Tais propriedades fazem com que essa classe de materiais apresente uma faixa de transmissão que vai desde o infravermelho até o ultravioleta longínquo (VUV). No caso do SrAlF_5 , por exemplo, esse intervalo estende-se de 0,16 a 10 μm [10, 11]. A faixa de transmissão estende-se de 0,13 a 10 μm no caso do YLF, LLF e do GLF, sendo que este último possui bandas de absorção até 210 nm devido às transições $4f \rightarrow 4f$ do Gd^{3+} [12, 13, 14].

No caso de lasers operando no UV, a excitação direta de íons no UV pode dar origem a centros de cor que são prejudiciais para a obtenção de ação laser [15], então outro mecanismo de excitação utilizado é a conversão ascendente (upconversion). Um laser que funciona com base no processo de conversão ascendente requer que dois ou mais fótons sejam absorvidos, para que um fóton seja emitido; este fóton terá maior energia e menor comprimento de onda que os fótons absorvidos [16, 17]. Os materiais que são conversores ascendentes podem ser utilizados também como rotuladores biológicos, como fósforos em monitores ópticos e lâmpadas [18].

Através deste mecanismo, um laser com emissão no azul pode ser obtido a partir do bombeamento no infravermelho, sendo que materiais dopados com Tm^{3+} são bastante promissores para esta finalidade. Para se obter a emissão laser no azul à temperatura ambiente em cristais de YLF:Tm, por exemplo, normalmente são necessárias fontes de bombeamento em 780 nm e 650 nm simultaneamente [19, 20]. Estudos em cristais de YLF:Yb:Tm bombeados intensamente em 780 nm, mostraram que esta combinação propicia a emissão azul. Resultados recentes do grupo indicaram que a codopagem Tm-Yb-Nd em cristais de YLF gera cerca de 5 vezes mais emissão azul em torno de 484 nm, do que amostras com apenas Tm-Yb, sob a mesma potência de excitação em 790 nm [21, 22, 23].

Outro fluoreto que tem mostrado um potencial para aplicações ópticas é o cristal de KY_3F_{10} (KY3F) [4, 5, 24, 25, 26]. Uma característica interessante é que a transferência de energia entre os íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} é mais eficiente nestes cristais do que no cristal de YLF [27]. Este material foi estudado neste trabalho, com ênfase na determinação das melhores condições de síntese e purificação, além do estudo do efeito da adição de um segundo sensibilizador, o neodímio, na conversão ascendente dos íons de Tm^{3+} em cristais de KY3F:Yb:Tm visando a obtenção de emissão no azul.

1.2 Objetivos

Para estudos espectroscópicos, são necessárias amostras cristalinas com uma qualidade óptica razoável, ou seja, transparentes, isentas de trincas e centros espalhadores e livres de impurezas que atuem nos processos a serem estudados. No entanto, a obtenção de monocristais volumétricos requer o uso de técnicas em que o dispêndio de tempo, energia e de material são bastante significativos.

O crescimento de cristais a partir da fusão utilizando o método de Czochralski, por exemplo, demanda até uma semana entre a preparação do sistema e a retirada do cristal do forno. Uma alternativa encontrada neste trabalho foi a obtenção de pequenos monocristais utilizando o método de resfriamento lento dos lingotes de KY3F puros e dopados durante o processo de síntese desses materiais, com este processo foram obtidas amostras cristalinas para estudos espectroscópicos ou seja, transparentes, com baixa concentração de defeitos como trincas e bolhas. Isto foi possível devido ao comportamento congruente deste composto. A espectroscopia óptica foi utilizada para otimizar as concentrações dos

dopantes para obtenção futura de monocristais de dimensões e qualidade adequadas para testes de ação laser.

O objetivo principal deste trabalho, então, foi a determinação das melhores condições experimentais para a obtenção de cristais de KY_3F_{10} puros e dopados com Tm, Yb e Nd. Foram realizadas também a caracterização física (parâmetros de rede, ponto de fusão) e química (concentração de dopantes incorporada, formação de fases) dos materiais obtidos.

Um segundo objetivo, foi a realização de um estudo espectroscópico inicial para avaliar a eficiência da adição do Nd^{3+} aos cristais de $KY_3F_{10}:Yb:Tm$, agindo como um segundo sensitizador. Além disso, o efeito da concentração de Yb^{3+} na emissão do túlio também foi analisado, devido ao fato deste íon ter a função de conectar os outros dois dopantes (Nd^{3+} e Tm^{3+}). Possibilitando, desta forma, que parte da energia fornecida ao Nd^{3+} chegue até o Tm^{3+} via sucessivas transferências de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ e com isto aumentar significativamente a quantidade de fótons emitidos.

Noções sobre as técnicas utilizadas, tanto na obtenção quanto na caracterização dos materiais, e seus fundamentos são apresentadas. Um sub-capítulo inteiro foi dedicado às terras raras, um aos efeitos da matriz hospedeira e outro ao fenômeno de conversão ascendente (upconversion), um importante tópico no qual este trabalho está fundamentado.

1.3 Revisão Bibliográfica

1.3.1 O cristal de KY_3F_{10}

A família dos compostos de fórmula KTR_3F_{10} (KTR_3F , $TR = Y$ e terras raras) ainda não foi extensivamente estudada. Alguns dados são citados na literatura, sobre os diagramas de fases ou sobre o estudo de cristais, para o KLu_3F_{10} [28] KYb_3F_{10} [29], KEr_3F_{10} [30], KHo_3F_{10} [31], KTb_3F_{10} [32], KDy_3F_{10} [33] e KGd_3F_{10} [34]. Estes cristais tendem a cristalizar em uma estrutura monoclínica metaestável, que aparentemente depende do modo pelo qual estes compostos são sintetizados [35]. Mas em todos os casos é sempre possível obter uma fase cúbica por reação de estado sólido em torno de 600 °C. Esta é a estrutura pela qual estes compostos são identificados. Por este motivo, a estrutura cúbica é também assinalada como sendo a estrutura de baixa temperatura. O composto isomorfo mais estável, porém, é o KY_3F_{10} que é a matriz estudada neste trabalho e que será descrita a seguir.

A Tabela 1-1 mostra a relação entre os parâmetros de rede e o raio iônico de alguns cristais de KTR3F. Pode-se verificar o fenômeno de contração lantanídica, que é freqüente em cristais isomorfos.

Tabela 1-1. Parâmetros de rede de alguns compostos de terras raras do tipo KTR3F.

<i>Composto</i>	<i>Raio iônico da terra rara (Å) - valência ³⁺</i>	<i>Parâmetro de rede (Å)</i>
KY ₃ F ₁₀	1,019	11,553
KGd ₃ F ₁₀	1,053	-
KTb ₃ F ₁₀	1,040	11,681
KDy ₃ F ₁₀	1,027	11,634
KHo ₃ F ₁₀	1,015	11,571
KEr ₃ F ₁₀	1,004	11,517
KTm ₃ F ₁₀	0,994	11,454
KYb ₃ F ₁₀	0,985	11,404
KLu ₃ F ₁₀	0,977	-

O cristal de KY₃F₁₀ tem a estrutura da fluorita com estrutura cristalográfica cúbica de faces centradas (cfc), grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (Z=8), parâmetro de rede com 11,553Å e o íon de ítrio ocupa um sítio de simetria tetragonal (C_{4v}). A cela primitiva do KY₃F₁₀ é formada por dois grupos iônicos: o primeiro, [KY₃F₈]²⁺, com os átomos de flúor formando um cubo e o segundo, o [KY₃F₁₂]²⁻, formando um cubo-octaedro (Figura 1-1) [36, 37, 38].

Além disso, o KY₃F₁₀ é um cristal isotrópico, transparente na região do espectro eletromagnético que vai do infravermelho (920 cm⁻¹) ao ultravioleta longínquo (~140 nm), tem boa condutividade térmica, boas propriedades termomecânicas, alto limiar de dano óptico (1,5 J/cm², para pulsos com largura temporal da ordem de femtossegundos) e baixa energia de fônon óptico (~400 cm⁻¹) [39]. Estudos anteriores mostraram que este cristal pode ser crescido tanto em grandes dimensões pelo método de Bridgman-Stockbarger [40, 41, 42, 43, 44] e Czochralski [45, 46] quanto na forma de fibras [47, 48,4], além de ter sido obtido também pelo método do fluxo [49].

Figura 1-1. A cela primitiva do KY_3F_{10} . As esferas azuis representam os íons de flúor, as vermelhas, os íons de ítrio e as esferas verdes, os íons de potássio

A relativa facilidade em se obter cristais de KY_3F_{10} esta relacionada à sua fusão congruente. O diagrama de fases do sistema KF - YF_3 foi revisado por Chai *et al* [50], como pode ser verificado no diagrama da Figura 1-2, o KY_3F_{10} funde congruentemente sem transição polimórfica em $\sim 990^\circ\text{C}$. As propriedades elétricas deste composto também foram estudadas e a condutividade elétrica está associada à migração de vacâncias de íons de F^- da rede [41, 51].

Figura 1-2. Diagrama de fases do sistema KF - YF_3 revisado por Chai *et al* (1992)

1.3.2 Os íons de terras raras

O termo terras raras (TR) é recomendado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para designar os elementos da tabela periódica que compreendem a série dos lantanídeos, com número atômico entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), juntamente com o ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 29). Além disso, é utilizado o termo “lantanídeos” para os elementos que vão do cério (Ce) ao lutécio (Lu). Esses elementos encontram-se na natureza com relativa abundância e foram inicialmente isolados sob a forma de óxidos, recebendo então a designação de *terras*, à época a denominação genérica dada aos óxidos da maioria dos elementos. Como apresentam propriedades químicas muito semelhantes, sua separação torna-se difícil, o que levou originalmente a ganharem também a denominação de *raras*.

Os elementos de terras raras destacam-se por suas aplicações nos mais diversos campos tecnológicos. Dentre as aplicações mais antigas destes elementos estão a fabricação de camisas de lampiões a gás e a produção de pedras para isqueiros. Na metalurgia, por exemplo, são utilizados para melhorar a qualidade de ligas de magnésio e ferro fundido. Para catálise são usados no controle de emissões gasosas. Nos vidros de telas de TV são utilizados óxidos de Nd para absorção na região de 580 nm, região de maior sensibilidade do olho humano. Ímãs comerciais também são fabricados a partir de compostos que contêm elementos de terras raras e suas aplicações são inúmeras, desde a fabricação de motores até memórias para computadores [52].

As propriedades ópticas das terras raras permitem que estas sejam utilizadas como materiais luminescentes, na fabricação de LEDs, lâmpadas fluorescentes e fibras ópticas. No desenvolvimento de lasers, os principais íons ativadores utilizados são o Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} e o Tm^{3+} , sendo que o neodímio apresenta emissão estimulada em mais de 40 matrizes diferentes [53]. Na área da saúde, os lantanídeos são usados como marcadores luminescentes para o estudo de biomoléculas, enzimas, células e suas propriedades e na obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear.

Na série dos lantanídeos, os átomos têm uma distribuição eletrônica em que 54 de seus elétrons têm a configuração da camada fechada do xenônio (Xe) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, a partir do cério, têm-se os elétrons adicionais distribuídos na camada 4f, que permanece incompleta, e nas camadas mais externas 5d e 6s. Para simplificar o modo de se escrever esta configuração, podemos considerar separadamente a distribuição do xenônio, representada por [Xe] e acrescentarmos os

elétrons adicionais. O átomo de cério tem a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, enquanto que o átomo de praseodímio tem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^36s^2$, sendo adicionados dois elétrons na camada 4f. Deste íon em diante a configuração eletrônica é obtida adicionando-se um elétron na camada 4f enquanto aumenta-se o número atômico até chegar no lutécio que volta a ter a configuração $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$, cuja camada 4f é totalmente preenchida, assim como o itérbio (Yb).

Como o orbital 4f está um ou dois níveis abaixo das camadas mais externas, a designação de “série de transição interna” é utilizada para os elementos da série dos lantanídeos. Dessa maneira, a série dos lantanídeos resulta do preenchimento dos orbitais 4f até a sua capacidade de 14 elétrons, enquanto a configuração externa permanece inalterada nos orbitais $6s^2$ ou $5d^16s^2$.

Na forma iônica, todas as terras raras apresentam-se, em geral, como cátion trivalente. Alguns lantanídeos podem apresentar-se no estado bivalente ou tetravalente, porém estes últimos são menos estáveis que os trivalentes [54]. No estado trivalente, os lantanídeos perdem três elétrons das camadas mais externas, sendo um da camada 5d e dois da camada 6s. Nos casos em que não existe nenhum elétron na camada 5d, um elétron da camada 4f também é perdido.

A configuração eletrônica neutra e trivalente dos lantanídeos é mostrada na Tabela 1-2 e através dela é fácil visualizar que, para os átomos em forma de íons trivalentes, a camada 4f é preenchida com elétrons um a um quando se aumenta o número atômico e assim pode ser representada por $4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$) onde n é o número de elétrons nessa camada.

Pode-se visualizar que os íons trivalentes têm o seu raio iônico sensivelmente diminuído conforme o número atômico aumenta. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica [53] e acontece pelo fato de, ao se adicionar um elétron na camada 4f quando o número atômico cresce, aumenta-se a carga nuclear efetiva e então os elétrons são mais fortemente atraídos pelo núcleo. O aumento da atração é acarretado pela fraca blindagem que um elétron 4f exerce em outro elétron do mesmo orbital.

A regra de Slater [55] atribui diferentes pesos de blindagem individual a elétrons em diferentes camadas de um átomo. No caso de um lantanídeo, por exemplo, designamos a camada 4f como nf. A regra de Slater estabelece que os elétrons da camada nf têm um fator de 0,30 enquanto que os elétrons das camadas anteriores têm peso um. Já os elétrons das camadas mais externas aos elétrons da camada nf não têm nenhuma possibilidade de blindar a atração coulombiana entre núcleo e o elétron nf e, portanto, seu peso é zero.

Dessa forma, a carga nuclear efetiva torna-se:

$$Z^* = Z - S \quad (1)$$

onde Z é o número atômico e S é o fator de blindagem total calculado através da somatória do número de elétrons multiplicado pelo respectivo fator de blindagem individual.

Tabela 1-2. Configuração eletrônica e raios iônicos da série do lantânio

Número atômico	Símbolo	Configuração do átomo neutro	Raio atômico (Å)	Configuração trivalente	Raio iônico (Å)
57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	1,877	[Xe] 4f ⁰	1,160
58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,824	[Xe] 4f ¹	1,143
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	1,828	[Xe] 4f ²	1,126
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	1,821	[Xe] 4f ³	1,109
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	1,810	[Xe] 4f ⁴	1,093
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	1,802	[Xe] 4f ⁵	1,079
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2,042	[Xe] 4f ⁶	1,066
64	Gd	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	1,802	[Xe] 4f ⁷	1,053
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	1,782	[Xe] 4f ⁸	1,040
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	1,773	[Xe] 4f ⁹	1,027
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	1,766	[Xe] 4f ¹⁰	1,015
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	1,757	[Xe] 4f ¹¹	1,004
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	1,746	[Xe] 4f ¹²	0,994
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	1,940	[Xe] 4f ¹³	0,985
71	Lu	[Xe] f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1,734	[Xe] 4f ¹⁴	0,977

1.3.3 As transições ópticas dos íons de terras raras

As interações fracas das transições 4f-4f das terras raras com a matriz hospedeira lhes conferem bandas de absorção e emissão tão finas que as tornaram elementos muito aplicados em experimentos onde há a necessidade de pureza de cor. Isto é possível devido

à blindagem que os elétrons mais externos exercem sobre esta camada e por isso o efeito do campo cristalino é relativamente pequeno devido ao fraco acoplamento elétron-fônon.

Uma vez que a dopagem do KY3F é direcionada para a obtenção de luz no azul a partir da conversão ascendente da luz infravermelha, é nítida a necessidade de se conhecer quais os comprimentos de onda em que a absorção ressonante das terras raras ocorre neste material. Desta forma, pode-se tanto determinar quais as fontes lasers disponíveis como também avaliar as possibilidades de reabsorção da luz emitida, fenômeno que pode comprometer o ganho óptico do cristal.

A Figura 1-3 ilustra o esquema de níveis das terras raras trivalentes inseridas em uma matriz de LaF_3 [56]. Para cada íon de lantanídeo são mostradas as energias das transições ópticas oriundas da camada 4 subnível f ($4f \rightarrow 4f$), a partir do estado fundamental e obtidas à baixas temperaturas. A energia correspondente a cada nível varia muito pouco de uma matriz cristalina para outra devido à interação fraca do íon com o campo cristalino. Portanto, os valores em outras matrizes de fluoretos são muito parecidos com aqueles encontrados para o LaF_3 .

Figura 1-3. Esquemas dos níveis de energia dos lantanídeos trivalentes no LaF_3 [56].

1.3.4 A influência da matriz hospedeira.

O desempenho da ação laser pode ser fortemente influenciado pela matriz hospedeira onde o íon opticamente ativo se alojará. As matrizes hospedeiras geralmente são agrupadas em cristais ou vidros. Além das propriedades mecânicas e térmicas para suportar as severas condições durante a operação do laser, uma matriz deve ser transparente na região de absorção e de emissão de interesse, ou seja, a matriz não pode interagir com os comprimentos de onda que compreendem as frequências de absorção e emissão do íon ativo.

Mesmo atendendo ao último quesito descrito acima, a matriz hospedeira pode influenciar as características das transições eletrônicas que dão origem aos espectros de absorção e de emissão ópticas de um íon.

Dentre os principais fatores destacam-se a covalência da matriz hospedeira: quando a covalência aumenta, a interação entre os elétrons diminui. Conseqüentemente, transições eletrônicas entre níveis que têm uma diferença de energia determinada pela interação eletrônica deslocam-se para um valor menor quando aumenta a covalência. Esse efeito é denominado efeito *nephelauxetic* ou efeito de expansão da nuvem (de elétrons). Sendo assim, o deslocamento da energia de uma transição é minimizado quando é utilizada uma matriz com alta ionicidade.

Outra influência da matriz hospedeira sobre as transições ópticas de um íon ativo é a da força do campo cristalino. Esse fenômeno resulta da interação colombiana dos átomos da rede com os elétrons dos íons dopantes (efeito Stark). O campo cristalino contribui na degenerescência dos níveis eletrônicos (splitting) em, no máximo, $2J+1$ subníveis (onde J é o momento angular total do elétron, seu valor pode ser um número inteiro ou semi-inteiro), depende da simetria local e da quantidade de elétrons envolvidos. Quanto maior for a simetria local, menor será o desdobramento dos níveis eletrônicos.

Nas terras raras, a interação do campo cristalino é fraca ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) se comparada à repulsão entre elétrons e à interação spin-órbita. No entanto, o efeito Stark é fundamental para tornar as transições $4f \rightarrow 4f$ permitidas, pois o campo cristalino, ao quebrar a degenerescência, mistura os estados $4f$ com os estados vazios $6s$ e $5d$. Portanto, as transições que antes eram proibidas por dipolo-elétrico, por não envolverem mudanças de paridade (de função de onda), agora são permitidas por dipolo-elétrico forçado. Sendo assim, as transições $4f \rightarrow 4f$ são bem menos intensas do que as transições que se dão por dipolo-elétrico, como por exemplo, as transições $4f \rightarrow 5d$ [57, 58, 59, 60].

A Figura 1-4 ilustra de forma esquemática como o nível 4f de um íon sofre desdobramentos devido a: 1) repulsão coulombiana entre elétrons dentro do íon 2) interação spin-órbita e 3) influência do campo cristalino.

Figura 1-4. Desdobramento dos níveis de energia para um íon de lantanídeo [61].

1.3.5 O fenômeno de conversão ascendente (upconversion)

O fenômeno de conversão ascendente caracteriza-se pela absorção de dois ou mais fótons seguida pela emissão de um fóton com menor comprimento de onda que aqueles absorvidos, ou seja, são processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores do que as do fóton absorvido.

Os processos mais prováveis de conversão ascendente são os processos de absorção do estado excitado (excited state absorption)-ESA e de conversão ascendente por transferência de energia (energy transfer upconversion)-ETU.

Nos casos em que o fenômeno envolve mais de um íon, a conversão ascendente ocorre por meio da sensitização. A sensitização é um processo em que um íon sensitizador (doador) absorve um ou mais fótons, vai para um estado excitado e decai não radiativamente transferindo energia para o íon ativador (aceitador). Antes de ser “sensitizado”, o íon aceitador pode estar no seu estado fundamental ou já num estado excitado. Portanto, a conversão ascendente pode ser uma mistura dos processos quando se trata da adição de dois ou mais íons diferentes.

A diferença de energia entre o estado excitado do sensitizador e o primeiro estado excitado (2) do ativador é devido à transferência de energia não radiativa assistida por fônons. Resumidamente, este processo geralmente envolve a compensação da diferença de

energia do doador para o aceitador através da emissão ou absorção de fônons. Quando a diferença de energia entre os níveis é maior que a energia do fônon local, então mais de um fônon é criado. Quando a transferência ocorre no sentido inverso (back-transfer), fônons da rede são absorvidos.

A Figura 1-5 ilustra alguns dos processos de conversão ascendente em que ocorre a absorção de dois fótons com emissão de apenas um. A energia dos fótons incidentes pode ser ressonante ou não com a diferença de energia entre os níveis. Esses processos são descritos a seguir [16]:

a) ESA – absorção do estado excitado (excited state absorption): Se um fluxo de fótons incidentes Φ_1 tiver energia ressonante com a transição do estado fundamental 1 para o estado excitado 2, alguns desses fótons serão absorvidos. Depois disso, fótons provenientes do fluxo incidente Φ_2 com energia ressonante com a transição do estado excitado 2 podem ser absorvidos e levar o íon para o estado excitado 3. Os fluxos Φ_1 e Φ_2 podem ter o mesmo comprimento de onda, se as diferenças de energia entre os estados forem da mesma ordem de grandeza.

b) Transferência de energia (energy transfer)-ET seguida por ESA: O íon sensibilizador absorve fótons do fluxo incidente Φ_1 a partir do seu estado fundamental. A energia dos fótons incidentes leva-o para um nível excitado e ao retornar ao estado fundamental, este íon transfere sua energia para o íon ativador. Este último, em seu estado fundamental, ao absorver a energia doada pelo sensibilizador vai para o estado excitado 2 e depois absorve um fóton do fluxo Φ_2 sendo então promovido ao nível excitado 3.

c) Transferências sucessivas de energia: Neste caso o íon sensibilizador absorve um fóton, é excitado, decai não radiativamente e transfere energia para o ativador. Em seguida absorve outro fóton e repete o processo de excitação e desexcitação com a sucessiva transferência de energia para o íon ativador.

d) Relaxação cruzada: Ocorre o mesmo processo de transferências sucessivas de energia, porém o sensibilizador e o ativador são íons iguais.

e) Sensitização cooperativa: Dois íons doadores 1 e 2 transferem energia para o íon aceitador 3 após uma desexcitação. O íon aceitador é promovido do estado 1 ao estado excitado 2 cuja diferença de energia é igual à soma das energias doadas pelos sensibilizadores.

f) Luminescência cooperativa: Quando mais de um centro está envolvido no processo elementar de luminescência. Neste caso, ocorre a interação dipolo-dipolo entre os

íons excitados conduzindo o sistema para um nível virtual de onde ocorre a emissão radiativa com um fóton de maior energia.

Figura 1-5. Processos de conversão ascendente [16]

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos materiais de partida pela técnica de hidrofluorinação e síntese do KY_3F_{10}

A obtenção de fluoretos puros e dopados requer atenção e cuidado com relação à contaminação por compostos de oxigênio. Impurezas residuais nos materiais de partida, bem como a presença de compostos de oxigênio resultantes da pirólise da água durante o processo de síntese, impedem a obtenção dos trifluoretos de terras raras, LnF_3 (Ln = lantanídeos, Y), com alto grau de pureza.

A altas temperaturas reagem com o oxigênio, por exemplo, resultando em complexos de oxifluoretos, geralmente com fórmula $\text{LnO}_x\text{F}_{3-2x}$. A pirohidrólise parcial dos fluoretos pode se manifestar em cristais de duas formas:

a) na incorporação isomórfica do oxigênio no cristal, com a formação de uma solução sólida e transformando o fluoreto em oxifluoreto. A amostra não espalha a luz; contudo isto não é uma demonstração da ausência de contaminação, pois esta só pode ser detectada por análise química de O_2 . As propriedades de cristais contendo oxigênio diferem daquelas do fluoreto puro, por exemplo, cristais de GdF_3 , TbF_3 , DyF_3 e HoF_3 só podem ser crescidos a partir de materiais e atmosfera livres de oxigênio, para evitar a ocorrência de transição de fase destrutiva. [62 , 63, 64].

b) A segunda forma da presença do oxigênio em cristais é na forma de partículas de uma fase espúria contendo o oxigênio. Isto é a evidência de pirohidrólise acentuada, quando o limite de solubilidade do óxido metálico (ou oxifluoreto) no fluoreto é excedido. O cristal como um todo no entanto, se conserva cristalino, mas suas propriedades físicas são diferentes daquelas do fluoreto puro. Externamente, isto se manifesta pelo espalhamento de luz dessas partículas de oxigênio. Esta técnica tem uma limitação principal, pois o tamanho mínimo das partículas detectado depende do comprimento de onda da fonte de luz.

A eliminação de impurezas de oxigênio é possível através do tratamento dos materiais iniciais e se possível o crescimento dos cristais utilizando-se um agente fluorinante. Este processo é particularmente eficiente devido à similaridade dos raios iônicos entre o F⁻ e o OH⁻ ou O²⁻ e à alta eletronegatividade do íon F⁻.

A técnica de hidrofluorinação foi introduzida por Guggenheim [65] e consiste em reagir óxidos de terras raras com ácido fluorídrico anidro para a formação de trifluoretos de terras raras, como na reação que segue:

Com o excesso de HF, há um deslocamento da reação (1) para a direita favorecendo a formação do trifluoreto de terra rara. Durante todo o processo de hidrofluorinação um fluxo de argônio de alta pureza age como gás de arraste: inicialmente para eliminação de impurezas residuais no sistema e depois para eliminação da H₂O produzida na reação. Desta forma, evita-se que resíduos da reação possam posteriormente contaminar o material sintetizado, pois se ocorrer hidrólise, esta dará origem a complexos de O²⁻ ou OH⁻ que podem interferir nas propriedades ópticas e físico-químicas do cristal.

2.1.1 Síntese dos fluoretos base

O sistema de síntese utilizado (Figura 2-1) é composto, basicamente, de um forno resistivo, sua região aproximadamente isotérmica tem 20 cm e a temperatura máxima de operação é de 1000°C. Duas linhas de transmissão de gás compostas de tubos de cobre, também compõem o sistema: uma para o gás fluorinante e a outra para o gás de arraste, além de uma peneira molecular para eliminação de água, hidrocarbonetos e oxigênio residual operando entre 250 e 300°C. O ácido fluorídrico utilizado é da marca Matheson 99,99% e é mantido em um cilindro sob pressão de operação entre 10 e 15 psi. O gás de arraste de argônio é da marca White Martins 99,95%. Os gases que saem do forno passam por uma armadilha, onde se concentra a maior parte da água proveniente da síntese e logo em seguida por um borbulhador, o qual fornece a contagem de bolhas para o controle da vazão do fluxo de gases que entram no sistema. A temperatura do forno é controlada por um dispositivo programável da marca Eurotherm, modelo 88.

Os fluoretos foram obtidos a partir de óxidos com pureza comercial (Aldrich ou Alpha- 99,99%). Os óxidos, na forma de pó, foram acondicionados em uma barquinha cilíndrica de platina, com 20 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, introduzidos no reator e aquecidos com uma taxa de 50 °C/h até 600 °C em atmosfera de argônio (Ar). À partir de 600 °C introduzia-se o fluxo de HF na mesma proporção e o sistema era aquecido a 100 °C/h até 850 °C onde permanecia de 2 a 3 horas. Os fluxos de argônio e HF eram monitorados por contagens de bolhas no borbulhador. Em geral, os lingotes de fluoretos apresentavam-se sinterizados, de fácil remoção e sem evidências de depósitos de carbono.

Figura 2-1. Esquematização do sistema de síntese

2.1.2 Síntese do KY_3F_{10}

As sínteses de KY_3F_{10} foram efetuadas no mesmo sistema, utilizando-se composições estequiométricas de KF e YF_3 . Estes materiais foram acondicionados ora em uma barquinha cilíndrica convencional, ora em uma barquinha cilíndrica com uma das extremidades fechando em forma de cunha de tal forma que, observando-se a partir da sua secção horizontal, esta extremidade é similar a um triângulo isósceles. Esta última foi utilizada para induzir a formação inicial de cristalitos orientados, similar ao método de Bridgman estático [66], e assim otimizar o rendimento de material monocristalino obtido. Esta barquinha será denominada no decorrer deste trabalho como barquinha B e a barquinha cilíndrica convencional será denominada como barquinha A.

A barquinha foi posicionada na região frontal do forno onde havia um gradiente maior de temperatura. A figura abaixo apresenta o perfil de temperatura e o posicionamento da barquinha. Combinando este parâmetro com a variação da taxa de resfriamento em diferentes experimentos foram determinadas as melhores condições para a obtenção de monocristais de KY3F.

Seguindo o diagrama de fases do sistema KF-YF₃, as sínteses do KY3F foram efetuadas na proporção de 25 mol% de KF e 75 mol% de YF₃. Além das sínteses de material puro, também foram realizadas três sínteses de KY3F monodopado com Tm (0,5 mol%), Nd (1,3mol%) e Yb (10 mol%). Barras de KY3F duplamente dopadas foram obtidas com as combinações de Yb-Tm, Nd-Tm e Nd-Yb e com as mesmas concentrações nominais referenciadas nas monodopadas.

Figura 2-2. Perfil de temperatura ao longo de forno de síntese

No caso das sínteses de KY3F triplamente dopados com Tm, Nd e Yb, estas continham as concentrações nominais de Tm e Nd fixas (0,5 e 1,3 mol%), mas variou-se a concentração de Yb para cada barra obtida, sendo as concentrações nominais de 5, 10, 20, 30 e 40 mol%. Uma barra triplamente dopada com concentrações nominais de 0,5 mol% de Tm, 0,6 mol% de Nd e 10 mol% de Yb também foi obtida.

2.2 Purificação do KY_3F_{10} pela técnica de refino por zona

2.2.1 A técnica de refino por zona

A técnica de refino por zona (RZ) ou fusão por zona foi difundida inicialmente por Pfann [67] e embora tivesse como intuito a purificação de metais, mais tarde foi utilizada também para a purificação de outros tipos de materiais orgânicos e inorgânicos.

Neste método, considera-se que uma barra com concentração constante de impureza (ou dopante) C_0 ao longo de todo seu comprimento, seja submetida ao aquecimento em uma região de comprimento L muito menor que o seu comprimento total (Figura 2-3). Essa região quente desloca-se ao longo da barra com velocidade constante. Se a impureza aumentar o ponto de fusão desta região quente, ela é rejeitada para a região solidificada, caso contrário, a impureza é incorporada à zona fundida deslocando-se com ela para o final da barra.

Figura 2-3. Representação da purificação de materiais pela técnica de refino por zona

Ao final do processo, a barra terá uma distribuição de impureza, e cada fração dx uma concentração C_s cujo valor obedece à lei de Pffan:

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - k) \cdot e^{-kx/L} \right] \quad (3)$$

Nesta equação, k é o coeficiente de segregação da impureza na barra e é determinado pela razão entre a concentração em uma posição x e a concentração numa

região $x+dx$. Se houver afinidade entre a matriz e a impureza, esta será incorporada à zona solidificada e C_0 será maior do que C_s e por consequência, k será maior do que 1. No caso oposto, no qual a impureza é rejeitada pela matriz e segregada para o final da barra, C_s será maior do que C_0 e, portanto, k será menor do que 1.

A lei de Pffan foi elaborada levando-se em consideração as seguintes condições de contorno: a) as densidades no sólido e no líquido são iguais. b) o coeficiente de difusão no sólido é nulo. c) a interface sólido-líquido é plana. d) o coeficiente de segregação é constante. Esta técnica é útil para a separação de fases em materiais com fusão incongruente e no caso de materiais com fusão congruente, a barra pode tornar-se monocristalina.

No intuito de estudar as melhores condições de purificação do material, além da necessidade de se obter material monofásico e livre de impurezas, foram realizados diversos experimentos utilizando-se a técnica de refino por zona. Além disso, esta técnica também foi útil para determinar o coeficiente de segregação de um dos dopantes, o túlio.

2.2.2 Purificação do KY_3F_{10}

Para efetuar os experimentos foi utilizado um sistema construído no Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC) do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN. Basicamente, o sistema é constituído por um reator de platina cilíndrico que permite o fluxo de gases, um forno tipo globar, um sistema eletro-mecânico para movimentar o forno e um controlador de temperatura (Eurotherm). A zona quente do forno, que se desloca horizontalmente com temperatura e velocidade constantes, é de aproximadamente 20 mm. A Figura 2-4 mostra um esquema do sistema de refino por zona utilizado neste trabalho.

Figura 2-4. Esquema do sistema utilizado para a técnica de refino por zona

O material a ser purificado foi acondicionado em uma barquinha cilíndrica de platina e, em alguns experimentos, utilizou-se a barquinha B, a qual foi acondicionada em uma segunda barquinha cilíndrica de carbono. Além da utilização de diferentes barquinhas, também foi avaliada a influência da velocidade de refino na purificação do material. Os valores da velocidade de deslocamento do forno (velocidade de refino) foram de 4, 6, 7, 10 e 20 mm/h. Para prevenir a contaminação do material e para eliminar as impurezas e eventuais produtos da reação, foi sempre utilizado um fluxo de HF + Ar.

Antes de se iniciar o processo, o material ficava sob atmosfera de argônio enquanto se elevava a temperatura do forno, o qual transladava simultaneamente diversas vezes por todo o comprimento da barquinha. Quando atingida a temperatura de 600°C, era introduzido o fluxo de HF. Na temperatura de fusão do material iniciava-se então o processo de refino com a velocidade de translação do forno adequada para a purificação do material. Em todos os experimentos foi efetuado um único ciclo de purificação.

2.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é muito utilizada para a análise de fases e cálculo de parâmetros de rede de materiais cristalinos. Os raios X, assim chamados por seu

descobridor Roentgen porque sua natureza era então desconhecida, são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 10^{-12} e 10^{-8} m ($10^{-4} < \lambda < 1$ Å). Eles apresentam propriedades típicas de onda como polarização, interferência e difração, da mesma forma que a luz e todas as outras radiações eletromagnéticas.

Os raios X são produzidos no alvo de um tubo de raios X, quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, é freado ao atingir o alvo. Formam-se dois tipos de espectro de radiação: a) um espectro contínuo, produzido pelo efeito da desaceleração dos elétrons ao chocar-se com o alvo (bremsstrahlung) [58]; e b) um espectro característico (gerado acima de determinados limites de potencial), produzido pela interação desses elétrons com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do alvo. O espectro característico forma-se acima de um determinado potencial de excitação, que é característico do metal do alvo. No caso do cobre, por exemplo, o potencial de excitação é de 8,86 kV.

O comprimento de onda do espectro característico pode ser escolhido em função do alvo. Para cada elemento, as energias de transição dos elétrons entre os orbitais são características, com comprimentos de onda distintos. O intervalo de radiação desejado pode ser obtido aplicando-se filtros com “janelas” de absorção no intervalo de comprimento de onda desejado.

Quando incidem sobre os materiais cristalinos, os raios X podem difratar gerando um difratograma cujos picos característicos dão as informações cristalográficas da amostra. A difração ocorre nos planos cristalinos com distâncias interplanares (d) (Figura 2-5).

Figura 2-5. Raios X sendo difratados por planos cristalinos

Se a diferença entre seus caminhos ópticos (AP+PC, por exemplo) for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá interferência construtiva. W. H. Bragg e W. L. Bragg deduziram esta equação que leva o seu nome e desenvolveram o método de difração de RX para a determinação das estruturas cristalinas (equação 4). O ângulo θ é o ângulo de incidência dos raios X na amostra.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Neste trabalho foi utilizada a técnica de difração de raios X pelo método do pó. Neste método, a amostra é triturada em grãos muito pequenos e colocada sob um feixe monocromático de raios-X. Cada grão é um minúsculo cristal orientado randomicamente com relação ao feixe incidente. Alguns desses pequenos cristais estarão orientados de tal forma que difratem o feixe incidente em um determinado ângulo. Sendo assim, para cada ângulo de incidência haverá um conjunto de partículas cuja orientação de plano cristalino obedecerá à lei de Bragg e a distribuição de orientações será praticamente contínua. A Figura 2-6-a ilustra um conjunto de grãos difratando um feixe de raios X.

O resultado é um cone de difração que é detectado por um filme (Figura 2-6-b). Atualmente, os difratogramas utilizam um contador de cintilação para detecção dos raios difratados.

Figura 2-6. a) Cone gerado por difração devido à distribuição de cristais em forma de pó;
b) Esquema de difração de raios x e filme sensibilizado pelos raios que foram difratados em forma de cone

Para a caracterização dos materiais obtidos neste trabalho, as amostras foram trituradas em um almofariz de ágata e peneiradas para alcançar uma granulometria máxima de 45 μm . . Ao material triturado foi adicionado 5% em massa de silício de fase cúbica para ser usado como referência interna. Foram utilizados dois difratômetros: a) um da marca Philips modelo MPD 1880 operando a 40 kV e 40 mA com intervalo de varredura de 12,5 a 80°, passo de 0,02° e 5 segundos por passo; e b). o outro da marca Brucker modelo D8 Advance operando a 40kV e 30mA, intervalo de varredura de 12,5 a 72,5°, passo de 0,02° e 5 segundos por passo . Os picos dos difratogramas obtidos foram indexados utilizando-se o software Powdercell e os parâmetros de rede foram calculados através do método dos mínimos quadrados através do software aberto LCLSQ.

2.4 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica muito utilizada para estudar o comportamento térmico dos materiais. Através dela, é possível identificar fenômenos químicos como desidratação, decomposição ou óxido-redução ou fenômenos físicos como transições de fase ou transição vítrea, por exemplo.

Esta técnica baseia-se na diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, quando submetidas a uma taxa de aquecimento ou resfriamento controlada. Enquanto são aquecidas à mesma taxa, as temperaturas de ambas seguem a temperatura imposta pelo sistema e graficamente isto pode ser representado por uma linha horizontal. Quando algum evento endotérmico ou exotérmico ocorre, a temperatura da amostra torna-se maior ou menor com relação à referência. Graficamente, o que pode ser observado é um pico para baixo (endotérmico) ou para cima (exotérmico) que, em um gráfico de temperatura diferencial versus tempo ou temperatura, representam uma variação negativa ou positiva respectivamente.

Fatores como granulometria e massa do material, tipo de atmosfera e fluxo de gás no forno, configuração geométrica e material que compõe o suporte, temperatura e umidade do ambiente, taxa de aquecimento e as características intrínsecas do equipamento utilizado devem ser levados em consideração, pois interferem diretamente nos resultados obtidos [68].

Neste trabalho, a técnica de DTA foi utilizada para estudar a temperatura de fusão do KY3F puro e comparar com a literatura, além de avaliar a influência da incorporação de

impurezas na sua temperatura de fusão e estudar as temperaturas de fusão e de transição de fase das amostras triplamente dopadas.

Os equipamentos utilizados foram: a) marca TA Instruments modelo SDT 2960 e está equipado para análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TG); b) marca NETZSCH STA 409 PC/PG com carregador de amostras DSC/TG (termopares tipo S).

As condições experimentais para a análise térmica de fluoretos neste equipamento foram estudadas anteriormente [69] e verificou-se que os parâmetros que resultaram em picos mais estreitos e bem definidos em amostras puras, além da minimização da perda de massa foram: cadinhos de Pt/Au, fluxo de hélio com vazão entre 130 e 140 cc/min e taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio óptico tem sido uma das principais ferramentas ao longo dos anos para o desenvolvimento da ciência em todo o mundo. A resolução desse tipo de equipamento é limitada à ordem de 200 micrômetros, devido ao comprimento de onda da luz visível, e por isso o seu aumento é da ordem de 10^3 vezes.

O microscópio eletrônico de varredura, além da visualização da microestrutura em escala nanométrica, além disso, a análise química das amostras pode ser realizada utilizando-se um equipamento de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) acoplado. Com este acessório é possível identificar os elementos constituintes e quantificá-los.

No microscópio eletrônico de varredura pode-se obter uma alta resolução que é da ordem de 10Å, e uma grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tridimensional.

A descrição do funcionamento básico de um microscópio de varredura é feita subdividindo-se o aparelho basicamente em três grupos: a coluna optoeletrônica junto com a eletrônica associada; o sistema de vácuo, incluindo a câmara e o porta-amostras; e o sistema de detecção do sinal e de exibição.

A coluna optoeletrônica consiste em um acelerador de elétrons e duas, três ou quatro lentes magnéticas, dependendo do modelo. Um feixe de elétrons da fonte, que pode ser um filamento de tungstênio, LaB₆ ou um cristal de tungstênio orientado na direção <111> (emissão de campo), flui pelas aberturas das lentes que têm a função de colimar o feixe (lentes condensadoras). O diâmetro do foco sobre a amostra é de 250 Å ou menor.

Incorporado às lentes finais estão montados dois conjuntos de bobinas magnéticas de varredura que alimentadas por um gerador de varredura adequado, provocam a deflexão do feixe na superfície da amostra. Todo o sistema opera sob vácuo. A Figura 2-7 esquematiza os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 2-7. Esquema das principais partes de um microscópio eletrônico de varredura

O feixe de elétrons (feixe primário) interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e, freqüentemente, catodoluminescência. Cada um destes sinais pode ser coletado, amplificado e codificados para serem vistos num computador acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Neste trabalho a técnica de MEV foi usada para estudar a microestrutura de algumas amostras de KY3F e para tanto foi utilizado um microscópio da marca Philips modelo XL30 cujo feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio e tensão aceleradora de 20 kV. As micrografias foram obtidas a partir da detecção de elétrons retroespalhados (colisão elástica). Os átomos mais pesados refletem mais elétrons do que os mais leves, logo, as regiões claras e escuras representam a diferença de peso atômico médio de cada fase.

As amostras foram retiradas de regiões representativas das barras, polidas por uma sucessão de lixas com granulometria de até 1200 mesh. As superfícies das amostras eram paralelas (para garantir a incidência normal do feixe) e antes de serem inseridas no microscópio eletrônico foram coladas no suporte com cola de prata e recobertas por uma fina camada de carbono para o escoamento dos elétrons que penetram na amostra.

2.6 Espectrometria de energia dispersiva

A técnica de espectrometria de energia dispersiva (do inglês energy dispersive spectrometry-EDS) baseia-se na detecção dos raios X característicos dos átomos que compõem uma amostra. Como os raios X característicos emitidos são uma identidade dos seus elementos constituintes, um material pode ter sua composição elementar determinada. A análise por EDS é vantajosa com relação a algumas outras técnicas utilizadas pelo fato de ser não destrutiva, porém é uma análise semiquantitativa e é sensível para elementos com número atômico maiores que o do boro. Há dificuldades também para a detecção do oxigênio e do flúor.

Os fótons oriundos das emissões eletrônicas são detectados por um contador e o sinal processado resulta num espectro cujas posições dos picos representam o número atômico através do valor da sua energia (Figura 2-8).

Figura 2-8. Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K

Esta técnica foi utilizada para determinar a composição química de algumas amostras preparadas e para isto foi utilizado um espectrômetro de energia dispersiva modelo EDXAUTO, da EDAX acoplado ao mesmo microscópio eletrônico de varredura usado para estudar a microestrutura do KY3F.

2.7 Espectroscopia de absorção e emissão ópticas

Neste trabalho, os espectros de absorção óptica foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca Cary, modelo 17-D. Todas as amostras foram cortadas com as faces paralelas e polidas com lixas de granulometria de 1200 mesh.

A técnica de absorção óptica baseia-se na diferença entre intensidade da luz transmitida pela amostra e a intensidade do feixe de referência (Figura 2-9) enquanto é feita uma varredura dentro de um determinado intervalo comprimentos de ondas.

Figura 2-9. Esquema de duplo feixe para as medidas de absorção óptica

Os dois feixes utilizados são resultantes da separação, por um prisma, da luz de uma lâmpada policromática, de deutério para UV e de tungstênio para o visível e o infravermelho. Dentro de uma cavidade protegida da luz externa, é colocada a amostra perpendicular ao feixe de incidência. Os sinais são coletados pelos detectores, amplificados por uma fotomultiplicadora e armazenados em um computador.

A informação disponibilizada pelo equipamento é a densidade óptica (DO) e é definida por:

$$DO = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (5)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente na amostra e I a intensidade do feixe que sai da amostra sendo $I < I_0$ quando há absorção pela amostra. Para os fótons com comprimentos de onda que não são absorvidos, $I = I_0$.

Para uma amostra cristalina, a intensidade luminosa obedece a lei de Beer-Lambert:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha d} \quad (6)$$

sendo d a espessura da amostra em cm e α o coeficiente de absorção do material em cm^{-1} . Combinando as equações 5 e 6 e fazendo uma mudança de base, obtém-se a equação para o coeficiente de absorção:

$$\alpha(\lambda) = \frac{(DO) \ln 10}{d} \quad (7)$$

No caso da presença de dopante em baixas concentrações, a equação 7 também pode ser escrita como:

$$\alpha(\lambda) = \sigma_a(\lambda)N_0 \quad (8)$$

Com σ_a a secção de choque de absorção e N_0 a concentração do dopante em átomos/ cm^3 . Para o KY3F, tem-se o valor de N_0 com [C] em concentração molar:

$$N_0 = 5,71 \times 10^{22} \frac{[C]}{100}$$

A partir dos espectros de absorção e conhecendo-se a concentração do dopante em diferentes amostras de KY3F, é possível determinar a secção de choque deste íon. Pode-se também montar uma curva de calibração levando-se em conta a altura de um pico de absorção e relacioná-la com a concentração determinada por uma análise química. E assim estimar a concentração do mesmo dopante em outras amostras que ainda não foram caracterizadas quimicamente.

Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se como fonte de excitação um laser de diodo em 797 nm, conjunto de lentes focalizadoras, um chopper com frequência de 12 Hz, um monocromador de 50 cm, uma fotomultiplicadora de tubo S-20, um amplificador do tipo lock-in que responde na frequência do chopper e um computador para registro e alocação dos dados. A excitação deu-se a 90° com relação à emissão. A Figura 2-10 mostra o esquema montado para a obtenção dos dados.

Figura 2-10. Aparato experimental utilizado para detectar a emissão óptica

2.8 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

A técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utiliza plasma como fonte de excitação para a emissão atômica dos elementos de uma amostra. O estudo analítico do espectro resultante desta emissão é utilizado para a identificação e a quantificação dos seus elementos.

O processo de obtenção do plasma a partir de um gás (geralmente argônio) ocorre pela indução de rádio frequência (RF) em um solenóide de cobre que envolve o tubo de quartzo que conduz o gás. A indução de RF no solenóide cria um campo magnético variável no gás transportado pelo tubo. Esta variação de campo magnético induz uma corrente no gás, que por sua vez é aquecido até temperaturas na faixa de 5000 a 9000°C.

Inicialmente uma descarga é aplicada ao argônio fazendo com que este atinja temperatura suficiente para a formação do plasma. Em seguida, a amostra em solução é nebulizada formando um aerossol que é carregado pelo gás até atingir a chama do plasma, onde são volatilizadas pela quebra de suas ligações, restando apenas os átomos. À temperatura de plasma os átomos são excitados e emitem radiação eletromagnética com comprimento de onda característico de cada elemento químico. Uma grade de difração separa os comprimentos de onda que são coletados em um detector adequado. A Figura 2-11 apresenta um diagrama esquemático das principais etapas envolvidas no processo de análise de uma amostra por ICP-OES [70].

Figura 2-11. Diagrama esquemático das etapas envolvidas no processo de análise por ICP OES

Neste trabalho a técnica de ICP-OES foi utilizada para análise quantitativa dos elementos constituintes das amostras. As análises foram realizadas no Instituto de Crescimento de Cristais (IKZ-Berlim) em colaboração com o Dr. R. Bertram, como parte de um projeto PROBRAL (nº. 249/06). As amostras, inicialmente pulverizadas, foram dissolvidas em solução de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ à temperatura de 250°C por 20 minutos. A segunda dissolução foi feita em H_3BO_3 a temperatura de 220°C também por 20 minutos. Para dissolução das amostras foi utilizado o equipamento de micro digestão ETHOS plus (MLS GmbH, Germany). Cada amostra foi submetida a múltiplas análises de ICP-OES, sendo esta de quatro medidas por amostra. O equipamento utilizado na análise foi um IRIS Intrepid HR DUO (Thermo Electron, USA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese e purificação do KY_3F_{10}

Inicialmente foram obtidas as melhores condições para a síntese e purificação do KY_3F puro, para verificar se a congruência deste composto permitiria a obtenção de amostras cristalinas. Nas primeiras experiências, a deliquescência apresentada pelo KF dificultava a pesagem dos fluoretos base. A desidratação do KF em estufa a 100°C por aproximadamente 5 horas e a sua utilização ainda quente diminuíram os desvios na estequiometria.

A Figura 3-1 e a Figura 3-2 mostram a barra de KY_3F sintetizada e posteriormente purificada por fusão zonal a uma velocidade de 4 mm/h.

Figura 3-1. Barra de KY_3F sintetizada utilizando a barquinha A.

Figura 3-2. Barra de KY_3F purificada a 4 mm/h

Na síntese do composto KY3F já se obteve uma barra com regiões monocristalinas e outras semitransparentes devido à formação de policristais. No processo de purificação pela técnica de fusão zonal, aproximadamente a metade inicial do lingote apresentou-se transparente. Pode-se notar a presença de bolhas decorrentes do aprisionamento de gás durante o processo de fusão. Em geral, isto é consequência do super aquecimento do material durante o processo. Porém, à medida que se aproxima do final da barra, houve ocorrência de manchas esbranquiçadas, rugosidade na superfície e, já na parte final, segregação de uma substância de cor amarela. Durante o processo de resfriamento o lingote clivou em algumas regiões em planos perpendiculares ao eixo da barra. Na Figura 3-2 são mostradas as regiões da quais foram retiradas amostras para caracterização. O plano de clivagem foi determinado, pelo método de Laue como sendo o plano (111).

A caracterização por MEV e EDS foi realizada para duas amostras, uma da região intermediária (amostra 6) e outra do final do lingote (amostra 10). A amostra 6 foi retirada de uma região da barra que apresentava uma mancha esbranquiçada, aparentemente devido à precipitação de um dos componentes ou à formação de microbolhas. Ao ser observada em um microscópio óptico notava-se somente uma coloração marrom nesta região, provavelmente devido ao espalhamento da luz. A amostra 10, localizada no final da barra, foi escolhida por apresentar uma coloração amarela bem intensa, o que não era esperado para este material. Não foi possível identificar a origem da formação dos defeitos na amostra 6, a micrografia desta região (Figura 3-3) mostra uma região monofásica, porém na amostra 10 verificou-se a formação de um eutético na bordas da amostra (Figura 3-4).

Figura 3-3. Micrografia da amostra 6

Figura 3-4. Micrografia da amostra 10.

As composições das amostras obtidas por EDS indicaram que na amostra 6 e na matriz da amostra 10, a proporção atômica de K:Y era de 1:3, o que corresponde à fase KY3F, enquanto que na região cinza escuro da amostra 10 (Figura 3-5), porém, foi detectada a presença de níquel, com uma proporção K:Ni muito próxima de 1:1. A presença de níquel nesta região assinala que houve a contaminação do composto durante o processo, mas que este é eficientemente segregado para o final do lingote.

Figura 3-5. Espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras 6 e 10 respectivamente.

Esta contaminação provavelmente foi por causa do ataque ao flange de monel, que sela o tubo de platina, pelo HF, devido à alta temperatura utilizada no processo de refino do KY3F. O distanciamento da barquinha em relação ao flange resolveu o problema.

Curvas de DTA foram obtidas para 6 amostras em diferentes regiões da barra purificada. Verificou-se que as amostras de números 2 a 8 apresentaram pontos de fusão em 989°C (temperaturas de onset), enquanto que nas amostras 9 e 10, as quais têm forte coloração amarela, a temperatura de fusão caiu para 979°C e 972°C respectivamente (Figura 3-6).

As amostras 9 e 10 apresentaram picos adicionais com temperaturas de onset de 833 e 753°C respectivamente (Figura 3-6-detallhes). Estes dados de DTA confirmam a presença de novas reações na região final do lingote, como resultado da segregação das impurezas para o final da barra e demonstram a eficiência do processo de refino por zona para este material. A natureza das reações no entanto não foram esclarecidas. Levando-se em conta o eutético observado na amostra 10, possivelmente esteja relacionado com a reação cujo pico se deu em 753°C.

Figura 3-6. Curvas de DTA para diversas regiões da barra de KY₃F purificada.

Duas amostras bastante representativas do lingote foram utilizadas para caracterização por DRX. No difratograma da amostra 1 foram identificados somente os picos relativos à formação da fase clara relativa ao composto estequiométrico KY₃F, enquanto que o difratograma da amostra 10 apresentou 4 picos adicionais (Figura 3-7). A indexação destes resultou na identificação do composto KNiF₃, que constitui uma das fases (região escura) presentes no eutético da micrografia da Figura 3-4. A formação do KNi₃F mostra a disponibilidade de KF para a formação do composto. Isto se deve ao fato de ser muito difícil a pesagem da quantidade correta de KF devido à sua alta higroscopicidade, o que pode acarretar em desvios da estequiometria.

Figura 3-7. Difratogramas de raios X das amostras 1 e 10.

Os parâmetros de rede calculados para as fases presentes nas duas amostras são apresentados na Tabela 3-1 e estão em concordância com os citados na literatura.

Tabela 3-1. Parâmetros de rede obtidos para as amostras 1 e 10 (Å)

Amostra 1		Amostra 10	
	Literatura	Este trabalho	Este trabalho
KY ₃ F ₁₀	11,5541(8) [38]	11,549 (1)	11,543 (1)
	11,54315 (1) [37]		
KNiF ₃			4,011 (3)

A síntese do KY₃F foi também realizada utilizando a barquinha B inserida em uma barquinha cilíndrica de grafite (Figura 3-8). Uma barra de KY₃F puro sintetizada nesta última configuração pode ser vista na figura a seguir

Figura 3-8. Barra de KY3F sintetizada utilizando-se a barquinha B inserida em uma barquinha de grafite

O resultado foi uma barra transparente com uma pequena região inicial monocristalina, o que demonstrou que nesta configuração a nucleação inicial de um menor número de cristalitos possibilitou a formação do monocristal. Houve ocorrência de clivagem e trincas em toda a extensão da barra, no entanto, o tamanho dos grãos transparentes formados foi maior do que nas outras barras sintetizadas com resfriamento normal e a utilizando a barquinha A. Em nenhum experimento houve perda significativa de massa, sendo que em alguns casos houve um pequeno aumento. O aumento de massa provavelmente seja devido à hidrofiorinação de resíduos de óxido ou oxifluoreto de terra rara advindos da síntese do fluoreto base.

As melhores condições experimentais para a purificação do KY3F foram obtidas variando-se a velocidade de refino (4, 6, 8, 10 e 20 mm/h) e utilizando os dois tipos de barquinhas de Pt citadas acima. Em relação ao tipo de barquinha utilizada, o melhor resultado foi obtido com a configuração mostrada na Figura 3-8. Isto se deve ao fato de que a maior condutividade térmica do grafite e o melhor posicionamento radial da barquinha propiciam a obtenção de um perfil térmico da zona quente adequado. Em relação à velocidade de translação da zona quente, os melhores resultados foram obtidos com as velocidades de 10 e 20 mm/h, as barras resultaram monocristalinas com segregação das impurezas no final do lingote e pequenas regiões com precipitados (ou microbolhas) (Figura 3-9). Uma amostra purificada desta barra foi submetida a análise química por ICP e os resultados indicaram a proporção de $24,6 \pm 0,4$ mol% de potássio e $75,2 \pm 0,9$ mol% de ítrio, como o esperado.

Figura 3-9. Barra de KY3F purificada pela técnica de refino por zona com uma velocidade de translação da zona quente de 20 mm/h.

3.2 Síntese e caracterização dos materiais dopados

Nos resultados relativos às sínteses dos materiais dopados, que serão apresentados a seguir, as concentrações nominais de túlio e neodímio foram sempre de 0,5 mol% e 1,3 mol%, respectivamente. Desta forma, serão assinaladas somente as concentrações nominais de Yb, que variaram entre 5 e 40 mol%.

3.2.1 Síntese dos materiais simplesmente dopados

Nesta etapa do trabalho, foram sintetizados três lingotes de KY3F simplesmente dopados com Tm, Nd ou Yb. Todas as barras obtidas apresentaram-se monofásicas nas regiões de onde foram retiradas as amostras para caracterização.

Para a síntese do KY3F:Tm o resfriamento foi normal. O lingote obtido era policristalino sem regiões transparentes (Figura 3-10). Ocorreu a formação de bolhas em toda a extensão da barra e não foram detectadas trincas no material. As amostras espectroscópicas foram obtidas após a purificação deste lingote, pela técnica de fusão por zona. O parâmetro de rede calculado para a amostra purificada foi de $11,5422 \pm 0,0007 \text{ \AA}$.

Figura 3-10: Barra de KY3F:Tm sintetizada

Na síntese do KY3F:Nd, o resfriamento da carga a partir da fusão foi realizado a uma taxa de $0,13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($7,5^{\circ}\text{C}/\text{h}$) até 840°C , seguida de resfriamento normal até a temperatura ambiente (Figura 3-11). A parte inicial da barra apresentou-se policristalina devido à instabilidade térmica inicial, mas após essa região observou-se a formação de um monocristal com a presença de bolhas e em seguida outra região com a superfície rugosa, mas ainda assim cristalina. Ao aproximar-se do final do lingote verificou-se que o material estava policristalino. O resultado da análise elementar mostrou que a incorporação de Nd foi de $0,840 \pm 0,001 \text{ mol\%}$ na região inicial da barra, de onde foram retiradas as amostras para a análise de DRX e espectroscopia óptica.

Figura 3-11. Barra de KY3F:Nd sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de $7,5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até a temperatura de 840°C .

Para a síntese do KY3F:Yb (10 mol%) (Figura 3-12), o resfriamento inicial ocorreu a uma taxa de $0,18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($10,8^{\circ}\text{C}/\text{h}$) até 840°C . O começo do lingote obtido apresentou-se totalmente opaco, muito provavelmente devido à fusão incompleta do material nesta região. Não houve formação de trincas, mas verificou-se uma grande quantidade de cavidades esféricas na superfície inferior do lingote. Em geral, isto se deve ao aprisionamento de bolhas de gás entre o líquido e a barquinha. A análise do difratograma de raios X de uma amostra retirada no início da região cristalina mostrou que o material era monofásico. O cálculo dos parâmetros de rede resultou no valor de $11.530 \pm 0.002 \text{ \AA}$.

Figura 3-12. Barra de KY3F:Yb sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de $10,8^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até 840°C .

A Tabela 3-2 apresenta os valores dos parâmetros de rede calculados para os três materiais.

Tabela 3-2. Parâmetros de rede calculados das amostras simplesmente dopadas

Amostra	Parâmetro de rede (Å)
KY3F	11,549(1)
KY3F:Tm	11,543 (1)
KY3F:Nd	11,554 (1)
KY3F:Yb	11,530 (2)

Pode-se notar que a variação mais acentuada dos valores dos parâmetros de rede é devido ao Yb, em maior concentração, porém o Nd já produz uma expansão da rede com uma concentração dez vezes menor. Isto reflete a distorção da rede causada pelo Nd que tem um raio iônico 8% maior que o ítrio. Enquanto o itérbio e o túlio têm raios iônicos menores que o ítrio com porcentagens de 3,3% e 2,5%, respectivamente.

3.2.2 Síntese dos materiais duplamente dopados

Foram obtidas duas barras de KY3F:Tm:Nd. Na primeira, o resfriamento foi inercial e a barra obtida era policristalina (Figura 3-13) com a superfície rugosa e sem trincas.

Figura 3-13. Barra sintetizada de KY3F:Nd:Tm utilizando o resfriamento inercial da carga fundida.

A segunda etapa consistiu na refusão da barra, sendo todo o material triturado em grãos de tamanho médio, misturado e alocado na barquinha B. O resfriamento inicial foi efetuado a uma taxa de 0,17°C/min (10,2°C/h) até 780°C. Com estas condições obteve-se uma barra semitransparente com algumas regiões cristalinas (Figura 3-14).

Figura 3-14. Barra sintetizada de KY3F:Tm:Nd utilizando uma taxa de resfriamento de $10,2^{\circ}\text{C/h}$ até 780°C .

Essa barra apresentou uma região inicial monocristalina equivalente a aproximadamente 25% do seu comprimento total, porém, houve formação de microbolhas principalmente na região inicial da barra. As análises por ICP-OES revelaram que, nesta amostra, a concentração dos dopantes é muito próxima às concentrações nominais: $1,26 \pm 0,01$ mol% de Nd e $0,47 \pm 0,01$ mol% de Tm.

Uma barra de KY3F:Yb:Nd com as composições nominais de 10 mol% Yb e 1,3mol% Nd foi obtida com a taxa de resfriamento de $0,12^{\circ}\text{C/min}$ ($7,2^{\circ}\text{C/h}$) até 840°C . O resultado deste experimento foi uma barra opaca, mas com uma pequena região monocristalina no início do lingote da qual foram retiradas as amostras para caracterização. Foram obtidos os seguintes resultados: $1,01 \pm 0,01$ mol% de Nd e $9,12 \pm 0,06$ mol% de Yb. O valor do parâmetro de rede calculado foi de $11,5271 \pm 0,0001\text{\AA}$.

Outra barra duplamente dopada foi obtida com concentração nominal de 0,5 mol% de Tm e 10 mol% de Yb. A taxa de resfriamento foi de $0,13^{\circ}\text{C/min}$ ($7,8^{\circ}\text{C/h}$) até 840°C . A barra apresentou uma região monocristalina em seu início com aproximadamente 5 cm, a partir do final da parte que termina em ponta, (Figura 3-15). Após esta região observou-se que o restante da barra estava policristalina, mas com algumas regiões transparentes nas bordas. A análise por difração de raios X revelou uma única fase, na região transparente, com o parâmetro de rede igual a $11,523 \pm 0,004\text{\AA}$. As concentrações obtidas da análise por ICP foram de $0,48 \pm 0,03$ mol% de Tm e $9,48 \pm 0,02$ mol% de Yb, as quais são bem próximas das concentrações nominais.

Figura 3-15. Barra sintetizada de KY3F:Yb:Tm utilizando uma taxa de resfriamento de $7,8^{\circ}\text{C/h}$ até 840°C

A Tabela 3-3 resume os resultados obtidos na análise química por ICP-OES e os valores dos parâmetros de rede calculados para as amostras duplamente dopadas.

Tabela 3-3. Concentração dos dopantes medidas e parâmetros de rede calculados para as amostras duplamente dopadas

Amostra	Concentração (mol%)			Parâmetro de rede calculado (Å)
	Tm ³⁺	Nd ³⁺	Yb ³⁺	
KY3F				11,549(1)
KY3F:Nd:Tm	0,47 (1)	1,26 (1)		11,545(1)
KY3F:Yb:Nd		1,01 (1)	9,12 (6)	11,5271(1)
KY3F:Yb:Tm	0,48 (1)		9,48 (2)	11,523(4)

3.2.3 Síntese dos materiais triplamente dopados

Nesta etapa do trabalho foram sintetizadas com sucesso 5 barras de KY3F triplamente dopadas com Tm, Nd (0,6 ou 1,3 mol%) e Yb (5, 10, 20, 30 ou 40 mol%). As sínteses foram efetuadas nas barquinhas do tipo A ou B, dependendo da quantidade de Yb adicionado devido à limitação da quantidade deste material.

A síntese de KY3F:Yb(5 mol%):Nd:Tm resultou em uma barra transparente em sua extensão com exceção da região inicial da barquinha. A parte monocristalina, assim como em outras sínteses, ocorreu logo após o final dessa região. A taxa de resfriamento foi de 0,43°C/min (25°C/h) até 830°C. O difratograma de uma amostra bem próxima ao início da barra confirma a formação de uma única fase e o parâmetro de rede calculado foi de $11,546 \pm 0,002$ Å. Análise elementar por ICP resultou em $5,41 \pm 0,08$ mol% de Yb, $1,18 \pm 0,01$ mol% de Nd e $0,493 \pm 0,004$ mol% de Tm.

O resultado da síntese de KY3F:Yb(10mol%):Nd:Tm (Figura 3-16) foi muito semelhante à anterior. Esta síntese foi realizada com uma taxa de resfriamento de 0,25°C/min (15°C/h) até 700°C e depois de 0,42°C/min (~25°C/h) até a temperatura de 600°C. A análise por difração de raios X de uma amostra retirada da parte mais transparente do começo da barra, confirmou a formação de apenas uma fase cujo parâmetro de rede é de $11,539 \pm 0,002$ Å. Análise elementar resultou em $9,3 \pm 0,1$ mol% de Yb, $0,871 \pm 0,004$ mol% de Nd e $0,492 \pm 0,005$ mol% de Tm.

Figura 3-16. Barra de KY3F:Yb(10 mol%):Nd:Tm sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de 15°C/h até 700°C e de 25°C/h até 600°C.

No caso da barra com 20 mol% de Yb, a análise por difração de raios-x mostrou a formação de mais de uma fase. Os picos relativos à fase cúbica do KY3F foram identificados, mas ocorreu a presença de outra(s) fase(s) cujos picos não puderam ser indexados. Esta barra foi refundida e o seu resfriamento ocorreu a uma taxa de 0,09°C/min (~5°C/h) até 940°C e depois a 0,17°C (10,2°C/h) até 840°C. A Figura 3-17 mostra a barra obtida e percebe-se uma região transparente no início desta. Um novo difratograma confirmou a presença de apenas uma fase, correspondente à do KY3F cujo parâmetro de rede calculado foi de $11,5218 \pm 0,0001 \text{ \AA}$. A análise elementar resultou na composição de $0,481 \pm 0,001$ de Tm, $0,909 \pm 0,001$ de Nd e $18,49 \pm 0,01$ mol% de Yb.

Figura 3-17. Barra de KY3F:Yb(20 mol%):Nd:Tm sintetizada utilizando uma taxa de resfriamento de 5°C/h até 940°C e de 10,2°C/h até 840°C.

Os difratogramas de raios X obtidos para as duas amostras podem ser observados abaixo, por comparação com a amostra monofásica tem-se que os picos da fase cúbica do KY3F:Yb:Nd:Tm estão presentes na amostra polifásica (Figura 3-18). Na literatura é citado um comportamento similar para a síntese de alguns isomorfos do tipo KTR3F (TR= Tb, Ho, Tm e Lu) [35]. Em geral, relatam que há a formação de uma fase monoclinica e que este problema é sanado realizando a síntese via reação do estado sólido ou pelo recozimento da amostra em temperaturas em torno de 600°C, por algumas horas.

Figura 3-18. Difrátogramas de raios X de com fases resultantes de duas sínteses de $KY_3F_{10}:Yb(20 \text{ mol\%}):Nd:Tm$. A) monofásica obtida após refusão; e B) polifásica obtida na síntese inicial.

A barra triplamente dopada com 30mol% de Yb foi sintetizada em uma barquinha menor do que as barquinhas anteriores. O resfriamento até a temperatura de 840°C foi de 0,12°C/min (7,2°C/h). A Figura 3-19 mostra a fotografia do lingote e é nítida a transparência do material. A análise elementar de uma amostra contendo somente a fase cúbica do $KY_3F_{10}:Yb:Nd:Yb$ resultou em uma composição de $0,493 \pm 0,002 \text{ mol\%}$ de Tm, $1,52 \pm 0,01 \text{ mol\%}$ de Nd e $29,6 \pm 0,2 \text{ mol\%}$ de Yb.

Assim como a síntese anterior, nesta barra também houve ocorrência de regiões polifásicas. Análises por difração de raios-x de diferentes amostras revelaram também picos adicionais que não puderam ser indexados (Figura 3-20).

Figura 3-19. Barra de $KY_3F_{10}:Yb(30 \text{ mol\%}):Nd:Tm$ sintetizada utilizando uma taxa inicial de resfriamento de $7,2^\circ\text{C/h}$ até 840°C .

Figura 3-20. Difratomogramas de raios X das fases formadas em duas regiões do lingote da síntese de $KY_3F_{10}:Yb(30 \text{ mol\%}):Nd:Tm$. A) monofásica B) polifásica.

Uma amostra monofásica foi retirada e sua análise por DRX apresentou um difratograma com picos relativos somente à fase cúbica do KY_3F_{10} . O parâmetro de rede calculado foi de $11,5052 \pm 0,0009 \text{ \AA}$.

Para a obtenção de amostras monocristalinas da composição de $KY_3F_{10}:Yb(40 \text{ mol\%}):Nd:Tm$ foram realizados vários experimentos com diferentes taxas de resfriamento,

porém foram infrutíferos (Figura 3-21). A análise por DRX demonstrou também que as barras obtidas eram sempre polifásicas (Figura 3-22).

Figura 3-21. Barra sintetizada de KY₃F polifásica contendo 40mol% de Yb.

Figura 3-22. Difratoograma de raios X A) KY₃F:Yb(40mol%):Nd:Tm cúbico; e B) típico de amostras retiradas dos lingotes sintetizados de KY₃F:Yb(40mol%):Nd:Tm

Os picos referentes à fase cúbica do KY₃F foram indexados utilizando o programa Powder Cell e o valor estimado dos parâmetros de rede foi de 11,501Å. O difratograma da fase cúbica, apresentado na Figura 3-22 para comparação, foi também estimado. Utilizou-se a base de dados do ICSD No. 409643[72] para o KY₃F e substituiu-se o valor do

parâmetro de rede da literatura pelo valor avaliado para a amostra de KY3F:Yb(40mol%):Nd:Tm.

Observando os padrões de raios X das amostras polifásicas, pode-se notar que as amostras dopadas com 20 e 40 mol% de Yb são bastante semelhantes, enquanto o padrão de raios X para a amostra dopada com 30 mol% apresenta picos adicionais. A tentativa de indexar os picos das três amostras utilizando o programa Powder Cell foi insatisfatória para todos os casos. A identificação das fases formadas no diagrama de fases do sistema KF-YF₃ ainda não foram relatadas na literatura, o que dificulta a análise. No caso da amostra com 30 mol% Yb, por exemplo, o padrão de raios X é semelhante ao apresentado pela fase β do KEr3F, mas no ajuste do difratograma sempre haviam defasagens entre os picos ajustados e os picos observados. Algumas das fases possíveis, como a do KY₂F₇ foi relacionada com a fase α ou β do KYb₂F₇ [29, 30]. Além disso, mesmo considerando as fases relatadas no diagrama de fases obtido por Pham *et al.*[50], alguns picos do difratograma obtido não puderam ser correlacionados com nenhuma delas.

A Figura 3-23 mostra uma barra de KY3F sintetizada com concentrações nominais de dopantes de 0,5 mol% de Tm, 0,6 mol% de Nd e 10 mol% de Yb. A taxa de resfriamento utilizada foi de 0,12°C/min (7,2°C/h) até 840°C. Abaixo desta temperatura o resfriamento foi inercial. Este cristal foi utilizado para avaliar a função do Nd³⁺ na transferência de energia entre os íons de Yb³⁺ e Tm³⁺.

Figura 3-23. Barra sintetizada de KY3F:Yb(10 mol%):Nd(0,6 mol%):Tm utilizando uma taxa inicial de resfriamento de 7,2°C/h até 840°C.

A barra obtida era totalmente transparente com uma região inicial monocristalina e sem trincas com extensão de 7 cm. Na parte inferior, porém também apresentou pequenas cavidades esféricas devido ao aprisionamento superficial de pequenas bolhas de gás. Os resultados dos cálculos dos parâmetros de rede e da análise química para todas as amostras estudadas são resumidos na Tabela 3-4.

Tabela 3-4. Concentração dos dopantes e parâmetros de rede calculados: Amostras triplamente dopadas

Concentração nominal (mol %)	Concentração medida (mol%)			Parâmetro de rede calculado (Å)
	Tm ³⁺	Nd ³⁺	Yb ³⁺	
(0,5)Tm, (1,3Nd),(5)Yb	0,493 (4)	1,180 (1)	5,41 (8)	11,546 (2)
(0,5)Tm, (1,3Nd),(10)Yb	0,492 (5)	0,871 (4)	9,30 (1)	11,539 (2)
(0,5)Tm, (0,6Nd),(10)Yb	0,493 (2)	0,519 (1)	9,536(2)	11,5341(9)
(0,5)Tm, (1,3Nd),(20)Yb	0,481 (1)	0,909 (1)	18,49 (1)	11,5271(1)
(0,5)Tm, (1,3Nd),(30)Yb	0,493 (2)	1,520 (1)	29,60 (2)	11,5052(9)

Dos dados apresentados acima, pode-se concluir que o uso da barquinha B auxilia no processo de cristalização do material, fazendo com que este processo seja similar ao método de Bridgman estático. Com esta configuração, há uma quantidade menor de cristalitos que se formam logo no início da barra. O formato em cunha da barquinha e o gradiente térmico induzem uma orientação definida de um desses cristalitos. Como resultado tem-se a formação de um monocristal volumétrico, o qual apresentou uma extensão média de 5 cm. O aprisionamento de bolhas na parte inferior do lingote é resultante da utilização de temperaturas muito mais altas do que a temperatura de fusão do material. Este procedimento foi necessário para que houvesse a fusão total da carga de material, pois o gradiente de temperatura é muito acentuado na região inicial da barquinha. Pode-se inferir que o ajuste deste gradiente ao longo da barra resultaria em monocristais de maiores extensões.

A etapa seguinte consistiu em fazer uma análise por DTA para determinar as temperaturas de fusão das amostras monofásicas e obter informações sobre o comportamento de fusão das amostras polifásicas, que pudessem elucidar qual seria os compostos formados no processo de cristalização.

As curvas obtidas para os compostos dopados apresentaram um alargamento do pico de fusão e aparentemente é a soma de três curvas (Figura 3-24). Este comportamento se mantém tanto para as amostras monofásicas quanto para as polifásicas. A amostra de KY3F:5Yb:Nd:Tm apresentou um pico endotérmico em 973°C que poderia ser associado à uma transição de fase, porém esta não foi observada nas amostras com maiores

concentrações de Yb. Uma amostra de $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$ (KYb_3F), sintetizada para comparação, também resultou polifásica e somente nesta amostra obteve-se um pico que pode ser associado à uma transição de fase à temperatura de 979°C .

Figura 3-24. Curvas de DTA dos compostos sintetizados

A temperatura de fusão das amostras monofásicas tende a diminuir proporcionalmente ao aumento da concentração de itérbio nos cristais a partir da adição de 20 mol% de Yb (Tabela 3-5).

Tabela 3-5. Temperaturas de onset das transições e fusão dos compostos estudados

Concentração de Yb ³⁺ (mol%)	T _{onset} (°C) (transição de fase)	T _{onset} (°C) (fusão)
Puro		997,0
5	973	997,0
10		1.000,0
20		992,5
30		985,0
30 (polifásico)		991,0
40 (polifásico)		985,4
100 (polifásico)	979	997,0

A análise de raios X do cristal de KYb3F apresentou o mesmo padrão de picos das amostras de KY3F:Yb:Nd:Tm polifásicas (Figura 3-25). O difratograma de raios X para o KYb3F na fase cúbica foi obtido a partir dos dados cristalográficos da ficha número 28258 do ICSD [72].

Figura 3-25. Difratogramas de raios X para: a) amostra polifásica de KYb3F sintetizada (acima) e b) amostra com estrutura cúbica (literatura).

Trabalhos futuros visando a análise do comportamento de solidificação destas amostras deverão ser realizados, utilizando-se amostras dopadas somente com o Yb, para tentar elucidar a formação de soluções sólidas destes compostos.

3.3 Caracterização óptica

3.3.1 Absorção óptica

Espectros de absorção de diversas regiões da barra de KY3F:Nd:Tm refinada foram obtidos. Para cada amostra foi calculado o coeficiente de absorção nos picos em 1646 nm correspondente à transição do Tm^{3+} . Observou-se um aumento muito pequeno na intensidade da absorção, o que implica que a concentração de túlio ao longo da barra permaneceu praticamente a mesma, ou seja, o coeficiente de segregação deste íon é muito próximo de 1 (Figura 3-26).

Figura 3-26. Coeficientes de absorção do Tm^{3+} em 1646 nm ao longo da barra de KY3F:Tm:Nd

As figuras 3-27 a 3-30 a seguir mostram os espectros de absorção óptica dos cristais simplesmente e triplamente dopados. Os níveis de energia envolvidos na absorção a partir do estado fundamental estão assinalados, para as amostras simplesmente dopadas e correspondem às transições a partir do nível 3H_6 para o Tm^{3+} (Figura 3-27), $^4I_{9/2}$ para o Nd^{3+} (Figura 3-28) [73,74,75].

Figura 3-27. Espectro de absorção do KY₃F:Tm

Figura 3-28. Espectro de absorção do KY₃F:Nd

O nível $^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} só é mostrado nos espectros das amostras triplamente dopadas, já que este íon tem somente um nível de energia. As legendas internas dos gráficos mostram as concentrações de dopantes obtidas a partir da análise química por ICP. No espectro da Figura 3-29 estão identificados os íons correspondentes a cada multipletto. O mesmo padrão se repete em todas as outras amostras triplamente dopadas.

Figura 3-29. Espectro de absorção do KY3F triplamente dopado com os picos referentes a cada dopante assinalados

Na Figura 3-30 são apresentados os espectros de absorção de todas as amostras de KY3F triplamente dopadas obtidas com a fase cúbica. A Figura 3-31 destaca a região do espectro em que as amostras triplamente dopadas são bombeadas para o estudo dos processos de conversão ascendente. O espectro da amostra de KY3F contendo somente túlio também foi adicionado para demonstrar que, além do neodímio, também há a absorção do túlio em 802 nm (o pico fica mais visível na Figura 3-27).

Observou-se que em todas as amostras de KY3F triplamente dopadas a máxima absorção do íon de Nd, na região de bombeamento, ocorre em 802 nm. Esta banda de absorção é devido às transições do nível $^4I_{9/2}$ para o nível $^4F_{5/2}$ do neodímio. As duas bandas com máximos em 773 e 778,5 nm são devido às transições do 3H_6 para o 3H_4 do túlio.

Figura 3-30. Espectros de absorção do KY3F triplamente dopado. As concentrações de dopantes medidas são apresentadas nas figuras.

Figura 3-31. Espectro de absorção do KY3F triplamente dopado na região de bombeamento

3.3.2 Curvas de calibração de concentração dos dopantes Nd^{3+} e Yb^{3+} em função do coeficiente de absorção.

A partir dos espectros de absorção foi possível determinar uma curva da concentração de Yb^{3+} em função do coeficiente de absorção no pico principal em 975 nm. Não foi possível efetuar o mesmo procedimento para o Tm^{3+} , pois as concentrações deste dopante foram muito similares e, portanto, não apresentariam pontos suficientemente separados para determinar uma curva mais precisa. O mesmo procedimento foi efetuado para o pico em 745 nm do Nd^{3+} . A Figura 3-32 mostra as curvas obtidas de calibração obtidas levando-se em consideração os ajustes lineares dos pontos experimentais. Com estas curvas será possível estimar as concentrações de Yb^{3+} ou Nd^{3+} em outras amostras de KY3F utilizando os seus coeficientes de absorção.

Figura 3-32. Curvas calibração para a determinação das concentrações de Nd^{3+} e Yb^{3+} .

A partir desta curva de calibração foi possível obter a concentração de itérbio na amostra simplesmente dopada, cujo espectro de absorção é apresentado na Figura 3-33. O máximo do coeficiente de absorção extraído deste espectro em 975 nm foi de $4,7293 \text{ cm}^{-1}$, o que equivale a uma concentração de 9,57 mol % de Yb^{3+} . Este valor é similar aos valores obtidos nas análises químicas para os cristais dopados na fusão com 10 mol% de Yb.

Figura 3-33. Espectro de absorção da amostra de KY3F:Yb utilizado para estimar a concentração do dopante

3.3.3 Emissão óptica

Nesta etapa do trabalho as amostras de KY3F dopadas foram caracterizadas quanto à sua emissão óptica na região do azul e ultravioleta. Todas as amostras de KY3F:Yb:Nd:Tm apresentaram uma forte emissão no azul quando bombeadas em 797 nm. O pico de maior intensidade, em aproximadamente 480 nm, é devido às transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} [73].

Os espectros da Figura 3-34 mostram a comparação entre a emissão no azul, do KY3F:Yb:Nd:Tm com o KY3F:Tm:Yb e com o KY3F:Tm:Nd, quando excitados em 797 nm e com a mesma potência de bombeamento de 0,91W. As intensidades desses dois últimos estão multiplicadas por 10 e 100 para melhor visualização. Não houve uma emissão no azul detectável para o cristal de KY3F:Tm.

A adição de Nd^{3+} resultou em um aumento significativo da intensidade de emissão em 480 nm, este aumento foi de 1000 vezes quando comparado ao cristal de KY3F:Nd:Tm e de 30 vezes em relação ao cristal de KY3F:Yb:Tm. Esta comparação demonstra que na excitação dos íons de Tm^{3+} e de Nd^{3+} no cristal de KY3F:Nd:Tm não há uma transferência de energia significativa entre estes dois íons. No caso do cristal de KY3F:Yb:Tm apesar de haver somente a excitação dos íons de Tm^{3+} , o Yb^{3+} age como um ativador mais eficiente.

Finalmente, a introdução do Nd neste último cristal faz com que a energia que seria perdida em outros canais de desexcitação dos íons de Nd^{3+} seja transferida eficientemente para o Yb^{3+} , o qual por sua vez a transfere para o Tm^{3+} .

Figura 3-34. Comparação de emissão no azul para o KY3F duplamente e triplamente dopado. Concentrações nominais: Yb(10mol%),Nd(1,3mol%) e Tm(0,5mol%)

A luminescência no visível da amostra de KY3F:Yb(10mol%):Nd:Tm sendo bombeada com um laser de diodo em 797 nm é apresentada na Figura 3-35.

Figura 3-35. A luminescência do cristal de KY3F:Yb(10mol%):Nd:Tm sob excitação em 797 nm.

A emissão em 480 nm nas amostras triplamente dopadas é fortemente dependente da concentração de Yb^{3+} . Ela cresce consideravelmente quando a concentração de Yb^{3+}

muda de 5 para 10 mol% e tende saturar entre 10 e 20 mol% de Yb (Figura 3-36). A intensidade da emissão no azul observada em 450 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) também é proporcional à concentração de Yb^{3+} e tende a saturar para concentrações acima de 20 mol% Yb^{3+} (Figura 3-37). Pode-se então concluir que a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} é o principal mecanismo responsável pela conversão ascendente para o azul

Figura 3-36. Comparação da emissão na região do azul do KY3F triplamente dopado. As concentrações de dopantes medidas estão apresentadas na figura

Figura 3-37. Emissão no azul das amostras triplamente dopadas em função da quantidade de Yb^{3+} na matriz. Excitação em 797nm.

A emissão no ultravioleta também foi detectada nessas amostras e verificou-se que a sua intensidade aumenta linearmente com a concentração de Yb^{3+} , como pode ser observado nas Figura 3-38 e 3-39. As transições eletrônicas entre os níveis dos multipletos $^1\text{D}_2$ e $^3\text{H}_6$ são responsáveis pelas emissões em 350 e 365 nm. As concentrações medidas dos dopantes são apresentadas na figura.

Figura 3-38. Comparação da emissão na região do UV do KY3F triplamente dopado.

Figura 3-39. Intensidade de emissão no UV das amostras triplamente dopadas em função da quantidade de Yb^{3+} na matriz. Excitação em 797nm.

Algumas amostras de KY3F foram excitadas em 960 nm com uma potência de bombeamento de 0,105W, os espectros de emissão na região do azul são apresentados na Figura 3-40. As concentrações dos dopantes medidas nas amostras são apresentadas na figura.

Figura 3-40. Espectros de emissão de diversas amostras de cristais de KY3F dopados bombeados em 960 nm.

Comparando-se as alturas dos picos em 480nm, verifica-se uma proporção na intensidade de emissão 5 e 16 vezes maior da amostra de KY3F:Tm:Yb(10mol%) com relação às amostras de KY3F:Tm:Nd(0,87mol%):Yb(10mol%) e KY3F:Tm:Nd(0,52mol%):Yb(10mol%), respectivamente. A diminuição da emissão no azul nos cristais codopados com o Nd^{3+} ocorre em consequência da desativação do nível $^3\text{H}_4$ do Tm^{3+} pelo Nd^{3+} , devido à transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ sob excitação somente do Yb^{3+} .

Apesar da intensa emissão no azul do cristal de KY3F:Tm:Yb, a presença de uma alta concentração de Yb^{3+} , que é o íon a ser excitado diretamente pela fonte laser, pode ser uma desvantagem para um material laser ativo. A maior desvantagem neste caso é que a absorção dos fótons ocorrerá quase que predominantemente na superfície do cristal, prejudicando a transferência de energia para o íon laser ativo (Tm^{3+}). Além disso, a absorção superficial pode superaquecer o cristal causando-lhe danos térmicos.

Considerando que nos cristais de KY3F:Yb:Nd:Tm o coeficiente de absorção do Nd^{3+} ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$) e do Tm^{3+} ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$) em 802 nm é maior do que em 797 nm, foram obtidos os espectros de emissão excitando os cristais neste comprimento de onda. Foi utilizado um laser de diodo centrado em 802 nm com potência de 0,105W. Os espectros de emissão de um cristal de YLF:Yb(20mol%):Nd(0,86mol%):Tm(0,5mol%) foi também obtido para comparação.

Na Figura 3-41 são apresentados os espectros de emissão do KY3F e do YLF e, em destaque, os espectros de absorção do YLF na região de bombeamento. As polarizações das absorções e emissões, assinaladas como π e σ , referem-se à orientação do eixo c do cristal de YLF na direção paralela e perpendicular ao feixe de luz incidente, respectivamente. Desta forma, no caso da emissão o sinal coletado no detector é a soma da emissão nas polarizações π e σ . Para a curva adicional designada como *corrigida* foi calculada a partir da correção do espectro de emissão do YLF na polarização π , em relação à absorção máxima deste cristal em 797 nm. O sinal foi então multiplicado por 4, que é a razão entre os coeficientes de absorção do YLF em 797 e 802 nm. Este espectro foi utilizado para fazer uma comparação qualitativa das intensidades de emissão dos cristais de KY3F e YLF.

A diminuição da concentração de Nd^{3+} na amostra dopada com 10 mol% de Yb resultou intensidades de emissão comparáveis. Isto demonstra que a emissão no azul tende a saturar dependendo da concentração de neodímio na amostra.

Comparando-se as intensidades do pico de emissão das duas matrizes que possuem concentrações de dopantes similares, ou seja, 20mol% de Yb, 0,9mol% de Nd e 0,5mol% de Tm, pode-se observar que a intensidade do pico de emissão em 484 nm do cristal de YLF (excitado na polarização π) é somente 7% maior que a do cristal de KY3F em 480 nm. A vantagem do KY3F é que este é isotrópico

Figura 3-41. Emissão no azul do KY3F e do YLF bombeados em 802 nm. Em destaque, espectro de absorção do YLF na região de bombeamento. As concentrações de dopantes medidas são apresentadas na figura.

3.3.4 Quantidade de fótons absorvidos e os esquemas de transferência de energia

Neste trabalho também foram obtidas as curvas de emissão das amostras em função da potência absorvida. A importância destas medidas se deve ao fato que a intensidade de emissão é proporcional à potência absorvida elevada a n :

$$y \propto P^n$$

Onde y é a intensidade do pico de emissão, P a potência absorvida pela amostra e n é um número inteiro, determinado experimentalmente pela inclinação da curva do logaritmo da intensidade versus o logaritmo da potência absorvida. A inclinação (slope) dessas curvas informa a quantidade de fótons absorvidos no processo de conversão

ascendente e que neste caso, pode levar à emissão no visível ou no ultravioleta. Optou-se por determinar a quantidade de fótons envolvidos em uma amostra com baixa concentração e em outra com alta concentração de Yb^{3+} , para determinar a influência deste nos processos de transferência de energia. A Figura 3-42 refere-se à amostra triplamente dopada contendo 5 mol% de Yb^{3+} . Já a Figura 3-43 refere-se à amostra contendo 30 mol% de Yb^{3+} .

Figura 3-42. Curvas da intensidade da emissão em função da potência absorvida da amostra de KY3F:Yb(5 mol%)Nd:Tm para os picos em 450, 460,470 e 480 nm

Figura 3-43. Curvas da intensidade da emissão em função da potência absorvida da amostra de KY3F:Yb(30 mol%)Nd:Tm para os picos em 450, 460,470 e 480 nm

A Tabela 3-6 resume os resultados obtidos nesta etapa, apresentando o nível inicial e final do decaimento que deu origem a cada pico estudado e a quantidade de fótons absorvidos no processo que popularam os estados excitados do Tm^{3+} .

Tabela 3-6. Slopes das curvas da intensidade de emissão em função da potência absorvida pelas amostras contendo concentrações nominais de 5 e 30 mol% de Yb^{3+} .

Picos (nm)	Níveis eletrônicos envolvidos	5 mol% Yb^{3+}		30 mol% Yb^{3+}	
		Inclinação	Fótons absorvidos	Inclinação	Fótons absorvidos
350	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	-	-	2,93	3
360	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	-	-	2,50	3
450	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$	-	-	2,50	3
460	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	2,47	2 e 3	1,91	2
470	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	2,31	2 e 3	2,00	2
480	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	2,28	2 e 3	1,61	2

Observa-se que para na amostra de 30 mol% de Yb ocorre um processo de absorção de 3 fótons quando a conversão ascendente torna o estado $^1\text{D}_2$ do Tm^{3+} populado. Quando se trata do estado excitado $^1\text{G}_4$ do mesmo íon, o processo envolve predominantemente 2 fótons.

A emissão com comprimentos de onda de 460, 470 e 480 nm, são devido ao decaimento radiativo do Tm^{3+} é a partir do estado excitado $^1\text{G}_4$ para o seu estado fundamental $^3\text{H}_6$. Estes processos envolvem os mesmos níveis, porém, são os desdobramentos do nível $^1\text{G}_4$ que permitem a emissão de fótons com diferentes energias.

As emissões dos fótons com comprimento de onda na região do ultravioleta são oriundas das transições a partir do estado excitado $^1\text{D}_2$ do Tm^{3+} também para o seu estado fundamental $^3\text{H}_6$. Neste caso, é a degenerescência do nível $^1\text{D}_2$ que permite transições ópticas com diferentes comprimentos de onda. Quando ocorre o decaimento do nível $^1\text{D}_2$ para o nível $^3\text{F}_4$, há a emissão de um fóton na região do azul, com comprimento de onda de 460nm.

Estudos realizados com o cristal de $\text{YLF:Yb(20mol\%):Tm (0,5mol\%)}$ por Zhang *et al* [20] concluíram que, excitando a amostra em 960 nm, ocorre a população do nível $^1\text{G}_4$ (de onde ocorre a emissão do azul) do Tm^{3+} envolvendo sucessivas transferências de

energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$. No entanto, esta conversão ascendente envolve a absorção de três fótons, enquanto que para o mesmo cristal codopado com Nd^{3+} ocorre a conversão ascendente pela absorção de apenas dois fótons [21, 22]. Dessa forma, pode-se inferir que o processo de conversão ascendente que leva à emissão no azul do KY3F:Yb:Tm com bombeamento em 960 nm também seja um processo de 3 fótons. Logo, é mais vantajoso o bombeamento dos cristais de KY3F:Yb:Nd:Tm em 797 ou 802 nm porque conduz à emissão no azul mais eficientemente com a absorção de apenas 2 fótons.

A Figura 3-44 esquematiza as transições levam o íon Tm^{3+} para os estados $^1\text{G}_4$ e $^1\text{D}_2$, pela transferência de energia envolvendo inicialmente a absorção de 2 e 3 fótons, respectivamente. As transições representadas por setas com linha cheia são relativas à absorção ou emissão de fótons, que são processos radiativos. Aquelas que envolvem transferência de energia entre íons ou decaimento não radiativo são ilustradas por setas com linha tracejada.

Figura 3-44. Esquema dos níveis de energia exemplificando a excitação dos íons de Tm^{3+} para o nível $^1\text{D}_2$ por 3 fótons e para o nível $^1\text{G}_4$ por 2 fótons

A excitação do nível 1G_4 do Tm pela absorção de 2 fótons pode ocorrer pela seguinte seqüência:

Uma vez populado o estado 1G_4 , o Tm^{3+} interage com outro íon de Yb^{3+} excitado promovendo o Tm^{3+} para o nível 1D_2 de onde ocorrem as outras emissões radiativas, ou seja, há um processo de absorção de 3 fótons. O terceiro fóton pode também ser proveniente da transferência de energia com o Nd, porém este processo tem menor probabilidade.

Na amostra triplamente dopada contendo 5 mol% de Yb a população dos níveis ocorre da mesma forma, no entanto, existe uma parcela menor de íons de Tm^{3+} que têm o estado 1G_4 populado a partir da absorção de 3 fótons (Figura 3-45), por isso as inclinações obtidas a partir das curvas na região do azul possuíam valores intermediários entre 2 e 3 porém mais próximos de 2. A seqüência das transferências de energia pode ser descrita como a seguir:

(a)+(b)

(a)+(b)

Figura 3-45. Esquema de níveis exemplificando população do nível 1G_4 do Tm^{3+} pelo processo de 3 fótons

Uma explicação plausível para a diferença na quantidade de fótons envolvidos nos processos de conversão ascendente das duas amostras contendo 5 e 30 mol% de Yb^{3+} , é que, quando há uma alta concentração de Yb^{3+} na matriz, este íon, por estar mais próximo do íon de Tm^{3+} transfere muito mais eficientemente sua energia, de tal forma que apenas dois fótons sejam suficientes para a população do nível 1G_4 . Quando a concentração de Yb^{3+} é mais baixa, a transferência de energia pode ocorrer também por 3 fótons e este processo ocorre em menor proporção (a probabilidade para que ocorra a população de um estado diminui quanto maior for o número de fótons envolvidos).

A explicação para que a inclinação da curva tenha originado números fracionados é que quando há 2 processos de absorção distintos, um de dois e outro de três fótons, são acrescentados mais um termo e dois parâmetros, a e b , que quantificam a proporção em que cada processo acontece e a expressão dada no início desta secção toma a forma:

$$y \propto aP^2 + bP^3$$

A soma dos parâmetros a e b deve ser igual a 100% e eles foram calculados para o processo que ocorre no nível da amostra contendo 5 mol% de Yb resultando na proporção média de 81% de absorção de 2 fótons e 19% de absorção de 3 fótons. Além disso, quando a conversão ascendente ocorre pela absorção de 3 fótons, a quantidade de fótons necessários para popular o 1D_2 do Tm^{3+} aumenta para 4, o que torna este processo menos provável, diminuindo ainda mais a intensidade de emissão no ultravioleta.

O Yb^{3+} em altas concentrações propicia a população do nível 1D_2 em detrimento da população do 1G_4 , por isso observa-se que a intensidade dos picos provenientes das transições a partir do 1D_2 aumenta consideravelmente enquanto há uma saturação na emissão dos níveis resultantes das transições a partir do 1G_4 .

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi demonstrado que amostras cristalinas de KY_3F_{10} puras e dopadas com Yb, Nd e Tm com boa qualidade óptica podem ser obtidas por resfriamento lento da carga líquida. A principal característica deste composto é o comportamento de fusão congruente, o qual permitiu a utilização de um sistema de síntese não dedicado disponível no Laboratório de Crescimento de Cristais. Este método possibilitou a obtenção de amostras com a qualidade necessária para serem utilizadas em estudos espectroscópicos e na caracterização dos materiais.

Os melhores resultados foram obtidos com o uso de uma barquinha com uma das extremidades na forma de cunha (barquinha b), inserida em uma segunda barquinha de grafite. Nesta configuração foram obtidas as condições térmicas ideais para induzir a formação de maiores regiões monocristalinas e as taxas de resfriamento adequadas foram de 7 a 10 °C/h. Esta configuração também foi a ideal para a purificação do KY_3F_{10} , o que possibilitou a economia de energia e tempo de processo, uma vez que foi possível aumentar a velocidade de refino para 20 mm/h.

Com os estudos realizados neste trabalho, verificou-se que o Yb e o Tm não segregam quando são adicionados aos materiais para a obtenção das barras de KY_3F_{10} dopadas. Pode-se verificar pelas análises elementares que o Tm e o Yb têm coeficientes de segregação muito próximos de 1, como no caso do YLF:Yb:Nd:Tm [68], devido ao fato do raio iônico destas terras raras serem menores que o do ítrio.

Verificou-se que o Nd tem diferentes concentrações nas barras sintetizadas dependendo de qual região foi extraída a amostra analisada, segundo os resultados obtidos por ICP-OES. Este comportamento já era esperado, pois o Nd tem raio iônico 6,5% maior que o do ítrio. Por outro lado, em todas as amostras dopadas com 1,3 mol% de Nd, tem-se que a concentração de Nd é igual ou superior a 0,9 mol%. Considerando-se que sempre foi utilizada a parte inicial do lingote, pode-se inferir que o coeficiente de segregação do Nd nesta matriz é cerca de 0,7. Este valor é bem maior que caso do YLF:Nd , o qual é de 0,33.

Esta é uma vantagem quando são necessárias altas concentrações de Nd no cristal sem a deterioração da sua qualidade óptica.

A diminuição dos parâmetros de rede das amostras triplamente dopadas em relação ao KY_3F_{10} puro confirma a incorporação dos íons dopantes. A influência mais acentuada é a do Yb e houve a formação de soluções sólidas as quais têm a mesma estrutura cristalina que o KY_3F_{10} . Aparentemente o limite de concentração de itérbio para a formação de fase única é de 30 mol%, para as taxas de resfriamento utilizadas neste trabalho. Não puderam ser identificadas as outras fases presentes para cristais dopados com concentrações iguais ou maiores que 30 mol% de Yb e serão objeto de um estudo futuro.

No estudo espectroscópico realizado, verificou-se que a adição do Nd^{3+} como um segundo sensibilizador do íon de Tm^{3+} resultou num processo de conversão ascendente através da absorção de apenas dois fótons quando as amostras foram bombeadas em 797 ou 802 nm. Uma vantagem importante com relação à amostra duplamente dopada, cujo processo de conversão ascendente envolve a absorção de três fótons quando é bombeada em 960 nm. Além disso, o efeito de back-transfer $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ pode comprometer a inversão de população necessária para a ação laser desta última amostra. Por outro lado, nas amostras triplamente dopadas bombeadas em 960 nm houve uma diminuição considerável da emissão devido à presença do neodímio, que neste caso funciona como um desativador dos íons de Tm^{3+} .

As concentrações apropriadas de Yb para a obtenção de emissão no azul foram determinadas e devem estar na faixa de 10 a 20 mol% para a emissão em 480nm e entre 20 e 30 mol% para a emissão em 450 nm, quando os cristais são bombeados em 797 ou 802 nm. Observou-se também que as emissões no ultravioleta (350 e 360 nm) cresceram consideravelmente com o aumento de Yb na amostra.

Com este estudo preliminar observou-se que para a amostra de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}20:\text{Nd}:\text{Tm}$ a intensidade da emissão no azul é comparável àquela do $\text{LiYF}_4:\text{Yb}20:\text{Nd}:\text{Tm}$, quando bombeados em 802 nm.

Finalmente, no caso do Nd^{3+} , porém, a diminuição da concentração deste dopante de 0,9 para 0,6 mol% no cristal de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}10:\text{Nd}:\text{Tm}$ aparentemente gera uma intensidade similar de emissão no azul. Um estudo mais acurado, utilizando a técnica de espectroscopia óptica resolvida no tempo, será necessário para o entendimento de todos os processos envolvidos.

4.1 Trabalhos relacionados

Artigo completo publicado em periódico

LINHARES, H.M.S.M.D ; BALDOCHI, S. L. ; RANIERI, I. M. “Síntese e Purificação de cristais de KY_3F_{10} ”. Scientia Plena, v. 04, p. 014807, 2008.

Trabalho completo publicado em anais de congressos

LINHARES, H.M.S.M.D ; COURROL, L. C. ; BALDOCHI, S. L. ; BERTRAM, R. ; RANIERI, I. M. “Blue Emission in $KY_3F_{10}:Tm:Nd:Yb$ crystals”. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.

Resumos publicados em anais de congressos

LINHARES, H.M.S.M.D ; COURROL, L. C. ; BERTRAM, R. ; BALDOCHI, S. L. ; RANIERI, I. M. “Synthesis and characterization of $KY_3F_{10}:Tm:Nd:Yb$ crystals”. 16th International Conference on Defects in Insulating Materials, 2008, Aracaju-SE.

COURROL, L. C. ; LINHARES, H.M.S.M.D ; LIBRANTZ, A. F. H. ; RANIERI, I. M. ; BALDOCHI, S. L. ; GOMES, L. Energy Transfer Rates of $KY_3F_{10}:Yb:Tm:Nd$ System. In: 16th International Conference on Defects in Insulating Materials, 2008, Aracaju-SE. 16th International Conference on Defects in Insulating Materials, 2008.

LINHARES, H.M.S.M.D. ; COURROL, L. C. ; BALDOCHI, S. L. ; BERTRAM, R. ; RANIERI, I. M. “Blue Emission in $KY_3F_{10}:Tm:Nd:Yb$ crystals”. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia-SP.

LINHARES, H.M.S.M.D ; BALDOCHI, S. L. ; RANIERI, I. M. “ Síntese e caracterização de cristais de KY_3F_{10} ”. VII Encontro Nacional da SBCC, 2007, Paraty-RJ.

LINHARES, H.M.S.M.D ; BALDOCHI, S. L. ; RANIERI, I. M. “Obtenção de cristais de KY_3F_{10} dopados com Tm e Nd pela técnica de refino por zona”. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço - MG.

Apresentação de trabalho

LINHARES, H.M.S.M.D ; COURROL, L. C. ; BALDOCHI, S. L. ; BERTRAM, R. ; RANIERI, I. M. “Estudos para a obtenção de cristais de KY_3F_{10} com resfriamento controlado sob atmosfera de HF”. I Escola de Verão em Física dos Materiais, 2009, Instituto de Física de São Carlos-USP. Apresentação de pôster.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 VAN PIETERSON, L.; REID M.F.; MEIJERINK, A. Reappearance of fine structure as a probe of lifetime broadening mechanisms in the $4f^N \rightarrow 4f^N-5d^1$ excitation spectra of Tb^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} in CaF_2 and $LiYF_4$. *Phys. Review Letters*, v. 88 (6), 067405.
- 2 WANG, G.; QIN, W.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; WANG, Y.; CAO, C.; WANG, L.; WEI, G.; ZHU, P.; KIM, R.. Enhancement of violet and ultraviolet upconversion emissions in Yb^{3+}/Er^{3+} -codoped YF_3 nanocrystals. *Opt. Mat.* v. 31 (2), p. 296-299, 2008.
- 3 LIBRANTZ, A. F. H.; GOMES, L.; L. V. G, TARELHO.; RANIERI, I. M. Investigation of the multiphoton excitation process of $4f^25d$ configuration in $LiYF_4$ and $LiLuF_4$ crystals doped with trivalent neodymium ion. *J. Applied Phys.* v. 95 (4), p. 1681-1691, 2004.
- 4 KIM, K. J.; JOUINI, A.; YOSHIKAWA, A.; SIMURA, R.; BOULON, G.; FUKUDA, T. Growth and optical properties of Pr,Yb-codoped KY_3F_{10} fluoride single crystals for up-conversion visible luminescence. *J. Crystal Growth*, v. 299, n. 1, p. 171-177, 2007.
- 5 JOUBERT, M.F.; MONCORGE, R. Rare-earth doped crystals for UV tunable solid state lasers. *Opt. Mat.*, v. 22 (2), p. 95-98, 2003.
- 6 DUBINSKII, M. A.; CEFALAS, A.C.; NICOLAIDES, C. A. Solid state $LaF_3: Nd^{3+}$ vuv laser pumped by a pulsed discharge F_2^- molecular laser at 157 nm. *Opt. Commun.* v.88, p. 122, 1992.
- 7 Linz, A.; Gabbe, D. R. Growth of Fluoride Laser Host Crystal. [ed.] Hammerling, P. A.; Budgor, B.; Pinto, A. *Tunable Solid State Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- 8 MILLER, S. A.; RAST, H. E.; CASPERS, H. H. Lattice vibrations of LiF_4 . *J. Chem. Phys.*, v. 52, n. 08, p. 4172-4175. 1970.
- 9 TARELHO, L. V. *Caracterização espectroscópica e dinâmica temporal dos processos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} - Ho^{3+} e Yb^{3+} - Tm^{3+} em cristais de $LiYf_4$ e $LiLuF_4$* . Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2001.
- 10 MEEHAN, J. P.; WILSON, E. J. Single crystal growth and characterization of $SrAlF_5$ and $Sr_{1-x}Eu^{2+}_xAlF_5$. *J. Crystal Growth*. 15, n. 2, p. 141-147, 1972.
- 11 SHIMAMURA K.; VÍLLORA, E. G.; MURAMATSU, K.; ICHINOSE, N. Advantageous growth characteristics and properties of $SrAlF_5$ compared with $BaMgF_4$ for UV/VUV nonlinear optical applications. *J. Crystal Growth*, v. 275, n. 1-2, p. 128-134. 2005.
- 12 RANIERI, I. M. *Crescimento de cristais de $LiY_{1-x}TR_xF_4:Nd$ ($TR=Lu$ ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

- 13 SANTOS, I. A. *Estudo das soluções sólidas de $\text{LiGd}_{1-x}\text{LuF}_4$ visando o crescimento de cristais*. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2008.
- 14 PEIJZEL, P. S.; MEIJERINK, A.; WEGHA, R. T.; REIDB, M.F.; BURDICK, G. W. A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *J. Sol. State Chem.*, v. 178, n. 2, p. 448-453, 2005.
- 15 DOUALAN, J. L.; MONCORGE, R. Laser crystals with low phonon frequencies. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v. 28(6), p. 5–20, 2003.
- 16 JOUBERT, M.-F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. *Opt. Mat.*, v. 11, p. 181-203, 1999.
- 17 AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.*, v. 104 (1), p. 139-174, 2004.
- 18 H. ZIJLMANS, BONNET, J.; BURTON, J.; KARDOS, K.; VAIL, T.; NIEBALA, R. S.; TANKE, H. J. Detection of Cell and Tissue Surface Antigens Using Up-Converting Phosphors: A New Reporter Technology. *Anal. Biochemistry*, v. 267, p. 30–36, 1999.
- 19 KNÜPFER, A. *et al.*, *J. Phys.* (France) IV Colloq. 4, C4-403, (1994).
- 20 ZHANG, X. X.; HONG, P.; BASS, M.; CHAI, B. H. T. Blue upconversion with excitation into Tm ions at 780 nm in Yb- and Tm-codoped fluoride crystals. *Phys. Rev. B*, v. 51(14), p. 9298–9301, 1995.
- 21 COURROL, L. C.; RANIERI, I. M.; TARELHO, L.V. G.; BALDOCHI, S.L.; GOMES, L.; VIEIRA JR, N. D. Enhancement of blue upconversion mechanism in $\text{YLiF}_4\text{:Yb:Tm:Nd}$ crystals (paper 113504). *J. Applied Phys.*, USA, v. 98, 2005.
- 22 COURROL, L. C.; RANIERI, I. M.; TARELHO, L.V. G.; BALDOCHI, S.L.; GOMES, L.; VIEIRA JR, N. D. Study of optical properties of YLF:Nd:Yb:Tm crystals. *J. Luminescence*, 122–123, p. 474-477, 2007.
- 23 RANIERI, I. M.; COURROL, L. C.; CARVALHO, A. F. L.; GOMES, S. L.; BALDOCHI, Growth of YLF:Yb:Tm:Nd for optical applications. *J. Mat. Science*, 4TH Brazilian meeting. v. 42, p. 2309-2313, 2007.
- 24 JOUBERT, M.-F.; GUYOT, Y.; JACQUIER, B.; CHAMINADE, J. P.; GARCIA, A. Fluoride crystals and high lying excited states of rare earth ions, *J. Fluor. Chem.* v. 107, p. 235-240, 2001.
- 25 RAPAPORT, A.; MILLIEZ, J.; SZIPOCS, F.; BASS, M.; CASSANHO, A.; JENSSEN, H. Properties of a new, efficient, blue-emitting material for applications in upconversion displays :Yb, Tm:KY₃F₁₀. *Applied Optics*, v. 43 (35), p. 6477-6480, 2004.
- 26 . SILVA, E. N.; AYALA, A. P.; GESLAND, J.Y.; MOREIRA, R. L. Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY₃F₁₀ single crystals. *Vibrational Spect.*, v. 37, p. 21-26, 2005.
- 27 BRAUD, A.; GIRARD, S.; DOUALAN, J.L.; THUAU, M.; MONCORGE, R. Energy-transfer processes in Yb:Tm-doped KY₃F₁₀, LiYF₄, and BaY₂F₈ single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3 μm *Phys. Review B*, v. 61 (8), p. 5280-5292, 2000.

- 28 TROTTIER, D.; COUSSEINS, J. C.; DENIS J. P.; BLANZAT, B. Mecanismes de transfert d'énergie $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ dans $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$). *J. Sol. State Chem.*, v. 62, p. 386-396, 1986.
- 29 LABEAU, M.; ALEONARD, S. Etude du Systeme KF-YbF_3 . *Mat. Res. Bull.* v. 9, p. 615-624, 1974.
- 30 ALEONARD, S.; LABEAU, M.; LE FUR, Y.; GORIUS, M. F. Etude du Systeme KF-ErF_3 , *Mat. Res. Bull.* Vol. 8, p. 605-618, 1973.
- 31 S. L., CHAMBERLAIN; CORRUCINI, L. Paramagnetic properties of cubic $\text{RbSm}_3\text{F}_{10}$ and $\text{KHo}_3\text{F}_{10}$. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 67, p. 710-713, 2006.
- 32 PODBEREZSKAYA, N. V.; POTAPOVA, O. G. ; BORISOV, S.V.; *et al.* Crystal Structure of $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$ Cubic Packing of $[\text{Tb}_6\text{F}_{32}]^{14-}$ POLYANIONS. *J. Structural Chem.* v. 17, n. 5, p. 815-817, 1976.
- 33 CHAMBERLAIN, S. L.; GANG LUO, L.; CORRUCINI, R. Magnetic ordering in $\text{KDy}_3\text{F}_{10}$: A system containing three orthogonal Ising lattices. *Phys. Rev. B.* v. 67, n. 13, 134414, 2003.
- 34 KODAMA, N.; WATANABE, Y. Visible quantum cutting through downconversion in Eu^{3+} -doped $\text{KGd}_3\text{F}_{10}$ and KGd_2F_7 crystals. *Applied Phys. Letters*. v. 84, n. 21, p. 4141- 4143, 2004.
- 35 CHAMBERLAIN, S. L.; CORRUCINI, L. R. Magnetic ordering in rare-earth fluorides with KY_3F_{10} structure and axial moments. *Phys. Rev. B.* v. 71, n. 2, 024434, 2005.
- 36 GRZECHNIK, A.; NUSS, J.; FRIESE, K.; GESLAND, J-Y.; Jansen, M. Refinement of the crystal structure of potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} . *Z. Kristallogr.* v. 217, p.460-460, 2002
- 37 GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W.A.; GESLAND, J-Y. Potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} , synthesized at high pressures and high temperatures, *Sol. State Sciences*, v. 5, n. 5, p. 757-764, 2003.
- 38 FRIESE, K.; KRUGER, H.; KAHLENBERG, V.; BALIC-ZUNIC, T.; EMERICH, H.; GESLAND, J-Y. GRZECHNIK, A. Study of the temperature dependence of the structure of KY_3F_{10} . *J. Phys. Condens. Matter*, v. 18, p. 2677–2687, 2006.
- 39 DUBINSKII, M.A.; KHAIDUKOV, N.M.; GARIPPOV, I. G.; DEM'YANETS, L.N.; NAUMOV, A. K.; SEMASHKO, V. V.; MALYUSOV, V.A. Spectral-kinetic and Lasing Characteristics of New Nd^{3+} -activated Laser Hosts of the KF-YF_3 System. *J. Mod. Optics*, v. 37, n. 8, p. 1355, 1990.
- 40 WELLS, J-P. R.; YAMAGA, M.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G. Infrared absorption, laser excitation and crystal-field analyses of the C_{4v} symmetry centre in KY_3F_{10} doped with Pr^{3+} , *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 12, n. 24, p. 5297–5306, 2000.
- 41 TOSHMATOV, A. D.; AUKHADEEV, F. L.; TEROPILOVSKIY, D. N.; DUDKIN, V. A.; ZHDANOV, R.; YAGUDIN, S. I. Fluorine ion mobility in KY_3F_{10} from NMR and Electric-conductivity data. *Sov. Phys.-Solid State*, v. 30, n. 1, p. 111-118, 1988.
- 42 YAMAGA, M.; HONDA, M.; WELLS, J-P. R.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G. An electron paramagnetic resonance study on Sm^{3+} and Yb^{3+} in KY_3F_{10} crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*. v. 12, n. 40, p. 8727–8736, 2000.

- 43 KOBE, S.; PODMILJSAK, B.; MCGUINNESS, P.J.; SARANTOPOULOU, E.; KOLLIA, Z.; VOURDAS, A.; CEFALAS, A.C. A non-destructive determination of the rare-earth ion concentration in laser crystals. *Crystal Eng.* v. 5, n. 3-4, p. 307–315, 2002.
- 44 MARTÍN, I.R.; GUYOT, Y.; JOUBERT, M-F.; ABDULSABIROV, R.Y.; KORABLEVA, S.L.; SEMASHKO, V.V. Stark level structure and oscillator strengths of Nd ion in different fluoride single crystals. *J. Alloys Comp.* v. 323–324, p. 763–767, 2001.
- 45 AYALA, A. P.; OLIVEIRA, M. A. S.; GESLAND, J-Y. MOREIRA, R. L. Electrical and dielectric investigations of the conduction processes in KY₃F₁₀ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter.* v. 10, n. 23, p. 5161-5170, 1998.
- 46 BOULMA, E.; JOUART, J.P.; BOUFFARD, M.; DIAF, DOUALAN, M. J.L.; MONCORGE, R. Laser-induced, Er³⁺ trace-sensitized red-to-blue photon-avalanche up-conversion in Tm³⁺:KY₃F₁₀. *Opt. Mat.* v. 30, n. 7, p. 1028–1032, 2008.
- 47 YOSHIKAWA, A.; KAMADA, K.; NIKL, M.; AOKI, K.; SATO, H.; PEJCHAL, J; FUKUDA, T. Growth and luminescent properties of Pr:KY₃F₁₀ single crystal. *J. Crystal Growth.* v. 285, n. 4, p. 445-449, 2005.
- 48 ITO, M.; HRAIECH, S.; GOUTAUDIER, C.; LEBBOU, K.; BOULON, G. Growth of Yb³⁺-doped KY₃F₁₀ concentration gradient crystal fiber by laser-heated pedestal growth (LHPG) technique. *J. Crystal Growth.* v. 310. n. 1, p. 140–144, 2008.
- 49 HEYDE, K.; BINNEMANS, K.; GORLLER-WALRAND, C. Spectroscopic properties of KY₃F₁₀ : Er³⁺. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* v. 94, n. 12. p. 1671-1674, 1998.
- 50 PHAM, A.; LEFAUCHEUR, J.; LUTTS, G.; CHAI, B. OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers 15 (1993) 178-184.
- 51 WELL, S J-P. R.; YAMAGA, M.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G.; HONDA, M. Polarized laser excitation, electron paramagnetic resonance, and crystal-field analyses of Sm³⁺-doped LiYF₄. *Phys. Rev. B.* v. 60 p. 3849-3855, 1999.
- 52 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 53 KOECHNER, W. *Solid-State Laser Engineering*, 2 Ed., Germany, Springer, 1988.
- 54 WYBOURNE, B.G.; Spectroscopy properties of rare-earth, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- 55 DUARTE, H.A. Carga Nuclear Efetiva e sua Consequência para a Compreensão da Estrutura do Átomo. *Química nova escola*, 17, maio, 2003.
- 56 PEIJZEL, P. S.; MEIJERINK, A.; WEGHA, R. T.; REIDB, M.F.; BURDICKC, G. W. A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *J. Sol. State Chem.* v. 178, n. 2. p. 448-453. 2005.
- 57 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Spring-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- 58 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus. 1979.

- 59 JUDD, B. R; Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Phys. Rev.** v. 127, n. 3, p. 750-760, 1962.
- 60 OFELT, G. S.; Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, **Chem. Phys.** v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- 61 STERN, R. M.; BLUME, M.; PEIERLS, R. F.; Shielding of crystal fields at rare-earth ions. **Physical Review**, v.173, n.2, p. 376-389, 1968.
- 62 FEDEROV, P.P.; SOBOLEV, B. P. Morphotropic Transitions in Rare-Earth Trifluoride Series. **Crystall. Reports**. v. 40, n. 02, p. 284-290, 1995.
- 63 PASTOR, R.C.; ROBINSON, M. Impurity-conditioned Solid-solid Transition in simple halides. **Mat. Res. Bull.**, v. 9, p. 569-578. 1974.
- 64 RANIERI, I. M.; BALDOCHI, S. L.; KLIMM, D. The phase diagram GdF_3 - LuF_3 , **J. Solid State Chem.** v. 181. p.1070-1074. 2008.
- 65 GUGGENHEIM, G., Growth of single-crystal calcium fluoride with Rare-Earth impurities, **J. Appl. Phys.** v. 34, p. 2482-2485, 1963.
- 66 GESLAND, J. Y.; *Cristallogénese de fluorures pour études fondamentales et applications optiques*, PhD. Thesis. Université Du Maine. 1984.
- 67 PFANN, W.G. Principles of zone refining. **Trans. AIME J. Metals**, v. 7, p. 747-753, 1952.
- 68 GUTT, W.; MAJUMDAR, A. J. Differential Thermal Analysis, Ed. R.C. Mackenzie, Academic Press, Cap. 29, p. 79.1972.
- 69 RANIERI, I. M. *Crescimento de cristais de $LiY_{1-x}TR_xF_4:Nd$ ($TR=Lu$ ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.
- 70 MANNING, T. J.; GROW, W. R. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. **The Chemical Educator**, v.2, 1997.
- 71 KIJIMA, N.; TANAKA, K.; MARUMO, F. **Acta Crystall. B-Structural Science**, v. 39, p. 557-561, 1983.
- 72 ICSD - inorganic crystal structure database - Banco de dados de estruturas cristalinas – CAPES/MEC, disponível em <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.
- 73 DIAF, M.; BRAUD, A.; LABBÉ, C.; DOUALAN, J. L.; GIRARD, S.; MARGERIE, J.; MONCORGÉ, R.; THUAU, M.. Synthesis and spectroscopic studies of Tm^{3+} -doped KY_3F_{10} single crystals. **Can. J. Phys.** v. 77, p. 693-697, 1999.
- 74 MARTIN, I. R.; GUYOT, Y.; JOUBERT M-F.; ABDULSABIROV, R. Y.; KORABLEVA, S. L.; SEMASHKO, V. V. Stark level structure and oscillator strengths of Nd^{3+} ion in different fluoride single crystals. **J. Alloys Comp.** v. 323-324, p. 763-767, 2001.
- 75 KAMINSKII, A. A. *Laser Crystals Their Physics and Properties*, vol 14, Springer-Verlag, 1981.