AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE MICROCRISTAIS
DE $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{TR}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS**

JAIR RICARDO DE MORAES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi

São Paulo
2013

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da preparação de microcristais
de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{TR}^{3+}$ para aplicações fotônicas**

JAIR RICARDO DE MORAES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências na área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Prof. Dra. Sonia Licia Baldochi

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

SÃO PAULO

2013

"A "good teacher" is, as far as I am concerned, someone who doesn't teach. They simply encourage, provoke, stimulate, support. A "good teacher" attempts to establish a warm human relationship with his/her students and encourages them to reach out to each other, to seek the impossible, to question everything, to be themselves."

Jim Haynes
Everything Is! Soft Manifestos for our Time

“Um “bom professor” é, sob o meu ponto de vista, alguém que não ensina. Eles simplesmente encorajam, provocam, estimulam, apoiam. Um “bom professor” tenta estabelecer uma relação humana calorosa com seus alunos e os encoraja a alcançar o outro, a buscar o impossível, a questionar tudo, a serem eles mesmos.”

(tradução literal)

À minha mãe Aparecida J. Marques.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à **Dra. Sonia Licia Baldochi** por me conduzir com zelo no aprendizado do meu ofício. E também, por sua valiosa amizade, confiança, conselhos e muitos incentivos.

Ao **Dr. Detlef Klimm** pela calorosa recepção no *Leibniz-Institut für Kristallzüchtung* (IKZ) durante minha estadia em Berlim; e pela sua orientação competente, amizade e interessantes debates ao longo de nossos encontros.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo** (FAPESP) e a **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** (CAPES) pela concessão das bolsas de doutoramento no país e sanduíche no exterior; e ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico** (CNPq) e ao **Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico** (DAAD) pelo suporte financeiro aos projetos de pesquisa aos quais este trabalho esteve vinculado.

Ao **Dr. Nilson Vieira Dias Jr.**, superintendente do IPEN, pela cessão da infraestrutura para realização deste estudo.

Ao **Dr. Mario Valerio** e **Dra. Zelia Macedo** pela calorosa recepção na Universidade Federal de Sergipe (UFS) durante minha estadia em Aracaju, pelas colaborações e discussões científicas e, sobretudo, pela agradável amizade.

À **Dra. Vera Mazzocchi** e ao **Dr. Carlos Parente** (CRPq/IPEN) pela valiosa amizade, carinho e produtiva colaboração nas análises pelo método de Rietveld.

Ao **Dr. José Sasaki** (UFC) pela obtenção de dados de DRX, à **Dr. Lilia Courrol** (UNIFESP) pela obtenção e colaboração na análise dos dados de espectroscopia óptica.

Aos **Dr. Almir Neto** (CCCH/IPEN), **Dra. Eliana Muccillo** e **Dra. Sonia R. H. Mello Castanho** (CCTM/IPEN), **Dr. Rodrigo F. B. de Souza** (UniABC/IPEN) e **Dr. Edison Pecoraro** (UNESP) pelas discussões e sugestões de melhoria deste trabalho; e ao **Dr. José Martinelli** (CCTM/IPEN) pela colaboração na obtenção de dados de tamanho de partícula.

Aos **Dr. Laercio Gomes**, **Dra. Julia Giehl** e **Dr. Niklaus Wetter** (CLA/IPEN) pelas medidas de luminescência das amostras de microcristais na forma de pó.

À **Dra. Izilda Ranieri** (CLA/IPEN) pela atenção e solidariedade em discutir muitas das minhas dúvidas, pelas inúmeras e pertinentes sugestões e conselhos.

Aos companheiros do Laboratório de Crescimento de Cristais: **Ivanildo Santos, Horácio Linhares, Fernando Rodrigues, Gerson Nakamura e Leonardo Leano** pelas discussões e também pelo apoio e amizades construídas neste período.

Aos amigos e colegas do Depto de Física da UFS: **Jomar Amaral, Marcos Vinícius, Suelen Valeriano, Maria Gomes** pelas frutíferas discussões, gentileza, apoio e amizades construídas durante minha estadia na UFS.

Aos colegas **Steffen Ganschow, Jan Phillipen** e toda a equipe técnica do IKZ – Berlin pela solidariedade e prontidão de auxílio durante o meu estágio no Instituto.

Ao corpo técnico e administrativo do CLA pelo suporte dado a deste trabalho. E a todos que colaboraram de forma direta ou indireta, conscientes ou não, na execução deste trabalho, agradeço.

Agradeço também, de modo especial:

À minha **mãe Aparecida**, meu exemplo de coragem, força e alegria, pelo seu amor e ternura, e também pela sua constante confiança de que darei o passo adiante.

À **Magdalena Panza, Ruth Araújo, Dra. Thereza Borello-Lewin e Dra. Rosângela Itri** (IFUSP) e a todos os meus **professores** pela contribuição na edificação do meu caráter e colaboração na minha formação docente.

Ao meu grandíssimo amigo **Pierre Viau**, meu exemplo de ser humano, por me fazer enxergar a vida de forma mais humilde.

Ao meu marido **Alexander Przewdzick** pelo amor e carinho, por suportar a distância física de um mísero Atlântico entre nós e, sobretudo, pelo constante aprendizado com seu positivismo, sua paciência e sua dedicação.

Aos meus amigos **Gilmar Reis e George Lemos**, pela amizade e solicitude de me oferecerem uma segunda casa, a qual Aracaju se tornou.

Ao meu amigo **Alison Alvarez**, pelo sua singularidade, simplicidade e seu requinte, qualidades que o torna meu sinônimo para amizade.

Aos meus queridos **Aldair Rodrigues, André Coura, Carlos Eduardo Guimarães, Daniela Prado, Heveline Vieira, Horácio Linhares, Ivanildo Santos, Melina Paixão e Zeca Campelo**, pelo privilégio de suas amizades e pela franqueza das críticas que me fizeram amadurecer enquanto ser pensante. São exemplares únicos, que tornam a vida mais leve.

Jair Ricardo

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE MICROCRISTAIS DE $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{TR}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS

Jair Ricardo de Moraes

RESUMO

Estudou-se neste trabalho a preparação de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{TR}^{3+}$ (LLW:TR) nas formas de fibras monocristalinas (*micro-pulling-down*) e de microcristais – pó cerâmico – (método dos precursores poliméricos). No que se refere às fibras: a taxa de puxamento no crescimento de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ para $0 \leq x \leq 1$ é influenciada pela diferença de raio iônico do Li e das TR; a estrutura tetragonal da scheelita descreve as composições $0 \leq x \leq 1$; a incorporação do Eu gera distorções na estrutura sem reduzir a simetria local do íon; uma queda de luminescência para $x > 0,20$ é observada; e as estruturas para $0 \leq x \leq 1$ foram modeladas através de simulação atomística com bastante precisão. No que se refere aos microcristais: o efeito do controle de pH na preparação de LLW:Nd 1,0 mol% foi avaliado; obteve-se aglomerados de morfologia irregular e com tamanhos médios entre 22-48 μm , cujo aumento é maior em função da temperatura do que do tempo de calcinação. No que se refere à construção experimental do diagrama de fases do sistema $x\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7-(1-x)\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$: confirmou-se que o LLW (formado numa região de homogeneidade de $0,48 \leq x \leq 0,55$) se decompõe periteticamente a 1000°C ; a dopagem por TR influencia sua fusão; dados do crescimento, de DTA e de DRX de fibras de LLW, crescidas com composições baseadas neste diagrama, corroboram o mesmo. O processo de obtenção de fibras foi otimizado, com um excesso mínimo de 1,5 mol% de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

STUDY OF THE PREPARATION OF $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2\text{:RE}^{3+}$ MICROCRYSTALS FOR PHOTONIC APPLICATIONS

Jair Ricardo de Moraes

ABSTRACT

In this work, the preparation and characterization of $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2\text{:RE}^{3+}$ (LLW:RE) microcrystals as single crystal fibers (micro-pulling-down technique) and as powder (polymerizable complex method) was studied. Concerning the fibers: the pulling rate for $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) is influenced by the difference between the constituents ionic radii; the tetragonal scheelite-like structure describes all compositions; the Eu incorporation distorts the LLW lattice without reducing the dopant local symmetry; a luminescence quenching for $x > 0.20$ was observed; and the structure modelling for $0 \leq x \leq 1$ by atomistic simulation was carried out with good precision. Concerning the powder microcrystals: the pH control effect on the preparation of Nd:LLW 1,0 mol% was evaluated; they presented irregular morphology and agglomerates with average sizes of 22-48 μm with higher increase for the calcination temperature than for the time. Concerning the experimental construction of the phase diagram of the system $x\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7-(1-x)\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$: it was confirmed that the LLW (formed in the a homogeneity region of $0.48 \leq x \leq 0.55$) decomposes peritectically at 1000°C ; RE-doping influences the LLW melting; growth, DTA and XRD data of LLW fibers (grown from the compositions based on this diagram) confirmed it. The process of fiber obtaining was optimized with a minimum excess of 1.5 mol% of $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Considerações iniciais.....	20
1.2	Objetivos.....	25
1.3	Organização do trabalho.....	26
2	O ESTADO DA ARTE	28
2.1	Crescimento de fibras através da técnica de micro-pulling-down.....	28
2.2	Preparação de microcristais na forma de pó.....	39
2.2.1	Pelo método dos precursores poliméricos.....	39
2.2.2	De tungstatos duplos por outros métodos químicos.....	43
3	MATERIAIS.....	46
3.1	Tungstatos duplos do tipo $\text{LiTR}(\text{WO}_4)_2$	46
3.1.1	A matriz $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$	49
3.1.2	As relações de fase nos sistemas $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{TR}_2(\text{WO}_4)_3$	51
3.2	Os íons de terras raras.....	56
3.2.1	Propriedades ópticas dos íons de terras raras	57
3.2.2	O íon Nd^{3+} como ativador laser.....	58
3.2.3	O íon Eu^{3+} como sonda de prova.....	59
4	MÉTODOS: CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	61
4.1	As técnicas de obtenção de microcristais.....	61
4.1.1	Método de reação no estado sólido.....	61
4.1.2	Método dos precursores poliméricos.....	62
4.1.2.1	Química das reações do EDTA como agente complexante	65
4.1.3	A técnica de micro-pulling-down para o crescimento de fibras monocristalinas	68
4.1.3.1	Conservação de massa.....	69
4.1.3.2	Balço de transferência de calor.....	69
4.1.3.3	A estabilidade do diâmetro da fibra	70
4.1.3.4	A cinética de crescimento	72
4.2	As técnicas de caracterização.....	75
4.2.1	Difratometria de raios X e o método de Rietveld.....	76
4.2.2	Microscopia óptica.....	80
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	80
4.2.4	Espectrometria de raios X por dispersão em energia	81
4.2.5	Espalhamento de luz.....	82
4.2.6	Análise térmica diferencial, termogravimetria e diagrama de fases.....	83
4.3	Simulação atomística computacional de estrutura cristalográfica.....	85
4.3.1	O conceito de energia de rede.....	86
4.3.2	A interação coulombiana (potencial de longo alcance).....	87
4.3.3	A interação entre dois corpos (potencial de curto alcance).....	88
4.3.4	Polarização iônica	89

4.3.5	A minimização da energia da rede e a energia livre.....	91
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	93
5.1	Obtenção das amostras de microcristais.....	93
5.1.1	Material de partida para o crescimento de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$	94
5.1.2	Crescimento de fibras monocristalinas.....	95
5.1.3	Microcristais de $\text{Nd:LiLa}(\text{WO}_4)_2$ pelo método dos precursores poliméricos.....	98
5.1.4	Caracterização do diagrama do sistema $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	102
5.2	Caracterização dos microcristais.....	104
5.2.1	Difratometria de raios X.....	104
5.2.2	Microscopia óptica.....	106
5.2.3	Espectroscopia óptica.....	106
5.2.4	Espalhamento de luz.....	108
5.2.5	Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de raios X por dispersão em energia.....	109
5.2.6	Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	110
5.3	Simulação computacional da estrutura cristalográfica do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$	115
5.3.1	O programa GULP.....	116
5.3.2	Parametrização dos potenciais.....	116
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	119
6.1	Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$	119
6.1.1	Estudo de crescimento.....	119
6.1.2	Caracterização estrutural.....	124
6.1.3	Caracterização óptica.....	132
6.1.4	Simulação computacional.....	136
6.2	Microcristais de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ na forma de pó.....	142
6.2.1	Preparação pelo método dos precursores poliméricos e caracterização.....	142
6.2.2	Caracterizações estrutural e morfológica.....	148
6.2.1	Caracterização óptica.....	156
6.3	Estudo das relações de fase do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	160
6.3.1	Análise parcial do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	161
6.3.2	Investigação das relações de fase e construção do diagrama do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	166
6.3.3	Observações adicionais na análise térmica do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	182
6.3.4	Crescimento de fibras baseado no diagrama $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	185
7	CONCLUSÕES.....	192
7.1	Conclusões finais.....	192
7.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	194
	APÊNDICE - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA (2009-2013).....	195
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	199

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Dados cristalográficos do LLW.	50
Tabela 3-2: Algumas propriedades térmicas do LLW [27].	50
Tabela 3-3: Parâmetros espectrais do LLW dopado com TR^{3+}	51
Tabela 3-4: Transições de luminescência do íon Nd^{3+} na matriz LLW [26,27], onde λ representa o comprimento de onda da banda de emissão, β a razão de ramificação de fluorescência e τ o tempo de vida do estado radiativo.	59
Tabela 3-5: Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ de luminescência do íon Eu^{3+} [122].	60
Tabela 5-1: Reagentes utilizados na obtenção das amostras de microcristais.	94
Tabela 5-2: Condições de tratamento térmico das amostras para DRX no sistema pseudobinário $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	102
Tabela 5-3: Fases e fichas cristalográficas indexadas no ICSD [164] utilizadas no refinamento de Rietveld dos dados de DRX.	105
Tabela 5-4: Amostras de microcristais na forma de pó de Nd:LLW 1 mol% para análise de luminescência.	108
Tabela 5-5: Parâmetros dos potenciais interatômicos [157]:	117
Tabela 6-1: Comparação entre as taxas de puxamento aplicadas para o crescimento de fibras de LLW e os raios iônicos dos constituintes.	123
Tabela 6-2. Estruturas cristalográficas descritas na literatura para o LEW à temperatura ambiente.	125
Tabela 6-3. Parâmetros de cela unitária e posições atômicas obtidos através do método de Rietveld para as fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ [149].	128
Tabela 6-4. Distâncias interatômicas entre os componentes de LLW, Eu:LLW e LEW obtidas através do método de Rietveld.	131
Tabela 6-5. Tempo de vida do estado excitado 5D_0 para a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a temperatura ambiente de íons de Eu^{3+}	136
Tabela 6-6. Parâmetros simulados de cela unitária do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ em função de x [157].	136
Tabela 6-7. Regressão linear dos parâmetros de cela unitária do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ em função da concentração de Eu.	137
Tabela 6-8. Sítios hipotéticos de ordenamento na rede dos íons Li^+ e La^{3+}	141
Tabela 6-9: Tempo de polimerização da solução de EDTA:EG.	143
Tabela 6-10: Tamanho de cristalito do Nd:LLW.	151
Tabela 6-11: Tamanho de partícula de microcristais de Nd:LLW.	154

Tabela 6-12: Efeito de tamanhos de cristalito e de aglomerado na luminescência de microcristais de Nd:LLW 1 mol% tratados a 750°C por 6 h.....	159
Tabela 6-13: Temperaturas e intervalos de composição dos picos observados nas curvas de aquecimento de DTA do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	169
Tabela 6-14: Fases identificadas e parâmetros do refinamento de Rietveld para diferentes composições no sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	174
Tabela 6-15: Parâmetros de cela unitária da fase LLW_{ss} e ocupações do Li e do La para diferentes misturas calcinadas ou fundidas no sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	175
Tabela 6-16: Composição química determinada por EDS das fases observadas por MEV em amostras do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	180
Tabela 6-17: Fibras de LLW em função da composição do material de partida.	185

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3-1:** Representações da estrutura tetragonal da scheelita do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ 49
- Figura 3-2:** Diagrama experimental de equilíbrio de fases do sistema $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ [40], sendo as fases I - $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, II - $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{La}_{3\pm x}(\text{WO}_4)_5$ e III - $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. A formação de soluções sólidas é descrita nos intervalos de composição onde há a presença de formas geométricas (triângulos e quadrados).... 52
- Figura 3-3:** Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{WO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ [108]. As áreas hachuradas indicam as regiões de formação de soluções sólidas, a curva entre os pontos de a - i representa as densidades das respectivas fases e x os pontos experimentais obtidos através de análise térmica..... 53
- Figura 3-4:** Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ [114] onde os círculos: vazios representam apenas uma fase líquida; semi-cheios (à direita) as fases líquida e sólida; semi-cheios (à esquerda) duas fases sólidas; e cheios, apenas uma fase sólida. 54
- Figura 3-5:** Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ [111], onde: os círculos vazios representam apenas uma fase líquida e os cheios, apenas uma fase sólida; os triângulos vazios representam fases líquida e sólida em coexistência; cheios normais duas fases sólidas e cheios invertidos duas fases sólidas, sendo uma delas na forma β 55
- Figura 4-1:** Diagrama esquemático do método dos precursores poliméricos [77]. 63
- Figura 4-2:** (A) Esquema de um quelato formado por uma molécula de EDTA e um íon metálico [125]. (B) Equação da reação química de esterificação. 64
- Figura 4-3:** Gráfico da constante de estabilidade condicional para o complexo de EDTA com os metais metálicos (para o caso do LSGM- magnesita-galato de lantânio e estrôncio) em função do pH da solução [126]..... 67
- Figura 4-4:** Diagrama esquemático da técnica de *micro-pulling-down*: (A) resistivo e (B) indutivo [37]..... 68
- Figura 4-5:** Representação dos parâmetros de crescimento na zona líquida durante o puxamento de fibras através do método de μ -PD [37]. 71
- Figura 4-6:** Esquema do modelo de Kossel-Stranski-Volmer para a interface de crescimento de um cristal indicando os degraus, os cantos (sítios energeticamente favoráveis), os átomos isolados incorporados no plano e as vacâncias [131]. 74
- Figura 4-7:** Esquema das interfaces de crescimento em equilíbrio termodinâmico (modeladas através da técnica computacional de Monte Carlo). Os valores ao lado de cada interface correspondem à razão α_c/α , onde α_c é o valor crítico do fator α de Jackson. Os degraus são claramente visíveis para interfaces mais planas ($\alpha_c/\alpha = 0,69$) ao contrário das interfaces mais rugosas ($\alpha_c/\alpha = 1,11$) [133]. 75
- Figura 4-8:** Diagrama ilustrativo do fenômeno de difração de raios X [134]. 76

Figura 4-9: Diagramas ilustrativos de um equipamento de MEV e das regiões da amostra onde se originam os elétrons e raios X utilizados na análise de MEV [141,142].	81
Figura 4-10: (A) Esquema ilustrativo do processo de difração de um feixe laser ao passar por partículas suspensas em um meio e, (B) histograma dos dados com uma função cumulativa da distribuição do tamanho de partículas [143].	82
Figura 4-11: Exemplo da determinação de um diagrama de fase binário hipotético a partir das curvas de DTA para diversas composições [146].	84
Figura 4-12: Representação esquemática do shell model [157].	90
Figura 5-1: Imagens [37] (a) do equipamento de μ -PD utilizado de aquecimento resistivo; (b) e (c) dos cadinhos confeccionados manualmente com dimensões aproximadas de 4,0 (largura) x 15,0 (comprimento) x 2,0 (altura) mm ³ com capilares com 1,5 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro externo.	96
Figura 5-2: Imagens do sistema de crescimento de μ -PD disponível no IKZ. (a) Tubos de alumina para isolamento térmico e cadinho de Pt. À direita da imagem estão o cadinho de platina e o after heater de alumina. (b) Configuração e (c) câmara de crescimento.	97
Figura 5-3: Fluxograma das etapas do processo de obtenção de microcristais de Nd:LiLa(WO ₄) ₂ pelo método dos precursores poliméricos a partir de informações obtidas na literatura, com adaptações.	99
Figura 5-4: Fluxograma das etapas do processo de obtenção de microcristais de Nd:LLW pelo método dos precursores poliméricos.	101
Figura 5-5: Aparência final de algumas das amostras para DRX do sistema x Li ₂ W ₂ O ₇ – (1-x) La ₂ W ₂ O ₉ . Nas imagens: da esquerda, amostras em pó, sinterizada e fundidas; da direita, amostras parcialmente fundidas.	103
Figura 5-6: Imagens da montagem experimental no sistema μ -PD (modo resistivo) para a preparação de amostras para MEV do sistema x Li ₂ W ₂ O ₇ – (1-x) La ₂ W ₂ O ₉ e das amostras nas composições de x = 0,40; 0,50 e 0,65, fundidas e resfriadas em cadinhos de Pt específicos para análise térmica.	104
Figura 5-7: Esquema do arranjo utilizado para o experimento de luminescência, sendo as lentes cilíndricas divergentes utilizadas para conformação do feixe. Acima à direita, foto do detalhe do arranjo, mostrando a pastilha (disco branco) [166].	107
Figura 5-8: Diagrama ilustrativo da montagem experimental para determinação da distribuição de tamanho de partículas através da técnica de espalhamento de luz [167].	109
Figura 5-9: Curvas de DTA/TG dos reagentes: (A) Li ₂ CO ₃ , (B) WO ₃ (apenas a medida relativa ao cadinho de Pt foi realizado no modo DSC em equipamento diferente do utilizado durante todo o estudo), (C) La ₂ O ₃ , (D) Nd ₂ O ₃ , (E) Gd ₂ O ₃ , (F) Yb ₂ O ₃ .	112
Figura 5-10: (A) Ilustração do efeito de capilaridade de uma amostra fundida de LLW em um cadinho de Pt no formato tradicional num ensaio de DTA. (B) Exemplo de cadinhos mais longos (tipo cálice) utilizados durante todo o estudo no IKZ.	113

Figura 5-11: À esquerda: modelos de suporte e de cadinhos para medidas de: DSC (do tipo panela) e de DTA (do tipo taça), estes últimos utilizados nesse trabalho. À direita: diagrama esquemático do equipamento de DSC/DTA/TG utilizado [171].	115
Figura 6-1: Fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ obtidas pelo método de μ -PD no modo resistivo de: (A) $x = 0,10$, onde os detalhes mostram a superfície da fibra isenta de irregularidades e a secção do diâmetro quase circular (levemente polida); (B) LEW ($x = 1,0$), onde os detalhes mostram regiões da fibra sem trincas, mesmo depois de algumas horas após o crescimento e, com trincas aparentes devido ao estresse térmico durante o resfriamento. A superfície da fibra não apresenta irregularidades [149].	120
Figura 6-2: Difratomogramas de raios X de pó de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$.	124
Figura 6-3: Difratomogramas de raios X de pó de fibras de (a) LLW e (b) LEW refinados pelo método de Rietveld. Os dados experimentais são representados pelos pontos em vermelho, o ajuste de Rietveld pela curva em preto e a diferença entre ambos, pela curva verde.	127
Figura 6-4: Gráficos dos (A) parâmetros de cela unitária, (B) volume e (C) relação de tetragonalidade (c/a) em função da concentração de Eu nas fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).	129
Figura 6-5: Ampliação na escala de 2θ do difratograma apresentado na Figura 6-2 .	130
Figura 6-6: Difrátograma na região de $85^\circ - 100^\circ$ evidenciando a separação dos planos (141) e (208) a partir de 10 mol% de Eu e o notabilidade de reflexões dos planos (109) e (235) a partir de 15 mol% de Eu [149].	131
Figura 6-7: Espectros de: (a) excitação (a 393 nm) e emissão (em 616 nm) de uma fibra de 0,5 mol% Eu^{3+} :LLW; e (b) emissão (a temperatura ambiente) de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) sob excitação a 395 nm. A intensidade máxima de luminescência é observada em torno de 20 mol% de Eu.	133
Figura 6-8: (a) Espectros de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ obtida sob excitação a 526 nm de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,10, 0,15$ e $0,20$) comparado aos de fibras de LLW e LEW. (b) Tempo de vida do estado excitado 5D_0 determinado em 544 μs de uma fibra de Eu:LLW com 0,5 mol% obtida sob excitação a 393 nm e emissão em 616 nm.	135
Figura 6-9: Gráficos (A) dos parâmetros simulados de cela unitária e (B) da relação de tetragonalidade (c/a) em função da concentração de Eu para o $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).	138
Figura 6-10: Perfis de DRX para o cristal de LLW: (A) comparação entre o experimental publicado por Postema et al. [96] e o simulado neste trabalho. (B), (C) e (D) são ampliações em 2θ dos perfis apresentados em (A).	139
Figura 6-11: Difrátograma na região de $88^\circ - 100^\circ$ evidenciando a presença de reflexões dos planos (109) e (235) para todas as composições avaliadas dentro de intervalo de $0 \leq x \leq 1$.	140
Figura 6-12: Perfis de DRX para o cristal de LLW: (A) comparação entre o experimental publicado por Postema et al. [96] e o simulado com ordenamento da rede cristalina. (B), (C) e (D) são ampliações em 2θ dos perfis apresentados em (A).	141

Figura 6-13: Resina polimérica formada a partir da poliesterificação do EDTA pelo EG na proporção 1:8.....	144
Figura 6-14: Curvas de DTA/TG da resina pura de EDTA:EG na proporção 1:1 seca a 250°C por 12 h.....	144
Figura 6-15: (a) Resina polimérica aquosa contendo os íons para a formação de microcristais de Nd:LLW. (b) Puff formado durante o processo de secagem da resina. (c) Microcristais em pó de Nd:LLW após calcinação a 650°C durante 12 h.	146
Figura 6-16: Curvas de aquecimento de DTA/TG do precursor polimérico do Nd:LLW seco a 250°C por 12 h.....	147
Figura 6-17: Curvas de DTA/TG de microcristais de Nd:LLW tratado a 650°C por 12 h.	148
Figura 6-18: Difrátograma ampliado da amostra de LLW:Nd 1 mol% tratada a 650°C por 12 h evidenciando a formação de fases secundárias além da fase LLW como fase minoritária. As ampliações variam no intervalo de 2θ entre (A) 10° e 35°, (B) 35° e 60° e (C) 60° e 91°.....	149
Figura 6-19: (A) Difrátogramas de amostras de microcristais de Nd:LLW em função da temperatura e tempo de calcinação. (B) Detalhe de (A) evidenciando existência de fase secundária.	150
Figura 6-20: Micrografias representativas de amostras de microcristais de Nd:LLW. (A) Visão geral da irregularidade das partículas (650°C por 12 h) e (B) detalhe de uma partícula que compõe os aglomerados (750°C por 3 h). (C) Um aglomerado poroso (650°C por 12 h). (D) Coalescência dos microcristais (750°C por 6 h). Aglomerados com a presença de fase secundária nos contornos de grão nas amostras tratadas a (E) 750°C por 3 h e (F) 850°C por 6 h.	152
Figura 6-21: EDS de amostras de microcristais de Nd:LLW: (A) fase principal (fase clara do MEV) contendo La, W e O e (B) fase secundária (fase escura do MEV) contendo majoritariamente W e O e traços de La.	153
Figura 6-22: Histogramas da distribuição do tamanho de partículas e respectivas funções cumulativas (em vermelho) para amostras de microcristais de Nd:LLW calcinadas a (A) 650°C por 12 h e (B) 850°C por 6 h.....	155
Figura 6-23: Gráficos dos tamanhos médios de aglomerados em função da temperatura e do tempo de calcinação. As retas representam o ajuste linear realizado.	156
Figura 6-24: Espectro de emissão de amostras de microcristais de Nd:LLW tratadas à 750°C por 6 h. O pico mais intenso a 1064 nm é da emissão estimulada do pó obtido de um monocristal de YVO ₄ :Nd 1,33 mol% já investigado em [166]	157
Figura 6-25: Espectro de emissão de amostras de microcristais em pó de Nd:LLW em função da potência de bombeamento do laser de diodo.....	158
Figura 6-26: Curvas de DTA do sistema binário (1-x) Li ₂ O – x WO ₃ na região de composição $0,573 \leq x \leq 0,687$ mol%.....	162
Figura 6-27: Curvas de DTA do sistema binário (1-x) La ₂ O ₃ – x WO ₃ na região de composição de $0,632 \leq x \leq 0,782$ mol%.	163

- Figura 6-28:** (a) Representação do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ilustrando as projeções dos sistemas binários $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ [111,114], $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [108] e $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$ (indisponível) [194,195], e das seções internas correspondentes ao sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ proposta de estudo deste trabalho e do sistema $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (linha pontilhada interna ao ternário - dados indisponíveis) [40]. 165
- Figura 6-29:** Curvas de aquecimento de DTA do sistema pseudobinário $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de composição de $0,02 \leq x \leq 0,63$ para o intervalo de temperatura de 800°C a 1120°C 166
- Figura 6-30:** Curvas de resfriamento de DTA do sistema pseudobinário $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de $0,50 \leq x \leq 0,90$ para o intervalo de temperatura de 560°C a 1040°C 167
- Figura 6-31:** Curvas de aquecimento de DTA do sistema pseudobinário $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de composição de $0,368 \leq x \leq 0,925$ para o intervalo de temperatura de 625°C a 900°C 168
- Figura 6-32:** $A_{II}(x)$ como uma função linear da concentração de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. A região de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ se inicia em $x = 0,480 \pm 0,005$. O erro apresentado é determinado através da diferença média entre as duas linhas (tracejadas) de predição. 170
- Figura 6-33:** $A_{III}(x)$ e $A_{IV}(x)$ em função da concentração de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. $A_{III}(x)$ é constante em todo o intervalo de composição (reação eutética do sistema $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$). $A_{IV}(x)$ torna-se constante na região de $0,55 \geq x \geq 0,45$ 170
- Figura 6-34:** $A_{IV}(x)$ como uma função linear da concentração de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Através da extrapolação da função $A_{IV}(x) = 0$, pode-se inferir o outro limite da região de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ onde $x = 0,546 \pm 0,016$. O erro apresentado é determinado através da diferença média entre as duas linhas (tracejadas) de predição. 171
- Figura 6-35:** Gráfico da composição x máxima de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ na qual ainda se observa a transformação polimórfica do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em função da dopagem por TR. O efeito mais pronunciado de TR nesta transformação ocorre para o Gd (que estende sua presença para $x > 0,48$) e para o Yb (que abrevia sua presença para $x < 0,48$). 172
- Figura 6-36:** Curvas de aquecimento de DTA nas composições $x = 0,48$ e $0,49$ em função da dopagem por TR onde se observa a influência na transformação polimórfica do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. O efeito mais pronunciado de TR nesta transformação ocorre para o Gd (que estende sua presença para $x > 0,48$) e o Yb (que abrevia sua presença para $x < 0,48$). 173
- Figura 6-37:** Difratoograma de raios X de amostras do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 175
- Figura 6-38:** Micrografia da amostra $x = 0,40$ do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em região que (A) apresenta a separação das fases $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Em meio a fase $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ há a ocorrência de precipitados de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. (B) apresenta uma ampliação de (A) para análise de composição química por EDS. 177
- Figura 6-39:** Micrografia da amostra $x = 0,50$ do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em região que (A) apresenta a precipitação de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ enriquecido em Li (devido

a baixa difusidade local dos íons) na fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. (B) apresenta uma ampliação de (A) para análise de composição química por EDS.	178
Figura 6-40: Micrografia da amostra $x = 0,65$ do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em região que (A) apresenta a cristalização do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ em camadas. (B) apresenta detalhe das camadas formadas onde foi realizada análise de composição química por EDS.....	179
Figura 6-41: Diagrama de equilíbrio de fases proposto para o sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ a partir de dados experimentais. $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ configura uma solução sólida e apresenta uma região de homogeneidade em $0,48 \leq x \leq 0,55$, decompondo-se periteticamente a 1000°C . No detalhe, as linhas tracejadas descrevem na linha <i>liquidus</i> o efeito causado pela dopagem com 1,0 mol% de Gd (em vermelho) e 2,0 mol% de Yb (em azul).....	181
Figura 6-42: Curvas de DTA indicando o efeito exotérmico presente em sequência ao pico III, que desaparece após tratamento isotérmico a 665°C durante 1 h para a composição $x = 0,446$	183
Figura 6-43: Curvas de DTA no resfriamento ilustrando a mudança de viscosidade do líquido em fusão imediatamente anterior a cristalização do LLW, se um tratamento isotérmico a 665°C é realizado na etapa de aquecimento das amostras para as composições de $x = 0,516$ e $0,630$ de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	184
Figura 6-44: Imagens de microscopia óptica de fibras de LLW crescidas com líquido enriquecido com Li em variadas concentrações. (a) Fibra transparente, obtida com 5 mol% de excesso de Li, apresentando trincas devido ao gradiente térmico inadequado; (b) detalhe de região transparente e com trincas. (c) Mesma concentração de Li em diferente experimento com diminuição da temperatura do cadinho diminuindo assim o gradiente térmico resultando em fibra transparente e sem trincas. (d) Detalhe de (c) evidenciando a formação de facetas. (e) Detalhe da fibra obtida com 3 mol% de excesso de Li e (f) seu comprimento.	186
Figura 6-45: Imagens: (a) do crescimento durante molhamento externo completo do capilar quando o cadinho contém muito líquido; e (b) da bolha cristalizada na tentativa de remover o material externo ao capilar.....	188
Figura 6-46: Imagem do crescimento: (a) com segregação aparente na fibra cristalizada devido à baixa homogeneização do líquido em fusão. (b) isenta de segregação quando o líquido está bem homogeneizado.	189
Figura 6-47: Curvas de aquecimento e resfriamento de DTA de fibras cristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crescidas pela técnica de μ -PD a partir de diferentes composições de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ no líquido.	190
Figura 6-48: Difrátogramas de raios X de fibras cristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crescidas pela técnica de μ -PD a partir de diferentes composições (x) de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ no líquido. Apenas amostras opacas apresentaram picos de difração de fases secundárias.....	191

LISTA DE ABREVIATURAS

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CNEN/SP	Comissão Nacional de Energia Nuclear / São Paulo
IKZ	(<i>Institut für Kristallzüchtung</i>) Instituto de Crescimento de Cristais, Berlim, Alemanha
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DAAD	Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
LIDAR	(<i>Laser Imaging Detection and Ranging</i>) técnica de sensoriamento remoto a laser
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
YLF	LiYF_4
LHPG	técnica de crescimento <i>laser heated pedestal growth</i>
μ -PD	técnica de crescimento <i>micro-pulling-down</i>
LLW	$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$
TR	íons de elementos terras raras
YVO	YVO_4
LED	(<i>light emitting diode</i>) diodo emissor de luz
LN	LiNbO_3
CZ	método de crescimento Czochralski
KLN	KLiNbO_3
NBW	$\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$
NLW	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$
NGW	$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$
BLF	BaLiF_3
BaYF	BaY_2F_8
LuAG	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LLM	$\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$
OCT	tomografia de coerência óptica

CW	(<i>continous waveform</i>) modo laser de operação contínua
MPP	método dos precursores poliméricos
CA	agente compexante (quelante) orgânico
EDTA	ácido etilenodiamino-tetracético
EG	etilenoglicol
KGW	$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho por transformadas de Fourier
YIG	$\text{Y}_3\text{F}_5\text{O}_{12}$
AC	ácido cítrico
KEW	$\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$
KYbW	$\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$
MET	microscopia eletrônica de transmissão
A	metais alcalinos
TR	elementos de terras raras
X	W ou Mo
FWHM	(<i>full width at half maximum</i>) largura de pico a meia altura
EXAFS	(<i>extended X-ray absorption fine structure</i>) espectroscopia de absorção extendida de raios X por estrutura fina
LSGM	magnesita-galato de lantânio e estrôncio
RF	radiofrequencia
DRX	difratometria de raios X
MO	microscopia óptica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
EDS	espectrometria de elétrons por dispersão em energia
DTA	análise térmica diferencial
TG	termogravimetria
EDX	espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em energia
APT	paratungstato de amônio hidratado
RES	método de síntese via reação no estado sólido
CCD	(<i>charge-coupled device</i>) dispositivo de carga acoplada
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>

GSAS	<i>General Structure Analyses System</i>
NBS	<i>National Bureau of Standards</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
UFC	Universidade Federal do Ceará
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
QCW	(<i>quasi-continuous waveform</i>) modo de operação laser semi-contínuo
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo
CLA	Centro de Lasers e Aplicações
CCTM	Centro de Tecnologia e Ciência dos Materiais
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
PROBRAL	Projeto Brasil Alemanha
UFS	Universidade Federal de Sergipe
GULP	<i>General Utility Lattice Program</i>
LEW	LiEu(WO ₄) ₂
IR	região do espectro infravermelho
UV	região do espectro ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O laser de estado sólido, dispositivo descoberto a pouco mais de meio século [1], se estabeleceu como uma ferramenta extremamente útil à sociedade moderna, tendo revolucionado o seu desenvolvimento científico-tecnológico [2]. São inúmeras as aplicações, em diversos campos do conhecimento, nas quais este dispositivo é utilizado como ferramenta de base. O sensoriamento remoto da atmosfera a laser (técnica LIDAR) no controle de emissão de poluentes [3]; as terapias fotodinâmicas para recuperação de tecidos biológicos lesionados [4], e até mesmo como instrumento cirúrgico [5]; o corte e solda de alta precisão em peças na indústria metalúrgica [6]; entre outras, são exemplos bem sucedidos de aplicações do laser. Sua evolução e sucesso se devem, em grande parte, à intensa busca de novos materiais (monocristais, cerâmicas e vidros) com distintas propriedades para ação laser, necessárias em cada caso no qual é utilizado. Neste contexto, com o avanço dos lasers semicondutores, nas últimas décadas, a busca de novos materiais, que sejam mais eficientes para a construção de lasers de estado sólido bombeados por lasers de

diodo¹, tem despertado grande interesse em vista das muitas vantagens apresentadas por estes sistemas, tais como: alta eficiência, alta estabilidade e possibilidade de construção de lasers compactos [7].

Para que um monocristal apresente condições de ser utilizado como meio ativo em um dispositivo laser, é necessário que ele possua propriedades físicas e químicas que garantam seu desempenho quando submetido às condições de operação desse tipo de sistema [8]. As propriedades mais importantes que um cristal laser deve apresentar são altas seções de choque de absorção e de emissão, alta condutividade térmica sem ou com baixa anisotropia, estabilidade química e mecânica, baixa absorção residual e baixas perdas por espalhamento [9].

A técnica de crescimento de fibras monocristalinas a partir da fusão [10–12], é vantajosa para o estudo de novos materiais, por seu relativo baixo custo, uma vez que a utilização de pequena quantidade de material é suficiente para a preparação de monocristais na forma de fibras e por ser uma técnica para obtenção rápida de amostras visando estudos de variação de composição, dopagem, propriedades ópticas e/ou estruturais e inclusive, testes de ação laser. Na literatura já se encontram exemplos de obtenção de um laser de alta potência a partir de fibras monocristalinas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (YAG:Nd) [13], bem como, ação laser em fibras de YAG:Yb [14] e $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ (YLF:Nd) [15].

De uma forma geral, a busca de novos materiais que apresentem temperaturas de processamento mais baixas e que possuam propriedades luminescentes adequadas para o desenvolvimento de lasers é altamente desejável. A este respeito, é possível encontrar na literatura estudos acerca da emissão estimulada observada em pós cristalinos. Na década de 1980, Markushev et al. [16] e posteriormente Gouedard et al. [17] observaram emissão estimulada a partir do múltiplo espalhamento luminoso em um fino pó obtido de um cristal laser convencional, abrindo possibilidade de novas investigações em materiais ópticos ativos já conhecidos por sua ação laser, agora, sob a forma de pós cerâmicos.

¹ A escolha entre um laser de estado sólido bombeado por laser de diodo e um laser de diodo está relacionada, dentre outras propriedades, à qualidade do feixe de ambos os dispositivos e à aplicação a qual ele se destina. Como o feixe de um laser de diodo é bastante divergente, sendo considerado, por esta razão, de qualidade inferior ao feixe do laser de estado sólido bombeado por laser de diodo, o emprego entre um e outro dispositivo está condicionado ao grau de colimação do feixe a que cada tipo de aplicação requer [203].

Um laser cujo ganho e a emissão estimulada se dão através do múltiplo espalhamento da luz na matriz é denominado laser aleatório (*random laser*) [18]. Os principais parâmetros que descrevem o processo de múltiplo espalhamento são o caminho livre médio que a luz percorre entre as partículas e a constante de difusão do material. Enquanto no laser de estado sólido, a presença da cavidade é o que determina seus modos de operação que são: direcionalidade e frequência da potência de saída; no laser randômico este papel é exercido pelo fenômeno do múltiplo espalhamento. A maior vantagem que esse sistema apresenta em relação aos convencionais lasers do estado sólido é a fabricação barata e a relativa simplicidade da tecnologia envolvida nesse processo. Para que um material possa ser utilizado como matriz de um laser aleatório, ele deve produzir espalhamento suficiente para que se torne óticamente denso. Para que este fenômeno ocorra, o caminho livre médio da luz dentro do material deve ser muito menor que a espessura da amostra. Para esta aplicação, a utilização de pó cerâmico compactado mostra-se interessante, embora não apresente a transparência característica dos materiais ópticos convencionais.

Desta forma, tanto a obtenção de fibras monocristalinas quanto a obtenção do pó cerâmico e suas respectivas caracterizações estruturais e ópticas são de interesse para o campo de pesquisas em materiais lasers; pois como já dito, possibilitam a redução das dimensões da matriz a ser empregada no dispositivo, mantendo, ou até mesmo aperfeiçoando, as propriedades das matrizes volumétricas.

Entende-se por fibra, qualquer material de forma alongada na dimensão de seu comprimento, de geometria diferenciada (comumente cilíndrica) e cujo diâmetro seja mensurável a partir de muitos micrômetros até 1 mm [19]. Já o que se entende por microcristal, termo pouco utilizado na literatura, são cristais obtidos na forma de pó cerâmico que apresentam tamanhos de aglomerados na faixa de 15 – 80 μm . Entretanto, em poucos casos, alguns autores também classificam fibras monocristalinas, com diâmetros de até 800 μm , como microcristais. Neste estudo, consideraram-se tanto as fibras quanto o pó cerâmico como microcristais. Contudo, empregou-se nesta tese o termo fibra, ao invés de microcristais, por ser este o termo mais tradicional para monocristais obtidos nesta forma.

Nas últimas décadas, os métodos mais usuais para a obtenção de cristais na forma de fibras tem sido o de LHPG (*laser heated pedestal growth*) [10,20] e o de μ -

PD (*micro-pulling-down*) [21]. A escolha particular entre os dois métodos é influenciada pelas propriedades físicas e químicas do material a ser crescido. Comparativamente, o equipamento de μ -PD em relação ao de LHPG representa uma solução de baixo custo para a obtenção de fibras monocristalinas de boa qualidade óptica, prontas para uso [13], uma vez que o segundo método necessita de um sistema de refletores ópticos para focalização do feixe laser para fusão do material de partida. Neste trabalho, optou-se pelo emprego do método de μ -PD.

Como mencionado anteriormente, um laser aleatório é constituído por um meio altamente espalhador com alto ganho. Tanto partículas muito pequenas, isto é, muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, como para o caso de partículas muito maiores, que levam a um espalhamento geométrico (não mais descrito pelo espalhamento Mie) não espalham a luz de forma eficiente, sendo necessária uma alta energia para alcançar o limiar laser. É bem conhecido o fato de que neste tipo de laser a eficiência de emissão é dependente do tamanho de partícula. Experiências realizadas com partículas provenientes da pulverização de um cristal volumétrico de $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ evidenciaram que a eficiência de emissão é reduzida drasticamente quando o tamanho de partícula é menor que $1\text{ }\mu\text{m}$ e, o menor limiar laser encontrado neste caso foi para partículas com distribuição de tamanhos entre $0,3$ e $0,5\text{ }\mu\text{m}$ [22]. Uma vez que o tamanho das partículas tem relação com o livre caminho médio da onda nesse meio difuso, para o caso de lasers aleatórios, um livre caminho médio grande, ou seja, da ordem de $60\text{ }\mu\text{m}$, é interessante, já que aumentaria a eficiência da emissão estimulada, embora o limiar de ação laser também seja alto. Neste caso, a solução para se diminuir o limiar é uma combinação empírica do diâmetro da região de bombeamento, do coeficiente de absorção do meio no comprimento de onda de absorção (que está relacionado à concentração do dopante) e a densidade do volume do material em pó.

Estudos diversos demonstraram que, para a investigação da ação laser em pós cerâmicos, interessam aglomerados de nanocristais. Os aglomerados precisam ter tamanho médio acima de $1\text{ }\mu\text{m}$, enquanto que os nanocristalitos que os compõem devem possuir tamanho médio entre 50 e 150 nm [23,24].

Cristais de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, adiante nomeado LLW, se apresenta como uma promissora matriz laser para íons de terras raras (TR^{3+}) de propriedades ópticas ativas. O LLW apresenta várias das características necessárias a um candidato a

matriz laser. Em particular, a fase tetragonal isomorfa da scheelita (CaWO_4), na qual ele cristaliza, é de caráter uniaxial². Esta característica contribui para a redução do efeito de lente térmica durante a ação laser, se comparada, por exemplo, com as características de cristais que apresentam propriedades isotrópicas [7,25]. Entretanto, é a formação de um gradiente do índice de refração (n) dentro do cristal em função da temperatura (T) ao qual este se encontra durante a operação laser que contribui de forma mais significativa para a redução do efeito de lente térmica [7]. Este gradiente, comumente quantificado por dn/dT , também depende do estresse mecânico induzido pela expansão térmica do material [7].

Recentemente, foi verificado que as propriedades ópticas do LLW dopado com o íon Nd^{3+} [26,27], assim como, suas propriedades térmicas [28] são comparáveis com outros compostos tungstatos duplos disponíveis comercialmente para aplicações laser, como o $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [28,29], por exemplo. É importante ressaltar que dentre as vantagens que o LLW também apresenta, está o seu baixo ponto de fusão (1065°C) [30,31], se comparados a outros compostos tungstatos duplos (1100°C - 1300°C) [32] e aos compostos óxidos comumente empregados neste tipo de sistemas, como YAG [33] e YVO (YVO_4) [34], com temperaturas de fusão superiores a 1800°C .

Embora existam estudos na literatura sobre as propriedades ópticas de cristais volumétricos de LLW dopados com $\text{TR}^{3+} = (\text{Nd}$ [26,27], Er/Yb [35] e Yb [36]), apenas o grupo de pesquisas do IPEN tem trabalhado no desenvolvimento deste composto na forma de fibras monocristalinas dopadas com Nd^{3+} [37,38]. De fato, estudos consistentes sobre o crescimento destes cristais na forma volumétrica praticamente inexistem e os estudos de crescimento de fibras de LLW [37,39], desenvolvidos no IPEN pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Crescimento de Cristais, coordenado pela Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi, foram empíricos e iniciais dadas às dificuldades encontradas no processo de crescimento das mesmas, sendo obtidas fibras opacas e de comportamento instável durante o processo de crescimento, com composição química final não estequiométrica. Além disso, nestes trabalhos [37,39] também se observou experimentalmente, que a dopagem com íons de terras raras ($\text{TR}^{3+} = \text{Nd}$ ou

² Em cristais dos sistemas tetragonais e hexagonais, as ondas de luz são forçadas a vibrar em dois planos perpendiculares entre si na maior parte das direções de propagação, existindo uma direção em que todas as ondas de luz de determinada frequência (ou comprimento de onda) caminham com a mesma velocidade. Esta direção, que é paralela ao eixo cristalográfico c , denomina-se eixo óptico. Considerando-se que exista apenas uma direção no qual este fenômeno ocorra, utiliza-se o termo **uniaxial** para descrever os cristais desses sistemas [204].

Yb), tornava mais fácil a obtenção de fibras transparentes e de composição mais próxima à estequiométrica. Fibras transparentes de LLW puderam ser crescidas apenas a partir do líquido não estequiométrico (enriquecido em Li); este fato e a melhora do processo de crescimento com a dopagem de íons TR são evidências significantes de incongruência³ na fusão do LLW. Entretanto, o composto é relatado num diagrama de fases como de fusão congruente [40].

Independentemente da família de materiais investigada e/ou a aplicação desejada, todos os processos de crescimento de cristais são realizados devido a transformações de fases cujas etapas são afetadas pelo controle experimental dos seguintes parâmetros: pressão, temperatura e concentração de componentes e/ou dopantes. Desta forma, o conhecimento de diagramas de fases p-T-x obtidos a partir de determinação experimental e/ou cálculos teóricos das relações de fases é a base para a escolha e estudo do processo de cristalização de um material.

No que tange à preparação de microcristais na forma de pós, materiais tungstatos e molibdatos duplos dopados com európio trivalente (Eu^{3+}), ou até mesmo a solução sólida entre estes dois, ativados por íons de elementos de terras raras, recentemente têm despertado muito interesse por sua possível aplicação em dispositivos diodos emissores de luz (LED – *light emitting diode*) [41–43]. Contudo, até o presente momento não se encontram dados a respeito da utilização de microcristais de tungstatos no desenvolvimento de lasers aleatórios do estado sólido.

Desta forma a investigação da preparação de microcristais de LLW na forma de fibras monocristalinas e de pós, dopados com TR^{3+} , é interessante uma vez que permite o desenvolvimento de sua obtenção de forma rápida e a baixo custo para estudo de propriedades diversas, bem como, sua aplicação direta em lasers compactos (bombeados por laser de diodo ou em laser aleatórios, conforme o caso).

1.2 Objetivos

Considerando-se as motivações descritas nesta introdução, cabe salientar que até o momento os objetivos deste projeto de doutorado são inéditos e, portanto, são relevantes ao desenvolvimento de novas matrizes laser. São objetivos deste trabalho:

³ Os termos **congruente** e **incongruente** são utilizados para descrever como ocorre a fusão de materiais e são explicados em detalhes na seção 4.2.6 Análise térmica diferencial, termogravimetria e diagrama de fases.

- i. a preparação de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ através da técnica de μ -PD para investigação:
 - a. do efeito da adição de Eu na taxa de puxamento durante o processo de cristalização;
 - b. da estrutura cristalográfica avaliando-se as deformações causadas pelo Eu na rede cristalina do LLW;
 - c. de suas propriedade de luminência; e
 - d. da simulação computacional de sua estrutura cristalográfica.
- ii. o estudo da preparação de microcristais na forma de pó de LLW dopados com Nd^{3+} através do método dos precursores poliméricos através:
 - a. do controle de parâmetros do processo de síntese, como o pH;
 - b. de análise térmica e caracterizações morfológica e estrutural dos microcristais para controle do processo; e
 - c. da realização de testes emissão estimulada (laser aleatório).
- iii. a investigação das relações de fase do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ para:
 - a. a construção experimental de um diagrama de equilíbrio de fases que esclareça o real comportamento na fusão do LLW;
 - b. a avaliação do efeito da dopagem por TR na fusão do LLW; e
 - c. crescimento de fibras de LLW puras e dopadas para validação do diagrama de fases.

1.3 Organização do trabalho

Apresenta-se a seguir, ao leitor, uma visão geral dos assuntos abordados nesta tese. Em O estado da arte (cap. 2), é apresentada uma breve revisão sobre os últimos trabalhos publicados a respeito dos materiais-objeto deste estudo; além de um breve histórico sobre a evolução das técnicas de preparação de microcristais, com ênfase

nos trabalhos mais recentes. Em Materiais (cap. 3), encontram-se propriedades físicas dos compostos tungstatos duplos, em especial da matriz LLW e sobre as propriedades ópticas dos dopantes de interesse. Em Métodos (cap. 4), são descritos os aspectos teóricos das técnicas utilizadas nas sínteses dos materiais, na preparação das fibras e nas caracterizações de amostras. Em Procedimento Experimental (cap. 5), estão elencados os parâmetros utilizados em cada etapa experimental realizada. Em Resultados e Discussão (cap. 6) são apresentados todos os resultados experimentais obtidos, com destaque para suas análises. E finalmente, as Conclusões (cap. 7) deste estudo são apresentadas juntamente com a proposição de trabalhos futuros.

20 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo, é apresentado um panorama geral da literatura a respeito das investigações mais recentes sobre o crescimento e caracterização de fibras monocristalinas com maior ênfase, no que já foi publicado sobre fibras de materiais tungstatos duplos. Da mesma forma, é incluída também neste capítulo uma breve revisão da preparação de microcristais na forma de pó pelo método dos precursores poliméricos e também, de tungstatos duplos por outros métodos químicos.

2.1 Crescimento de fibras através da técnica de micro-pulling-down

O estudo e a implantação da técnica de μ -PD para o puxamento de fibras cristalinas teve início em 1992, por Fukuda e colaboradores no *Institute of Materials Research* da *Tohoku University* em Sendai no Japão. Esta técnica, inicialmente desenvolvida para a obtenção de fibras cristalinas de óxidos [44], proporciona condições de crescimento com altos valores do gradiente de temperatura na interface sólido-líquido e altas velocidades de puxamento.

Comparativamente aos tradicionais métodos de crescimento a partir da fusão, a técnica de μ -PD é bastante jovem e ainda está em intenso desenvolvimento. Contudo,

sua popularidade vem crescendo com significativa rapidez. Em levantamento realizado em 2006 por Chani [45], desde a primeira vez que se utilizou o termo “*micro-pulling-down*” entre 1993-1994, data da primeira publicação a respeito de sua utilização [44], a técnica apresenta mais citações que outras técnicas convencionais como Kyropoulos, Verneuil e Stepanov. Atualmente, é possível encontrar um aparato de μ -PD em laboratórios de crescimento de cristais na América (Brasil e EUA), Ásia (Japão, Coréia) e Europa (França, Alemanha, Itália, Polônia, Rússia e República Tcheca). Particularmente, o Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN – CNEN/SP foi pioneiro no emprego desta técnica no Brasil.

O processo de crescimento de fibras cristalinas apresenta algumas vantagens em relação ao crescimento de cristais volumétricos. Em razão do pequeno diâmetro do cristal e do fluxo de calor quase uniaxial, a densidade de discordâncias é efetivamente reduzida ou até mesmo eliminada, como no caso do LiNbO_3 (LN) [46,47], por exemplo. Geralmente, defeitos como discordâncias e contornos de subgrão são observados em monocristais volumétricos crescidos pelo método Czochralski (CZ). Porém, fibras monocristalinas de até 0,5 mm de diâmetro, livres destes defeitos, foram obtidas pela técnica de μ -PD.

A estabilidade dimensional das fibras crescidas pelo método de μ -PD depende fortemente dos fatores geométricos do cadinho e do menisco. Epelbaum e Hofman [48] fizeram uma análise da influência destes fatores sobre a formação de facetas durante o crescimento de fibras de LN e concluíram que é necessário o ancoramento do menisco sobre uma superfície perfeitamente delimitada para a eliminação dos defeitos estruturais.

O niobato de potássio e lítio (KLN) é um material utilizado para aplicações ópticas não-lineares graças à sua excelente estabilidade quando exposto a radiações laser intensas e, seus excelentes coeficientes eletro-óptico e não-linear. A qualidade cristalina e estrutural de monocristais KLN, obtidos pelos métodos Kyropoulos e CZ, é muito baixa. Isto acontece por causa da segregação na interface sólido-líquido e das trincas induzidas pelas mudanças das características estruturais e composicionais ao longo do eixo de crescimento. Segundo resultados relatados por Yoon et al. [21], as fibras de KLN obtidas pela técnica de μ -PD apresentaram-se homogêneas e livres de trincas, independentemente da composição do líquido ou direção de crescimento.

A obtenção de fibras de granadas (*garnets*) através de μ -PD para aplicações laser é também relatada na literatura [34]. Um material muito estudado é o YAG:Nd. Este cristal é um importante meio laser ativo para geração de radiação na região do infravermelho em 1,06 μ m. Chani et al. [49] relatou o crescimento de fibras de YAG:Nd de 550 mm de comprimento e de diâmetro entre 0,5 e 2,0 mm pelo método de μ -PD. Por causa das altas taxas de crescimento e das pequenas dimensões físicas observadas no crescimento de fibras monocristalinas por esta técnica, a incorporação de dopantes pode ser fortemente diferenciada. Foi obtida uma distribuição uniforme de Nd ao longo das fibras, que foram crescidas numa taxa de 5 mm/min. O coeficiente de distribuição efetivo k do Nd nas fibras obtidas foi estimado em 0,8. O valor do coeficiente de segregação efetivo k do Nd em cristais volumétricos de YAG crescidos pela técnica CZ é de, no máximo, 0,2 [33]. Em 2006, a preparação de fibras de Nd:YAG dopadas com 0,1 mol% via μ -PD foi descrita por Lebbou et al. [50]. A influência da taxa de puxamento na qualidade final das fibras foi analisada. Constou-se que em casos de variações bruscas dessa taxa, estrias regulares surgiam no cristal ao longo do eixo de crescimento, fenômeno que ocorre similarmente ao método CZ; que podem ser explicadas pelas variações de composição na zona líquida (menisco) próxima à interface de cristalização.

A primeira operação de um laser de estado sólido bombeado por laser de diodo nos modos contínuo e *Q-switched*, a partir de fibras monocristalinas, foi a de fibras de YAG crescidas via μ -PD. A partir de uma fibra de Nd:YAG (0,2 mol%) de 50 mm de comprimento e 1mm de diâmetro, Didierjean et al. [13] demonstraram em 2006 a primeira ação laser em fibras. Os autores afirmam que a qualidade do cristal não foi limitante na eficiência de operação, mas sim a não compatibilidade entre o bombeamento e o modo laser. Por fim, eles concluem que fibras monocristalinas preparadas por μ -PD são resistentes a altas potências de bombeamento. Em 2008, foi demonstrada por Sangla et al. [14], a operação de um sistema laser semelhante, desenvolvido a partir de uma fibra monocristalina de Yb:YAG (0,7 mol%) de 30 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. Os autores encorajam a utilização do método de crescimento μ -PD para tal aplicação afirmando que se trata de um processo ideal para o desenvolvimento de meios de ganho com diâmetros submilimétricos destinados ao desenvolvimento de sistemas laser de média-alta potência.

Um estudo minucioso a respeito da segregação de dopantes em fibras monocristalinas de óxidos foi reportado por Maier et al. [51]. Foram analisadas segregações em cristais de $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, $(\text{Ga,Al})_2\text{O}_3$, e granadas de $\text{Gd}_3(\text{Cr,Ga})_5\text{O}_{12}$, $(\text{Gd,Yb})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ e $(\text{Yb,Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. A metodologia empregada foi congelar a interface de crescimento pelo rápido puxamento da fibra e o resfriamento da zona líquida. Para um menisco de 30-70 μm , foram verificadas distribuições radiais dos dopantes na forma de núcleos homogêneos e bordas periféricas o que indica que a interface de crescimento é convexa adentrando o capilar do cadinho durante o crescimento. Para todos os materiais analisados, constatou-se que o processo de transporte de massa ocorrido no líquido no interior do capilar é predominantemente difusivo, com exceção do $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, que é predominantemente convectivo. Para meniscos com dimensão aproximada de 200 μm , a distribuição dos dopantes também ocorreu em núcleos homogêneos sem a presença de gradiente de impurezas nas bordas periféricas; o formato da interface de cristalização se torna levemente convexo. Os autores concluem através deste estudo que os perfis de concentração radial e axial dos dopantes em soluções sólidas obtidas via μ -PD são fortemente influenciados pelo coeficiente de distribuição, a geometria do cadinho, o tamanho do menisco e de propriedades do líquido em fusão.

Estudos de simulação computacional do processo de crescimento através da técnica de μ -PD são muito importantes para facilitar e aperfeiçoar as condições de crescimento de novos materiais, quando o conhecimento disponível não é suficiente para o controle do processo. Além disso, tais modelagens fornecem uma visão geral de transferência de calor e fluxo do líquido que não podem ser obtidas através de experimentos devido a dificuldades inerentes ao processo. Estas constituem uma base para o aperfeiçoamento da geometria de fornos e melhorias das condições de crescimento para obtenção de cristais de alta qualidade. De um modo geral, possibilitam um entendimento sobre os limites (e suas origens) de operação da técnica, e formas de evita-las. Entretanto, tais estudos são ainda poucos se comparados ao grande volume de simulações computacionais de crescimento pela técnica CZ, por exemplo. Os estudos elencados a seguir consistem em modelagens realizadas para crescimentos nos modos de aquecimento indutivo.

Uma simulação numérica para o crescimento de fibras de safira por μ -PD é descrito por Fang et al. [52]. Equações de transferência de calor, fluxo do líquido,

interface líquido-cristal e de campo eletromagnético foram resolvidos simultaneamente para representar as características do processo de crescimento. Os autores relatam que: a convecção de Marangoni (no líquido) é dominante e que a convecção gravitacional é negligenciável; a convecção da atmosfera de contorno é forte devido à diferença de temperatura em várias partes do forno; e que a transferência de calor em torno da região do cadinho é predominantemente radiativa devido a alta temperatura. A interface simulada apresenta forma convexa com protuberância em direção ao líquido, o que é consistente com as observações experimentais dos autores. A distribuição de temperatura simulada na superfície do cadinho também é compatível com as medidas experimentais. O emprego de três janelas de observação no *afterheater* auxilia na obtenção de um campo de temperatura mais simétrico. O gradiente de temperatura axial na interface sólido-líquido no lado do líquido aumenta conforme: a bobina de radiofrequência se movimenta para cima, o comprimento do cadinho aumenta, o comprimento do *afterheater* diminui e as paredes dos isolantes térmicos são mais finas.

Uma modelagem bidimensional de termocapilaridade para estudar os limites de crescimento de safira em estado de quase equilíbrio foi realizada por Samanta et al. [53]. O modelo incorpora equações de massa, energia e conservação de momento além de levar em consideração o comportamento do menisco, a interface de solidificação e o diâmetro do cristal. Alguns pontos limites, com respeito a taxa de puxamento, foram encontrados sob condições de alto gradiente térmico; mas as mesmas se desdobram com mudanças no aquecimento do capilar e temperatura do ambiente. Os pontos limites relacionados ao tamanho do cristal e os efeitos de capilaridade também estão relacionados com o tamanho da zona líquida (menisco). Entretanto, o critério clássico de instabilidade do efeito de capilaridade se mostrou inválido nesta modelagem.

Como continuação do trabalho recém-citado, Samanta et al. [54] também descrevem uma parametrização sensível computacional para o caso do crescimento da safira, material cujas propriedades físicas são facilmente obtidas na literatura. Este modelo de parametrização é derivado de uma linearização de um modelo não-linear em torno do estado de quase equilíbrio de crescimento, descrito em [53]. Tal simulação paramétrica permitiu estimar em grau de importância quais os fatores ou propriedades físicas que mais interferem na manutenção do diâmetro da fibra em

crescimento. Este estudo indica que as condutividades térmicas do cristal e do líquido, a temperatura de fusão, a dependência térmica da tensão superficial (refletida no número de Marangoni) são os parâmetros mais importantes no processo, para o caso do crescimento da safira. Por outro lado, o ângulo de crescimento, o calor latente, o valor absoluto da tensão superficial e a condutividade térmica do material do capilar são fatores que desempenharam um efeito muito baixo. Baseado nestes resultados, os autores concluem que o ambiente térmico induz a um maior efeito na manutenção do diâmetro da fibra do que a velocidade de puxamento.

No que tange a dinâmica de crescimento, o tempo de resposta da fibra em crescimento, i.e., a mudança entre o estado transiente para o estado de quase equilíbrio, em função da variação de alguns parâmetros também foi avaliado. Para variações da taxa de puxamento considerando-se um alto gradiente térmico, o transiente termina em torno de 1000 s. Para as variações no tamanho da zona líquida (menisco), considerando uma taxa de puxamento de 10 mm/min, a variação do diâmetro da fibra apresenta uma aparência sigmoide. Os casos analisados nas extremidades desta curva são temporalmente estáveis, e aqueles que se encontram no meio na curva, temporalmente instáveis. Para variações na temperatura do topo do capilar (região em contato com o cadinho), o transiente ocorre em um intervalo de tempo curto de aproximadamente 100 s.

Considerando o caso em que todos os parâmetros de crescimento são mantidos constantes e o processo de crescimento ocorre em quase equilíbrio até que o cadinho se esvazie, a diminuição do diâmetro da fibra ocorre com a diminuição da zona líquida. Tais resultados são compatíveis com as observações experimentais. Contudo, deve-se levar em consideração que a parametrização sensível é válida apenas próxima ao estado de equilíbrio do sistema em estudo. Em resumo, o transiente analisado através da modelagem mostra que o diâmetro do cristal varia muito pouco com a taxa de puxamento em uma escala temporal comparável a do crescimento como um todo. O procedimento mais efetivo seria alterar a temperatura do capilar, cuja resposta é mais rápida, em uma ordem de grandeza, do que a da mudança da taxa de puxamento.

A preparação de fibras de tungstatos também é encontrada na literatura. Epelbaum et al. [55] estudou o processo de vaporização de PbWO_4 durante a fusão a

partir da preparação de fibras cristalinas pelo método de método de μ -PD. Foram obtidas fibras com propriedades bastante diferenciadas ao longo de seu comprimento. A caracterização do material evidenciou a ocorrência de vaporização incongruente do líquido PbWO_4 em fusão, resultando assim em mudanças na estequiometria Pb-W e alteração das propriedades do material obtido ao longo das fibras.

Terada et al. [56,57], descrevem o puxamento de fibras de $\text{Na}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$ onde $\text{TR} = \text{Y, Gd}$. Fibras puras e dopadas com Nd^{3+} foram crescidas pelo método de μ -PD, utilizando-se cadinhos de Pt aquecidos diretamente ao ar. As concentrações de neodímio utilizadas foram de 1, 3, 6, 10, 20, 50, e 100 at%. As fibras obtidas eram transparentes e com coloração púrpura crescente com o aumento da concentração do dopante. Este estudo afirma que é possível a incorporação de grande quantidade de neodímio nesta matriz, sem perda da transparência ou surgimento de trincas indicando não existir problemas quanto a solubilidade do dopante nesta matriz, mas foi observada na caracterização óptica um decréscimo do tempo de vida da emissão do Nd^{3+} com o aumento da sua concentração, presumindo-se portanto uma redução de eficiência laser no sistema. Contudo a partir dos resultados obtidos os autores propõem que esta matriz pode ser uma boa opção para lasers com bombeamento por laser de diodo em 808 nm de forma a possibilitar a obtenção de um sistema laser eficiente em 1,06 μm .

Karek et al. [58] realizaram um estudo de crescimento de fibras monocristalinas de $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ (NBW) puro e dopado com Yb^{3+} em um sistema de μ -PD. Os autores relatam a preparação de fibras dopadas com 0; 0,1; 0,5; 1; 5; 10 e 30 mol% através de um aparato com ajuste automático de potência para controle de diâmetro. Para 0,1 e 0,5 mol% de dopagem, foram obtidas fibras isentas de trincas, bolhas ou até mesmo inclusões; transparentes e sem coloração aparente e uniformes em diâmetro. Para este caso, o coeficiente de segregação foi determinado com valor próximo à unidade. Para concentrações superiores a 0,5 mol% de Yb, as fibras apresentam defeitos macroscópicos, irregularidades no diâmetro e opacidade.

O crescimento de fibras dos tungstatos duplos $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ (NLW), $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ (NGW) e $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (LLW) puros e simplesmente dopados com os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} foi investigado empiricamente por de Moraes et al. [37,38,59], nos modos de aquecimento resistivo e indutivo. Neste estudo observou-se a evaporação do líquido

durante o processo, o efeito da variação das taxas de puxamento e a interação do líquido com o material do cadinho e com a interface de cristalização. O crescimento de NGW puro e dopado com Nd e Yb é favorecido pelo uso de cadinhos de Pt₉₅Au₅ tanto no sistema indutivo como no resistivo.

As fibras de NLW e NGW foram obtidas sob melhores condições no sistema indutivo devido a alta evaporação dos materiais durante o processo de crescimento no sistema resistivo. O excessivo efeito de evaporação no caso no NLW:Yb inviabilizou a obtenção de amostras de melhor qualidade. Observou-se modificação significativa no líquido em fusão para o LLW puro e dopado com Yb. Aparentemente, as características físico-químicas do composto são bastante alteradas com a adição deste dopante em pequena concentração, resultando em maior evaporação, e também, modificando as características de molhamento na interface de cristalização dificultando o processo de crescimento.

O comportamento do líquido durante a fusão não foi alterado em relação a dopagem com Nd. Apesar das taxas de crescimento utilizadas serem relativamente baixas para o puxamento de fibras, em especial para os compostos dopados com Yb e, do LLW puro e dopado com Nd, elas ainda permitem a preparação de materiais de forma mais rápida do que nos processos de crescimento de cristais volumétricos, facilitando a obtenção de um maior número de amostras para estudos diversos em curto espaço de tempo.

A avaliação estrutural tanto das sínteses como das fibras obtidas do NGW puro e simplesmente dopado com Nd e Yb evidenciou que a simetria do grupo espacial sofre uma mudança de $I4_1/a$ para $I\bar{4}$ devido a uma distorção da rede cristalina causada pela presença do Gd na matriz; corroborando trabalhos recentemente relatados na literatura para este material. A possibilidade desta alteração de simetria foi analisada para o NLW e LLW, concluindo-se que o grupo espacial permanece o mesmo, isto é, $I4_1/a$, para ambos os compostos. A introdução do dopante Nd nas matrizes NLW e LLW, tanto nas amostras sintetizadas quanto na forma de fibras, favoreceu uma distorção diferenciada nas redes cristalinas destes materiais. Enquanto no NLW observou-se uma significativa expansão do volume da cela unitária, no LLW observou-se uma pequena retração do volume. Estas diferenças podem ser justificadas pela hipótese de diferentes formas de compensação de cargas promovida pela formação de vacâncias dos íons Na⁺, Li⁺ e La³⁺ na incorporação no Nd³⁺.

Fibras transparentes de $\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ foram crescidas sob condições estáveis de equilíbrio (correspondente a uma interface plana de cristalização e um menisco com altura de 120 μm) por Rekik et al. [60]. O diâmetro das fibras variou entre 0,5 e 1,0 mm em função do diâmetro do capilar, taxa de puxamento e do tamanho do menisco. Os parâmetros de cela unitária decrescem em função do Yb em substituição ao Gd. Até a concentração de 5,0 at.% de Yb no líquido em fusão, as fibras são isentas de defeitos macroscópicos como trincas. Acima deste limite, inclusões e trincas surgem e a qualidade óptica das fibras é deteriorada. A uniformidade da composição química do cristal é homogênea o que significa que o coeficiente de distribuição efetivo é próximo a 1. A variação entre os valores médios para as concentrações de Gd e Yb nos mesmos cristais não excedeu 2%, valor corresponde ao erro inerente à técnica empregada para tal determinação. O perfil do feixe de emissão laser é apresentado pelos autores, contudo, um estudo detalhado de caracterização laser não foi realizado.

Em 2002 é iniciada a implantação do método no Brasil por Santo et al. [61,62]. Os primeiros materiais investigados foram fluoretos. O interesse nestes compostos é devido a alta eficiência de operação que estes cristais dopados, por terras raras ou metais de transição, apresentam em sistemas lasers de estado sólido de alta potência, se comparados com outros cristais laser. Os materiais investigados nessa implantação foram o LiF e o LiYF_4 (YLF) puro e dopado com elementos de terras raras. Fibras transparentes e uniformes de LiF foram obtidas com diâmetros que variavam entre 0,5-0,8mm e com 100mm de comprimento, crescidas sob atmosfera reativa (CF_4) em sistemas tratados previamente à vácuo [62]. Foram crescidas fibras de YLF puras com diâmetro entre 0,7-0,8 mm de até 60 mm de comprimento em estudo que relata a influência da atmosfera reativa CF_4 e da composição inicial do composto no processo [63]. Foi necessária a adição de 5mol% de LiF no cadinho de crescimento, uma vez que o YLF apresenta leve incongruência na fusão. A presença de um transiente peritético inicial foi observada até se atingir a fase estequiométrica. O crescimento de cristais de YLF:Nd na forma de fibras e suas propriedades ópticas também foram investigados. O coeficiente de segregação efetivo do dopante foi estimado em 0,58, valor superior quando comparado ao determinado para cristais obtidos via CZ, a saber, 0,33. Análises espectroscópicas evidenciaram uma diminuição no tempo de fluorescência em aproximadamente 17% para amostras com 1,7 mol% de Nd.

Ainda no Brasil, a preparação de fibras de BaLiF_3 (BLF) puro, simplesmente dopado com Nd e co-dopado com Y e Nd através de um aparato μ -PD sem controle automático de diâmetro sob atmosfera mista de Ar e CF_4 , é relatada por Silva et al. [64] e de Moraes et al. [65,66]. As fibras monocristalinas de BLF puro foram obtidas isentas de trincas ou outros defeitos macroscópicos, e apresentaram comprimentos em torno de 30 mm, uniformidade em diâmetro, transparentes e ausência de coloração aparente. As fibras de BLF:Nd e BLF:Y:Nd apresentaram problemas durante o crescimento devido a segregação do dopante.

Em trabalho recente, Silva [67] descreve o crescimento de fibras de YLF dopadas com Er^{3+} e Nd^{3+} . Fibras de YLF: Er^{3+} com concentrações de 1, 10 e 20 mol% e de YLF: Nd^{3+} com concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5mol% com diâmetro de 0,7 mm e comprimentos de até 120 mm foram obtidas. O autor relata dificuldade na manutenção da estabilidade do menisco e consequentemente a uniformidade do diâmetro das fibras devido a instabilidades mecânicas do sistema de translação do equipamento. Como o YLF é um composto de fusão incongruente, normalmente observa-se a solidificação de transientes peritéticos. Neste estudo, a combinação de um tratamento da câmara de crescimento à alto vácuo e uma atmosfera dinâmica reativa eliminou aparentemente o surgimento desse transiente. Jakutis Neto [15,68] realizou testes de ação laser com fibras de YLF: Nd^{3+} (1,5mol%) crescidas por Silva [67], os quais revelaram um ganho de aproximadamente 20% e perdas de 2%, indicando a viabilidade desse material para aplicação laser.

A investigação do processo de crescimento de fibras monocristalinas de BaY_2F_8 (BaYF) puros e simplesmente dopados com Nd e Tb foi realizada por Cruz [69]. Devido a problemas de molhamento do composto com os cadinhos (Pt ou $\text{Pt}_{0,95}\text{Au}_{0,05}$) e também de capilaridade, não foi possível estabelecer condições estáveis de crescimento para o BaYF puro e dopado com Nd. Contudo, a dopagem por Tb em 1 mol% promoveu alterações no comportamento do líquido em fusão e consequentemente uma condição estável foi determinada para o início do puxamento de fibras de até 30 mm em comprimento. Entretanto, estudos adicionais são necessários para o crescimento reprodutível de fibras monocristalinas desses compostos.

O crescimento de cristais volumétricos de pequenas dimensões também é descrito na literatura através desta técnica, embora esteja em seus estágios iniciais de

desenvolvimento. Foram obtidos cristais na forma de bastões cilíndricos e retangulares de YAG, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG), Al_2O_3 , Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , Gd_2SiO_5 , $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, YAlO_3 , CaF_2 , BaF_2 , PrF_3 , KYF_4 além de compósitos eutéticos, com diâmetros (ou arestas) que variam entre 1 a 10 mm; lâminas de $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, KNbO_3 , PrF_3 , Al_2O_3 , $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5-x}\text{Al}_x\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5-x}\text{Al}_x\text{O}_{14}$ além de compósitos eutéticos, com 10 mm de largura e 2 mm de espessura; e até mesmo tubos de Al_2O_3 e de compósitos eutéticos de 6 e 4 mm de diâmetro externo e interno respectivamente [70,71]. Cristais de LuAg e safira (Al_2O_3) também foram obtidos em pequenas dimensões através de um equipamento de μ -PD no modo indutivo com controle automático de potência. O ajuste automático de potência estabiliza a temperatura na região do menisco prevenindo a degradação da qualidade do cristal causada pelas mudanças na altura da zona líquida. Os autores afirmam que esta otimização do aparato ajudará a reduzir significativamente a quantidade de experimentos preliminares necessários na determinação da melhor condição de cristalização para se obter cristais mais uniformes [72]. Fukuda et al. [73] relatou ainda, o multicrescimento de cristais de LuAG:Pr, isto é, o crescimento simultâneo de vários cristais sugerindo a aplicação do método para a produção industrial.

O efeito que a taxa de puxamento na distribuição de bolhas formadas em bastões de safira foi investigado por Ghezal et al [74]. Como este tipo de defeito é bem comum em cristais de safira, sabe-se que a sua distribuição e tamanho são fortemente dependentes das condições de crescimento. Os autores relatam que a partir da utilização de um cadinho com capilar com fator de forma 0,33, i.e., diâmetro interno três vezes menor que o externo, o diâmetro das bolhas diminuem como o aumento da taxa de puxamento. Contudo, o desempenho óptico dos cristais (transmissividade) é comprometido para taxas de puxamento maior que 1 mm/min. Para taxas menores que este valor, a interface de cristalização é plana gerando uma baixa concentração de bolhas cuja distribuição nos bastões é perifericamente homogênea na lateral dos cristais. Tal efeito não deteriora as propriedades ópticas do material.

O processo de crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ (LLM) puras e dopadas com Nd^{3+} do composto com concentrações na faixa de 0,5 a 10 mol% para aplicação em sistemas laser foi investigado por Silva et al. [75] e de Moraes et al. [76]. Foram obtidas fibras transparentes e homogêneas em diâmetro e composição. Nas fibras puras foi observada a presença de facetas, entretanto, a

adequação dos parâmetros de crescimento e a adição de dopantes permitiu a redução significativa destes defeitos. A análise estrutural mostrou que a cristalização deste material ocorre na simetria $I4_1/a$. Através de caracterização por tomografia de coerência óptica (OCT) foi possível a detecção de centros de espalhamento em regiões onde ocorreram instabilidades no processo de crescimento. O coeficiente de segregação do íon Nd^{3+} é próximo à unidade nesta matriz. O ganho potencial para ação laser foi determinado utilizando-se uma solução numérica das equações de taxa do sistema com excitação em 805 nm e regime CW. O ganho máximo da emissão laser em 1.064 μm foi previsto para a dopagem de 5% mol Nd^{3+} .

Os estudos acima relatados evidenciam claramente a importância da técnica de μ -PD como meio de obtenção de cristais na forma de fibras para a investigação de propriedades estruturais e ópticas de materiais; confirmando sua versatilidade para estudos diversos e sugerindo a possibilidade de sua aplicação em escala industrial.

2.2 Preparação de microcristais na forma de pó

2.2.1 Pelo método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (MPP) consiste em um método de síntese de materiais avançados na forma de pó. Esta designação tem um sentido amplo da técnica e sua proposição foi realizada por Petrykin e Kakihana [77]. A base do método se constitui nos métodos sol-gel [78] e o método Pechini [79] onde a formação de um precursor polimérico favorece a homogeneização da composição dos precursores e uma posterior etapa de secagem e calcinação favorece a formação da fase desejada. São variadas as morfologias e classificações de tamanhos de materiais cristalinos obtidos pelo MPP. É possível obter filmes finos, nanocristais e até mesmo aglomerados de várias dezenas de micrometros de diâmetro (valor médio) como descrito neste trabalho.

Por exemplo, nanocristais de $K(TR)(WO_4)_2$, onde $TR = Gd$ e Yb , foram obtidos pela modificação do método Pechini [80]. A modificação do método consistiu na substituição do agente quelante orgânico (CA) mais tradicional para este método, o ácido cítrico, pelo ácido etilenodiamino-tetracético (EDTA). Neste trabalho, os autores afirmam que a microestrutura e a morfologia do material dependem das razões molares entre o agente quelante e os íons metálicos (C_M) e, entre o agente

quelante e o agente esterificante (C_E), neste caso o etilenoglicol (EG). Contudo, discute-se apenas a influência destas razões em relação à microestrutura do material, sendo esquecida a influência na morfologia. Em relação às temperaturas de processamento, é descrito que inicialmente ocorre a liberação de água em torno de 350°C e que a resina polimérica se decompõe entre 477 e 647°C. Foi avaliada a influência da temperatura e tempo de calcinação no tamanho médio dos nanocristais. Observou-se que temperaturas altas e tempos longos favorecem a coalescência de grãos o que leva ao aumento das partículas e à melhora da cristalinidade das amostras. As temperaturas ideais de calcinação foram determinadas entre 450 e 750°C. A diminuição da razão C_E , isto é, o aumento da proporção do agente esterificante em relação ao quelante, favorece o aumento de material orgânico a ser decomposto e, uma razão $C_M = 1$, isto é, estequiométrica entre o agente quelante e os cátions metálicos, leva a obtenção de partículas pequenas entre 20 e 50nm. No entanto, a variação de C_E pouco influenciou no tamanho médio de partículas. Os autores ainda relatam que as características vibracionais (fônons) dos nanocristais obtidos são compatíveis com os valores para cristais volumétricos, porém nada relatam acerca de caracterização óptica do material.

Para o $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW) obtido através do método Pechini convencional, no qual os agentes complexante e esterificante foram o ácido cítrico e o EG, respectivamente, foi estudada a influência do pH e da calcinação na morfologia das partículas, através do uso de microondas [81]. Avaliou-se o ajuste de pH em 3,5, 5,5 e 7,5 após a adição do EG. O controle do pH não influenciou no surgimento de fases secundárias, contudo, a partir do pH = 5,5 a formação da fase KGW ocorre apenas a temperaturas de calcinação altas, como 700°C, por exemplo. Amostras calcinadas sob mesma temperatura em microondas durante 10 min revelaram grau de cristalinidade superior às amostras preparadas em forno resistivo por 4 h, ocorrendo maior liberação do precursor orgânico em menor tempo, além dos parâmetros de rede dos nanocristais serem ligeiramente menores para estas amostras. A morfologia das partículas tende de quadrangular para esférica conforme o aumento do pH. O efeito de microondas induz a formação de partículas retangulares euédricas⁴. As arestas tendem a ser mais definidas que nas amostras calcinadas no forno resistivo,

⁴ O termo **euédrico** é utilizado para descrever cristais cuja forma é inteiramente (ou quase inteiramente) limitada por faces que correspondem a planos cristalinos.

possivelmente devido à rápida liberação de orgânicos que possibilita um crescimento mais favorável ao longo das facetas para definir o cristalito. Análises através de FTIR (espectroscopia de absorção no infravermelho por transformadas de Fourier) confirmam que o processo esterificação foi mais eficiente para $\text{pH} \geq 5,5$, o que pode explicar também as diferenças morfológicas observadas, uma vez que um alto grau de esterificação leva a formação de uma rede polimérica mais compacta.

A obtenção de LiAlO_2 em pó é descrita na literatura [82] através de métodos distintos, dentre os quais o Pechini é empregado, sendo utilizados como agentes quelante e esterificante, o ácido cítrico e o etilenoglicol, respectivamente. Durante o processo de gelação, a mudança da coloração da solução de transparente para amarelada indica a decomposição de compostos à base de nitratos da solução. A decomposição da fase orgânica presente depende da temperatura e do tempo de calcinação. Foram avaliadas várias proporções entre ambos o agente quelante e os íons metálicos, onde se verificou que altas concentrações do quelante reduzem a cristalinidade da amostra e que tal fato é atribuído ao ácido cítrico promover um precursor muito viscoso o que influencia na aglomeração das partículas.

$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) na forma de pó é também obtido pelo método Pechini original (utilizou-se ácido cítrico) e modificado (ácido málico)[83]. Neste trabalho os autores avaliaram a influência dos agentes quelantes, da proporção entre os agentes quelante/esterificante e do pH da solução no processo de gelação e nas temperaturas de processamento. É relatado que o controle do pH da solução de ácido cítrico acima de 4 é essencial pois favorece a formação do complexo $\text{FeCit}(\text{OH})^-$, indispensável ao processo de quelação do Fe. Caso não ocorra o ajuste do pH, há a ocorrência de precipitados de Fe. Para o caso do Y, o pH deve ser superior a 2. Uma proporção alta entre quelante/esterificante favorece o desaparecimento de fases secundárias, uma vez que o agente esterificante é responsável por polimerizar o gel e desta forma evitar a segregação catiônica, que por sua vez favorece a formação de fases indesejadas. Os autores afirmam que o controle do pH induz à redução da temperatura de processamento do material. Ainda, afirmam ser o pH de valor 7 o ideal na preparação destes materiais. Relata-se também que o tamanho de partículas é diretamente, e as microtensões indiretamente, influenciadas pelo aumento da temperatura/tempo de calcinação, mas independem dos diferentes agentes quelantes utilizados (ácidos cítrico e málico). Análise da estrutura cristalográfica das amostras

revela que ocorre uma expansão da rede cristalina devido à presença de vacâncias de oxigênio.

Nanocristais de Y_2O_3 foram obtidos através do método sol-gel proteico, no qual se utiliza como agente quelante a água de coco. É relatado que o aumento ou diminuição do pH em relação ao pH neutro (pH=7) leva ao aumento da temperatura de síntese do material [84], uma vez que manter o pH constante favorece o controle do grau de aglomeração das partículas e em consequência, do seu tamanho médio final [85].

Pós nanocristalinos de ZrO_2 -8% Y_2O_3 foram sintetizados [86] utilizando-se como agentes quelante e esterificante o ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol (EG), respectivamente. Nesta investigação, foi realizado um estudo térmico acurado sobre o processo de decomposição da resina polimérica no que tange a determinação dos gases liberados durante a reação de pirólise e também da influência da razão AC/EG nas temperaturas de síntese, morfologia e tamanho de partícula. É relatado pelos autores que a decomposição da resina catiônica ocorre a 100°C abaixo em relação à temperatura da resina pura. Atribui-se este fenômeno aos cátions presentes, que possuem um efeito catalítico em sua pirólise. Durante o processo de decomposição, verifica-se a liberação de gases tais quais: CO_2 , NO_x e O_2 . Contudo, os autores afirmam não ser possível determinar as temperaturas em que cada liberação ocorre uma vez que os eventos térmicos se sobrepõem durante a análise. Mesmo assim, a exata natureza da decomposição depende da razão AC/EG da resina seca.

Amostras obtidas com razão AC/EG $\leq 0,6$ revelaram-se quase amorfos. Tal fato se explica pela homogeneidade dos cátions na resina que é influenciada por esta razão. Quanto menor for AC/EG menor será a mobilidade dos cátions metálicos na rede polimérica dificultando a formação de ligações entre os metais e oxigênios durante o processo de pirólise. Desta forma, o óxido se forma apenas depois que a resina tiver sido completamente eliminada, o que influenciará na temperatura de síntese do material. Razões muito baixas de AC/EG também levam a uma distribuição catiônica não homogênea na rede polimérica o que induz ao surgimento de fases secundárias durante a pirólise; uma liberação maior de gases ocasiona a formação de materiais mais porosos e disformes. O aumento da razão leva a um pó menos poroso e com partículas de morfologia esférica. O intervalo de tamanho de cristalitos para as diferentes amostras foi de 7 a 24 nm.

Pós cerâmicos de BaTi_4O_9 [87] foram sintetizados a partir de polimerização do AC por EG. A razão molar entre AC/EG foi de 1:4. Foi investigada a influência da razão AC/METAL e do ajuste de pH na formação do composto desejado. Observou-se que o aumento do pH de 2 (inicial da solução) para 6 induz a formação da fase desejada apenas a 1300°C , mas que o aumento da razão molar AC/METAL favorece a sua formação. Contudo os autores afirmam, baseados na análise de outros trabalhos, que geralmente o controle de pH para valores mais altos favorece a formação da fase desejada, porém nada explicam a cerca do fato observado em seu estudo. De fato, os autores afirmam ter reduzido a temperatura de formação do composto em 200°C , a saber, de 1300°C para 1100°C .

2.2.2 De tungstatos duplos por outros métodos químicos

A obtenção de materiais tungstatos duplos pelo MPP ainda é pouco relatada na literatura. Por isso, a seguir são descritas a seguir a obtenção de alguns exemplos característicos destes materiais na forma de pó por outros métodos químicos.

Pó cerâmico de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ (NLW) dopado com Eu^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} foram preparados pelo método hidrotérmico, utilizando-se como reagentes $\text{TRCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [88]. Partículas da ordem de $2 \mu\text{m}$ foram obtidas. Os autores afirmam ter obtido a 180°C exclusivamente a fase tetragonal. Contudo, são observáveis no difratograma apresentados picos de baixa intensidade que não são característicos da fase tetragonal. A presença destes picos compromete a conclusão obtida nas análises espectroscópicas do material dopado com Eu^{3+} . Afirma-se que o dopante ocupa o sítio do La^{3+} e que sua simetria é principalmente a C_2 , podendo existir outra dentro do grupo D_{3d} que é constituído de um subgrupo de simetrias C_2 , C_s e C_1 . Byrappa et al. [89] obteve cristais do mesmo material (na forma de bastões prismáticos e primas com dimensões de poucos milímetros) através de crescimento por solução. O autor afirma que NLW cristaliza no sistema tetragonal, apresentando simetria pseudotriclínica, dependendo de sua forma. Além disso, relata também ter observado duas transformações polimórficas a $384,82^\circ\text{C}$ e $734,84^\circ\text{C}$ para o NLW sem, contudo, esclarecer as estruturas das novas fases. Logo, é possível que os picos observados em [88] sejam pertencentes a esta segunda fase. Os autores ainda relatam uma diminuição da intensidade de luminescência para concentrações maiores que 25 mol% de európio. Os dopantes érbio e neodímio na matriz NLW exibem

luminescência no infravermelho próximo (Er^{3+} em 1550 nm e Nd^{3+} em 1060 nm). Os mecanismos de transição de conversão ascendente na luminescência do érbio podem ser descritos pelo processo de absorção de dois fótons.

Nanopartículas de NLW dopadas com Eu^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} foram preparadas pelo método hidrotérmico, obtendo partículas de tamanho médio que variam entre 10 e 30 nm [90]. É descrito que a luminescência de nanopartículas dopadas com európio varia conforme o tamanho da partícula e do tempo de tratamento hidrotérmico. Os autores relatam a diminuição da luminescência para partículas menores devido à quantidade de defeitos presentes na superfície dos nanocristais, uma vez que estes podem atuar como centros de recombinação não radiativa. Também é relatada para nanopartículas de NLW codopadas com 2 mol% de Er e 20 mol% de Yb, a luminescência por conversão ascendente, cujas amostras tratadas termicamente à 600°C apresentam emissão vinte vezes mais intensa que àquelas tratadas à 400°C. A explicação deste fenômeno é dada pela eliminação de complexos OH^- que favorecem o decaimento não radiativo, assim como pelo crescimento de grão.

$\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$ (KEW) e KGW foram obtidos na forma de nanocristais através do método Pechini [91]. Análises estrutural e óptica detalhadas são apresentadas pelos autores. É descrito que o tamanho de cristalito cresce com o aumento da temperatura de calcinação. Nanocristais de tamanho médio de 50 nm foram obtidos a 540°C e de 140 nm a 650 – 700°C. Os espectros vibracionais mostraram mudanças significativas em função do tamanho de cristalito, devido principalmente ao efeito de confinamento de fônons. As propriedades de luminescência foram constatadas similares às de cristais volumétricos. Observou-se apenas redução de simetria do Eu^{3+} em mudanças na polarização de sua vizinhança em razão da substituição do Gd^{3+} . As estruturas de ambos os materiais são similares às de cristais volumétricos, contudo os autores afirmam existir transformações de fase induzidas pelo tamanho dos nanocristais, sem contudo esclarecer se o efeito está relacionado ao tamanho dos nanocristais ou a formação de uma fase secundária.

Uma investigação acurada acerca de nanocristais de $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}$ ($\text{KYbW}:\text{Eu}$) foi reportada recentemente [92], com informações sucintas quanto a preparação do material através do método Pechini; contudo é relatada detalhadamente a caracterização estrutural e óptica dos nanocristais. No que tange à distribuição de tamanho de partículas os autores concluem pelas análises de microscopia eletrônica

de transmissão (MET) ter obtido nanocristais com tamanho médio de 8 nm sob uma distribuição de tamanhos entre 5 e 12 nm, isto é, com uma relação de dispersão de 46%. Contudo, o tamanho médio de cristalito obtido através da equação de Debye-Scherrer, igual a 20 nm, é explicado pela aglomeração de cristalitos. Sobre a caracterização óptica, é importante salientar que os autores observaram diferenças entre os processos eletrônicos que permitem a luminescência do KYbW:Eu e que são explicadas pela alta distorção do sítio ativo do lantanídeo na matriz em comparação as mesmas análises realizadas com cristais volumétricos. Tal distorção altera o campo cristalino da matriz de forma a produzir um alargamento nas linhas de emissão. Foi observado também que o tempo de vida de fluorescência para nanocristais nessa faixa de tamanho é reduzido em comparação a nanocristais de tamanhos maiores (33-53 nm) sendo lançadas duas hipóteses pelos autores para a explicação deste fenômeno: ou ocorre transferência de energia pela alta concentração de Eu^{3+} na matriz, ou há a ocorrência de efeitos devido ao tamanho dos nanocristais. Contudo, apenas o processo de transferência de energia é explicado.

$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ (NGW) dopado com Yb^{3+} também foi obtido na forma de nanocristais e microcristais através do método hidrotérmico [93]. Os autores descrevem que o ajuste do pH em $\sim 7,5$ é imprescindível para a obtenção do composto na fase tetragonal scheelita desejada. Diferentes reagentes levam à formação de partículas de diferentes formas: enquanto cloretos induzem a formação de nanobastões, em nitratos o crescimento das partículas é maior favorecendo a formação de partículas submicrométricas de formato octaédrico. Para estas últimas, as propriedades espectroscópicas são similares às de um cristal volumétrico. Nanocristais formados a partir de nitratos (somente com $\text{pH} < 7$), e a partir de cloretos em geral revelam uma acentuada diminuição do tempo de vida de luminescência do Yb^{3+} quando comparados às partículas micrométricas e até mesmo ao cristal volumétrico, levando à uma luminescência não exponencial quando nanocristais e partículas micrométricas coexistem na mesma amostra. O uso do reagente Yb_2O_3 de maior nível de pureza revelou uma acentuada melhora no tempo de vida de luminescência.

3 MATERIAIS

Neste capítulo são apresentadas informações estruturais sobre os compostos tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras, da matriz $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e sobre algumas das propriedades ópticas dos dopantes de interesse, o Nd^{3+} e Eu^{3+} .

3.1 Tungstatos duplos do tipo $\text{LiTR}(\text{WO}_4)_2$

Os tungstatos duplos, assim como os molibdatos duplos, de metais alcalinos e terras raras são cristais do tipo $\text{A}(\text{TR})(\text{XO}_4)_2$, sendo $\text{A} = \text{Li-Cs}$, $\text{B} = \text{Ln}(\text{La-Lu})$, Y , Sc e $\text{X} = \text{W}$, Mo , os quais apresentam uma diversidade de estruturas cristalográficas e de casos de polimorfismos. As estruturas mais similares entre si constituem famílias específicas através de relações geométricas entre suas celas unitárias e o motivo do arranjo catiônico, i.e., as estruturas são dependentes da relação entre os raios iônicos de A e TR [94,95]. Isto se deve ao grau de dependência estrutural da coordenação catiônica.

A estrutura cristalográfica de partida para muitos dos materiais do tipo $\text{A}(\text{TR})(\text{XO}_4)_2$ é a tetragonal da scheelita (CaWO_4), onde o íon Ca^{2+} é substituído aleatoriamente pelo par A^+TR^{3+} [32,94,95]. Na scheelita os átomos de oxigênio estão dispostos num arranjo cúbico bastante distorcido em torno dos cátions $\text{A}^+/\text{TR}^{3+}$ que apresentam coordenação oito. O cátion X , com número de coordenação quatro em

relação aos oxigênios, formando um tetraedro isolado, deriva da estrutura da fluorita (CaF_2), no entanto, os oxigênios não são empilhados próximos uns aos outros como na fluorita [96]. Dois fatores influenciam na distorção da estrutura scheelita em tungstatos/molibdatos duplos. O primeiro – o tamanho do íon – o efeito da distorção torna-se mais pronunciado com o aumento da diferença entre os raios iônicos dos cátions A e TR. As tensões existentes na rede, como resultado desta diferença, leva a formação de estruturas em camadas [95]. Cada camada contém apenas um tipo de cátion com a esfera de coordenação mais adequada. O segundo fator – a carga – parece ser menos efetiva, pois é o resultado da interação natural dos íons carregados. Neste caso, se o efeito da carga não ordena diretamente os cátions na rede, ao menos induzirá um ordenamento. Contudo, este segundo fator é menos atuante em tungstatos duplos uma vez que a carga efetiva dos cátions A^+ e TR^{3+} é menor já que a interação do oxigênio com ambos é muito pequena. No caso dos molibdatos, o efeito da carga é bem pronunciado, pois a carga efetiva dos cátions A^+ e TR^{3+} é maior devido à interação mais acentuada do oxigênio com ambos [97]. Além da scheelita, são também observáveis para estes materiais, cristalização nas simetrias ortorrômbica, monoclinica, trigonal e triclinica (esta última menos provável) [94,95].

Em alguns casos, as transformações polimórficas que ocorrem durante o processo de cristalização levam à redução da simetria da estrutura da fase de alta temperatura, geralmente a da scheelita, originando uma estrutura diferente a baixa temperatura [94] e com propriedades distintas. Neste caso, a coordenação dos cátions W^{6+} e Mo^{6+} continua inalterada ou é diminuída ($6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$). A estrutura cristalina de monocristais de $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, por exemplo, é monoclinica com grupo espacial $\text{C}_{2/c}$ (ou $\text{C}_{6_{2h}}$) apresentando uma transformação de fase em 1014°C . Portanto, seu crescimento é mais adequado a partir de soluções em alta temperatura, ou seja, crescimento por fluxo [98]. Todavia, observa-se que são poucos os tungstatos duplos de terras raras baseados nos íons Li^+ e Na^+ que apresentam transformações de fases destrutivas quando comparados aos tungstatos duplos baseados no íon K^+ [94], [99]. A ausência de transformações polimórficas nestes sistemas, que cristalizam originalmente na estrutura distorcida da scheelita, deve ser interpretada como uma exceção à regra levando em consideração a grande quantidade de compostos existente dentro desta família de materiais.

Estes sistemas exibem também fases ordenadas com sítios distintos para os cátions A e TR (celas monoclínicas) e, fases desordenadas quando ambos os cátions são distribuídos aleatoriamente sobre os sítios da rede (celas tetragonais). Em alguns casos, pode ocorrer um leve ordenamento da rede nas fases desordenadas. O $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}^{3+}$ (NGW:Yb), por exemplo, já foi descrito como sendo de estrutura tetragonal desordenada, cristalizando na simetria $I4_1/a$, onde um único sítio 4b é 50% preenchido com Na^+ e 50% com cátions trivalentes Gd^{3+} (e/ou Yb^{3+}) com uma distribuição aleatória para a primeira esfera catiônica de vizinhos próximos [100]. No entanto, estudos posteriores revelaram que este mesmo material cristaliza na simetria $I\bar{4}$ a qual apresenta dois diferentes sítios cristalográficos, $2b$ e $2d$, cada um deles podendo acomodar ambos os cátions monovalentes ou trivalentes; mas em geral, com diferentes fatores de ocupação. Os íons Na^+ , Gd^{3+} e Yb^{3+} compartilham os dois sítios não equivalentes $2b$ e $2d$ da estrutura $I\bar{4}$, mas os íons de Yb^{3+} e Gd^{3+} são encontrados preferencialmente no sítio $2b$ [25]. Além disso, a distorção que ocorre na simetria tetragonal não-centrosimétrica do grupo espacial $I\bar{4}$ com respeito à simetria centrosimétrica tetragonal do grupo espacial $I4_1/a$, é muito menor para cristais resfriados rapidamente, fato que está relacionado à acomodação de cátions de diferentes raios iônicos num mesmo sítio da rede cristalina. Para tungstatos e molibdatos duplos de estrutura scheelita, a razão entre os raios iônicos dos cátions ($r_{\text{ion}}(\text{A}^+)/r_{\text{ion}}(\text{TR}^{3+})$) é o que determina a forma com que estes são acomodados na rede. Quando a razão é menor que $\sim 1,27$, os tungstatos apresentam uma distribuição estatística (aleatória) nos sítios do Ca^{2+} da estrutura scheelita (ou levemente ordenada, caso do NGW), sendo então denominados desordenados. Quando a razão é maior que 1,32, ocorre o ordenamento da rede onde A e TR ocupam sítios específicos apresentando, portanto, estrutura diferente da scheelita [97].

Nas fases desordenadas destes cristais (fases tetragonais de alta simetria), onde a ocupação estatística de posições cristalográficas similares na rede ocorre por cátions de valências distintas, os íons TR^{3+} (considerados ativadores ópticos como o Nd^{3+} , Eu^{3+} e o Yb^{3+} por exemplo) formam centros que possuem campos cristalinos locais que diferem levemente entre si. Esta variedade de centros ativadores TR^{3+} são fortemente conectados uns aos outros por migração de energia de excitação eletrônica [101]. Como consequência, as linhas espectrais dos dopantes, tanto na absorção quanto na emissão, apresentam alargamento inomogêneo, se comparado

aos cristais ordenados, como os da família $K(\text{TR})\text{W}$, compostos de estrutura monoclnica [101]. Devido a este fenômeno, são promissores como matrizes laser na operação de lasers sintonizáveis e na geração de pulsos ópticos ultracurtos [25]. Ainda, devido a este fato, a determinação precisa da simetria nos cristais de tungstatos duplos desordenados é essencial para a correta interpretação das características espectroscópicas destes cristais quando dopados com íons TR^{3+} .

3.1.1 A matriz $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$

O $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ é uma solução sólida⁵ e cristaliza no sistema tetragonal da scheelita na simetria $I4_1/a$, conforme ilustrado na **Figura 3-1**, sendo seus dados cristalográficos descritos na **Tabela 3-1**. Sua temperatura de fusão (pico) é de 1040°C e não sofre transformação estrutural polimórfica [30].

Figura 3-1: Representações da estrutura tetragonal da scheelita do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

A matriz LLW é naturalmente fotoluminescente numa larga banda no intervalo aproximado de 350 – 700 nm, fenômeno relacionado ao grupo $(\text{WO}_4)^{2-}$ [102].

⁵ De um ponto de vista termodinâmico, uma **solução sólida** é um sólido que contém defeitos pontuais dissolvidos em sua estrutura. São definidos como defeitos pontuais vacâncias e átomos intersticiais. Os tipos de solução sólida são basicamente a substitucional (quando a impureza está incorporada em um sítio normalmente ocupado pelos átomos do cristal) e a intersticial (quando a impureza está incorporada nos interstícios da estrutura cristalina da matriz). Através de uma analogia com soluções líquidas, o sólido pode ser considerado como o solvente e os defeitos pontuais o soluto. Por similaridade, o equilíbrio dos defeitos deve ser tratado em termos termodinâmicos de reações químicas e soluções [205].

Contudo, tal luminescência é de baixa intensidade, se comparada com a emissão de íons ativadores ópticos, e depende das distorções presentes na rede devido à distribuição aleatória do Li e do La [102]. A anisotropia de expansão térmica para o LLW é relativamente pequena [27], pois a razão entre os coeficientes de expansão térmica nos eixos a e c ($\alpha_c/\alpha_a=1,9$) é menor do que a de outros tungstatos duplos como o $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ (5,05) e o $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ (2,43). É uma matriz que apresenta alta condutividade térmica e como consequência direta desta propriedade, alto limiar de dano na ação laser [27], se comparado a outras matrizes de tungstatos duplos, como o $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ por exemplo. É considerado um cristal uniaxial (consequência direta de sua estrutura tetragonal), sendo esta característica muito importante, pois reduz a anisotropia das propriedades óptico-mecânicas, e favorece uma distribuição térmica uniforme no cristal durante a ação laser [25]. Nas **Tabela 3-2** e **Tabela 3-3** estão descritas algumas propriedades do LLW.

Tabela 3-1: Dados cristalográficos do LLW.

parâmetros de cela unitária e posições atômicas [96]		coordenação [96,103]	simetria [103]
a (Å)	5,32536(5)	-	-
c (Å)	11,5983(1)	-	-
Li/La (4a) fator de ocupação = 0,5	0, 1/4, 1,8	8	C_2
W (4b)	1/2, 3/4, 1/8	4	S_4
O (16f)			
x	0,7332(11)	-	-
y	0,57734(13)	-	-
z	0,0447(5)	-	-
B (Å²) (parâmetro térmico médio)	0,22(2)	-	-

Tabela 3-2: Algumas propriedades térmicas do LLW [27].

propriedades	valores
coeficiente de expansão térmica (α) ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	7,7 [100]
	14,63 [001]
calor específico (c) ($\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	0,47 (50°C)
	0,722 (450°C)
densidade (g cm^{-3})	6,50
condutividade térmica ($\text{J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$)	3,06
dureza (VDH)	389,7 (~5,0 Mohs)

Tabela 3-3: Parâmetros espectrais do LLW dopado com TR³⁺.

cristal	polarização	σ_a (10 ⁻²⁰ cm ²)	FWHM (nm)	σ_e (10 ⁻¹⁹ cm ²)	τ_f (μs)	τ_r (μs)	η_c (%)	ref.
LLW:Nd (2,24 at.%)	π	2,91	20	0,69	145	165	91,9	[27]
	σ	2,83	20	0,68				
		~808 nm	~808 nm	~1,06 μm				
LLW:Yb (6,0 at.%)		1,95	10	0,39	1070	365	-	[36]
		~976 nm	~976 nm	~1,39 μm				

3.1.2 As relações de fase nos sistemas Li₂WO₄ – TR₂(WO₄)₃

A preparação de cristais de LiTR(WO₄)₂ (sendo TR = a série de elementos lantanídeos, exceto Ce), para a investigação de suas estruturas cristalográficas e estabilidade térmica, remonta da década de 1970 [30,94]. A influência dos diferentes íons de terras raras nas fases formadas foi também investigada. A temperatura de fusão dos compostos Li(TR)(WO₄)₂, variam com o íon TR, aumentando de 1040°C para 1130°C para a série La ao Gd e decrescendo para 970°C para série do Tb ao Lu. O composto LiY(WO₄)₂ funde a 1050°C. Os compostos da série do La ao Ho (exceto Ce) são isoestruturais com a estrutura tetragonal da scheelita. Para a série do Er ao Lu e Y são isoestruturais com o sistema monoclinico. Entretanto, transformações polimórficas ocorrem do sistema tetragonal para o monoclinico para os elementos Ho, Dy e Tb. Os parâmetros das células unitárias diminuem para ambos os sistemas com o aumento do número atômico do íon TR.

Os trabalhos existentes sobre as relações de fases dos sistemas Li₂WO₄ – TR₂(WO₄)₃ também remontam ao mesmo período, sendo encontrados diagramas para os sistemas contendo: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy [40], Y e Er [104] e Yb [105], com a formação de compostos LiTR(WO₄)₂ na proporção estequiométrica de 1:1. Com exceção dos sistemas contendo La e Sm, em todos os demais citados, a fase LiTR(WO₄)₂ apresenta fusão incongruente. Contudo, observa-se que, não existem dados completos relativos ao sistema Li₂WO₄ – La₂(WO₄)₃, sendo descritas apenas as relações de fases para o sistema LiLa(WO₄)₂ – La₂(WO₄)₃ [40] (**Figura 3-2**).

Figura 3-2: Diagrama experimental de equilíbrio de fases do sistema $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ [40], sendo as fases I - $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, II - $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{La}_{3\pm x}(\text{WO}_4)_5$ e III - $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. A formação de soluções sólidas é descrita nos intervalos de composição onde há a presença de formas geométricas (triângulos e quadrados).

De acordo com o diagrama ilustrado na **Figura 3-2**, ambos $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ são descritos como de fusão congruente, portanto, sendo considerados como um sistema binário. Além disso, nota-se a formação de três soluções sólidas distintas, sendo duas baseadas em ambos os tungstatos e uma terceira de composição $\text{Li}_{1\pm 3x}\text{La}_{3\pm x}(\text{WO}_4)_5$. Entretanto, interpretações diversas do comportamento na fusão do $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, composto formado no sistema binário $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, são encontradas na literatura. Enquanto alguns autores o descrevem como um composto de fusão congruente [106] e [107], outros o descrevem como de fusão incongruente [108–110]. Em relação ao Li_2WO_4 , composto formado no sistema binário $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$, a sua fusão é descrita como incongruente [111]. Ainda neste último sistema, cabe também citar, pois é de interesse neste trabalho, que o composto $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ora é descrito como de fusão congruente [111–113], ora como incongruente [114]. No presente trabalho, verificou-se que os compostos $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e Li_2WO_4 apresentam fusão incongruente (resultados descritos na seção 6.3.1), em concordância com os diagramas de fases ilustrados na **Figura 3-3**, **Figura 3-4** e **Figura 3-5**, respectivamente.

No diagrama ilustrado na **Figura 3-3** nota-se que o $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ é formado na composição $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ e apresenta uma reação eutética com o WO_3 a 1020°C , uma possível transformação polimórfica a 1025°C e uma decomposição peritética (fusão incongruente) a 1095°C . A formação do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ocorre na composição $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ apresentando uma transformação polimórfica a 1075°C , uma reação eutética com o composto La_2WO_6 a 1500°C e fusão congruente a 1600°C .

Figura 3-3: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{WO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ [108]. As áreas hachuradas indicam as regiões de formação de soluções sólidas, a curva entre os pontos de a – i representa as densidades das respectivas fases e x os pontos experimentais obtidos através de análise térmica.

No diagrama ilustrado na **Figura 3-4** nota-se que o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ é formado na composição $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ e apresenta uma reação eutética com o Li_2WO_4 a 692°C e uma decomposição peritética a 745°C . Em contrapartida, nota-se na **Figura 3-5** que o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ apresenta duas reações eutéticas, uma com o Li_2WO_4 a 665°C e outra com o $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ a 730°C e funde congruentemente a 740°C .

Figura 3-4: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ [114] onde os círculos: vazios representam apenas uma fase líquida; semi-cheios (à direita) as fases líquida e sólida; semi-cheios (à esquerda) duas fases sólidas; e cheios, apenas uma fase sólida.

Partindo da hipótese de que o $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ seja incongruente, como ilustrado na **Figura 3-3**, o sistema $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ não pode ser considerado um sistema binário. Generalizando-se para toda a família de sistemas $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{TR}_2(\text{WO}_4)_3$, se qualquer $\text{TR}_2(\text{WO}_4)_3$ apresentar incongruência na fusão, não há como se constituir um sistema binário. Adicionalmente, existem evidências experimentais a partir do

crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ da ocorrência de fusão incongruente [37,39] para este composto, em desacordo com os dados do diagrama ilustrado na **Figura 3-2**.

Figura 3-5: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ [111], onde: os círculos vazios representam apenas uma fase líquida e os cheios, apenas uma fase sólida; os triângulos vazios representam fases líquida e sólida em coexistência; cheios normais duas fases sólidas e cheios invertidos duas fases sólidas, sendo uma delas na forma β .

Sob a condição de incongruência na fusão de ambos os materiais, a estequiometria durante as análises se perde facilmente, o que dificulta as análises de relação de fases para a construção de um diagrama de equilíbrio. Neste caso, o critério mais recomendável para a construção do diagrama é que ao menos um dos componentes apresente fusão congruente. Desta forma, o sistema passa a ser denominado pseudobinário. Portanto, diante do exposto, foi necessário o estudo de outro sistema, ao invés do $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, para compreensão da formação do composto $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. Inicialmente, foi realizada uma avaliação parcial do sistema

ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ para elucidar o caráter da fusão de compostos que pudessem constituir um sistema binário, ou pseudobinário (ver seção 6.3.1). Definiu-se, a partir desta avaliação, o sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ para o estudo de suas relações de fases; onde o composto $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ apresenta fusão incongruente e o composto $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, congruente.

3.2 Os íons de terras raras

As terras raras, por possuírem propriedades químicas e físicas semelhantes, de acordo com as recomendações de nomenclatura da IUPAC, são os elementos químicos constantes da série dos lantanídeos que engloba os elementos do La ao Lu, entre os quais também se incluem o Sc e o Y [115].

Suas propriedades particulares são uma consequência direta da sua configuração eletrônica. Sendo energeticamente mais favorável, cada átomo neutro possui em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ (exceto o La, pois não possui elétron f no estado fundamental). Contudo, esta configuração não se aplica aos íons trivalentes, pois se observa um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$), de modo que a configuração eletrônica pode ser resumida em $[\text{Xe}]4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ na qual os orbitais $4f$ estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$ e ainda $5d 6s^{3-7}$ [116].

O estado oxidativo trivalente (+3) é o mais comum, mais característico e termodinamicamente mais favorável dentre as terras raras. Tal estado se constitui na dependência da configuração eletrônica, do balanço das energias de ionização, reticular de ligação e de solvação, para o caso de soluções [116]. No estado trivalente, os orbitais $4f$ localizam-se na parte interna do átomo e são inteiramente protegidos pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$. Além disso, apresentam extensão radial limitada e não participam das ligações existindo apenas uma interação muito pequena com os orbitais dos ligantes, característica a qual levam as terras raras a formarem complexos de alto caráter iônico [117].

Considerando-se apenas a série dos lantanídeos, estes elementos apresentam uma diminuição uniforme de seu tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido como contração lantanídica. A causa mais evidente desta contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga

nuclear blindada de maneira imperfeita pela camada 4f. Em consequência, ocorre uma mudança no comportamento químico destes elementos, como a diminuição da basicidade com o aumento do número atômico [117].

A configuração espacial dos lantanídeos apresenta coordenação entre 6 e 12, tanto no estado sólido, quanto em solução, sendo as coordenações 8 e 9 as mais comuns. Como sua coordenação, em solução, é preferencialmente com bases duras (O, N e S como doadores), os lantanídeos são classificados como ácidos duros [118].

3.2.1 Propriedades ópticas dos íons de terras raras

Os íons de elementos de terras raras são os ativadores naturais em materiais laser por exibirem uma variedade de finas transições de luminescência que abrangem quase a totalidade da região do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Tal luminescência é devido às transições $f-f$, dado que os elétrons 4f são internos e os efeitos do campo cristalino são muito fracos devido ao fraco acoplamento elétronon-fônon, de forma que as propriedades eletrônicas são pouco afetadas [117]. Embora estas transições intraconfiguracionais sejam proibidas por dipolo elétrico, por isso suas transições ópticas são caracteristicamente com longos tempos de vida (variando de micro a milissegundos), as transições ópticas 4f – 5d são possíveis, originando bandas muito mais intensas que as $f-f$, no entanto, são muito largas [117].

A matriz hospedeira desempenha importante influência nas características das transições eletrônicas. Se a matriz tem alto caráter covalente, a interação iônica é reduzida. No caso de um aumento de covalência, comparativamente a duas matrizes distintas, as transições eletrônicas (entre níveis de diferença energética determinada pela interação eletrônica) deslocam-se para um valor menor, efeito conhecido como de expansão de nuvem eletrônica. A minimização do deslocamento da energia de uma transição pode ser obtida através da utilização de uma matriz de alto caráter iônico.

O campo cristalino da matriz hospedeira também exerce sua influência de maneira significativa. Basicamente, este fenômeno é a interação coulombiana entre os átomos da rede com os elétrons dos íons dopantes, conhecido como efeito Stark. Desta forma, o campo cristalino contribui para a degenerescência dos níveis eletrônicos em, no máximo, $2J+1$ subníveis (onde J é o momento angular total do elétron, sendo um número inteiro ou semi-inteiro) e depende da simetria local e da

quantidade de elétrons envolvidos. Quanto maior a simetria local, menor o desdobramento dos níveis eletrônicos.

Como a interação do campo cristalino é fraca ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) comparativamente à interação spin-órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) e à repulsão eletrônica ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), o efeito Stark é essencial para permitir a ocorrência das transições $4f-4f$, pois o campo cristalino, ao quebrar a degenerescência, mistura os estados $4f$ com os estados vazios $6s$ e $5d$. Ao que se seguem, as transições antes proibidas por dipólo elétrico, são agora permitidas por dipólo elétrico forçado já que não há mudanças de paridade de função de onda. Por isso as transições $4f-4f$ são bem menos intensas do que aquelas de dipólo elétrico como a $4f-5d$, por exemplo [119-121].

3.2.2 O íon Nd^{3+} como ativador laser

Dentre os íons pertencentes a este grupo, o Nd^{3+} foi o primeiro a ser utilizado em matrizes lasers e, sua emissão estimulada foi observada em mais de 100 diferentes materiais hospedeiros [7]. No mecanismo de emissão laser do Nd^{3+} em matrizes cristalinas, o íon é excitado para um nível muito largo em energia e vida curta (nível denominado N4). Como no caso do Nd:YLF [15,38] e do Nd:YAG [13] a excitação pode ser obtida, por exemplo, com o bombeamento por um laser de diodo (como o AlGaAs) na região do espectro entre 780 e 840nm (o comprimento de onda exato depende da rede hospedeira). No caso do Nd:YAG, a população de elétrons do nível N4 decai para o nível N3 ($^4\text{F}_{3/2}$), metaestável. A partir de N3 ocorre a emissão estimulada para o nível N2 ($^4\text{I}_{11/2}$) que é a radiação laser (coerente e monocromática). Para que o ganho energético seja alto e, em consequência, a potência do laser, é necessário manter a população de N3 maior que a de N2. Para tanto, o decaimento do nível N2 para o nível N1 é imprescindível, mantendo a inversão de populações $^4\text{F}_{3/2}$ versus $^4\text{I}_{11/2}$, o que significa preencher o nível N3 e esvaziar o nível N2 rapidamente. O exemplo do Nd:YAG é característico, por ser o primeiro laser de alta potência devido a população de elétrons do nível N3 ser muito maior do que a do nível N2, gerando um ganho energético bastante alto [7]. Na Tabela 3-4 são apresentadas as transições ópticas do Nd^{3+} em uma matriz de LLW.

Tabela 3-4: Transições de luminescência do íon Nd³⁺ na matriz LLW [26,27], onde λ representa o comprimento de onda da banda de emissão, β a razão de ramificação de fluorescência e τ_r o tempo de vida do estado radiativo.

transição	λ (nm)	β (%)	τ_r (μ s)
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1835 / 1880	0,46	-
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1330 / 1336	9,01	-
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1070 / 1062	46,08	165
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	867 / 893	44,45	-

3.2.3 O íon Eu³⁺ como sonda de prova

O uso de íons luminescentes, como sondas de prova é bastante útil na investigação de novos materiais já que suas propriedades ópticas fornecem informações sobre o próprio íon e também sobre o ambiente no qual está inserido na matriz hospedeira. Contudo, deve-se considerar que a investigação é tão somente em torno do íon e uma cuidadosa análise deve ser realizada para evitar falsas interpretações [119]. Se uma estrutura não é bem conhecida, é possível obter informações sobre a simetria e o nível de ordenamento local, que são características estruturais de curto alcance. Desta forma, utilizar a espectroscopia óptica como técnica de caracterização estrutural em alguns casos pode ser menos onerosa e mais rápida em comparação com outras técnicas dependentes da absorção de raios X (EXAFS), por exemplo, que requer uma fonte de luz síncrotron. Os lantanídeos mais utilizados para esta finalidade são o Eu³⁺ e o Tb³⁺ [119,122].

O emprego do Eu³⁺ para esta finalidade é interessante uma vez que a degenerescência (*splitting*) do primeiro estado excitado 5D_0 (naturalmente não degenerado) é afetada pelo campo cristalino, que varia para cada tipo de material, que remove parcial ou completamente a degenerescência do termo $^{2S+1}L_J$, onde S é o momento angular total de spin eletrônico para o íon, L é o momento angular orbital total dos elétrons $4f$ e J (os níveis possíveis) o momento angular total resultante do íon (número inteiro ou semi-inteiro)[123]. O nível fundamental 7F_0 é naturalmente não degenerado. A extensão deste efeito e a degenerescência resultante das linhas de emissão são dependentes da simetria do campo cristalino. Isto significa que em

muitos casos as transições individuais no espectro de luminescência consistem de mais de uma linha, obviamente dependente da resolução do arranjo experimental e também da temperatura [122]. Desta forma, o espectro de luminescência do Eu^{3+} possui $2J + 1$ linhas para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, sendo possível estudar a simetria do sítio e de ocupação deste íon nas matrizes hospedeiras considerando o número de degenerescência Stark.

Sabendo que as transições permitidas por dipolo elétrico são fracas, é possível compara-las com as transições de dipolo magnético. No caso do Eu^{3+} , as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ são predominantemente de dipolo elétrico para J sendo um número par e, de dipolo magnético para J sendo um número ímpar. A transição mais provável é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devido à transição de dipolo elétrico, que é muito sensível a mudanças mesmo que pequenas no entorno do íon, se comparada a transição menos provável $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ originada em uma transição de dipolo magnético que é insensível ao meio [122]. Estas características podem ser visualizadas na **Tabela 3-5**.

Tabela 3-5: Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ de luminescência do íon Eu^{3+} [122].

J	caráter principal do dipolo	intervalo espectral (nm)	intensidade	comentários
0	elétrico	577-581	muito baixa	ausente em alta simetria – “proibida”
1	magnético	585-600	alta	intensidade fortemente dependente do ambiente local
2	elétrico	610-625	muito baixa para muito alta	ausente se o íon está num centro de inversão; hipersensitivo
3	elétrico	640-655	muito baixa	“proibida”
4	elétrico	680-710	média para alta	sensível ao ambiente local

4 MÉTODOS: CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo são descritos os métodos e as técnicas, alguns com embasamento teórico, utilizadas na preparação dos microcristais, tanto na forma de fibras, quanto na forma de pós e nas caracterizações de amostras.

4.1 As técnicas de obtenção de microcristais

4.1.1 Método de reação no estado sólido

A preparação de pós de compostos tungstatos duplos destinados ao crescimento de cristais, são mais comumente realizadas através da síntese de reação no estado sólido. Esta técnica consiste na mistura ou moagem dos precursores na forma de óxidos e carbonatos e, a reação direta no estado sólido ocorre através da calcinação dos reagentes a temperaturas apropriadas.

Uma vez que a maioria dos sólidos não reage entre si a temperatura ambiente, é necessário induzir a reação sob altas temperaturas. Este fato decorre da forte dependência da reação no estado sólido com fatores termodinâmicos, tais como mudanças nas energias livres, interdifusividade dos compostos, nucleação e

crescimento de grãos; e fatores cinéticos como taxas de reação e transportes de massa e de calor [124].

Embora seja o mais usual para sintetizar estes compostos, este método apresenta desvantagens, dentre as quais se pode citar: o emprego de temperaturas elevadas, o baixo grau de homogeneidade química, a possibilidade de formação de fases cristalinas indesejáveis por perda/contaminação do material no processo de mistura ou moagem e a evaporação de compostos durante a calcinação, que levam ao desvio estequiométrico.

4.1.2 Método dos precursores poliméricos

A obtenção de materiais cerâmicos na forma de pó através do método dos precursores poliméricos (MPP) apresenta algumas vantagens em relação ao tradicional método de reação no estado sólido. A principal dentre elas é a homogeneidade química obtida nos compostos sintetizados, uma vez que a mistura dos reagentes se dá em nível atômico, aumentando significativamente a taxa de reação, o que por sua vez resulta na diminuição da temperatura da síntese [78]. Apesar da alta homogeneidade e alta qualidade dos materiais obtidos, este método não pode competir diretamente com o método convencional de reação no estado sólido para obtenção de cerâmicas se considerado o número de amostras a serem preparadas no mesmo intervalo de tempo. Além disso, tem a desvantagem em relação à dificuldade na reprodutibilidade do processo, dado que fatores ambientais externos como temperatura e umidade relativa do ar interferem no processamento da solução além do processo de pirólise do polímero formado que não é passível de controle.

O MPP tem suas origens no processamento sol-gel, método este que consiste basicamente na formação de um sol decorrente da hidrólise de precursores moleculares e, posterior formação de um gel, decorrente da policondensação de tais precursores [78]. Em 1967, Maggio P. Pechini desenvolveu uma metodologia [79] – atualmente conhecida como método Pechini – para a fabricação de capacitores na forma de filmes finos de óxidos metálicos a partir de uma resina polimérica, obtida pela policondensação do sol. Para tanto, Pechini utilizou AC para a formação de citratos metálicos e, EG para a polimerização de tais citratos. Contudo, desde a publicação desta patente, este método tem sido intensivamente estudado e em muitos casos consideravelmente modificado para atender as necessidades particulares que

cada síntese requer ou até mesmo para superar obstáculos que surgem durante o processo. Por esta razão, Kakihana [77] propôs uma denominação mais abrangente para o método de forma a englobar desde o método sol-gel quanto às modificações do método Pechini, a saber: método dos precursores poliméricos (*polymerizable complex method*). A **Figura 4-1** ilustra o processo como um todo, de forma simplificada, com as etapas envolvidas na preparação de pós cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos.

Figura 4-1: Diagrama esquemático do método dos precursores poliméricos [77].

De um modo geral, o MPP faz uso da propriedade que certos ácidos carboxílicos multifuncionais (como ácido cítrico, málico, láctico, glicólico, EDTA) possuem de formar quelatos com íons metálicos. Comparado com a maioria destes ácidos, o ácido cítrico tem sido mais usado devido à sua alta estabilidade. Os complexos metálicos típicos com ligantes cítricos tendem a ser bastante estáveis como consequência da forte coordenação do íon citrato em torno do cátion metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos (–COOH) e um hidroxílico (–OH). Entretanto, o ácido cítrico tem sido frequentemente substituído pelo ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) para aumentar o grau de quelação dos íons metálicos presentes na solução o que tende a melhorar a uniformidade destes íons na solução. A maior eficiência de quelação do EDTA em relação ao ácido cítrico resulta de suas seis terminações que possibilita ligações com os íons metálicos: quatro grupos carboxílicos (–COOH) e dois nitrogênios (–N) (**Figura 4-2A**). O grau de quelação do metal na fase orgânica pode ser descrito pela razão C_M entre a concentração do metal [M] e do agente quelante [A] através da equação (4-1). Para baixos valores de C_M ($C_M < 1$), há ocorrência de precipitação de sais metálicos, levando ao desvio estequiométrico da solução, o que promove a formação de fases indesejáveis no produto final.

$$C_M = \frac{[A]}{[M]} \quad (4-1)$$

Figura 4-2: (A) Esquema de um quelato formado por uma molécula de EDTA e um íon metálico [125]. (B) Equação da reação química de esterificação.

Em seguida, para que ocorra a poliesterificação dos quelatos (complexo MA) é necessária a adição de um poliálcool (diol) (como o etilenoglicol - EG). Este diol reage com o agente complexante (quelante) livre na solução, sob aquecimento entre 100-130°C, formando uma rede polimérica tridimensional contendo os íons metálicos misturados, como assumido anteriormente, em escala atômica, liberando água (**Figura 4-2B**). Para um contínuo crescimento da cadeia polimérica, a existência de ao menos dois grupos funcionais em um monômero é extremamente importante. Em consequência, a viscosidade da solução aumenta significativamente, sendo a taxa de aumento influenciada pela natureza dos cátions presentes na solução, o que indica um papel importante nas ligações cruzadas da rede polimérica por intermédio da formação do quelato. Desta forma, o polímero formado reduz qualquer possibilidade de segregação catiônica. O grau de poliesterificação pode ser descrito pela razão C_E entre a concentração do agente quelante $[A]$ e do diol $[EG]$ através da equação (4-2). Para altos valores de C_E , o polímero formado apresenta maior rigidez, o que dificulta a mobilidade dos íons em sua estrutura durante o processo subsequente de pirólise. Tal efeito é desvantajoso pois não garante a homogeneidade catiônica na rede polimérica, podendo levar também ao desvio estequiométrico dos componentes, promovendo a formação de fases indesejáveis no produto final [77].

$$C_E = \frac{[A]}{[EG]} \quad (4-2)$$

Após a formação do polímero – de aparência semelhante a um polímero bem rígido – o material é tratado a temperaturas em torno de 300°C para evaporação do excesso de solventes, como a água e o diol, por exemplo. Forma-se então uma espuma bem aerada, de característica porosa também denominada “puff”, devido à liberação de gases durante o processo de oxidação, também denominado pirólise. Este “puff” contém então uma mistura de óxidos, carbonatos e algumas vezes de alguma fase intermediária de estequiometria própria dos íons metálicos, homogeneamente distribuídos. A decomposição desta fase orgânica polimérica leva a formação dos pós cerâmicos na fase desejada através da calcinação do “puff” a temperaturas entre 450°C - 600°C [84] .

4.1.2.1 Química das reações do EDTA como agente complexante

Comparado ao conhecimento do uso prático do MPP para obtenção de materiais, sua química ainda é pouco conhecida. Dos poucos estudos existentes, a maioria deles não está diretamente relacionada ao método. Desta maneira, serão elencados os pontos importantes compilados e descritos nas referências [77,126].

As reações básicas envolvidas durante a formação do polímero precursor em uma solução contendo EDTA se referem à formação do quelato metálico (eqs. (4-3) - (4-4)) e à evaporação do solvente com possível precipitação (eq. (4-5)). Ambos os processos são competitivos.

Alguns parâmetros da solução tais como a concentração, tendência de precipitação, viscosidade e pH influenciam bastante o processo. Por exemplo, a estabilidade dos íons metálicos na solução ocorre através de sua quelação pelo EDTA, de forma que a sua concentração em relação ao agente complexante está relacionada à ocorrência de precipitados durante e após a evaporação do solvente. Além disso, o valor de pH da solução garante a homogeneidade química das amostras, já que possibilita a obtenção de uma solução de baixa concentração de metais iônicos livres pela formação de quelatos solúveis. Geralmente, o pH é ajustado com $\text{NH}_3(\text{aq})$ (NH_4OH) ou etilenodiamina.

Para estabelecer uma relação entre as reações competitivas (de complexação e de precipitação), devem-se considerar as concentrações totais do íon metálico livre na solução $[M]$ e do agente complexante livre $[A]$. A possibilidade de formação de precipitados hidróxidos então pode ser estimada pelo coeficiente α_M (eq. (4-6)), que descreve a relação entre o íon metálico e o íon hidróxido em função da concentração aparente de íon metálico livre que não reagiu como o EDTA $[M']$ e da concentração do complexo metálico $[MA]$. Neste coeficiente, é necessária a inclusão das constantes de estabilidade β_m de todos os complexos formados, sendo então a equação (4-6) reescrita na forma da equação (4-7), onde $[A]$ pode ser substituído por $[\text{H}^+]$ (próton) do agente complexante.

$$\alpha_{M(A)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MA] + \dots + [MA_n]}{[M]} \quad (4-6)$$

$$\alpha_{M(A)} = 1 + [A]\beta + [A]^2\beta_2 + \dots + [A]^m\beta_m \quad (4-7)$$

Para baixos valores de pH, os íons metálicos não são precipitados como hidróxidos e a habilidade de quelante do EDTA é diminuída devido ao aumento da constante de estabilidade protolítica dos metais. Entretanto, a solubilidades destes metais deve ser dependente da solução como um todo (i.e. solventes, sais metálicos e pH). Desta forma, a concentração de complexos metálicos solúveis na proporção molar $\text{M:EDTA} = 1:1$ é dada por:

$$[(MEDTA)'] = [(MEDTA)] + [(MHEDTA)] \quad (4-8)$$

Ambos os coeficientes α_{EDTA} (eq. (4-9)) e K_{MEDTA} são necessários para determinar o coeficiente de estabilidade condicional $K_{M',EDTA',(MEDTA)'}$ dos complexos metálicos formados (eq. (4-10)). O coeficiente α_{EDTA} descreve a relação entre o EDTA e o H^+ e o coeficiente K_{MEDTA} descreve a estabilidade do EDTA em relação os íons metálicos. Em α_{EDTA} , $[EDTA']$ é a concentração aparente de EDTA não ligado do metal M e $[EDTA]$ a concentração total de EDTA.

$$\alpha_{EDTA} = \frac{[EDTA']}{[EDTA]} \quad (4-9)$$

$$K_{M',EDTA',(MEDTA)'} = \frac{\alpha_{MEDTA}}{\alpha_M \cdot \alpha_{EDTA}} K_{MEDTA} \quad (4-10)$$

O coeficiente de estabilidade condicional $K_{M',EDTA',(MEDTA)'}$ dos complexos metálicos formados, também pode ser expresso como uma função do pH da solução. Este coeficiente, ilustrado na **Figura 4-3**, mostra que íons com propriedades distintas, apresentam estabilidades distintas entre si, quando quelados por EDTA.

Figura 4-3: Gráfico da constante de estabilidade condicional para o complexo de EDTA com os metais metálicos (para o caso do LSGM- magnesita-galato de lantânio e estrôncio) em função do pH da solução [126].

4.1.3 A técnica de micro-pulling-down para o crescimento de fibras monocristalinas

O sistema de puxamento de fibras monocristalinas de *micro-pulling-down* (μ -PD) apresenta duas configurações possíveis de acordo com o modo de aquecimento, a saber: modos de aquecimento resistivo e indutivo (**Figura 4-4**). O sistema no modo resistivo consiste em um micro cadinho retangular (de platina) com um micro capilar (*main heater*), acoplado a uma mini-bobina (*after heater*). Tanto o cadinho quanto à mini-bobina são aquecidos pela passagem controlada de corrente. O sistema no modo indutivo consiste de um cadinho (de platina, grafita ou irídio), de formato cilíndrico, com um micro tubo capilar em sua base, sendo aquecido por indução eletromagnética através de radiofrequência (RF).

Figura 4-4: Diagrama esquemático da técnica de *micro-pulling-down*: (A) resistivo e (B) indutivo [37].

O processo de crescimento, em ambas as configurações, tem início no toque de uma fina semente no líquido em fusão no capilar. A formação de um menisco possibilitará o controle da estabilidade do processo. O diâmetro do tubo capilar nos cadinhos de ambos os sistemas é da ordem de 100 a 1200 microns. Os princípios de maior relevância neste método são os de conservação de massa e de energia além da estabilidade mecânica do menisco. Geralmente, o crescimento das fibras é feito sob altas velocidades de puxamento (da ordem de mm/min). Os altos valores do gradiente de temperatura presentes na técnica μ -PD (da ordem de 10^3 K/cm) são os

responsáveis pelas velocidades de puxamento muito superiores às obtidas no crescimento de cristais volumétricos, como CZ por exemplo.

4.1.3.1 Conservação de massa

O princípio de conservação de massa é de extrema relevância para a estabilidade dimensional do diâmetro da fibra. Para que ele seja válido, a altura e o volume do menisco devem permanecer constantes ao longo do processo. Considerando-se que a diferença entre as densidades do líquido e do cristal seja a menor possível, uma fibra com diâmetro constante será obtida se houver uma proporcionalidade entre o raio R_c do capilar e a velocidade média v_l do fluxo do líquido em seu interior e entre o raio R_f da fibra e a velocidade v de puxamento, de acordo com a equação (4-11)[127] , para o caso de uma simetria cilíndrica.

$$R_c^2 v_l \cong R_f^2 v \quad (4-11)$$

O princípio de conservação de massa será facilmente violado caso haja perturbações na velocidade de puxamento, acarretando numa flutuação no diâmetro do cristal. A violação induzida desse princípio pode ser utilizada para se obter fibras com gradiente de concentração de dopantes.

4.1.3.2 Balanço de transferência de calor

O balanço de transferência de calor no crescimento de uma fibra é descrito pelo calor latente de cristalização Q_C que é a diferença entre o fluxo de calor Q_L do líquido para a interface de cristalização e do fluxo de calor Q_S a partir da interface para o interior do sólido, através da equação (4-12):

$$Q_C = Q_S - Q_L \leftrightarrow A\rho_s\Delta H_f v_c = k_S G_S - k_L G_L \quad (4-12)$$

onde A é área da interface de cristalização, ρ_s é a densidade do cristal, ΔH_f o calor latente de fusão v_c a velocidade de cristalização, k_L e k_S as condutividades térmicas das fases líquida e sólida respectivamente e, G_L e G_S os gradientes térmicos no líquido e no sólido [127].

No crescimento de uma fibra monocristalina, o calor latente de cristalização é muito pequeno em relação aos fluxos de calor no líquido e no sólido, fato justificado pela presença de um alto gradiente térmico na interface sólido-líquido. Tal fenômeno permite taxas de crescimento muito maiores que as observadas em métodos de crescimento para cristais volumétricos.

A partir da equação (4-13), obtida através de manipulação da equação (4-12), é facilmente observável que a velocidade de cristalização (ou de crescimento) independe de outros parâmetros do processo de crescimento, estando relacionada a parâmetros termodinâmicos, de forma análoga à outros métodos de crescimento a partir da fusão.

$$v_c = \frac{(k_S G_S - k_L G_L)}{\rho_s \Delta H_f} \quad (4-13)$$

4.1.3.3 A estabilidade do diâmetro da fibra

A estabilidade do crescimento de uma fibra, isto é, manter seu diâmetro constante, através do método de μ -PD, é dependente do efeito de capilaridade. A forma do menisco é fortemente dependente da tensão superficial do líquido e de sua habilidade em molhar o cristal e, está relacionada com o ângulo de crescimento φ entre a zona líquida e o eixo de crescimento e o ângulo de molhamento φ_0 do cristal, sendo este, uma constante dependente de propriedades físico-químicas do material. Esta dependência é estabelecida pela expressão

$$\varphi = \varphi_0 \quad (4-14)$$

Assim, a melhor condição de estabilidade de φ , ou seja, da forma do menisco, é conduzida pelo balanço de forças devido à tensão superficial, viscosidade do líquido e pressões hidrostática e dinâmica, de acordo com a equação (4-15), que é válida apenas para sistemas isotrópicos, onde as tensões superficiais independem da orientação cristalográfica.

$$\cos(\varphi_0) = (\gamma_{SG})^2 + (\gamma_{LG})^2 - \frac{(\gamma_{SL})^2}{2(\gamma_{SG})(\gamma_{LG})} \quad (4-15)$$

onde γ_{ij} são as energias das interfaces sólido-líquido (cristal-líquido nutriente), sólido-gás (cristal-atmosfera de crescimento) e líquido-gás (líquido nutriente-atmosfera de crescimento)[20].

No método de μ -PD, os parâmetros envolvidos diretamente nesta estabilidade são os raios R_c do capilar e R_f da fibra e a altura H do menisco; que são relacionados teoricamente com a equação (4-15) através da expressão (4-16) [127].

$$H = R_f \cos(\varphi_0) \left[\cosh^{-1} \left(\frac{R_c}{R_f \cos(\varphi_0)} \right) - \cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cos(\varphi_0)} \right) \right] \quad (4-16)$$

Para que um crescimento estável ocorra, a relação (4-14) deve permanecer constante durante todo o processo. Porém, a estabilidade do menisco apresenta dependência com sua altura. Assim, o perfil da zona líquida é uma função da distância radial r do eixo de crescimento ao limite do diâmetro da fibra, devendo r estar compreendido no intervalo $R_f < r < R_c$ (**Figura 4-5**).

Figura 4-5: Representação dos parâmetros de crescimento na zona líquida durante o puxamento de fibras através do método de μ -PD [37].

Quando variações ocorrem para φ devido a perturbações induzidas por variações na altura do menisco, o diâmetro da fibra varia em função da diferença entre φ e φ_0 e da velocidade v de puxamento de acordo com a equação (4-17)[19].

$$\frac{dR_f}{dt} = \left(v_c - \frac{dH}{dt} \right) \tan(\varphi - \varphi_0) = v \tan(\varphi - \varphi_0) \quad (4-17)$$

Isto significa que durante o puxamento, o diâmetro da fibra permanecerá constante por tempo indeterminado caso flutuações de φ não sejam observáveis. Entretanto, devem-se levar em consideração as limitações intrínsecas a cada equipamento que porventura venham limitar o comprimento das fibras, além de possíveis variações mecânicas que interfiram na estabilidade de seu diâmetro.

De um modo geral, a obtenção de fibras longas com diâmetro constante surge como resultado do processo de estabilização do menisco. Desta maneira, a sua forma e a geometria do capilar devem ser devidamente analisadas para que o processo de puxamento da fibra seja bem sucedido.

4.1.3.4 A cinética de crescimento

O processo de crescimento de cristais é geralmente um processo reversível. A taxa líquida de crescimento é a diferença entre a taxa de chegada (do estado 1) e de partida (do estado 2) de átomos na superfície do cristal. E ela pode ser descrita pela equação (4-18) [128,129], em função da frequência de Derby (kT/h) que é aproximadamente igual à frequência de vibração atômica, da energia livre (G_I) do sistema no estado 1 e da energia livre do estado ativado (G^*) que é o estado de maior energia livre ao longo do caminho de reação entre ambos os estados 1 e 2. Esta relação então estabelece uma relação entre a taxa de transformação e a variação da energia livre entre as duas fases e mostra que para pequenas alterações do equilíbrio a mesma é linearmente proporcional à variação de energia livre (ΔG).

$$R_{1,2} - R_{2,1} \approx \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{(G^* - G_1)}{kT} \right) \left[\frac{\Delta G}{kT} \right] = R_0 \left[\frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (4-18)$$

Contudo, a equação (4-18) descreve apenas uma representação geral do processo de cristalização. Por isso, é necessário definir a taxa de cristalização

(eq. (4-19)) [129] em função da frequência com a qual os átomos se unem ao cristal nos sítios ativos na superfície (D/λ^2), da fração (f) de sítios ativos para o crescimento na interface (rugosidade), do diâmetro atômico ou molecular (d) da unidade de crescimento, da diferença de entropia (ΔS) e, também, da diferença de potencial químico na interface ($\Delta\mu$). A frequência de aderência dos átomos à interface é a razão entre o coeficiente de difusão térmica no líquido e o caminho livre médio quadrático.

Considerando o crescimento a partir da fusão, o cristal terá uma entalpia invariavelmente menor que o seu líquido, e a diferença de ambas as entalpias é o que denominamos calor latente de fusão (L) [130]. Isto significa que os átomos de um cristal devem ter energia suficiente para deixar o cristal em direção ao líquido, sendo então necessário o estabelecimento da equação ((4-19), em função dessas grandezas. Na temperatura de fusão em equilíbrio (T_f), a taxa de adição dos átomos na interface do cristal é influenciada pela diferença de entropia entre ambas as fases, de forma que $\Delta S = L/T_f$.

$$v = \frac{D}{\lambda^2} f d \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right)\right] \quad (4-19)$$

O fator entropia na cristalização é compensado pelo aumento em energia quando o átomo deixa o cristal. Assim, ΔS representa a diferença no ordenamento entre o cristal e seu líquido. Um átomo no cristal ocupa um volume muito semelhante ao volume que ele ocupa no líquido. Desta maneira, o átomo apenas precisa de energia para se destacar do cristal. Contudo, um átomo no líquido raramente está na posição certa para ser incorporado no cristal, devido à natureza aleatória do líquido em fusão. O átomo então necessita ir de encontro a um sítio ativo da rede para ser incorporado no cristal. Ambos os efeitos, energéticos e geométricos, são compensados entre si para fazer com que a taxa de transição de estados igual a zero no equilíbrio.

Como a fração de sítios ativos (i.e. energeticamente favoráveis) ao qual um átomo pode se associar na interface de crescimento não é constante, a dependência da taxa de crescimento como uma função dos raios atômicos e das taxas de adição do átomo à rede passa a desempenhar um papel determinante. Isto se deve ao fato de

que nem todos os sítios da superfície do cristal são sítios de crescimento ativos (**Figura 4-6**). Átomos deixam e se juntam à superfície em diversos sítios, mas a taxa de crescimento líquido ocorre apenas nos sítios ativos, de forma que sua densidade varia bastante e é fortemente dependente da temperatura se o crescimento depende da nucleação de novas camadas. Por isso, é conveniente considerar também a morfologia da interface de crescimento.

Figura 4-6: Esquema do modelo de Kossel-Stranski-Volmer para a interface de crescimento de um cristal indicando os degraus, os cantos (sítios energeticamente favoráveis), os átomos isolados incorporados no plano e as vacâncias [131].

A morfologia da interface pode ser descrita pelo fator de Jackson – fator α – que possui um valor crítico $\alpha_c = 2$ em torno do qual se convencionou descrever a camada da interface de cristalização em rugosa para $\alpha < 2$ quando é possível o crescimento sem necessidade de nucleação na interface e, lisa para $\alpha > 2$, caracterizada pela existência de uma barreira a nucleação e ao crescimento das camadas (**Figura 4-7**), levando o cristal a formar facetas [132]. O fator de Jackson (eq.(4-20) é descrito em função de uma componente dada pela variação de entropia na fusão e, de uma componente descrita pela geometria da face em crescimento do cristal, a qual leva em consideração os sítios receptores vizinhos mais próximos (η_I) e o número total de átomos vizinhos mais próximos na interface de crescimento (Z). Materiais que apresentem pequenas variações de entropia terão as faces do cristal mais rugosas e, aqueles com maiores variações, menos rugosas. Por outro lado, o componente geométrico é maior para faces compactas da estrutura cristalina e, conseqüentemente, menor para as demais faces.

$$\alpha = \frac{L}{kT_f} \frac{\eta_1}{Z} = \frac{\Delta S}{k} \frac{\eta_1}{Z} \quad (4-20)$$

Figura 4-7: Esquema das interfaces de crescimento em equilíbrio termodinâmico (modeladas através da técnica computacional de Monte Carlo). Os valores ao lado de cada interface correspondem à razão α_c/α , onde α_c é o valor crítico do fator α de Jackson. Os degraus são claramente visíveis para interfaces mais planas ($\alpha_c/\alpha = 0,69$) ao contrário das interfaces mais rugosas ($\alpha_c/\alpha = 1,11$)[133].

4.2 As técnicas de caracterização

Na caracterização de amostras obtidas de microcristais na forma de pó e de fibra, a formação das fases desejadas foi verificada através de difratometria de raios X (DRX) e análises pelo método de Rietveld. A caracterização morfológica foi realizada através de microscopia óptica (MO) (fibras) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (pó); além de espalhamento de luz a qual foi empregada para avaliar a distribuição de tamanhos de partícula (pó). A verificação da composição dos

microcristais na forma de pó foi realizada através de espectrometria de elétrons (EDS) por dispersão em energia. A estabilidade dos reagentes foi verificada e também a investigação de relações de fases dentro do sistema $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ através de análise térmica diferencial e termogravimetria (DTA/TG). As propriedades luminescentes dos materiais foram caracterizadas através de espectroscopia de óptica. A seguir são descritos os princípios básicos de análise das técnicas empregadas.

4.2.1 Difratometria de raios X e o método de Rietveld

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada na identificação de estruturas cristalinas pelo fato de seu comprimento de onda ser da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em um sólido. Esta técnica também é utilizada para análises químicas, na quantificação de fases, em medidas de tamanho de cristalitos e, na determinação de orientação cristalográfica.

A DRX se baseia nas interferências construtivas e destrutivas dos feixes de raios X. Quando um feixe incide sobre os planos cristalinos de um material, a maior parte do feixe espalhado interfere de forma destrutiva. No entanto, aqueles que são refletidos por planos adjacentes ao mesmo ângulo do feixe incidente (reflexão especular) interferem de forma construtiva geram os picos observados no difratograma experimental [134] (**Figura 4-8**).

Figura 4-8: Diagrama ilustrativo do fenômeno de difração de raios X [134].

A diferença de percurso entre dois feixes é de $2d\sin\theta$, sendo d a distância interplanar e, θ o ângulo do feixe incidente. Para que ocorra a interferência construtiva, esta diferença (de fase) deve ser um numero inteiro n do comprimento de onda, relação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1,2,3 \dots \quad (4-21)$$

Na equação (4-21), θ é denominado ângulo de Bragg e corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e o transmitido (2θ), conhecido como ângulo de difração, o qual usualmente é o medido experimentalmente (**Figura 4-8**).

O método de Rietveld [135,136] consiste de uma modelagem matemática para a simulação de perfis de difração de nêutrons, elétrons e de raios X em cristais. Esta modelagem baseia-se na comparação do perfil de difração experimental com o perfil teórico obtido através de cálculos a partir de um modelo de estrutura cristalina do material estudado. As diferenças entre ambos os perfis são minimizadas e ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. O ajuste de uma curva teórica é realizado a partir de parâmetros instrumentais e referentes à amostra que podem ser a granulometria do pó, a existência de textura (orientações preferenciais), o grau de cristalinidade, variações entre as distâncias interplanares (parâmetros de rede), e a proporção entre as fases (caso a amostra apresente mais que uma fase cristalina)[137].

A intensidade dos fótons Y em um dado ponto i do difratograma pode ser calculada através da equação (4-22), que é descrita em função dos índices de Miller (k) em uma dada reflexão de Bragg, da radiação de fundo y_b ; do fator A de absorção dos fótons pela amostra; de uma função P_k que leva em consideração a textura da amostra; de uma função ϕ que descreve o perfil de reflexão em relação a sua direção; do fator de estrutura F_k (posições atômicas no cristal), de uma função L_k composta pelos fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade; e finalmente de um fator de escala estritamente relacionado a propriedades do feixe com o qual se trabalha [138].

$$Y = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi 2(\theta_i - \theta_K) P_K A + y_b \quad (4-22)$$

A qualidade de um ajuste através do método de Rietveld pode ser avaliada através de alguns índices de discordância estatística, a saber, R_p , R_{wp} e R_{exp} e S [137].

O índice R_p é denominado fator de discordância do perfil e descreve a variação percentual do ajuste em relação aos dados experimentais levando em consideração a intensidade observada $Y_{i(obs)}$ no i -ésimo ponto e a intensidade calculada $Y_{i(calc)}$ (equação(4-23).

$$R_p = 100 \frac{\sum |Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)}|}{Y_{i(obs)}} \quad (4-23)$$

O índice R_{wp} é denominado fator de discordância ponderado do perfil e descreve a convergência do ajuste em função de um fator $w_i = [Y_{i(obs)}]^{-1}$ de ponderação (equação (4-24). O aumento do valor do índice em ajustes subsequentes significa que um ou mais parâmetros divergem de seus valores reais. Caso se mantenha constante, significa que o ajuste alcançou o seu mínimo possível.

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum w_i [Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)}]^2}{\sum w_i [Y_{i(obs)}]^2}} \quad (4-24)$$

O índice R_{exp} (eq. (4-25) representa o valor esperado para R_{wp} considerando-se os números N de pontos experimentais e P de parâmetros ajustáveis:

$$R_{exp} = \sqrt{(N - P) \sum w_i [Y_{i(obs)}]^2} \quad (4-25)$$

O índice S (*goodness-of-fit*) é o indicador de qualidade do ajuste sendo a razão entre R_{wp} e R_{exp} (equação (4-26). Quanto mais próximo da unidade for S , melhor será

o ajuste, o que significa que os parâmetros de ajuste alcançaram seu limite de refinamento.

$$S = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (4-26)$$

Outra informação que pode ser obtida através da análise pelo método de Rietveld dos dados experimentais de DRX é o valor do tamanho de cristalito⁶ de um material, utilizando-se a equação de Scherrer [134]. Esta equação descreve a largura dos picos de difração β em função do tamanho do cristalito t , de um fator de correção de forma K (valor que não se distancia muito da unidade) e do comprimento de onda λ do feixe:

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos\theta} \quad (4-27)$$

Entretanto, diversos fatores podem contribuir para o alargamento dos picos de difração. Entre eles estão a divergência do feixe causada por condições experimentais do equipamento como a espessura da abertura do detector, a área irradiada da amostra, possível presença da componente $K_{\alpha 2}$ do feixe de raios X, entre outros, o que se denominam de fator instrumental; e também, a não uniformidade dos tamanhos das partículas. Uma correção na largura do pico na equação de Scherrer, leva em conta o fator instrumental, e é expressa por:

$$\beta^2 = B^2 + b^2 \quad (4-28)$$

onde B e b são a largura a meia altura da fase de interesse e de uma amostra padrão, respectivamente. Esse padrão pode ser o Si ou o LaB₆, que possuem partículas grandes e uniformes, de modo que o alargamento observado em seus picos de difração pode ser atribuído principalmente ao fator instrumental.

⁶ O termo **cristalito** é utilizado para descrever a menor dimensão possível para um monocristal. Geralmente é constituído de alguns a milhares de planos atômicos, dependendo do seu tamanho.

4.2.2 Microscopia óptica

A técnica de MO consiste na visualização de amostras com aumentos de até 2000 vezes (limite de observação com a luz visível) através de uma combinação de lentes, denominadas objetiva e ocular, montadas em um aparato fechado denominado tubo óptico [139]. A movimentação dessas lentes em relação à amostra permite a focalização do objeto em estudo. Por seu intermédio, é possível avaliar preliminarmente às análises de MEV se nas fibras obtidas há a presença de fases secundárias precipitadas na fase principal, além de ser possível avaliar a uniformidade do diâmetro e possíveis defeitos macroscópicos internos (se polidas) e/ou superficiais.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de MEV tem sido vastamente utilizada em ciência/engenharia de materiais em grande parte por sua versatilidade. Esta técnica de caracterização destaca-se como uma ferramenta intermediária entre a microscopia óptica e a de transmissão, pois comparativamente à primeira, produz imagens de maior resolução e maior definição de relevo [140]. Em relação à segunda, o processo de preparação de amostras é mais simplificado, exigindo apenas um polimento adequado (no caso das fibras monocristalinas) para minimizar as rugosidades superficiais e recobrimento com algum material condutor como C, Au e Pt, se as amostras são materiais isolantes, por exemplo.

A MEV está fundamentada na formação de imagens resultante da focalização de um feixe eletrônico sobre a amostra. Os elétrons gerados em um filamento de tungstênio são progressivamente focalizados por meio de lentes eletromagnéticas até atingir o material em estudo. Um esquema ilustrativo da técnica é apresentado na **Figura 4-9**.

O feixe primário após focalizado, ao incidir sobre a amostra gera uma variedade de elétrons. Os elétrons que atingem a primeira camada da amostra são chamados de secundários e são responsáveis pela formação de imagens de alta resolução, com detalhes topográficos. Os elétrons que atingem uma camada subsequente são denominados retroespalhados e são responsáveis pela formação de imagens com contraste de cores, devido à diferença de número atômico nas diversas regiões da amostra. Os elétrons que penetram nas camadas mais profundas fornecem

informações acerca dos raios X característicos. Caso o equipamento possua um espectrômetro de raios X acoplado é possível realizar uma análise de composição química do material.

Figura 4-9: Diagramas ilustrativos de um equipamento de MEV e das regiões da amostra onde se originam os elétrons e raios X utilizados na análise de MEV [141,142].

4.2.4 Espectrometria de raios X por dispersão em energia

A técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDS) é baseada na detecção das energias dos raios X emitidas pelos elementos componentes da amostra em estudo [140]. Um feixe de elétrons é incidido sobre a amostra, que se encontra sob vácuo, excitando seus átomos de tal forma que os elétrons das camadas mais internas sejam transferidos para níveis energéticos mais altos. Tais átomos apenas retornam ao seu estado fundamental emitindo fótons de energias características a cada elemento químico. Desta forma, a radiação é identificada pela sua dispersão em energia, e medida por um detector de raios X acoplado ao equipamento. Uma variante desta técnica é a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX). A EDX difere da EDS apenas pela forma de excitação da amostra, que neste caso é através de raios X e não elétrons. Nesta variante, um equipamento próprio é utilizado para as análises. Atualmente, os microscópios eletrônicos de varredura possuem em geral um espectrômetro de raio-X acoplado, possibilitando uma rápida análise química da amostra de maneira semi-quantitativa. A EDX possui equipamentos com feixes de raios X da ordem de milímetros e da ordem de micrometros (μ EDX).

4.2.5 Espalhamento de luz

Partículas dispersas (suspensas em um meio líquido ou gasoso) atravessando um feixe de luz colimado causam a difração da luz fora da seção de choque do feixe (**Figura 4-10A**), conhecida como difração Fraunhofer, quando as partículas são maiores que o comprimento de onda da luz [143]. A intensidade da luz difratada é proporcional ao quadrado do tamanho da partícula, contudo os ângulos de difração dependem inversamente dele.

Figura 4-10: (A) Esquema ilustrativo do processo de difração de um feixe laser ao passar por partículas suspensas em um meio e, (B) histograma dos dados com uma função cumulativa da distribuição do tamanho de partículas [143].

Na técnica de espalhamento de luz, geralmente, se utiliza um feixe laser como fonte de luz, numa combinação de filtros ópticos, lentes, fotodetectores e detector multielementos acoplados a um computador o que possibilita a obtenção em tempo real da distribuição de tamanho de partículas a partir dos dados de difração. Os softwares empregados no cálculo da distribuição e dos valores médios de tamanho de partículas realizam os cálculos em termos de uma função de distribuição fracional (termo estatístico) e de fatores apropriados de formato das partículas como comprimento, área de superfície e volume, assumindo como padrão a simetria esférica [144]. A representação da distribuição de tamanho de partículas é então realizada através de um histograma em base logarítmica e de uma função acumulativa em tamanhos (**Figura 4-10B**).

O intervalo de tamanhos de partículas passíveis de determinação através desta técnica, em geral, está entre centenas de nanômetros a um ou dois milímetros. Entretanto, este intervalo pode variar em função do equipamento e de sua

configuração. Esta técnica independe da densidade das partículas e, aquelas mais finas, isto é, menores que o intervalo de medição, acabam sendo excluídas dos dados.

4.2.6 Análise térmica diferencial, termogravimetria e diagrama de fases

O princípio da técnica de análise térmica diferencial (DTA) consiste na medição da diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, quando submetidas simultaneamente as mesmas condições experimentais tais como: taxa de aquecimento, atmosfera e tipo de cadinho [145].

A termogravimetria (TG) é uma técnica fundamentada na variação de massa de uma amostra em função do tempo e temperatura a partir do seu aquecimento a temperatura controlada. Esta técnica é muito eficiente para verificação de reações químicas prováveis em uma amostra, sendo possível identificá-las claramente devido à alta precisão das medidas para qualquer variação de massa. Geralmente, a TG é realizada simultaneamente à DTA, caso o equipamento disponha desta funcionalidade.

A técnica de DTA é apropriada para caracterizar fenômenos físicos ou químicos que envolvam a variação de temperatura. Assim, é possível observar transições de fases (fusão, ebulição, sublimação, mudanças de estrutura cristalina, solidificação) ou reações químicas de desidratação, decomposição, óxido-redução, entre outras reações que resultem em fenômenos exotérmicos ou endotérmicos. Esta técnica também é frequentemente utilizada para a construção de diagramas de multicomponentes [146], dada sua alta sensibilidade em detectar variações muito pequenas de entalpia nos materiais. Curvas obtidas durante o aquecimento são preferíveis em alguns casos, pois no resfriamento pode ocorrer o super-resfriamento da amostra.

A técnica de DTA é a principal técnica utilizada na determinação de diagramas de equilíbrio de fases de um sistema (**Figura 4-11**), que são representações gráficas de pontos e linhas que descrevem suas mudanças de fases.

Em um diagrama de fases, define-se como: (i) linha *liquidus* aquela que delimita a região de estabilidade da fase líquida; onde acima dela o sistema é completamente líquido, e abaixo, o sistema contém uma fase líquida em equilíbrio com uma fase cristalina, de tal maneira que a linha *liquidus* representa a solubilidade máxima (saturação) da fase sólida na líquida e une os pontos de fusão completa no sistema

[147]; e (ii) linha solidus aquela que delimita a região sólida do sistema, onde abaixo dela o sistema é completamente sólido e acima, a fase sólida coexiste em equilíbrio com uma fase líquida, de tal maneira que representa o início da fusão no sistema, a partir da primeira fase líquida durante o aquecimento.

Figura 4-11: Exemplo da determinação de um diagrama de fase binário hipotético a partir das curvas de DTA para diversas composições [146].

Define-se também um composto de fusão congruente aquele que funde a uma temperatura fixa sem se dissociar, originando uma fase líquida de igual composição. Um sólido que apresente uma mistura dispersa de duas fases sólidas dentro de um sistema é considerado um sólido com a composição do eutético [147]. O ponto eutético é considerado um ponto invariante, ou seja, configura um evento isotérmico, pois a adição ou remoção de calor provoca apenas uma variação da proporção entre as fases, sem alteração de sua temperatura [147]. Como ilustrado na **Figura 4-11**, o ponto eutético é a intersecção de duas curvas líquidus, representando no estado líquido uma solução saturada em ambos os componentes.

Quando um composto é instável a temperaturas elevadas e se dissocia durante a fusão, originando uma fase líquida e outra sólida, ambas de composições diferentes da fase sólida original, é definido como de fusão incongruente. O ponto de equilíbrio destas três fases é definido como ponto peritético e é também considerado invariante.

Para o caso hipotético de um sistema A – B [146], as curvas de aquecimento obtidas a partir da técnica de DTA, ilustradas na **Figura 4-11**, podem ser utilizadas na determinação de seu diagrama de fases. A forma dos picos obtidos nesses aquecimentos é influenciada pelo tipo de evento térmico em questão.

Nos casos das curvas 1, 2 e 3, por exemplo, têm-se sempre picos estreitos e relativamente simétricos, que são característicos de reações que resultam na fusão de um composto de fusão congruente e/ou mudança de fase (curvas 1 e 2) e reações eutéticas (curva 3).

Por outro lado, observa-se na curva 4, situada em uma composição intermediária entre um ponto eutético e um ponto peritético, uma diminuição na intensidade do pico estreito, característica da reação eutética, por conta da distância em relação ao ponto eutético invariante. O segundo pico da curva 4 aparece alargado, caracterizando uma fusão que acontece lentamente, que é o caso da mistura líquido mais sólido C: conforme se aumenta a temperatura, a quantidade de fase líquida vai aumentando devido a fusão gradual do sólido C.

O comportamento da curva 5 é semelhante ao da curva 4, com a ocorrência de dois picos estreitos, o primeiro refere-se à reação eutética e o segundo à reação peritética, enquanto o último pico, alargado, sinaliza a fusão gradual do sólido A.

A curva 6 é típica da fusão incongruente de um composto, neste caso o efeito térmico é maior que qualquer outra composição que cruze a isoterma do peritético. Na curva 7, o alargamento do pico é bastante pronunciado, indicando uma larga faixa de temperatura entre a reação peritética e a fusão total da mistura. Finalmente, a curva 8 mostra a transformação de estado sólido $A + C \Rightarrow A$ e sua fusão.

4.3 Simulação atomística computacional de estrutura cristalográfica

Na descrição da teoria de simulação computacional utilizada neste estudo, serão abordados apenas os conceitos físicos essencialmente importantes a este trabalho, deixando-se de lado o intenso tratamento matemático que descreve todo o processo desta técnica a fim de possibilitar ao leitor um entendimento mais claro do método.

4.3.1 O conceito de energia de rede

O conceito de cristal ideal, isto é, um cristal perfeito, baseia-se na hipótese da repetição infinita de uma mesma estrutura elementar, que é constituída por um arranjo periódico tridimensional de átomos ou íons. A partir dessa definição, qualquer estrutura cristalina pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos/íons, o qual é denominado base, ligados a cada ponto desta rede e que se repetem espacialmente formando a estrutura do cristal [111,148,149].

A principal razão da estabilidade que os compostos iônicos demonstram é a atração entre os íons de cargas com sinais opostos. Esta atração aproxima os íons, diminuindo a energia do sistema dando origem a uma rígida rede tridimensional. Uma medida da estabilização provocada pela orientação dos íons com cargas opostas num sólido iônico é a energia da rede. Cabe então definir dois conceitos distintos de energia em uma rede cristalina: o de energia de coesão e o de energia de rede. Define-se como energia de coesão de um cristal a energia necessária para separá-lo em átomos livres (em repouso), mantendo-se as configurações eletrônicas; sendo as distâncias de separação infinitas. Já a energia de rede é definida como aquela necessária para desmembrar o cristal em seus componentes, isto é, íons/átomos livres em repouso e distantes infinitamente, em um mol de um sólido iônico.

O ponto de partida para a maioria das técnicas de simulação atomística é o cálculo da energia da rede. Para efeitos de simulação computacional, utilizamos o termo rede perfeita, ou seja, uma rede idealizada que se apresenta sem nenhuma distorção ou impureza. Em princípio, a energia interna (energia da rede) de um sólido de muitos corpos depende explicitamente das posições e momentos de todos os elétrons e núcleos, sendo necessárias simplificações do problema para que se alcance uma solução. A primeira simplificação consiste em se assumir que o efeito dos elétrons será em grande parte incorporada em um átomo/íon ideal, e que a energia pode ser decomposta em uma expansão em termos de interações entre diferentes subconjuntos do número total de átomos, considerando-se a energia da autointeração dos átomos e as energias de interação entre dois, três ou mais corpos. Quanto mais distantes dois átomos estiverem, mais fraca será sua interação; sendo então necessária a introdução de uma distância máxima de interação para simplificar a tarefa computacional. A forma explícita da interação entre os átomos é normalmente

escolhida com base nas percepções físicas quanto à natureza das forças entre as partículas. Por exemplo, considerando-se um cristal iônico a representação natural da energia potencial seria a soma do potencial coulombiano mais um potencial de interação de dois corpos (i. e. Buckingham, harmônico etc.).

A energia da rede por cela unitária pode ser decomposta em duas partes: contribuições devidas às interações de longo-alcance (interação coulombiana) e contribuições devido às interações de curto-alcance (Buckingham, Morse, harmônica ou outro tipo de interação). Assim, podemos escrever a energia da rede, como:

$$U_{rede} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) \quad (4-29)$$

cujo primeiro termo representa a interação coulombiana que é de longo alcance, onde i e j representam os íons da cela unitária e a soma se estende sobre todas as celas da rede e, q_i e q_j são as cargas iônicas. O segundo termo representa o potencial (ou combinação de potenciais, conforme o caso) de curto alcance em função da distância r_{ij} de separação entre os íons. O somatório exclui os casos onde $i=j$, que são as interações dos íons com eles mesmos.

4.3.2 A interação coulombiana (potencial de longo alcance)

Nos cristais iônicos e semi-iônicos, o que se observa em relação à energia de coesão da rede cristalina é que ela em quase sua totalidade é consequência da interação eletrostática atrativa entre as cargas negativas e positivas. Também neste caso, as forças magnéticas são ínfimas, assim como é desprezível a atração gravitacional entre as partes. Contudo, há outras interações não desprezíveis como energias de troca, forças de van der Waals, entre outras. Desta forma, pode-se dizer que a interação coulombiana é a contribuição predominante (aproximadamente 90%) à energia de rede de um sólido cristalino sendo descrita por:

$$U_{ij}^{coulombiana} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4-30)$$

com a soma estendendo-se sobre todas as células da rede e com i e j sendo íons distintos da cela unitária. Esta soma exclui o caso em que $i=j$, que são as interações dos íons com eles mesmos.

A dominância deste tipo de interação acarreta algumas complicações no seu emprego em simulação de redes periódicas. Estas complicações são conseqüências do aumento do número de interações entre íons e a área de superfície de uma esfera ($4\pi r^2$) enquanto que o potencial de interação entre dois íons cai com o inverso de r . Desta forma, a densidade de energia das interações de um íon em específico na origem da rede cristalina aumenta com a distância, levando o cálculo da energia total da rede (considerada uma soma de interações de pares) para a totalidade dos íons a uma soma infinita não convergente. Ewald [150] propôs uma solução para este problema considerando-se materiais tridimensionais, onde as condições de neutralidade da carga total e do momento de dipolo elétrico devem ser nulas para o sólido como um todo, para se chegar a uma série convergente com um limite bem definido. Com a finalidade de acelerar o processo, submete-se o termo coulombiano a uma transformada de Fourier, a qual é separada em duas componentes onde a primeira converge rapidamente no espaço real enquanto a segunda no espaço recíproco. Nessa transformação, a carga do íon é distribuída segundo uma curva gaussiana, fazendo com que a convergência da série seja acelerada [151]; estes cálculos foram bem detalhados por Catlow [152]. Desta forma, a energia devida ao potencial coulombiano, como uma função dependente de variáveis como as cargas iônicas, o número de celas unitárias e os seus respectivos volumes, a densidade de estados e o vetor da rede recíproca $\mathbf{G}$, pode ser descrita por:

$$U_{ij}^{coulombiana} = \sum_{ijl} q_i q_j \frac{4\pi}{V_c} \sum_{\mathbf{G}} \frac{e^{-G^2/4\eta^2}}{G^2} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} + \sum_{ijl} \frac{q_i q_j}{r_{ijl}} \text{erfc}(\eta r_{ijl}) \quad (4-31)$$

4.3.3 A interação entre dois corpos (potencial de curto alcance)

Para muitos materiais iônicos e semi-iônicos a interação entre dois corpos é predominantemente descrita utilizando-se o potencial de Buckingham (eq. (4-32)),

por reproduzir da melhor forma os parâmetros estruturais experimentais da grande maioria dos compostos.

$$V(r) = Ae^{\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (4-32)$$

Este potencial pode ser descrito em função dos parâmetros: A que representa a repulsão entre os íons i e j que se encontram a uma distância r entre si, ρ que possui relação com o tamanho e a rigidez dos íons e, C necessário para modelar a dispersão deste potencial.

A repulsividade ocorre à medida que dois átomos se aproximam e suas distribuições de cargas se superpõem, fazendo variar a energia eletrostática do sistema. Para distâncias suficientemente pequenas, a energia da superposição torna-se repulsiva devido ao princípio de exclusão de Pauli. As interações atrativas ocorrem devido a dipolos instantâneos formados pelo movimento dos elétrons num átomo [153] e podem ser descritas pelo potencial de forças de van der Waals (segundo termo da eq. (4-32)). Contudo, para átomos ligados covalentemente num sólido denominado como iônico, é necessário mais um termo para descrever esta condição, como é o caso do potencial harmônico (eq. (4-33)[154,155], baseado na hipótese de que dois íons estejam acoplados através de uma mola de constante k_h . Este sistema agiria como um sistema massa-mola-massa, podendo então ser descrito em função da distância de equilíbrio r_0 e do deslocamento iônico r (unidimensional) do sistema de acordo com:

$$V(r) = \frac{1}{2} k_h (r - r_0)^2 \quad (4-33)$$

4.3.4 Polarização iônica

A facilidade de distorção da distribuição de carga num íon, pela ação do campo elétrico externo, é o que se chama de polarizabilidade de um íon. As propriedades que caracterizam muitos sólidos como constantes dielétricas, frequência de fônons e formação de defeitos são uma consequência direta da polarização iônica do material.

Dick e Overhauser [156] propuseram um modelo (eq. (4-34) que descreve este tipo de polarização, conhecido como “*shell model*”.

Conceitualmente, o *shell model* se trata de um simples modelo mecânico onde um íon é representado por um caroço (o núcleo e os elétrons mais internos, contendo toda a massa iônica) e uma casca (os elétrons de valência mais susceptíveis ao efeito das modificações no campo elétrico local). A carga elétrica total do íon é dividida entre o caroço (X) e a casca (Y) (**Figura 4-12**), que estão acopladas por uma mola harmônica de massa desprezível e de constante elástica k .

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (4-34)$$

Figura 4-12: Representação esquemática do shell model [157].

Os parâmetros k e Y são obtidos através de ajustes das constantes dielétricas, elásticas e até mesmo dos fônons da rede. É importante ressaltar que a polarização ocorre apenas em um único íon não sendo, portanto, interiônica. Qualquer outra interação que porventura ocorra no sistema é de origem coulombiana, atuante sobre todas as espécies (cascas e caroços) dos íons constituintes do material. Mesmo se tratando de um modelo simples, sua reprodução é bastante precisa em relação aos dados experimentais.

A polarizabilidade dos íons é incluída neste modelo via acoplamento entre as forças de curto alcance e a polarização. Ou seja, as interações de dois corpos são consideradas entre as 'cascas' dos íons enquanto a interação coulombiana atua sobre todas as espécies (cascas e caroços) dos íons que compõem o material. Isto é feito porque a polarização induzida em um determinado íon é consequência da ação de um campo externo ou de um campo interno gerado pela criação de um defeito, proveniente do deslocamento e distorção da nuvem eletrônica, que deste modo

alteram as interações de curto alcance. Estas interações foram consideradas atuando somente entre as cascas, acoplando assim, a polarizabilidade aos efeitos de superposição das nuvens eletrônicas, o que a torna uma função dependente do ambiente. Desta forma, o potencial desse tipo de interação será descrito em função da constante de acoplamento k_s entre o caroço e a casca e o deslocamento ocorrido entre eles, da seguinte forma:

$$V(r) = \frac{1}{2} k_s r_{ij}^2 \quad (4-35)$$

4.3.5 A minimização da energia da rede e a energia livre

A minimização da energia da rede está diretamente relacionada ao mínimo da energia potencial nas proximidades das coordenadas atômicas/iônicas iniciais. Os mais modernos pacotes computacionais empregam métodos de segundas derivadas, em particular o método de Newton-Raphson, que minimiza a energia da rede em relação às coordenadas da rede cristalina [158]. Geralmente, podemos utilizar esse procedimento para calcular a posição de mínimo do potencial. Depois de sucessivas interações, atingirmos uma posição cada vez mais próxima do mínimo, onde a energia tende a se comportar harmonicamente.

O método da minimização da energia é eficiente desconsiderando-se o efeito da temperatura. Para sua inclusão é necessário o emprego da rede dinâmica (modos normais de vibração), um método descrito por Born e Huang [159]. A minimização da energia livre é então realizada considerando-se a energia livre de Gibbs ($G = F + PV$). No entanto, nas transformações do estado sólido, as variações de pressão e volume são muito pequenas, o que leva a consideração da energia interna U aproximadamente equivalente à entalpia $H(U \approx H)$ e a energia livre de Gibbs aproximadamente equivalente à energia livre de Helmholtz $F(G \approx F)$. Desta maneira, a energia livre de Gibbs é considerada em função da energia interna da rede U^{rede} e do modo normal de frequência ν de cada átomo i , como:

$$G \approx F = U^{rede} + \sum_i \left\{ \frac{h\nu_i}{2} + kT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{kT} \right) \right] \right\} \quad (4-36)$$

Pode-se notar que a energia livre de Gibbs é composta de três contribuições: i - energia interna da rede (energia potencial de ligação entre as espécies químicas que compõe a rede), ii - soma das energias de ponto zero dos osciladores e iii - energia de excitação dos osciladores, dado pelo peso estatístico de Boltzmann.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão elencados os parâmetros adotados em cada etapa experimental realizada no decorrer deste trabalho.

5.1 Obtenção das amostras de microcristais

Os métodos (e técnicas) empregados na preparação de amostras foram o de reação no estado sólido para o material de partida destinado ao crescimento de fibras, a técnica de micro-pulling-down para o crescimento de fibras monocristalinas, e o de precursores poliméricos para obtenção dos microcristais na forma de pó. Amostras destinadas à DRX para a construção do diagrama de fases foram simplesmente calcinadas ou fundidas.

Para as diferentes amostras preparadas, foram utilizados reagentes de diferentes lotes e origens. De modo a evitar uma descrição repetitiva dos mesmos para cada tipo de preparação, optou-se por apresentá-los logo a seguir na **Tabela 5-1**.

Tabela 5-1: Reagentes utilizados na obtenção das amostras de microcristais.

reagente	pureza (%)	fabricante	ponto de fusão (°C) [160,161]
material de partida para crescimento de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$, microcristais na forma de pó, e amostras para DRX do diagrama de fases (utilizados no Brasil)			
Li_2CO_3	PA	Merck	1570 (Li_2O)
La_2O_3	99,99	Alfa Aesar*	2310
Nd_2O_3	99,997	Alfa Aesar*	2320
Eu_2O_3	99,997	Alfa Aesar*	2350
WO_3	99,998	Alfa Aesar	1472
APT (paratungstato de amônia)	≥99	Sigma-Aldrich	600 (decomposição)
EDTA (ácido etilendiaminotetracético)	99,4-100,6	Sigma-Aldrich	237-245
HNO_3 65%	PA	Merck	120 (ebulição)
NH_4OH	99,999	Alfa Aesar	37,7 (ebulição 25%)
EG	99	Alfa Aesar	197,3 (ebulição)
análise térmica para construção do diagrama de fases e crescimento de fibras de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (utilizados na Alemanha)			
Li_2CO_3	99,99	Merck	1570 (Li_2O)
La_2O_3	99,99	Alfa Aesar*	2310
Nd_2O_3	99,997	Alfa Aesar*	2320
Gd_2O_3	99,999	Alfa Aesar	2420
Yb_2O_3	99,9999	Alfa Aesar	2435
Y_2O_3	99,999	Alfa Aesar*	2690
WO_3	99,998	Alfa Aesar	1472

5.1.1 Material de partida para o crescimento de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$

Os materiais de partida para o crescimento das fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, foram previamente preparados pelo método de reação no estado sólido em dois fornos tubulares de aquecimento resistivo (conforme disponibilidade): um de confecção própria do laboratório, equipado com um controlador de temperatura Eurotherm modelo 2416 ou um comercial, fabricado pela empresa JUNG, equipado com um controlador de temperatura Novus N1200.

Foram misturados, em almofariz de ágata, os reagentes de pureza analítica (Tabela 5-1) La_2O_3 , Eu_2O_3 , WO_3 e Li_2CO_3 em razões molares apropriadas de acordo com as seguintes reações:

A mistura dos reagentes foi acondicionada em navículas de platina e calcinada sob atmosfera ambiente em um único passo. A calcinação foi realizada a uma taxa de aquecimento constante de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ até alcançar 750°C (com exceção do $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$), sendo mantida nesta temperatura por um período de 48 h. O $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, por apresentar temperatura de fusão mais baixa, foi calcinado a temperatura de 650°C . Após este período, os materiais sintetizados foram resfriados pela inércia do forno a temperatura ambiente.

5.1.2 Crescimento de fibras monocristalinas

Fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ em equipamento de aquecimento resistivo

Fibras monocristalinas foram crescidas em um sistema de μ -PD, disponível no Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN, no modo resistivo (modificação de um equipamento comercial – **Figura 5-1**) sob atmosfera ambiente com taxas de puxamento que variaram entre 0,03 - 0,20 mm/min (valores estabelecidos neste trabalho). Os materiais foram fundidos em cadinhos de $\text{Pt}_{95}\text{Au}_5$ confeccionados manualmente com capilares de 0,8 mm de diâmetro externo. Foram utilizados como materiais de partida misturas de pós dos tungstatos duplos pré-sintetizados pelo método de reação no estado sólido de acordo com a equação (5-4), onde $x = 0; 0,005; 0,01; 0,03; 0,07; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 1,0$. A adição de 5 mol% de $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ no material de partida foi inicialmente utilizada pois melhorava o aspecto final da fibras. A necessidade de adição deste material é justificada através dos resultados e conclusões obtidos e discutidos no estudo do diagrama de fases (seção 6.3.1).

Como semente, utilizou-se fibras de LLW. A posição, o tamanho e a forma do menisco foram ajustados manualmente através da corrente que passa pelo cadinho e pelo *after-heater* (ver **Figura 4-4A**). A taxa de puxamento foi também variada por se tratar de parâmetro essencial para manter a estabilidade ou corrigir imperfeições do menisco durante o processo. O monitoramento do crescimento em tempo real se deu a partir do controle visual do menisco e de toda região que compreende a base do cadinho e a metade do *after-heater* pela observação com o auxílio de um vídeo-microscópio de inspeção modelo InfiniVar CFM-2TM, da Infinity Photo-Optical Company, acoplado à uma câmera Gradiente. A imagem foi obtida através de conexão da câmera a um monitor de vídeo marca Sony e ao computador com o auxílio de uma placa de vídeo da Pinnacle.

Figura 5-1: Imagens [37] (a) do equipamento de μ -PD utilizado de aquecimento resistivo; (b) e (c) dos cadinhos confeccionados manualmente com dimensões aproximadas de 4,0 (largura) x 15,0 (comprimento) x 2,0 (altura) mm³ com capilares com 1,5 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro externo.

Fibras de $\text{TR}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ em equipamento de aquecimento indutivo

Fibras cristalinas foram crescidas a partir de misturas dos compostos base (Li_2CO_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 e WO_3), não calcinadas, na proporção em que se formam os compostos $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. A composição do material de partida variou em

função da relação $(1-x) \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + x \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de $0,47 \leq x \leq 0,54$; onde os experimentos de crescimento foram realizados sequencialmente a partir de composição rica em $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Figura 5-2: Imagens do sistema de crescimento de μ -PD disponível no IKZ. (a) Tubos de alumina para isolamento térmico e cadinho de Pt. À direita da imagem estão o cadinho de platina e o after heater de alumina. (b) Configuração e (c) câmara de crescimento.

Os experimentos foram realizados através da técnica de micro-pulling-down (μ -PD) em um sistema de crescimento, com aquecimento no modo indutivo, com controle computadorizado de potência; de construção própria do *Institut für Kristallzüchtung* (IKZ-Berlin), na Alemanha (**Figura 5-2**). Os crescimentos foram monitorados por vídeo através de uma camera CCD acoplada ao computador. Utilizou-se cadinhos de Pt (com tampa) com capilares de 2 mm de comprimento e diâmetro interno de 0,8 mm, de formato cônico na base. A velocidade de puxamento ideal, isto é, velocidade no qual o processo de crescimento é controlado para obtenção

de fibras com diâmetro constante e sem irregularidades superficiais, foi de 0,04 mm/min. Para garantir o controle do gradiente térmico durante o processo, tubos de alumina foram utilizados como envoltórios (*after-heater*) para o cadinho de forma a preservar o calor na região de crescimento. Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera ambiente, com a câmara de crescimento fechada.

A mistura de reagentes permaneceu, previamente aos crescimentos, por algumas dezenas de minutos sob aquecimento para decomposição dos carbonatos. Posteriormente, verificou-se a necessidade de calcinar a 630°C em forno mufla por 24 h a mistura de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ para a decomposição prévia do carbonato, melhorando desta forma a homogeneização do líquido no cadinho de crescimento. A partir de então, a fusão se deu de forma gradual e, no momento de observação de líquido na base do capilar, o procedimento do toque da semente foi efetuado. O efeito que a massa do material utilizada acarreta no controle de crescimento também foi avaliada. Crescimentos de fibras do material simplesmente dopado com Nd e Yb também foram realizados para verificação do diagrama de fases proposto.

5.1.3 Microcristais de $\text{Nd:LiLa(WO}_4)_2$ pelo método dos precursores poliméricos

Os procedimentos adotados inicialmente (**Figura 5-3**) nas sínteses de microcristais de Nd:LLW pelo método dos precursores poliméricos, foram baseados em diversos trabalhos relatados na literatura a respeito de nanocristais de compostos óxidos [80,86,162,163], sendo necessárias algumas modificações. Na **Tabela 5-1** estão discriminados os reagentes utilizados neste processo de síntese. A seguir, são descritos tais procedimentos.

Nas primeiras experiências, o paratungstato de amônio hidratado, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (aqui denominado APT), foi dissolvido em água deionizada, a 80°C sob forte agitação. Posteriormente, os precursores óxidos e carbonatos foram dissolvidos separadamente em HNO_3 diluído em H_2O ($\text{A}_2\text{CO}_3 - \text{HNO}_3: \text{H}_2\text{O}$ / razão 1:2; $\text{TR}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3: \text{H}_2\text{O}$ / razão 1:1) a temperatura ambiente sob leve agitação, resultando em soluções límpidas. Posteriormente, juntaram-se todas as soluções de cátions dissolvidos. Em seguida, se adicionou EDTA na solução de APT e também na solução catiônica a 80°C. Um volume de 25 mL de NH_4OH foi adicionado para controle do pH

das soluções, uma vez que o EDTA não dissolve completamente em meios ácidos. A proporção de EDTA obedeceu à razão molar $C_M=2$ ⁷.

As duas soluções contendo EDTA foram então misturadas e mantidas à temperatura de 90°C para evaporação do excesso de solventes. Tendo a solução alcançado o volume final de 20 mL, nesta mesma temperatura, alguns experimentos tiveram o ajuste do pH = 7 durante o processo de evaporação, enquanto outros apenas após. O ajuste foi realizado com gotas de NH_4OH sendo logo em seguida adicionado EG, com razão molar $C_E=1$ ⁸, sob aquecimento e forte agitação.

Figura 5-3: Fluxograma das etapas do processo de obtenção de microcristais de $\text{Nd:LiLa(WO}_4)_2$ pelo método dos precursores poliméricos a partir de informações obtidas na literatura, com adaptações.

⁷ A razão molar C_M determina o grau de quelação do metal pelo EDTA (fase orgânica) e é a razão entre as concentrações molares do metal $[\text{M}]$ e do agente quelante $[\text{EDTA}]$ (ver equação (4-1)).

⁸ A razão molar C_E determina o grau de poliesterificação da solução e é a razão entre as concentrações molares do agente quelante $[\text{EDTA}]$ e do diol $[\text{EG}]$ (ver equação (4-2)).

Como a adição do EG não resultou no aumento da viscosidade da solução, a partir de então, o recipiente (béquer) foi transferido para uma mufla a 250°C, sendo mantido a esta temperatura por 24 h para secagem. Durante as primeiras horas da secagem, a solução teve seu volume bastante reduzido, se tornou bastante viscosa e de cor marrom bem escuro. Após o período de secagem, o produto final obtido foi uma espuma marrom bem aerada sem traços de precipitado (pó branco). Por conseguinte, pulverizou-se este material em almofariz de ágata e, em seguida, o pó foi transferido a uma navícula de Pt para calcinação a 600°C, por um período de 6 h, a uma taxa de aquecimento de 100°C/h. Tal procedimento de calcinação não foi eficiente para decompor e evaporar o excesso de fase orgânica. Repetiu-se desta forma o mesmo procedimento. O produto final foi um pó branco. Para aumentar a cristalinidade das amostras, calcinações a temperaturas de 750°C e 850°C por 6 h foram realizadas.

Como na adoção do procedimento acima foi observada a presença de muitas fases secundárias, de difícil identificação, foram necessárias modificações significativas no procedimento ilustrado na **Figura 5-3**, de forma a manter a síntese controlada durante todo o processo. Os novos procedimentos são descritos a seguir e estão ilustrados na **Figura 5-4**.

Inicialmente, o EDTA foi dissolvido em H₂O a 80°C sob forte agitação, com pH ajustado com NH₄OH para o valor 8, com medição realizada com fitas indicadoras de pH fabricadas pela Merck. Após a obtenção de uma solução límpida e transparente, o EG foi adicionado. A temperatura e a agitação da solução foram mantidas constantes, durante uma semana, para obtenção de uma resina transparente, de coloração amarelo escuro e de consistência viscosa. As razões molares de EDTA utilizado em relação aos cátions foi de M:EDTA – 1:1,2 e de EG em relação ao EDTA foi de EDTA:EG – 1:8.

Após uma semana, o paratungstato de amônio hidratado – (NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆·4H₂O – (APT) foi dissolvido em água deionizada, a 80°C sob forte agitação. Posteriormente, os precursores óxidos, carbonatos e TR₂O₃ foram dissolvidos separadamente em HNO₃ diluído em H₂O na proporção 1:6, a temperatura ambiente e sob leve agitação, resultando em soluções límpidas. Todas estas soluções

foram mantidas sob aquecimento para evaporação do excesso do solvente. Não houve controle de pH nesta etapa.

Em seguida, foi adicionado quantidades iguais da resina obtida nas soluções individuais dos cátions e mantidas sob aquecimento e agitação. Todas as soluções apresentaram coloração amarelo escuro e transparentes sem precipitados. A partir de então, todas as soluções foram misturadas, e então o pH foi ajustado com NH_4OH , em valor para formação da solução final; e mantidas sob forte agitação e a 60°C , para evaporação do excesso de solvente e para aumentar a viscosidade, durante dois dias. O controle do pH com etilenodiamina foi necessário para evitar precipitação.

Após a obtenção de uma resina transparente a mesma foi transferida a um forno mufla para formação da resina preta a 180°C por 2 h. Após esse período, a temperatura foi elevada para 250°C para secagem durante 12 h. Ao final do processo foi obtido um “puff” preto, de volume bem expandido e de morfologia bem porosa.

Figura 5-4: Fluxograma das etapas do processo de obtenção de microcristais de Nd:LLW pelo método dos precursores poliméricos.

5.1.4 Caracterização do diagrama do sistema $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

As amostras utilizadas nos experimentos de DTA não puderam ser reaproveitadas para análises de DRX devido sua forte aderência aos cadinhos. Por esta razão, amostras com massas maiores (em torno de 500 mg) foram preparadas em diferentes composições a partir dos reagentes Li_2CO_3 , La_2O_3 e WO_3 com esta finalidade. As amostras foram misturadas em almofariz de ágata e acondicionadas em navículas de Pt. Tais amostras foram aquecidas até suas temperaturas de fusão, exceto para as amostras cujo ponto de fusão estava acima de 1200°C (limite do forno), sendo esta então a temperatura máxima; e resfriadas. Perdas de massa, além das daquelas esperadas por desidratação e liberação de CO_2 não foram observadas (ver análise térmica dos reagentes na seção 5.2.6). Ambos os processos foram realizados a uma taxa constante de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ em um forno tubular JUNG equipado com um controlador de temperatura Novus N1200. As temperaturas de aquecimento e aparência final das amostras são descritas na **Tabela 5-2** e **Figura 5-5**.

Tabela 5-2: Condições de tratamento térmico das amostras para DRX no sistema pseudobinário $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - $(1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

amostra (x)	temperatura ($^\circ\text{C}$)	tempo (h)	aparência após resfriamento
$\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	1250	24	pó branco calcinado
0,10	1200	24	pó branco calcinado
0,40	1150	-	fundida
0,45	1072	-	fundida parcialmente
0,46	1072	-	fundida parcialmente
0,47	1020	-	fundida parcialmente
0,48	1020	-	fundida parcialmente
0,49	1020	-	fundida parcialmente
0,50	1020	-	fundida parcialmente
0,51	1020	-	fundida parcialmente
0,52	1030	-	fundida parcialmente
0,65	900	-	fundida parcialmente
0,90	770	-	fundida
$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	770	-	fundida

Figura 5-5: Aparência final de algumas das amostras para DRX do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Nas imagens: da esquerda, amostras em pó, sinterizada e fundidas; da direita, amostras parcialmente fundidas.

As amostras de composições $x = 0,40; 0,50; 0,65$ de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, preparadas para DRX, também foram utilizadas para realização de MEV. Para tanto, as amostras foram acondicionadas em cadinhos de Pt, específicos para análise térmica, sendo fundidos no sistema de μ -PD (de aquecimento resistivo), conforme ilustra a **Figura 5-6**. Como o sistema de μ -PD não dispõe de controlador de temperatura, o controle do aquecimento e do resfriamento das amostras foi realizado através de rampas de porcentagem de corrente elétrica do controlador de potência do sistema.

Desta maneira, as amostras foram aquecidas até sua fusão (controle visual) no intervalo de 10 min. Após a fusão, as amostras ficaram por um período de 30 min em homogeneização, para em sequência serem resfriadas (programação automática) a uma taxa de 1% a cada 20 min. Após resfriadas, as amostras foram cortadas numa cortadora IsoMet com um disco de corte diamantado e em sequência, levemente polidas com lixas 2500 e 4000, sendo em seguida limpas em solução de álcool etílico 99% em ultrassom por 15 min.

Algumas amostras quebraram durante os processos de polimento ou de limpeza por ultrassom. Por esta razão, algumas delas foram analisadas embutidas nos próprios cadinhos nas quais foram preparadas e outras, apenas os maiores pedaços possíveis de serem manuseados.

Figura 5-6: Imagens da montagem experimental no sistema μ -PD (modo resistivo) para a preparação de amostras para MEV do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ e das amostras nas composições de $x = 0,40$; $0,50$ e $0,65$, fundidas e resfriadas em cadinhos de Pt específicos para análise térmica.

5.2 Caracterização dos microcristais

5.2.1 Difractometria de raios X

Todas as amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas por DRX no Laboratório Multiusuários do CNPq na Universidade Federal do Ceará – UFC (processo n.º 402561/2007-4, Edital MCT/CNPq n.º 10/2007). De acordo com a disponibilidade, foram utilizados dois diferentes difratômetros (ambos com catodo

de Co com $\lambda_{K\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$): o Rigaku DMAXB equipado com um monocromador curvado de grafite e, o Panalytical Xpert Pro MPD equipado com um monocromador híbrido (consistindo em um espelho e um monocromador de Ge para o feixe incidente). Ambos os equipamentos são bastante precisos na coleta de dados para determinação de parâmetros de cela unitária com casas decimais de quatro algarismos significativos. Os dados foram coletados a temperatura ambiente no intervalo 2θ de 10° a 120° com varredura em passos de $0.013^\circ/5s$. Todos os dados experimentais foram comparados com os dados contidos no ICSD [164] (banco de dados de acesso disponibilizado gratuitamente pela CAPES), cujas informações sobre as fichas cristalográficas são discriminadas na **Tabela 5-3**.

Tabela 5-3: Fases e fichas cristalográficas indexadas no ICSD [164] utilizadas no refinamento de Rietveld dos dados de DRX.

fase	estrutura cristalográfica	simetria espacial	número do grupo espacial	ficha cristalográfica
$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	triclínica	$P-1$	2	21048
Li_2WO_4	tetragonal	$I4_1/amd$	141	10479
$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$	tetragonal	$I4_1/a$	88	261829
$\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	triclínica	$P-1$	2	93721
$\text{LiNd}(\text{WO}_4)_2$	tetragonal	$I4_1/a$	88	155721
$\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$	triclínica	$P-1$	2	249456
Li_2CO_3	monoclínica	$C12/c1$	15	66941
Li_2O	cúbica	$Fm-3m$	225	173180
Li_2O	cúbica	$Fm-3m$	225	173206
La_2O_3	trigonal	$P-3m1$	164	160205
WO_3	hexagonal	$P6/mmm$	191	32001
WO_3	tetragonal	$P-42_1m$	113	86144

Inicialmente, a estrutura do LLW foi comparada com a do $\text{LiNd}(\text{WO}_4)_2$, pois ambos cristalizam no sistema tetragonal de grupo espacial n.º 88, uma vez que não havia dados cristalográficos disponíveis no ICSD sobre este material. As análises pelo método de Rietveld [137] dos dados experimentais foram realizadas, através do software GSAS [165], em cooperação com a Dra. Vera Lucia Mazzocchi e o Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente do Centro do Reator de Pesquisas do IPEN.

Como a determinação dos tamanhos de cristalitos (neste caso, dos microcristais na forma de pó) é realizada em função da largura do pico de difração (ver seção 4.2.1), a correção na largura do pico durante as análises de Rietveld leva em conta o fator instrumental. Por esta razão, também foram realizadas medidas de DRX para amostras de Si padrão número 640b do NBS (*National Bureau of Standards*), atual NIST (*National Institute of Standards and Technology*) dos Estados Unidos. A escolha deste padrão se deve ao fato de o mesmo possuir partículas grandes e uniformes, de modo que o alargamento observado em seus picos de difração pode ser atribuído principalmente ao fator instrumental.

5.2.2 Microscopia óptica

Todas as fibras crescidas e amostras fundidas para caracterização do diagrama de fases foram avaliadas por MO, para avaliação de defeitos macroscópicos e segregação aparente, a partir de vídeo-microscópio de inspeção modelo InfiniVar CFM-2TM, da Infinity Photo-Optical Company, acoplado à uma câmera Gradiente; além de um microscópio óptico modelo DM-LP, da *Leica Instruments*, com lentes de aumento de 5 a 400 vezes, que possui captura e registro digital de imagens.

5.2.3 Espectroscopia óptica

Amostras de fibras monocristalinas de LLW, Eu:LLW e LEW com dimensões de 10 mm em comprimento e 0,7 – 0,8 mm em diâmetro foram analisadas através de espectroscopia óptica. Os espectros de excitação, fluorescência e tempo de vida de fluorescência foram coletados utilizando um fluorímetro modular Horiba Fluorolog 3 a temperatura ambiente. Todas as amostras foram excitadas em ângulo reto ao seu comprimento, com o feixe incidindo sobre a superfície das fibras o que dispensou desta forma a necessidade de polimento das amostras.

Amostras de microcristais na forma de pó de LLW foram prensadas em pastilhas (Tabela 5-4), contendo em média 40 mg de material e com dimensões de aproximadamente 0,5 mm de espessura e 5,0 mm de diâmetro. Todas as amostras, mantidas a 20°C, foram excitadas com laser de diodo QCW produzido pela empresa *Coherent* em 805 nm. Durante o bombeio, utilizou-se uma taxa de repetição de 5 Hz e duração de pulso em 150 μ s, $d(\%)=0,03\%$. A variação da potência foi controlada através da corrente aplicada ao diodo, variando entre os valores de 40 e 95 A. Como

neste tipo de diodo há uma forte tendência de divergência horizontal do feixe, o mesmo foi focalizado no meio ativo (pastilha) pela utilização de duas lentes cilíndricas (focos de -13 e -25 mm) para divergir sua componente vertical na saída do diodo. Antes da amostra, utilizamos uma lente esférica convergente (foco de 20 mm), obtendo um feixe quadrado com área de $5,33 \text{ mm}^2$ numa distância de 26,3 mm do centro desta lente. No arranjo desenvolvido, a luminescência retroespalhada do meio altamente dispersivo foi separada do feixe de bombeio utilizando-se um separador de feixes. Em seguida, foi analisada utilizando-se um espectrômetro *Ocean Optics*, modelo HR2000, que detecta comprimentos de onda no intervalo de 600-1090 nm. A montagem experimental descrita acima está ilustrada na Figura 5-6.

Estes experimentos foram realizados nas instalações e equipamentos disponíveis no IPEN em cooperação: com a Dra. Lilia Coronato Courrol (UNIFESP-Diadema), para o caso de fibras; e com a Dr. Laercio Gomes, Dra. Julia Maria Giehl e o Dr. Niklaus Ursus Wetter (CLA/IPEN), para o caso de microcristais na forma de pó.

Figura 5-7: Esquema do arranjo utilizado para o experimento de luminescência, sendo as lentes cilíndricas divergentes utilizadas para conformação do feixe. Acima à direita, foto do detalhe do arranjo, mostrando a pastilha (disco branco) [166].

Tabela 5-4: Amostras de microcristais na forma de pó de Nd:LLW 1 mol% para análise de luminescência.

amostra	tratamento térmico	tamanho máximo de aglomerados (mesh)
A	650°C – 12 h	≤ 25 µm (500)
A	750° C - 6 h	≤ 25 µm (500)
A	850° C - 6h	≤ 75 µm (200)
B	750° C - 6 h	≤ 25 µm (500)
B	850° C - 6h	≤ 75 µm (200)

5.2.4 Espalhamento de luz

Amostras do Nd:LLW sintetizado via método dos precursores poliméricos foram caracterizadas através da técnica de espalhamento de luz com a finalidade de se determinar a distribuição de tamanho de aglomerados. Todas as amostras foram dispersas em água deionizada contendo pirofosfato de sódio com a finalidade de evitar maior aglomeração durante o processo de medida. Os dados foram coletados em um equipamento CILAS modelo 1064 equipado com um laser de diodo de 3 W com comprimento de onda do feixe de 820 nm, que é capaz de medir partículas entre 0,04 – 500 microns. Os dados foram obtidos em colaboração com o Dr. José R. Martinelli do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN. Previamente à coleta de dados, todas as amostras foram dispersas por um ultrassom acoplado ao CILAS durante 60 s. A **Figura 5-7** ilustra o arranjo experimental utilizado nesta caracterização.

Figura 5-8: Diagrama ilustrativo da montagem experimental para determinação da distribuição de tamanho de partículas através da técnica de espalhamento de luz [167].

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de raios X por dispersão em energia

A MEV foi realizada a fim de se analisar a morfologia, o grau de aglomeração e o tamanho dos cristais de Nd:LLW sintetizados via método dos precursores poliméricos. A preparação das amostras para aquisição das imagens consistiu na dispersão do pó no porta-amostras contendo um adesivo a base de carbono e metalizadas com Pt. Utilizou-se um equipamento para MEV construído pela FEI, modelo Quanta 600FEG, sob tensão de 10 kV; pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT – EPUSP). Imagens foram obtidas por dois detetores diferentes, a saber, QBSD (elétrons retroespalhados) e SE (elétrons secundários – topografia da amostra). O tempo de coleta de dados na EDS foi de 80 s por ponto.

As amostras fundidas para caracterização do diagrama de fases também foram analisadas através da MEV. Todas as amostras foram recobertas com uma camada de carbono no LCT – EPUSP e analisada em um equipamento construído pela HITACHI modelo *Tabletop* TM3000 e equipado com o sistema de análise de EDS Quantax 70 construído pela Bruker disponível no CLA – IPEN. Imagens foram obtidas por dois detectores diferentes, a saber, QBSD (elétrons retroespalhados – análise química de

fases) e SE (elétrons secundários – topografia da amostra). O tempo de coleta de dados na EDS foi de 80 s por ponto. As tensões de análise foram de 5 kV para a MEV e de 15 kV para o EDS.

5.2.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Resinas precursoras de microcristais de Nd:LLW na forma de pó

Para avaliar a perda de massa orgânica e determinar a temperatura mais indicada pra tratamento térmico, a DTA/TG foi realizada em amostras de resinas precursoras de microcristais de Nd:LLW com massa aproximada de 30 mg. Foi utilizado um sistema acoplado DTA/TG da TA Instruments, modelo SDT2960 (disponível no IPEN), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de ar comprimido de 100 mL/min e cadinhos de platina.

Mistura de óxidos precursores do sistema $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Esta etapa foi desenvolvida durante estágio de doutoramento sanduíche, no *Leibniz-Insitut für Kristallzüchtung* (Instituto Leibniz de Crescimento de Cristais) em Berlim, na Alemanha, sob orientação do Dr. Detlef Klimm, como parte do Programa CAPES/DAAD - PROBRAL.

Inicialmente, os reagentes utilizados neste estudo (discriminados na **Tabela 5-1**) foram analisados através da DTA (curvas ilustradas na **Figura 5-9**), partindo de 100°C até 800°C (Li_2CO_3), 1250°C (TR_2O_3 , TR = La, Nd, Gd, Yb) e 1450°C (WO_3), para verificação de possíveis hidratações e também quanto a sua reatividade com os diferentes cadinhos disponíveis.

O Li_2CO_3 apresentou fusão em torno de 723°C, com subsequente decomposição em Li_2O , notada pela perda de massa devido à liberação de CO_2 (**Figura 5-9A**). Este comportamento está de acordo com trabalho de Pasierb et al. [168]. Não há eventos térmicos relativos à desidratação deste reagente na curva de DTA.

O WO_3 apresentou duas transformações polimórficas em 745,5°C e 902,5°C, respectivamente (**Figura 5-9B**), estando de acordo com o trabalho de Ivanova et al. [108] (ver **Figura 3-3**). Entretanto, constatou-se que o WO_3 reage com cadinhos de Al_2O_3 à temperatura de 1204,8°C seguida de intensa evaporação. Por esta razão, todos os experimentos de DTA foram realizados em cadinhos de $\text{Pt}_{95}\text{Ir}_5$, sendo utilizadas tampas de Pt para evitar perdas de material por evaporação, e também, de fluxo de calor.

Figura 5-9: Curvas de DTA/TG dos reagentes: (A) Li_2CO_3 , (B) WO_3 (apenas a medida relativa ao cadinho de Pt foi realizado no modo DSC em equipamento diferente do utilizado durante todo o estudo), (C) La_2O_3 , (D) Nd_2O_3 , (E) Gd_2O_3 , (F) Yb_2O_3 .

O La_2O_3 apresentou três perdas acentuadas de massa relativas à sua desidratação e consequentes decomposições e liberação de CO_2 (**Figura 5-9C**). A perda total de massa foi estimada em 4,10%. Este resultado está de acordo com o trabalho publicado por Shu et al. [169,170]. No intervalo de temperaturas avaliado, não se observou nenhum evento térmico que pudesse ser atribuído às transformações polimórficas e/ou fusão.

O Nd_2O_3 apresentou curvas similares às do La_2O_3 (**Figura 5-9D**), com três suaves perdas de massa relativas à sua desidratação e consequentes decomposições e liberação de CO_2 . A perda total de massa foi estimada em 2,34%. Este resultado está de acordo com [170]

Ambos o Gd_2O_3 (**Figura 5-9E**) e Yb_2O_3 (**Figura 5-9F**) não apresentaram nenhum evento térmico relacionado a perdas de massa, transformação polimórfica e fusão.

Os tungstatos, quando fundidos, apresentam um acentuado efeito de capilaridade em contato com a platina, conforme ilustrado na **Figura 5-9a**. Devido a isto foram utilizados cadinhos mais longos de forma a evitar transbordamento das amostras durante as análises, evitando desta forma que o sensor do equipamento de DTA fosse danificado.

Figura 5-10: (A) Ilustração do efeito de capilaridade de uma amostra fundida de LLW em um cadinho de Pt no formato tradicional num ensaio de DTA. (B) Exemplo de cadinhos mais longos (tipo cálice) utilizados durante todo o estudo no IKZ.

Para o início das análises misturas dos reagentes em proporções apropriadas foram preparadas em um almofariz de ágata para os compostos $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ de acordo com as seguintes equações:

Tais misturas não foram calcinadas, contudo sendo conhecido o fato de que ambos o La_2O_3 e o Nd_2O_3 são óxidos higroscópicos [169,170], o percentual de desidratação foi considerado na composição da mistura do $La_2W_2O_9$ e de $La_2W_2O_9:TR$ (para o caso do estudo dos efeitos de dopagem). Este procedimento teve por objetivo evitar desvios estequiométricos durante as análises térmicas devido às perdas de massa por água e, também, de carbonatos adsorvidos pelo reagente. A mistura para o $Li_2W_2O_7$ foi adicionada ao cadinho, subsequentemente a cada novo experimento, sendo realizadas até 10 análises por cadinho. Por esta razão, as medidas foram realizadas com amostras contendo massa inicial média de 35 mg e com massa final média, no último experimento, de 45 mg.

Para a obtenção de uma boa homogeneização das amostras durante as DTAs, dois aquecimentos e resfriamentos sucessivos foram realizados e, apenas a segunda curva de aquecimento (quando necessária a de resfriamento) foi considerada para análise. Todas as medidas foram realizadas com fluxo de 20 mL/min de O_2 (99,9999%) e com taxas de aquecimento e resfriamento constantes de 10 °C/min.

Os dados foram coletados em um equipamento de análise térmica produzido pela NETZSCH modelo STA 449 *Jupiter* (**Figura 5-11**), dotado de controle de atmosfera e de suporte específico para os cadinhos utilizados neste estudo. As calibrações de temperatura e sensibilidade foram realizadas a partir dos pontos de fusão do In, Zn, Au e Ni além da transformação de fase do $BaCO_3$. O erro sistemático de temperatura não excedeu $\Delta T = \pm 2^\circ C$. A interpretação dos dados foi realizada através do software NETZSCH *Proteus – Thermal Analysis* versão 5.2.1.

Como todas as composições das amostras analisadas foram determinadas através de uma balança com resolução de 0.01 mg, os erros de concentrações podem ser negligenciados se comparados com os erros oriundos das calibrações de temperatura e sensibilidade. Além disso, o erro estatístico dos eventos térmicos foi

calculado através do desvio padrão das temperaturas de onset, a partir de várias medidas com amostras diferentes, e este erro foi desprezível em relação ao da calibração do equipamento.

Figura 5-11: À esquerda: modelos de suporte e de cadinhos para medidas de: DSC (do tipo panela) e de DTA (do tipo taça), estes últimos utilizados nesse trabalho. À direita: diagrama esquemático do equipamento de DSC/DTA/TG utilizado [171].

5.3 Simulação computacional da estrutura cristalográfica do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$

Esta modelagem foi desenvolvida em cooperação com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Mario E G Valerio, do Depto. de Física da Universidade Federal de Sergipe. O escopo principal da modelagem foi investigado pelo Dr. Jomar Batista Amaral, sendo aqui descritos apenas os resultados cuja interpretação dos resultados simulados se deu em conjunto com ambos os grupos de pesquisa. Desta forma, deseja-se nesta tese apenas mostrar a viabilidade do uso desta técnica como ferramenta de apoio ao crescimento de cristais. A modelagem na íntegra deve ser consultada na tese de doutorado do Dr. Jomar Amaral [157].

5.3.1 O programa GULP

O GULP (*General Utility Lattice Program*) [172–174] é um programa de simulação computacional, desenvolvido por Julian Gale, Curtin University of Technology, Austrália; estruturado num conjunto de rotinas para cálculos baseados na minimização da energia da rede cristalina. Este programa permite o cálculo de energias de defeitos, obtenção dos parâmetros potenciais interatômicos através de métodos empíricos, cálculo de diversas propriedades de um cristal e a obtenção dos parâmetros para o modelo de polarizabilidade iônica (*shell model*). Para a correta reprodução dos materiais é necessário informar no arquivo de entrada do GULP os elementos que compõem a célula unitária do cristal, bem como, suas posições, o grupo de simetria e as posições da unidade assimétrica que representa todas as posições dos íons na rede cristalina do material. Deve-se também informar os parâmetros do modelo de polarização iônica, carga da casca, carga do caroço e constante elástica do modelo casca-caroço; além dos parâmetros dos potenciais. Quanto aos dados de saída do GULP podemos citar as posições dos íons após a relaxação da rede, os parâmetros de rede da cela unitária, as constantes elásticas, as constantes dielétricas, a frequência de fônons, a curva de dispersão de fônons, energia de Helmholtz ou energia interna ou entalpia por cela unitária do material e a energia de formação dos defeitos (vacâncias, interstícios e impurezas).

5.3.2 Parametrização dos potenciais

A obtenção dos parâmetros dos potenciais de curto alcance é fundamental para um subseqüente cálculo das energias de formação de defeitos. Para isso, o GULP possibilita a escolha do potencial mais adequado para descrever a forma com que os constituintes de cada material interagem entre si. Como a classe dos tungstatos é iônica, utilizou-se o potencial de Buckingham. A inclusão do termo potencial harmônico foi necessária devido ao caráter covalente da ligação entre o tungstênio e o oxigênio.

Utilizamos a técnica do ajuste empírico, que consiste em ajustar os parâmetros do potencial de curto alcance (A , ρ , C , Y e k) até que os valores dos parâmetros de rede e outras propriedades estejam as mais próximas possíveis de valores descritos nos bancos de dados. Deste modo obteve-se um conjunto de parâmetros do potencial de curto alcance que descreveram a estrutura de uma vasta gama de materiais

tungstatos (simples, duplos, triplos e etc) [157]. O procedimento de ajuste de tais parâmetros é descrito a seguir. A parametrização final encontra-se descrita na Tabela 5-5.

Tabela 5-5: Parâmetros dos potenciais interatômicos [157]:

Buckingham (região de interação - 12,0 Å)

interações	A (eV)	ρ (Å)	C (eV/Å ⁶)
Li _{core} – O _{shel}	9365,0	0,252738	221,0
Eu _{core} – O _{shel}	15366,00	0,30064	937,0
La _{core} – O _{shel}	15090,0	0,304793	885,0
W _{core} – O _{shel}	587,00	0,46774	0,0
O _{shel} – O _{shel} [175]	22764,0	0,14900	27,88

Harmônico

interação	k (eV/Å ²)	r ₀ (Å)
W _{core} – O _{core}	39,0	1,90

Tipo mola (*shell model*)

interação	Y (e)	k (eV/Å ²)
O _{core} – O _{shel}	-2,2	48,0

Utilizou-se o potencial Buckingham para as interações entre os caroços dos cátions e a casca dos ânions para os seguintes casos: Li_{core} – O_{shel}, La_{core} – O_{shel}, Eu_{core} – O_{shel}, W_{core} – O_{shel} e para as interações entre as cascas dos ânions, isto é O_{shel} – O_{shel}. Utilizou-se também o potencial massa-mola-massa (*spring potencial*) para a interação entre o caroço e a casca do ânion O_{core} – O_{shel}, que descreve uma polarização iônica [156], conforme texto editado por Lewis & Catlow [176]. Complementarmente ao potencial de Buckingham na interação W_{core} – O_{shel}, para descrição desta ligação foi utilizado também o potencial harmônico clássico (W_{core} – O_{core}), sendo esta contribuição inédita na literatura a respeito da simulação de tungstatos.

Ajustou-se empiricamente os potenciais para os óxidos de Li, La, Eu e W, onde ora foi ajustado *A*, mantendo ρ e *C* fixos, ora ajustado ρ , mantendo *A* e *C* fixos, e finalmente ajustado *C* mantendo *A* e ρ fixos, nas interações cátion – O,

respectivamente. Os parâmetros de partida foram consultados na biblioteca de parâmetros de potenciais do GULP [177]. Neste procedimento, os primeiros cálculos foram realizados desconsiderando-se a temperatura, e posteriormente, considerando-se a temperatura ambiente de 293,0 K. Os parâmetros ajustados para os óxidos separadamente foram então aplicados a todos compostos tungstatos e em seguida reajustados, pelo mesmo procedimento adotado no parágrafo anterior somente para as interações cátion - O; permanecendo fixa apenas a interação $O_{\text{shel}} - O_{\text{shel}}$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante este projeto de doutorado. Primeiramente são descritos o crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ e suas respectivas caracterizações estrutural e óptica. A simulação computacional da estrutura deste material também é descrita sucintamente, para comparação com as caracterizações realizadas nas fibras. Em sequência, são apresentados a preparação, pelo método dos precursores poliméricos, de microcristais de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ na forma de pó e suas caracterizações morfológica e estrutural. Para finalizar, o estudo das relações de fases do sistema pseudo-binário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, a construção do seu diagrama de fases e o crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ para validação do diagrama.

6.1 Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$

6.1.1 Estudo de crescimento

Foram obtidas fibras monocristalinas de Eu:LLW e LEW com diâmetros variando entre 0,7 – 0,8 mm e entre 20 e 40 mm de comprimento (**Figura 6-1**). Todas são transparentes, variando de incolor a amarelo dependendo da concentração de Eu, com exceção das fibras de LEW que apresentaram coloração rosada. Todas as

amostras de Eu:LLW obtidas não possuíam trincas indicando que o LLW suporta uma grande quantidade do dopante; eram uniformes em diâmetro com secção aproximadamente circular e não apresentavam evidências de qualquer tipo de segregação macroscópica (**Figura 6-1**). Apenas as fibras de LEW apresentaram trincas, conforme ilustrado na **Figura 6-1B**, provavelmente devido ao estresse térmico durante o resfriamento.

Figura 6-1: Fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ obtidas pelo método de μ -PD no modo resistivo de: (A) $x = 0,10$, onde os detalhes mostram a superfície da fibra isenta de irregularidades e a secção do diâmetro quase circular (levemente polida); (B) LEW ($x = 1,0$), onde os detalhes mostram regiões da fibra sem trincas, mesmo depois de algumas horas após o crescimento e, com trincas aparentes devido ao estresse térmico durante o resfriamento. A superfície da fibra não apresenta irregularidades [149].

Em trabalho anterior [37] verificou-se que o superaquecimento do líquido em fusão leva ao aumento da altura do menisco comprometendo desta forma a estabilidade de crescimento. Entretanto, tal superaquecimento pode ser compensado

por um controle manual acurado da potência no sistema de crescimento sendo possível desta forma obter fibras homogêneas em diâmetro sob uma zona líquida (menisco) estável, e uma interface líquido-sólido plana. O tamanho médio do menisco variou em torno de 150 μm , não sendo observadas bolhas em seu interior nem nas fibras obtidas. Também não se observou evaporação significativa na parte superior da câmara de crescimento durante o processo ou ao final dos experimentos.

Observou-se também que para as composições contendo Eu a partir de $x > 0,03$ foi possível aumentar a taxa de puxamento de 0,06 mm/min para um máximo de 0,18 mm/min sem comprometimento da qualidade das fibras para estudos ópticos. Acreditamos que a interpretação deste resultado está relacionada às propriedades desta classe de materiais conforme discutido a seguir.

Maier et al. [32] propôs uma explicação para o polimorfismo em molibdatos e tungstatos duplos, pertencentes a família $A(\text{TR})(\text{XO}_4)_2$ (onde $X = \text{W}^{6+}$ e Mo^{6+}) considerando a diferença entre os raios iônicos (Δr) de ambos os cátions A^+ e TR^{3+} (eq. (6-1)) e o quão distante é o raio iônico médio ($\bar{r}$) entre ambos os íons em relação ao Ca^{2+} na estrutura base da scheelita (CaWO_4) (eq. (6-2)).

$$\Delta r = |r_{\text{ion}}(A^+) - r_{\text{ion}}(\text{TR}^{3+})| \quad (6-1)$$

$$\bar{r} = \frac{r_{\text{ion}}(A^+) + r_{\text{ion}}(\text{TR}^{3+})}{2} \quad (6-2)$$

Para altos valores de Δr e $\bar{r}$ a simetria da nova fase resultante da modificação polimórfica a baixas temperaturas é reduzida, o número de estruturas possíveis aumenta e a tendência de polimorfismo é maior. Consequentemente, a redução de simetria leva à diminuição do nível de desordem estrutural. Kolesov e Kozeeva [97] relataram ainda que o grau de ordenamento de molibdatos e tungstatos duplos depende do raio iônico de ambos os cátions (A e TR) e também de suas cargas (neste caso, efeito mais pronunciado para os molibdatos). O limite entre a distribuição catiônica, ou seja, ser estatisticamente desordenada ou ordenada é determinado pela razão:

$$\frac{r_{\text{ion}}(\text{A}^+)}{r_{\text{ion}}(\text{TR}^{3+})} = 1,30 \text{ a } 1,32 \quad (6-3)$$

Se esta razão for menor que este intervalo, maior será o grau de desordenamento, uma vez que tensões surgem na rede cristalina devido à acomodação de íons de raios iônicos muito distintos em relação à substituição do Ca^{2+} na estrutura da scheelita.

Na **Tabela 6-1** são apresentados alguns valores calculados a partir das equações (6-1) a (6-3) para cristais de tungstatos duplos puros e dopados. Os raios iônicos considerados para determinação dos valores apresentados são aqueles publicados por Shannon [178]: Li (0,92 Å), Na (1,18 Å), La (1,16 Å), Eu (1,06 Å) e Ca (1,12 Å). De acordo com a teoria da cinética de crescimento em escala atômica [132,179], um cristal cresce pela adição de átomos, oriundos do líquido em fusão, às posições correspondentes no cristal na interface de crescimento. Estes átomos estão sujeitos então às condições presentes nesta interface, como temperatura, composição e efeito de capilaridade de forma que o crescimento ocorre pela formação de sucessivas camadas e é dependente da morfologia de suas superfícies.

Considerando-se que tanto o LLW puro, como o $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ e o NLW ($\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$) (de estruturas tetragonal, foram crescidos a partir de sementes orientadas no eixo óptico (eixo c), e supondo-se a componente geométrica do fator α (eq. 4-20) como constante para todas as matrizes, o fator que diferenciaria a rugosidade da interface seria a variação de entropia. Como a variação de entropia é a razão entre o calor latente (L) e da temperatura de fusão (T_f), assumiremos também que o calor latente seja similar (ou que apresente variação desprezível) para os três materiais, uma vez que estes dados estão indisponíveis na literatura, de forma a considerar apenas uma estimativa para essa variação, para efeitos comparativos. Sabendo-se que $T_{fLLW} (1065^\circ\text{C}) < T_{fLEW} (1130^\circ\text{C}) < T_{fNLW} (1250^\circ\text{C})$ [31,99], espera-se que $\Delta S_{LLW} > \Delta S_{LEW} > \Delta S_{NLW}$ o que leva à hipótese de que a interface de crescimento do LLW seja menos rugosa que a dos outros materiais. Além disso, o potencial químico descreve a taxa líquida de associação dos átomos nos sítios ativos de crescimento que é função da variação de entropia do material (eq. 4-19). Quanto maior a variação de entropia, menor a taxa de associação dos átomos na interface.

Por esta razão, a influência da rugosidade da interface na taxa de crescimento do cristal em sua escala atômica (eq. 4-19) deve ser avaliada, considerando-se que a fração de sítios ativos nesses cristais não seja constante, portanto apresentam diferentes rugosidades, em função dos diferentes raios atômicos e das taxas de adição dos átomos à rede. De fato, a hipótese de que a taxa de puxamento das fibras decresça quanto maior for a diferença de raios iônicos entre os constituintes metal alcalino e terra rara é consistente com os resultados experimentais observados para a taxa de puxamento, conforme descrito na **Tabela 6-1**, e com a discussão acima.

Tabela 6-1: Comparação entre as taxas de puxamento aplicadas para o crescimento de fibras de LLW e os raios iônicos dos constituintes.

fibras	Δr (Å)	$\bar{r}$ (Å)	$\frac{r_{ion}(A^+)}{r_{ion}(TR^{3+})}$	μ -PD (mm/min)	ref.	CZ (mm/min)	ref.
Nd:LiLa(WO ₄) ₂	0,24	1,04	0,79	0,06	[37,38]	0,01	[26,36]
Eu:LiLa(WO ₄) ₂ (≥ 3 mol%) e LiEu(WO ₄) ₂	0,14	0,99	0,87	0,18	este trabalho	-	-
Nd:NaLa(WO ₄) ₂	0,02	1,17	1,02	0,36	[37,59]	0,02-0,04	[180]

No caso do NLW, como o Na e o La possuem raios iônicos similares, espera-se uma mobilidade cooperativa entre ambos durante sua incorporação na interface de crescimento. Entretanto, para o Li e o La no caso do LLW, a diferença de raios iônicos é tão significativa que induz a uma molibidade competitiva, onde a diminuição da taxa de puxamento durante o crescimento das fibras é necessária para permitir a adição destes átomos nos sítios mais prováveis na interface de crescimento. Considerando-se ainda que a mobilidade atômica na interface é cooperativa e que o ordenamento de uma determinada região na interface afeta outras regiões da mesma, a adição de Eu no LLW favorece esta cooperação contribuindo com a redução da diferença efetiva dos raios iônicos entre os ocupantes da mesma posição cristalográfica, i.e., Li, La e Eu, mesmo em baixas concentrações.

Na **Tabela 6-1** são listadas as taxas de puxamento utilizadas no crescimento de fibras monocristalinas de NLW [59] e LLW [38], bem como para o crescimento dos mesmos cristais pela técnica CZ [180] e [26,36], respectivamente. Analisando-se as

propriedades estruturais descritas nos trabalhos acima e as taxas de puxamento empíricas utilizadas no crescimento dos cristais de NLW, LLW, Eu:LLW e LEW, consideramos a hipótese de que quanto maior for a diferença (efetiva) entre os cátions (de acordo com a equação (6-1), menor será a taxa de puxamento aplicada durante o processo de crescimento destes tungstatos duplos. Quanto maior o grau de desordenamento menor será a velocidade de crescimento.

6.1.2 Caracterização estrutural

Os dados experimentais de DRX indicam a cristalização de todas as fibras na estrutura da scheelita, isto é, no sistema tetragonal de simetria $I4_1/a$ (C_{6h}) (grupo espacial nº 88), como fase única para todas as composições de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (LLW) a $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$ (LEW), conforme ilustrado na **Figura 6-2**.

Figura 6-2: Difrátogramas de raios X de pó de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$.

Tabela 6-2. Estruturas cristalográficas descritas na literatura para o LEW à temperatura ambiente.

autor(es)	estrutura/simetria cristalográfica	referência(s)
Klevtsov et al. (1973)	tetragonal ($I4_1/a$)	[30]
Trunov et al. (1975) / Klevtsov et al. (1977)	tetragonal ($I4_1/a$) → monoclinica ($P2/c$)*	[31,94]
Chiu et al. (2007)	triclinica ($P-1$)	[42]
Hwang et al. (2009) / Postema et al. (2011) / Huang et al. (2011)	tetragonal ($I4_1/a$)	[96,181,182]
de Moraes et al. (2011)	tetragonal ($I4_1/a$)	este trabalho

*Esta transformação polimórfica ocorre em torno de 750°C.

Entretanto, é importante ressaltar que a estrutura de cristais de LEW ainda não está bem esclarecida (**Tabela 6-2**), sendo conflituosas as informações disponíveis na literatura. Na década de 1970, Klevtsov [30] descreveu a estrutura do LEW (através de amostras obtidas pela cristalização espontânea a partir da fusão) como sendo isomorfa à da scheelita, apresentando uma modificação que não é especificada. Trunov [31] e mais tarde Klevtsov [94] descrevem uma transição polimórfica do sistema tetragonal ($I4_1/a$) para o monoclinico ($P2/c$) a partir de amostras obtidas via reação no estado sólido. Recentemente, Chiu [42] descreveu a estrutura do LEW como sendo triclinica ($P-1$) com amostras obtidas via reação no estado sólido. Entretanto, Hwang [181] obteve nanopartículas de LEW através do método sol-gel e Postema [96], pós via reação no estado sólido e, ambos os autores descrevem a estrutura cristalográfica deste material como isomorfa à da scheelita.

Comparando os padrões de difração das estruturas triclinica, monoclinica e tetragonal com os dados experimentais de DRX dos pós obtidos via reação no estado sólido (para o crescimento de fibras) e do pó das próprias fibras fica evidente que ambas as estruturas triclinica e monoclinica apresentam picos extras de difração que não aparecerem em nossos dados experimentais. Durante a análise de Rietveld para todas as composições de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ para $0 \leq x \leq 1$ foram consideradas as seguintes possibilidades: apenas fase tetragonal, a fase tetragonal juntamente com a triclinica ou a monoclinica e, apenas a triclinica e monoclinica independentemente. Os melhores resultados foram obtidos apenas com a fase tetragonal como exemplificadas

na **Figura 6-3** (A – LLW, B – LEW), em concordância com [96,182]. Desta forma, neste trabalho foi adotada a estrutura tetragonal como a mais correta para descrever estes cristais.

Os parâmetros das celas unitárias e seus respectivos volumes diminuem conforme o aumento da concentração de Eu (**Figura 6-4, Tabela 6-3**). A redução é mais acentuada para o parâmetro c . As diminuições observadas são esperadas uma vez que o dopante, possuindo raio iônico menor que o La, induz a contração da cela unitária aproximando mais os oxigênios dos outros cátions. Isto pode significar uma leve diminuição da interação repulsiva entre os cátions mais próximos dado que o Eu é mais eletronegativo que o La. Este efeito também é consistente com a lei de Vegard, que na verdade, se trata de uma aproximação empírica [183,184]. Esta aproximação descreve uma relação linear, a temperatura constante, entre os parâmetros de cela unitária de um determinado composto e a concentração dos seus elementos constituintes. Nota-se também que, através da análise da razão entre os parâmetros de cela unitária (c/a), a adição de Eu diminui ligeiramente o grau de tetragonalidade dos cristais em relação à estrutura do LLW (**Figura 6-4C**). Conclui-se então que a miscibilidade entre o $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$ ocorre, uma vez que ambos cristalizam na mesma estrutura, formando assim uma solução sólida substitucional, onde o Eu substitui o La.

Observa-se no perfil experimental de difração do LEW (comparativamente ao perfil experimental de difração do LLW) que o espaçamento entre os picos varia ligeiramente, cujas posições se encontram deslocadas para maiores valores de 2θ (**Figura 6-5**). Atribui-se este fato à compactação da rede pela adição de Eu, sendo justificada através da lei de Bragg (eq. (4-21): $n\lambda = 2d\sin\theta$). Considerando-se que o valor do comprimento de onda do feixe de raios X é constante durante toda a medida experimental, para distâncias atômicas interplanares pequenas, o valor de 2θ deve aumentar, e vice-versa.

Considerando que uma redução do comprimento das ligações Li/La/Eu – O e W – O ocorre (ver **Tabela 6-4**), é notável nos dados experimentais, na região de $87^\circ \leq 2\theta \leq 93^\circ$, que os picos de difração originados por planos das formas $\{141\}$ e $\{208\}$ começam a se separar em 10 e 15 mol% de Eu, sendo que em 20 e 25 mol% eles se apresentam totalmente separados (**Figura 6-6**).

Figura 6-3: Difrátogramas de raios X de pó de fibras de (a) LLW e (b) LEW refinados pelo método de Rietveld. Os dados experimentais são representados pelos pontos em vermelho, o ajuste de Rietveld pela curva em preto e a diferença entre ambos, pela curva verde.

Tabela 6-3. Parâmetros de cela unitária e posições atômicas obtidos através do método de Rietveld para as fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ [149].

x	0 (LLW)	0,005	0,03	0,07	0,10	0,15	0,20	0,25	1 (LEW)
a (Å)	5,3392(6)	5,3409(6)	5,3355(7)	5,3322(1)	5,3276(5)	5,3164(5)	5,3123(4)	5,3101(4)	5,2224(1)
c (Å)	11,692(2)	11,686(2)	11,698(2)	11,697(2)	11,680(2)	11,631(2)	11,601(2)	11,598(1)	11,346(1)
v(Å³)	333,30(8)	333,33(7)	333,0(1)	332,56(6)	331,52(6)	328,74(6)	327,40(5)	327,02(4)	309,45(1)
*Li/Ln (4a)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)	(0, 1/4, 1/8)
W (4b)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)	(1/2, 3/4, 1/8)
O (16f)									
x	0,74(19)	0,76(17)	0,77(12)	0,77(11)	0,76(14)	0,75(13)	0,77(13)	0,77(12)	0,75(15)
y	0,60(23)	0,59(21)	0,58(15)	0,58(15)	0,59(18)	0,59(16)	0,59(16)	0,58(17)	0,59(16)
z	0,047(9)	0,046(8)	0,055(6)	0,053(6)	0,047(7)	0,045(7)	0,047(6)	0,046(6)	0,049(7)
R_p**	15,69	14,64	11,23	10,38	12,58	11,54	11,90	11,97	16,02
R_{wp}**	20,32	18,76	14,54	13,29	16,67	15,21	15,30	15,23	21,25
S**	1,0	1,0	1,3	1,2	1,3	1,3	1,2	1,2	1,7

* Li e La são distribuídos aleatoriamente no mesmo sítio com fator de ocupação igual a 0,5.

** Parâmetros de Rietveld.

Figura 6-4: Gráficos dos (A) parâmetros de célula unitária, (B) volume e (C) relação de tetragonalidade (c/a) em função da concentração de Eu nas fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Esta separação dos picos está relacionada com a distorção local que a adição do Eu causa no arranjo dos átomos de O, na estrutura do LLW. Certo grau de distorção local é justificável uma vez que, como citado na seção 3.1, na scheelita os átomos de oxigênio estão dispostos num arranjo cúbico bastante distorcido em torno dos cátions A^+/TR^{3+} com coordenação oito [96]. Além disso, nota-se uma maior nitidez nos picos de difração correspondentes aos planos das formas {109} e {235} para concentrações de Eu superiores a 15 mol% (**Figura 6-6**). Como estes últimos picos também são característicos do perfil de difração da estrutura da scheelita, acredita-se que o aumento da diferença entre os fatores de espalhamento dos íons, causada pela adição de Eu, favorece a presença dos mesmos no difratograma, uma vez que no LLW não dopado sua presença não é notada.

Figura 6-5: Ampliação na escala de 2θ do difratograma apresentado na **Figura 6-2**.

Tabela 6-4. Distâncias interatômicas entre os componentes de LLW, Eu:LLW e LEW obtidas através do método de Rietveld.

ligação	3mol%	7mol%	10mol%	15 mol%	20 mol%	25 mol%
1 - Li/La/Eu – O	2,58(1)	2,59(1)	2,51(1)	2,52(1)	2,48(1)	2,40(1)
2 - Li/La/Eu – O	2,30(1)	2,29(1)	2,40(1)	2,43(1)	2,34(1)	2,30(1)
W – O	1,90(1)	1,91(1)	1,87(1)	1,84(1)	1,92(1)	1,96(1)
cátion – cátion	3,96(1)	3,96(1)	3,95(1)	3,94(1)	3,93(1)	3,93(1)

Figura 6-6: Difratoograma na região de 85° – 100° evidenciando a separação dos planos (141) e (208) a partir de 10 mol% de Eu e o notabilidade de reflexões dos planos (109) e (235) a partir de 15 mol% de Eu [149].

É importante salientar que a técnica de DRX convencional é pouco sensível quanto à determinação das posições atômicas do oxigênio, bem como do fator de ocupação do dopante em substituição aos íons constituintes em baixas concentrações. Isto porque os átomos de Li e O são muito leves quando comparados com La e Eu, inviabilizando uma análise mais acurada a respeito da distorção estrutural que a dopagem poderia gerar no cristal. Uma alternativa possível, neste caso, é o emprego da técnica DRX com radiação síncrotron por esta utilizar um feixe monocromático de

alta intensidade. Contudo, esta alternativa foge ao escopo do presente trabalho, sendo deixada como sugestão para trabalhos futuros.

6.1.3 Caracterização óptica

Os espectros de excitação e emissão de uma fibra monocristalina de Eu:LLW é apresentando na **Figura 6-7A**. A excitação foi monitorada a 616 nm, correspondente a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio trivalente (Eu^{3+}), cujo espectro consiste no intervalo de 350 a 550 nm das transições intraconfiguracionais $4f^n - 4f^n$ características deste íon ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em 393 nm, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ em 464 nm e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ em 535 nm). A luminescência (ou emissão) observada a partir da excitação da fibra em 393 nm (**Figura 6-7A**), medida no intervalo de comprimentos de onda variando entre 580 e 720 nm, cinco grupos de transições são reconhecidas: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. A identificação das linhas foi realizada por analogia às transições observadas em outras matrizes de tungstatos [163,185,186] dopadas com Eu^{3+} .

Observa-se que no espectro da **Figura 6-7** que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (dipolo elétrico) apresenta intensidade muito maior que a da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (dipolo magnético). A dominância da transição de dipolo elétrico indica que os íons de Eu^{3+} ocupam centros de não inversão nas fibras monocristalinas de Eu:LLW, observação similar é constatada em outras matrizes de tungstatos duplos [163,185–187] obtidas com modos de preparação distintos.

O aumento de concentração de Eu de 3 para 20 mol% na matriz LLW aumenta sua intensidade de luminescência (**Figura 6-7B**), sendo observada a diminuição de luminescência para concentrações maiores (25 mol%) além de desvio da emissão para comprimentos de onda mais longos em comparação a dopagens menores. Efeito semelhante é observado para cristais em tamanho micrométrico (na forma de pó) de Eu:NLW no mesmo intervalo de dopagem [88]. As intensidades das transições no Eu:LLW com baixas concentrações de dopante (1 e 3 mol%) e no LEW são comparáveis. A queda de luminescência a partir de 20 mol% de concentração de Eu é resultado do *quenching* dos níveis 5D_0 que ocorre devido às interações entre os íons de európio pareados pelos oxigênios que estão mais próximos devido ao encurtamento das distâncias de ligações atômicas, conforme já discutido por van Uitert [188].

Figura 6-7: Espectros de: (a) excitação (a 393 nm) e emissão (em 616 nm) de uma fibra de 0,5 mol% Eu^{3+} :LLW; e (b) emissão (a temperatura ambiente) de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) sob excitação a 395 nm. A intensidade máxima de luminescência é observada em torno de 20 mol% de Eu.

A razão entre a integral das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dada pela equação (6-4), é uma medida interessante da simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} na matriz cristalina e indica a magnitude relativa à hipersensitividade local. Razões muito altas sugerem um campo cristalino mais atuante. Fibras com baixa dopagem (0,5 – 10 mol%) apresentam $R \sim 9$ enquanto que para altas concentrações,

incluindo fibras de LEW, tem-se $R \sim 10$. Estes valores possibilitam confirmar a análise de DRX de que se trata de uma pequena distorção na coordenação oito do sítio ativo do európio quando sua concentração aumenta na matriz LLW sem, contudo, reduzir a simetria local do íon. Resultado similar é descrito por Huang et al. [182] para o caso da substituição do Li pelo Na na matriz $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$.

$$R = \frac{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \quad (6-4)$$

Uma vez que a degenerescência (*splitting*) do nível $^5\text{D}_0$ dos íons de Eu^{3+} é afetada pelo campo cristalino, seu espectro de luminescência para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ possuem $2J + 1$ linhas. Desta forma, pode-se estudar a simetria do sítio e a ocupação deste íon na matriz LLW considerando o número de degenerescência Stark. É possível mapear a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ excitando as amostras em torno de 526 nm (**Figura 6-8A**). Estes espectros deveriam conter apenas uma banda de emissão em torno de 580 nm. Entretanto, nota-se a existência de duas bandas distintas que aumentam progressivamente com a concentração de Eu na matriz até o valor de 20 mol%. A banda em 577 nm, por também estar presente no LLW não dopado, atribui-se a luminescência intrínseca da matriz. A banda em 580 nm atribui-se a luminescência do próprio európio, de forma que, se pode afirmar que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ se constitui de apenas uma banda. Portanto, este fato demonstra que há apenas um sítio cristalográfico para o Eu^{3+} na matriz LLW. Conclusão similar pode ser verificada para o caso do $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ em [189].

Para finalizar, foi obtida a curva de decaimento do tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$, fixando-se a emissão em 616 nm e excitando-se a amostra em 393 nm (**Figura 6-8B**) para uma fibra de Eu:LLW dopada com 0,5 mol%. O tempo de vida foi determinado em 544 μs através de um ajuste exponencial dos dados experimentais a partir da equação:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6-5)$$

onde τ é a meia vida de luminescência do európio trivalente e I_0 a intensidade inicial em $t = 0$. Este valor é similar a outras matrizes de tungstatos (**Tabela 6-5**) e é compatível com a transição permitida de dipolo elétrico para o caso do Eu^{3+} , o que configura uma transição radiativa. Neste tipo de transição, o tempo de decaimento para os íons de terras raras varia entre 10^{-5} e 10^{-3} s. A transição radiativa é característica de processos onde não ocorre transferência de energia entre íons da mesma espécie (no caso o dopante) e nem para outros íons pertencentes à rede.

Figura 6-8: (a) Espectros de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ obtida sob excitação a 526 nm de fibras de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,10, 0,15$ e $0,20$) comparado aos de fibras de LLW e LEW. (b) Tempo de vida do estado excitado 5D_0 determinado em 544 μs de uma fibra de Eu:LLW com 0,5 mol% obtida sob excitação a 393 nm e emissão em 616 nm.

Tabela 6-5. Tempo de vida do estado excitado 5D_0 para a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a temperatura ambiente de íons de Eu^{3+} .

cristais de tungstatos dopados com Eu^{3+}	tempo de luminescência $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (μs)	Referências
$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ – fibra: 0,5 mol%	544	este trab.
PbWO_4 – CZ: 0,01 at%	520	[190]
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ – pó: 5,0 mol%	510-620	[88]

6.1.4 Simulação computacional

A partir das estruturas cristalográficas publicadas por Postema et al. [96] para o LLW e o LEW, foram simuladas as estruturas do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$. Tais resultados foram comparados com os dados experimentais recém-descritos neste trabalho. Os parâmetros de cela unitária obtidos nesta simulação (**Tabela 6-6**) diferem em torno de 1% dos obtidos por Postema [96]. Esta margem de erro é satisfatória, dado que, para efeitos de comparação, diferentes fontes de erros podem ser consideradas na determinação destes valores. Por exemplo, é esperado que amostras diferentes (com diferentes concentrações de Li e La já que o LLW é uma solução sólida), sendo analisadas por um mesmo e/ou diferentes equipamentos de DRX, podem apresentar pequenas diferenças nos valores de parâmetros de cela unitária. Entretanto, as incertezas geradas nestes procedimentos são consideradas muito inferiores a 1%.

Tabela 6-6. Parâmetros simulados de cela unitária do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ em função de x [157].

x	a (Å)		c (Å)		E_{rede} (eV)
	exper.*	simulado	exper.*	simulado	
0	5,3392	5,2819	11,692	11,6673	-510,20
0,005	5,3409	5,2757	11,686	11,6522	-510,39
0,01	-	5,2807	-	11,6643	-510,24
0,03	5,3355	5,2782	11,698	11,6583	-510,32
0,07	5,3322	5,2733	11,697	11,6463	-510,47
0,10	5,3266	5,2695	11,680	11,6371	-510,58
0,15	5,3164	5,2633	11,631	11,6219	-510,77
0,20	5,3123	5,257	11,601	11,6066	-510,97
0,25	5,3101	5,2506	11,598	11,5912	-511,17
0,40	-	5,2312	-	11,5448	-511,77
0,50	-	5,2182	-	11,5133	-512,19
1	5,2224	5,1507	11,346	11,3504	-514,44

* Os dados experimentais constam na **Tabela 6-3**.

Esta pequena diferença também contribui para corroborar a estrutura tetragonal do tipo scheelita como a mais adequada para descrever o LEW, conforme discutido anteriormente. Observa-se também a contração da cela unitária em função da concentração de Eu de acordo com os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Para comparação dos dados de parâmetros de cela unitária, apresentados na **Tabela 6-6**, utilizou-se um ajuste por regressão linear discriminado na **Tabela 6-7** e nas **Figura 6-4** e **Figura 6-9**. Nota-se que os coeficientes angulares das regressões para os parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld e da simulação, tanto para o parâmetro a como para o c , são similares. Isto permite a utilização destas equações de ajuste na inferência de valores para os parâmetros de cela unitária sem a necessidade de destruir amostras para a coleta de dados através da técnica de difração de pó, procedimento mais usual para esta finalidade. Pode-se até mesmo inferir a concentração do dopante em baixos valores, i.e., abaixo de 5 mol%, se os parâmetros de rede são conhecidos, uma vez que o método de Rietveld não é preciso neste intervalo de concentração.

Tabela 6-7. Regressão linear dos parâmetros de cela unitária do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ em função da concentração de Eu.

parâmetros de cela unitária	a (Å)	c (Å)
Rietveld (R)	$a(x) = 5,338(1) - 0,00117(3)x$	$c(x) = 11,699(4) - 0,0036(2)x$
Simulação (S)	$a(x) = 5,2827(3) - 0,00130(1)x$	$c(x) = 11,6689(3) - 0,00316(2)x$

A partir da análise dos perfis de difração dos dados de Postema e dos simulados neste trabalho, observa-se que o espaçamento entre os picos varia ligeiramente, cujas posições se encontram deslocadas de maneira não constante, isto é, ora para maiores, ora para menores valores de 2θ . Além disso, alguns picos característicos da estrutura scheelita no perfil experimental não são reproduzidos no perfil simulado (**Figura 6-10**). Estas observações podem ser uma consequência direta do valor do fator de ocupação (f_o) do Li e do La no sítio $4a$, adotado como $f_o = 0,5$. Considerando-se que o LLW é uma solução sólida e em amostras reais os valores de f_o de ambos os íons na rede são diferentes, embora ainda muito próximos de f_o , o arranjo dos átomos na rede varia ligeiramente de amostra pra amostra. Diferentes valores do f_o para

estes íons não foram considerados nestas simulações, uma vez que, para valores muito próximos a $f_o = 0,5$, acarretariam na modelagem de uma rede cristalina eletricamente carregada. Testes de modelagem de uma rede cristalina eletricamente neutra indicaram valores muito distantes de $f_o = 0,5$, o que não representa o LLW na realidade.

Figura 6-9: Gráficos (A) dos parâmetros simulados de célula unitária e (B) da relação de tetragonalidade (c/a) em função da concentração de Eu para o $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Figura 6-10: Perfis de DRX para o cristal de LLW: (A) comparação entre o experimental publicado por Postema et al. [96] e o simulado neste trabalho. (B), (C) e (D) são ampliações em 2θ dos perfis apresentados em (A).

Além disso, a comparação dos perfis de difração do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ simulado para todos os valores de x considerados corrobora integralmente a análise realizada na caracterização estrutural desse cristal na forma de fibras monocristalinas, apresentado na seção 6.1.2.

Nota-se no perfil simulado de difração do $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ (comparativamente ao perfil experimental de difração do LLW) que o espaçamento entre os picos varia ligeiramente, cujas posições se encontram deslocadas para maiores valores de 2θ conforme aumenta a concentração de Eu. Atribui-se este fato à compactação da rede pela adição de Eu, sendo justificada através da lei de Bragg (eq. (4-21): $n\lambda = 2d\sin\theta$) conforme já discutido na seção 6.1.2. Além disso, nota-se também a presença, para todas as composições simuladas ($0 \leq x \leq 1$), dos picos de

difração correspondentes aos planos das formas {109} e {235} (**Figura 6-11**). A presença dos mesmos é justificável, pois são picos característicos do perfil de difração da estrutura da scheelita. Nos perfis experimentais de difração, apresentado na **Figura 6-6**, tais picos são notáveis apenas para concentrações de $x \geq 0,15$.

Figura 6-11: Difratoograma na região de $88^\circ - 100^\circ$ evidenciando a presença de reflexões dos planos (109) e (235) para todas as composições avaliadas dentro de intervalo de $0 \leq x \leq 1$.

A hipótese de um possível ordenamento da rede cristalina, i.e., a ocupação de posições preferenciais pelo Li e pelo La, conforme descrito na **Tabela 6-8** independentemente do processo de dopagem, foi considerada nesta modelagem. Comparando-se os perfis de difração das estruturas simuladas, de acordo com o ordenamento proposto na **Tabela 6-8**, nota-se que estes diferem dos perfis experimentais, conforme ilustrado na **Figura 6-12**. O ordenamento da rede leva ao surgimento de picos adicionais para valores de 2θ de $15,1^\circ$; $23,7^\circ$; $46,90^\circ$; $54,6^\circ$ e $59,07^\circ$, o que correspondem a formação de novos planos cristalinos; enquanto outros picos são acentuados (em intensidade) em $37,21^\circ$; $51,12^\circ$; $69,35^\circ$; $69,82^\circ$; $73,17^\circ$ e

76,11°. Tal fato leva a interpretação de que se o ordenamento existe, este não ocorre com ambos os cátions ocupando 100% dos sítios como especificado neste trabalho.

Tabela 6-8. Sítios hipotéticos de ordenamento na rede dos íons Li^+ e La^{3+} .

sítio/configuração			A*	B	C	D*	E
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	Li	Li	Li	La	La
$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{4}$	Li	La	La	La	Li
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	La	Li	La	Li	La
0	0	0	La	La	Li	Li	Li

Figura 6-12: Perfis de DRX para o cristal de LLW: (A) comparação entre o experimental publicado por Postema et al. [96] e o simulado com ordenamento da rede cristalina. (B), (C) e (D) são ampliações em 2θ dos perfis apresentados em (A).

6.2 Microcristais de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ na forma de pó

6.2.1 Preparação pelo método dos precursores poliméricos e caracterização

Em trabalhos anteriores [37], verificou-se a possibilidade de obtenção do TR:LLW pelo método dos precursores poliméricos, como rota alternativa ao método de reação no estado sólido. Para tanto, adotou-se o procedimento descrito na referência [80]. Nestes experimentos, verificou-se empiricamente que o tempo de polimerização da solução de EDTA + cátions variava conforme a quantidade de EG adicionado à solução. Conforme se aumentava a quantidade de EG, mais rapidamente ocorria a polimerização. Nestes testes, não houve o controle de pH.

Baseados nestes resultados, a síntese do LLW pelo método dos precursores poliméricos foi retomada neste estudo. Num primeiro momento, alguns experimentos-teste foram realizados com controle do pH da solução.

Adotou-se o procedimento de controlar o pH mantendo o valor igual a 7, com a adição de NH_4OH durante o período de evaporação do excesso de solvente. Observou-se, entretanto, que mesmo a solução tendo atingido um volume razoável para adição do EG, a polimerização não ocorria. Uma hipótese possível para explicar tal fenômeno seria o excesso de íons OH^- na solução que se ligam aos íons H^+ liberados pelo EDTA. Como o processo de esterificação do EDTA pelo EG é catalisado por íons H^+ , sua ausência diminuiria consideravelmente o tempo de reação. Por esta razão, depois de algumas horas, era notória a precipitação de material no fundo do béquer. Contudo, não foi possível determinar do que se tratava o precipitado.

Alguns testes foram realizados sem o controle de pH durante a evaporação do solvente. O ajuste de pH se deu apenas momentos antes da adição do EG. Efeito semelhante ao descrito acima foi observado. Na tentativa de controlar esta dificuldade, o pH foi ajustado com gotas de HNO_3 , contudo a precipitação ocorreu.

A partir de então, mesmo com os precipitados, o recipiente (béquer) foi transferido para uma mufla a 250°C e mantido a esta temperatura por 24 h para secagem. O produto final obtido foi uma espuma marrom aerada sem traços do pó branco precipitado. Por conseguinte, pulverizou-se este material delicadamente em almofariz de ágata e, em seguida, o pó foi transferido a uma navícula de Pt para calcinação a 600°C , por um período de 6 h, a uma taxa de aquecimento de 100°C/h .

Tal procedimento de calcinação não foi eficiente para decompor e evaporar o excesso de fase orgânica. Repetiu-se desta forma o mesmo procedimento. O produto final foi um pó branco.

Através de peneiramento granulométrico em 325 e 200 mesh as amostras obtidas mostraram o seguinte intervalo granular com partículas (em massa): 18% menores que 45 μm , 22% entre 45 e 75 μm e os 60% restantes, retidos na peneira, com tamanho superior à 75 μm .

Diante destas dificuldades, optou-se por estudar passo a passo a preparação das soluções. Isto significa que, iniciamos com apenas a polimerização da resina pura com diferentes proporções de EG adicionado ao EDTA, sendo observado o tempo de formação de uma resina transparente e viscosa (**Tabela 6-9**).

Tabela 6-9: Tempo de polimerização da solução de EDTA:EG.

EDTA:EG (molar)	início da polimerização (h)	aspecto do gel transparente* após 1 semana sob agitação a 80°C	viscosidade (aspecto visual)
1:8	3	amarelo escuro	alta
1:4	5	amarelo escuro	moderada
1:1	8	amarelo claro	baixa
1:1/2	24	incolor	baixíssima

* a temperatura ambiente.

Durante estes experimentos, foi analisada a influência das diferentes concentrações de EDTA para um volume fixo de água na polimerização da solução. Para baixas concentrações (em torno de 0,5 mol/L), a polimerização da solução era imperceptível. Contudo, para concentrações altas de EDTA (em torno de 2 a 3 mol/L) ocorria precipitação. Desta forma, uma concentração intermediária de 1,4 mol/L foi utilizada para manter o EDTA na solução e assim, notar a formação da resina. A **Figura 6-13** ilustra a resina formada na proporção molar EDTA:EG - 1:8.

A partir de então, o béquer foi transferido para uma mufla a 250°C e mantido a esta temperatura por 24 h para secagem. O produto final obtido foi uma espuma aerada. Após esse processo de secagem e formação do puff, amostras foram analisadas por DTA/TG. Observou-se a presença de picos exotérmicos e perdas

bruscas de massa no intervalo de temperatura compreendido entre 400°C e 650°C (**Figura 6-14**). Os eventos exotérmicos na região de 400°C (pico), conforme descreve a literatura [86] consistem na liberação de CO₂ e NO_x gerados pela reação entre os nitratos (precursores) e grupos carboxílicos presentes no polímero e consequente decomposição de nitratos, e aqueles que ocorrem em torno de 600°C, na liberação de CO₂ devido ao processo de pirólise da fase orgânica, levando assim à decomposição total da resina.

Figura 6-13: Resina polimérica formada a partir da poliesterificação do EDTA pelo EG na proporção 1:8.

Figura 6-14: Curvas de DTA/TG da resina pura de EDTA:EG na proporção 1:1 seca a 250°C por 12 h.

A etapa seguinte consistiu em preparar as resinas poliméricas contendo cada cátion isoladamente. Optou-se por utilizar a proporção de EDTA:EG 1:8 para agilizar os procedimentos. Os tempos de formação das resinas contendo os íons Li^+ , La^{3+} e o grupo $(\text{W}_2\text{O}_7)^{6-}$ foram maiores (em torno de 26 h, independente do íon) do que o tempo de formação das resinas puras. Esperava-se o contrário já que é conhecida a ação catalisadora de íons metálicos na reação de poliesterificação, contudo, não foi observado para os íons investigados neste trabalho. Para as resinas contendo apenas os cátions Li^+ e La^{3+} , não foi observada nenhuma precipitação aparente e nenhum controle de pH foi realizado. Contudo, a resina contendo o grupo $(\text{W}_2\text{O}_7)^{6-}$ apresentou precipitação várias vezes, e a adição de água deionizada e/ou o controle do pH com NH_4OH se mostraram ineficazes. No final do experimento, obtivemos a resina com muito material precipitado.

De fato, a problemática da dissolução do paratungstato de amônia (APT) já é conhecida. A dissolução em H_2O ocorre apenas acima de 80°C , temperatura que o torna insolúvel em solução aquosa de NH_4OH (25%) [191]. Não obstante, suas propriedades físico-químicas, como constante de dissociação, por exemplo, são bem distintas dos cátions Li^+ e La^{3+} , o que dificulta a sua quelação pelo EDTA. Além disso, não há na literatura nenhuma descrição sobre as dificuldades da utilização do APT na rota de síntese adotada neste estudo.

Um trabalho sobre a obtenção de $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ pelo método dos precursores poliméricos [192] relata a formação da resina com ácido cítrico (AC) e EG. Contudo para que a quelação do APT ocorra, os autores utilizaram o EDTA, uma vez que ele possui 6 posições químicas em sua estrutura ao invés de 3, como é o caso do AC. Por isso, acredita-se que a proporção de EDTA necessária à quelação do APT deva ser maior do que a usualmente aplicada para os outros cátions, neste estudo, para favorecer a complexação do APT com mais moléculas de EDTA. Entretanto, não foi possível testar experimentalmente esta hipótese neste estudo.

Conhecido o comportamento da formação das resinas com os íons individualmente, foram preparadas resinas contendo todos os componentes para a formação do Nd:LLW conforme descrito no procedimento experimental.

Durante o período de dois dias em que a solução final, com volume de 200 mL, esteve sob agitação e aquecimento a 70°C para evaporação do solvente ($V_{\text{final}} = 150$ mL) e consequente polimerização, o pH foi controlado. Inicialmente de $\text{pH} = 8$, o pH

foi diminuindo conforme o solvente evaporava e, quatro adições consecutivas de 7,5 mL de NH_4OH foram necessárias para manter a solução estável em torno do valor inicial de pH. Em alguns momentos, ora a solução se encontrava límpida, ora com precipitados sob o mesmo valor de pH. A adição de 5 mL de etilenodiamina para controlar o pH tornou a solução límpida novamente e, com o pH mais estável durante um período maior. A partir de então, se aumentou a temperatura da solução para 90°C . Tendo o volume diminuído e a viscosidade aumentada após algumas horas, a solução foi transferida para tratamento térmico em mufla a 180°C por 2 h, sendo observado nesta etapa um material esbranquiçado no recipiente. A temperatura foi então elevada para 250°C e mantida constante durante 12 h. O produto final foi um a resina negra aerada, sem precipitados, conforme ilustrado na **Figura 6-15**.

Figura 6-15: (a) Resina polimérica aquosa contendo os íons para a formação de microcristais de Nd:LLW. (b) Puff formado durante o processo de secagem da resina. (c) Microcristais em pó de Nd:LLW após calcinação a 650°C durante 12 h.

Amostras foram submetidas à DTA revelando comportamento similar ao da resina pura com decomposição total da fase orgânica a 700°C (**Figura 6-16**). Tal comportamento indica que as temperaturas de decomposição da resina não são influenciadas significativamente pelo material sintetizado.

Figura 6-16: Curvas de aquecimento de DTA/TG do precursor polimérico do Nd:LLW seco a 250°C por 12 h.

O comportamento térmico (**Figura 6-17**) do Nd:LLW após o processo de decomposição da fase orgânica não revelou nenhum fenômeno exo- ou endotérmico até a temperatura de 600°C, o que indica a completa remoção da fase orgânica da amostra, o que é necessário para fins de caracterização óptica destinado à aplicação laser. Entretanto, foram observados dois picos endotérmicos durante o aquecimento próximos a 670°C e 740°C (e seus correspondentes exotérmicos durante o resfriamento a temperatura mais baixas). Estes picos são muito similares aos picos da reação eutética entre o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e o Li_2WO_4 (pico a 670°C) e da decomposição peritética do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ em Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (pico a 740°C), sendo estas fases formadas dentro do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ [111,114], brevemente descritas e discutidas na seção 6.3.1 desta tese. Desta forma, a presença destes picos é um indício de formação de fases secundárias além da fase LLW durante o aquecimento. O pico bastante alargado com temperatura de *onset* em 964°C é característico da fusão do LLW e está em concordância com o diagrama de fase construído experimentalmente proposto na seção 6.3.2. Na curva de resfriamento, nota-se uma depressão na linha base, imediatamente anterior (~1150°C) ao pico de cristalização do LLW, que se acredita ser um processo de transição vítrea, discutido em detalhes na seção 6.3.3.

A curva de TG não apresenta variações significativas de massa. Entretanto, apresenta algumas flutuações na região em torno de 1000°C, ou seja, durante a fusão do LLW. A causa destas flutuações é atribuída ao efeito de capilaridade que o líquido apresenta em contato com o cadinho de Pt, de forma que o líquido ao se acomodar no cadinho, escoar pelas paredes do mesmo em direção à sua abertura (conforme ilustrado na **Figura 5-11**).

Figura 6-17: Curvas de DTA/TG de microcristais de Nd:LLW tratado a 650°C por 12 h.

6.2.2 Caracterizações estrutural e morfológica

Após a remoção da fase orgânica a 650°C, nos difratogramas destas amostras há a presença de muitos picos (**Figura 6-18**) além daqueles característicos do Nd:LLW (sistema tetragonal), os quais apresentaram intensidades muito baixas. Muitos picos excedentes não são compatíveis com os picos característicos das estruturas dos óxidos base como La_2O_3 , Li_2O e WO_3 , dos carbonatos Li_2CO_3 e $\text{La}(\text{CO}_3)\text{OH}$ e de outras estruturas de tungstatos avaliadas como o Li_2WO_4 , $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ e o $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. Entretanto, a grande maioria dos picos pôde ser indexada pelas fases descritas acima, com exceção dos carbonatos. Além disso, outras estruturas, de compostos do tipo

$\text{LiM}(\text{WO}_4)_2$ onde M são metais trivalentes (Ga, Fe, Pr, Yb, Gd), foram também avaliadas e, nenhuma delas se mostrou compatível com os perfis experimentais.

Figura 6-18: Difratoograma ampliado da amostra de LLW:Nd 1 mol% tratada a 650°C por 12 h evidenciando a formação de fases secundárias além da fase LLW como fase minoritária. As ampliações variam no intervalo de 2θ entre (A) 10° e 35°, (B) 35° e 60° e (C) 60° e 91°.

Os difratogramas de amostras calcinadas em temperaturas mais altas (750 e 850°C) revelaram a formação majoritária do Nd:LLW (**Figura 6-19A**), porém com a presença de picos de baixa intensidade na região de 2θ entre 10° e 30°C (**Figura 6-19B**) que, embora de baixa intensidade, são característicos das fases Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. A presença destas fases é comum em amostras preparadas pelo método de reação no estado sólido quando há deficiência de La_2O_3 na composição das mesmas [37].

Figura 6-19: (A) Difratogramas de amostras de microcristais de Nd:LLW em função da temperatura e tempo de calcinação. (B) Detalhe de (A) evidenciando existência de fase secundária.

Através de análise pelo método de Rietveld foram determinados os tamanhos de cristalitos para todas as amostras, exceto para a de 650°C uma vez que muitos dos picos não puderam ser identificados. Através dos dados constantes na **Tabela 6-10**, observa-se que com o aumento da temperatura há um aumento do tamanho de cristalito, da ordem de 9% se comparados como o valor da amostra tratada a 750°C por 3 h. Contudo, para maiores tempos de calcinação sob a mesma temperatura, o tamanho de cristalito diminui. Este resultado pode estar relacionado a processos de difusão ou mesmo a presença da fase secundária observada que esteja influenciando os resultados de Rietveld. A presença da fase secundária é corroborada pelos resultados de MEV descritos adiante, contudo sua exata composição e estrutura não puderam ainda ser esclarecidas.

Tabela 6-10: Tamanho de cristalito do Nd:LLW.

parâmetros de refinamento	750°C – 3 h	750°C – 6 h	850°C – 3 h	850°C – 6 h
R _p (%)	16,27	16,43	15,59	16,42
R _{wp} (%)	21,10	20,86	19,85	20,78
S	1,25	1,30	1,30	1,34
tamanho de cristalito (± 0,5 nm)	221,8	195,5	240,0	180,3

A morfologia do material obtido para todas as temperaturas e tempos de tratamento mostrou-se bastante irregular (**Figura 6-20A**). Em geral, são aglomerados irregulares de partículas menores comumente esféricas (**Figura 6-20B**). Em especial, para a temperatura de 650°C houve a formação de aglomerados bem porosos com partículas apresentando tamanhos em torno de 1 µm, contudo variando bastante entre os aglomerados (**Figura 6-20C**).

Observa-se também a formação de partículas inferiores a 1 µm que sofreram um processo de coalescência, tornando-as maiores e mudando sua morfologia (**Figura 6-20D**). Não foi possível diferenciar fases nas amostras de 650°C (apenas uma coloração). Para temperaturas superiores, os aglomerados são bem menos porosos, alguns até isentos de poros, evidenciando praticamente a formação de grãos com a presença de partículas menores de uma fase secundária (**Figura 6-20E**).

Figura 6-20: Micrografias representativas de amostras de microcristais de Nd:LLW. (A) Visão geral da irregularidade das partículas (650°C por 12 h) e (B) detalhe de uma partícula que compõe os aglomerados (750°C por 3 h). (C) Um aglomerado poroso (650°C por 12 h). (D) Coalescência dos microcristais (750°C por 6 h). Aglomerados com a presença de fase secundária nos contornos de grão nas amostras tratadas a (E) 750°C por 3 h e (F) 850°C por 6 h.

A presença de uma fase secundária (escura) é facilmente observada, majoritariamente, nos contornos de grão (**Figura 6-20F**). Além disso, observa-se também que, tendo início na amostra tratada a 750°C por 3 h e se tornando mais acentuado para a amostra tratada a 850°C por 6 h, há uma fase praticamente contínua com aspecto de fase líquida nos contornos de grão.

Análises de EDS evidenciarão apenas a presença de W e O na fase secundária (escura, pontos P3 e P4 na **Figura 6-20F**) (**Figura 6-21A**), fato que reforça a análise estrutural por DRX onde se aponta a presença das fases secundárias Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ no LLW. Para a fase principal (clara, pontos P1 e P1 na **Figura 6-20F**) (**Figura 6-21B**), onde se inclui também a fase líquida do contorno de grão, todos os elementos constituintes do LLW foram detectados (com exceção do Li devido à limitação inerente da técnica).

Figura 6-21: EDS de amostras de microcristais de Nd:LLW: (A) fase principal (fase clara do MEV) contendo La, W e O e (B) fase secundária (fase escura do MEV) contendo majoritariamente W e O e traços de La.

Conhecido que as fases Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ apresentam fusão em torno de 740°C [111,114], ao tornarem-se líquidas durante os tratamentos térmicos, elas reagem com os grãos ao redor, favorecendo a formação da fase LLW. Contudo, como o tempo de tratamento térmico é curto, esta reação não seria completa, ocorrendo por esta razão, a segregação das mesmas nos contornos de grão durante o processo de resfriamento.

A distribuição do tamanho de partículas para todas as amostras apresentou caráter heterogêneo e monomodal assemelhando-se a uma distribuição gaussiana (**Figura 6-22**). Apenas a amostra tratada a 650°C aparenta ser bimodal (**Figura 6-22A**) com duas distribuições gaussianas; sendo uma delas bem pequena (com valor cumulativo em torno de 2%) e com partículas possuindo tamanhos próximos a $1\text{ }\mu\text{m}$. Uma vez que previamente a cada análise todas as amostras foram submetidas à dispersão no ultrassom por 60 s, acredita-se que a presença de tais partículas menores seja devido à quebra dos aglomerados. Nota-se o aumento do tamanho das partículas em função da temperatura e do tempo de calcinação (**Tabela 6-11**), com tamanhos médios de $21,8\text{ }\mu\text{m}$ (650°C – 12 h) para $47,6\text{ }\mu\text{m}$ (850°C – 6 h) contabilizando um aumento de tamanho total ao longo de todos os tratamentos de 218%.

Tabela 6-11: Tamanho de partícula de microcristais de Nd:LLW.

T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	a 10% ($\pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$)	a 50% ($\pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$)	a 90% ($\pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$)	tamanho médio ($\pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$)	tamanho de cristalito ($\pm 0,5\text{ nm}$)
650	12	8,4	21,8	35,1	21,8	-
750	3	16,4	33,2	54,9	34,5	222
750	6	18,5	35,5	58,2	36,9	196
850	3	17,3	41,4	71,0	42,9	240
850	6	19,1	45,6	78,7	47,6	180

Contudo, o crescimento das partículas tratadas à mesma temperatura durante períodos distintos é menos significativo, apresentando aumento de tamanho em torno de 10% em relação ao período de menor duração. No que tange ao crescimento médio das partículas tratadas durante um mesmo período sob diferentes temperaturas, nota-se que o tamanho aumentou em torno de 26%. Logo, se conclui que o efeito mais

significativo entre tempo e temperatura de calcinação, que a temperatura é a que desempenha maior influência no tamanho médio dos aglomerados.

Figura 6-22: Histogramas da distribuição do tamanho de partículas e respectivas funções cumulativas (em vermelho) para amostras de microcristais de Nd:LLW calcinadas a (A) 650°C por 12 h e (B) 850°C por 6 h.

Diante desta análise, propõe-se uma metodologia de tratamento térmico para a preparação de amostras com distribuição de tamanhos de aglomerados de forma controlada para caracterizações e aplicações posteriores. Através de ajustes lineares (Figura 6-23) dos dados contidos na Tabela 6-11 obtém-se equações que fornecem

uma estimativa de tamanho médio de aglomerados em função da temperatura, considerando-se o tempo de tratamento térmico como um fator pré-estabelecido. Entretanto, a utilização dessas equações (**Figura 6-23**) no intervalo de temperatura entre 650°C e 750°C deve ser realizada com cautela, pois dentro deste intervalo acredita-se que ocorra a formação completa do LLW, embora a mesma não tenha sido determinada neste estudo. Desta forma, estudos adicionais seriam necessários para se determinar a temperatura inicial mais adequada para o emprego de tais equações.

Figura 6-23: Gráficos dos tamanhos médios de aglomerados em função da temperatura e do tempo de calcinação. As retas representam o ajuste linear realizado.

6.2.1 Caracterização óptica

Testes de ação laser foram realizados para amostras de microcristais de Nd:LLW dopado com 1 mol% na forma de pó, obtidos por duas maneiras distintas de preparações. A amostra A foi preparada através da polimerização da solução final contendo todos os cátions que constituem o LLW, o EDTA e o EG. A amostra B foi

preparada através da polimerização prévia do EDTA pelo EG e depois as soluções dos cátions foram adicionadas a esta solução polimerizada⁹.

Todas as amostras apresentaram luminescência na região do infravermelho (IV) com picos de emissão característicos do Nd. Dependendo da matriz, o pico da transição de interesse para emissão laser pode variar ligeiramente¹⁰. No caso do Nd:LLW, este pico ocorre em 1064 nm (**Figura 6-24**). A presença de um pico adjacente ao pico de 1064 nm é explicada pela ausência de polarizador na coleta de dados. Contudo, a emissão laser, caracterizada pelo estreitamento do pico e aumento brusco de intensidade neste comprimento de onda, não foi observada para nenhuma das amostras. Para efeitos de comparação, medidas também foram realizadas com o pó de um monocristal de YVO₄:Nd 1,33 mol% [166].

Figura 6-24: Espectro de emissão de amostras de microcristais de Nd:LLW tratadas à 750°C por 6 h. O pico mais intenso a 1064 nm é da emissão estimulada do pó obtido de um monocristal de YVO₄:Nd 1,33 mol% já investigado em [166].

⁹ Ver secção 5.1.3 para mais detalhes a respeito do modo de preparação das amostras.

¹⁰ Ver seção 3.2.1 para maiores detalhes sobre a influência da matriz na luminescência dos íons de terras raras.

Independentemente da temperatura (e tempo) a que cada amostra foi tratada, observa-se que a amostra A apresenta picos de emissão com maior intensidade em relação à amostra B (**Figura 6-24**); e que a intensidade de emissão de ambas as amostras é proporcional ao aumento da potência de bombeamento (**Figura 6-25**).

Figura 6-25: Espectro de emissão de amostras de microcristais em pó de Nd:LLW em função da potência de bombeamento do laser de diodo.

Sabe-se pela literatura que partículas-aglomerados de ZnO, obtidas através do método de reação por precipitação, da ordem de 1,7 μm , com uma distribuição média de cristalitos de 50 nm, apresentam uma localização pontual da luz dentro do material, fenômeno relacionado aos diminutos comprimentos do caminho de espalhamento [24]. Pequenos caminhos de espalhamento levam ao aprisionamento da luz no meio espalhador através do processo de multiespalhamento e de interferência entre ondas. A mudança do poder de espalhamento ocorre quando então se altera o seu caminho livre médio, o que se dá através de tratamento térmico do meio espalhador. Após tratamento térmico, o tamanho médio de cristalito dos aglomerados de ZnO aumentaram de 50 para 150 nm. Testes de emissão estimulada evidenciaram que o limiar de ação laser aumentou da ordem de dez vezes em relação aos aglomerados de cristalitos com tamanho médio de 50 nm, enquanto outros simplesmente passaram a não apresentar mais ação laser. Tal fenômeno explica-se pela diminuição da quantidade de nanocristalitos nas partículas-aglomerado, uma vez que ocorreu coalescência durante o tratamento térmico e, em consequência, se reduziu a quantidade de centros espalhadores na partícula-aglomerado tornando fácil o escape de fótons, processo o qual equivale ao aumento da perda na cavidade laser; e como resultado, o limiar de ação laser aumenta significativamente [24].

O fato de que os tamanhos médios de cristalitos (constituintes dos aglomerados) das amostras de Nd:LLW eram muito maiores que aqueles apresentados pelo ZnO (ver **Tabela 6-12**) pode ter contribuído para a supressão da emissão estimulada.

Tabela 6-12: Efeito de tamanhos de cristalito e de aglomerado na luminescência de microcristais de Nd:LLW 1 mol% tratados a 750°C por 6 h.

microcristal	tamanho médio de aglomerado (μm)	tamanho médio de cristalito (nm)	comentários
ZnO [24]	1,7	50	emissão estimulada com limiar laser baixo
LLW:Nd amostra A	≤ 25	88	luminescente sem emissão estimulada
LLW:Nd amostra B	≤ 25	196	luminescente sem emissão estimulada

Além disso, no que tange as diferenças de intensidade de luminescência observadas, é razoável o fato de que polimerizar a solução final (amostra A) favoreça a diminuição do tamanho de cristalito dos aglomerados e consequentemente o aumento de luminescência dos mesmos.

Entretanto, como nenhuma das amostras utilizadas era monofásica, uma vez que se constatarem precipitados durante a preparação das mesmas (conforme discutido no item 5.1.3 e 6.2.1), a presença de fases secundárias pode ser considerado como o principal fator da supressão da emissão laser nos microcristais de LLW:Nd. Esta hipótese é razoável, uma vez que processos de absorção de energia pelas fases secundárias podem ocorrer durante o processo de emissão estimulada do LLW:Nd, gerando perda óptica para o material.

Desta forma, cabe salientar que a maneira como os microcristais são preparados (através do MPP) deve ser mais bem controlada. Sob este aspecto, mais estudos são necessários no que se refere à polimerização da solução final. Uma vez que se garanta a estabilidade química (ausência de precipitados) da solução, acredita-se ser possível produzir amostras monofásicas e mais homogêneas na distribuição de tamanhos de aglomerados do que as obtidas neste trabalho, a fim de viabilizar posteriores estudos de ação laser.

Como alternativa para obter-se amostras monofásicas e mais homogêneas na distribuição de tamanhos de aglomerados, propõe-se a utilização de outros métodos de preparação como, por exemplo, a síntese hidrotermal, uma vez que suas temperaturas de trabalho são menores (150 – 300°C) em relação às utilizadas neste trabalho (650°C – 850°C). A proposição deste método em específico é interessante, uma vez que reagentes orgânicos como precursores são dispensáveis para a formação do material desejado. Alguns exemplos foram brevemente descritos nesta tese e podem ser consultados na seção 2.2.2 e nas referências [88,90,93].

6.3 Estudo das relações de fase do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na avaliação parcial do sistema ternário Li_2O – La_2O_3 – WO_3 e as justificativas para a escolha do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$; assim como o estudo de suas relações de fase.

6.3.1 Análise parcial do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Experimentos de DTA foram realizados para dois dos sistemas binários dentro do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Para o sistema $(1-x) \text{Li}_2\text{O} - x \text{WO}_3$, a região de composição analisada foi de $0,573 \leq x \leq 0,687$ em mol%, baseando-se no diagrama ilustrado na **Figura 3-4** [114]. A massa de Li_2O foi mantida inalterada durante os experimentos, a partir do reagente Li_2CO_3 , com posteriores adições de WO_3 . Para o sistema $(1-x) \text{La}_2\text{O}_3 - x \text{WO}_3$, a região de composição analisada foi de $0,632 \leq x \leq 0,782$ em mol%, baseando-se no diagrama ilustrado na **Figura 3-3** [108]. A massa de La_2O_3 foi mantida constante, com posteriores adições de WO_3 . Neste último sistema, composições que exigiam maiores temperaturas (acima de 1200°C) não puderam ser avaliadas devido à alta volatilidade do WO_3 .

Conforme já discutido, nos diagramas de fases disponíveis na literatura para o sistema binário $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ constata-se uma ambiguidade, pois embora o composto Li_2WO_4 seja descrito como incongruente [111], o composto $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ é descrito como congruente por alguns autores [111,112] e incongruente por outros [113,114].

Nas curvas de DTA deste sistema, observam-se três picos endotérmicos distintos, aqui denominados picos I, II e III (**Figura 6-26**). Na região de composição avaliada estas curvas estão de acordo com o diagrama descrito em [114] e ilustrado na **Figura 3-4**.

O pico I com temperatura média de *onset* de $685,6^\circ\text{C}$ permanece constante para diferentes composições, contudo sua área diminui. Esta característica é específica de picos que descrevem o ponto eutético em um diagrama, já que são invariantes em temperatura e suas áreas se modificam em função da variação de concentração das fases que constituem o eutético. O pico II surge praticamente logo após o primeiro, com temperatura de *onset* que aumenta (variação com valores estimados de $708,5^\circ\text{C}$ para $722,1^\circ\text{C}$) conforme se aumenta a concentração de WO_3 . Tal pico representa a linha *liquidus* presente entre o ponto eutético e a linha de decomposição peritética do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Há também, a presença de um pico adjacente a este, o pico III, o qual se trata da linha *liquidus* acima da decomposição peritética do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Desta forma, na região avaliada, conclui-se que o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ funde incongruentemente.

Figura 6-26: Curvas de DTA do sistema binário $(1-x) \text{Li}_2\text{O} - x \text{WO}_3$ na região de composição $0,573 \leq x \leq 0,687$ mol%.

Notou-se também a presença de um quarto pico com temperatura de *onset* em 597°C , não descrito em nenhum dos diagramas disponíveis. Acredita-se que os tungstatos de lítio formados neste sistema, a saber, Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, reajam com os cadinhos de platina, por se tratarem de materiais muito alcalinos. Após vários aquecimentos consecutivos, se observou a presença de um material de coloração escura que difere da coloração branca usual dos compostos analisados. Por isso, descartamos a análise deste pico. De fato, a reatividade do Li_2CO_3 com cadinhos de Pt em outros sistemas é bem conhecida, como por exemplo para o caso do sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{BaCO}_3$ [168,193] e do sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ [194].

Conforme discutido anteriormente, o sistema binário $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ também apresenta ambiguidades de interpretação. O comportamento na fusão do composto $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ é descrito como congruente em [106,107] e incongruente em [108–110]. Contudo, o composto $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ é descrito em todos os diagramas citados como de fusão congruente.

Após esta análise, constata-se que apenas o composto $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ funde congruentemente. Desta forma, não é possível estabelecer um sistema binário entre os compostos presentes nos sistemas avaliados. Uma alternativa possível é estabelecer um sistema pseudobinário a partir do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ com um composto de fusão incongruente. Como a representação ideal de um diagrama de fases se dá através de compostos cujas proporções molares atômicas sejam idênticas, o composto que atende este requisito é o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Baseado nesta consideração foi estabelecido para estudo o sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Para o sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$, medidas de DTA não foram realizadas neste estudo. Informações a respeito deste sistema consistem apenas em análises de DRX e por esta razão não foi proposto até o presente momento um diagrama de equilíbrio de fases para o mesmo. Abbattista et al. [194] descrevem a formação, na faixa de temperatura compreendida entre 750°C e 1000°C , de uma única fase de composição LiLaO_2 que cristaliza numa estrutura monoclinica, sendo isomorfo com a estrutura $\alpha\text{-LiEuO}_2$. Além disso, os autores ainda avaliaram a possibilidade de ocorrência de uma transformação polimórfica da estrutura monoclinica para a estrutura ortorrômbica dentro do mesmo intervalo de temperatura. Concluíram que tal transformação não ocorre, entretanto, notaram que ocorre a formação da fase $\text{LaPt}_x\text{Li}_{1-x}\text{O}_{2+1,5x}$ como consequência da reatividade entre os componentes do sistema e o cadinho de Pt. Posteriormente, Guobao et al. [195] corroboram a existência da fase LiLaO_2 a qual afirmam se decompor a temperatura de 900°C . Attfield et al. [196] descrevem a formação da fase $\text{Li}_2\text{La}_4\text{O}_7$ neste sistema, entretanto, nenhum outro trabalho da literatura citado observou a formação da mesma.

Na **Figura 6-28** é representado o diagrama do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ com as projeções dos sistemas binários $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ e $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$ (para este sistema há apenas um esboço da região de formação do composto LiLaO_2); além da indicação dos sistemas $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ e $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$.

Figura 6-28: (a) Representação do sistema ternário Li₂O – La₂O₃ – WO₃ ilustrando as projeções dos sistemas binários Li₂O – WO₃ [111,114], La₂O₃ – WO₃ [108] e Li₂O – La₂O₃ (indisponível) [194,195], e das seções internas correspondentes ao sistema pseudobinário Li₂W₂O₇ – La₂W₂O₉ proposta de estudo deste trabalho e do sistema LiLa(WO₄)₂ – La₂(WO₄)₃ (linha pontilhada interna ao ternário - dados indisponíveis) [40].

6.3.2 Investigação das relações de fase e construção do diagrama do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Em todo o intervalo de composições, observam-se nas curvas de aquecimento de DTA quatro picos endotérmicos e um exotérmico. Partindo da composição $x = 0$, para $x \text{ Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{ La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, todos os picos foram denominados e caracterizados na sequência em que aparecem.

Na região de $0 \leq x \leq 0,5$ o pico I é bem largo e inicialmente pequeno com a temperatura de onset variando, no intervalo de $0 \leq x \leq 0,1$, entre 1052°C e 1000°C (Figura 6-29). Para valores maiores de x , ainda dentro deste intervalo de concentração, a temperatura permanece constante em 1000°C . Atribui-se ao pico I a decomposição peritética do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

Figura 6-29: Curvas de aquecimento de DTA do sistema pseudobinário $x \text{ Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{ La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de composição de $0,02 \leq x \leq 0,63$ para o intervalo de temperatura de 800°C a 1120°C .

A variação de temperatura, observada no primeiro intervalo de concentração, pode ser explicada por um ligeiro desvio na estequiometria na composição da amostra, devido a uma deficiência de La_2O_3 . Esta hipótese é razoável dado que, a partir da composição inicial, a composição do sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ segue na direção da composição adequada de La_2O_3 , aproximando-se do composto $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, de fusão congruente (ver **Figura 3-3** ou **Figura 6-28**).

Adiante, no intervalo de composição $0,50 \leq x \leq 0,58$, o pico I se torna mais largo e sua temperatura de *onset* diminui gradualmente de 1000°C para 921°C até em $x \geq 0,584$. Para $x > 0,584$ é impossível determinar a área do pico I que se torna indiferenciável da linha base. Entretanto, um pico exotérmico é observado nas curvas de resfriamento, o qual é atribuído à cristalização do LLW no intervalo de composição $0,50 \leq x \leq 0,90$, conforme ilustrado na **Figura 6-30**.

Figura 6-30: Curvas de resfriamento de DTA do sistema pseudobinário $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de $0,50 \leq x \leq 0,90$ para o intervalo de temperatura de 560°C a 1040°C .

O pico II, com uma temperatura de onset de 1084°C, é mais bem definido e mais estreito (**Figura 6-29**). Assim como o pico I, o pico II surge para composições ricas em La; se torna menor à medida que a concentração de Li aumenta e desaparece em $x = 0,48$. Este pico é atribuído à transformação da fase alfa para a beta do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, em concordância com o diagrama do sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [108,109].

A partir de $x \geq 0,368$, notam-se dois picos endotérmicos distintos com temperaturas de *onset* de 668°C (pico III) e 722°C (pico IV), conforme ilustrado na **Figura 6-31**. Ambos os picos permanecem até $x = 1,0$. Atribui-se ao pico III a reação eutética presente no sistema $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ em concordância com Chang [114] (ver **Figura 3-4** ou **Figura 6-28**). Ao pico IV atribui-se o eutético formado entre o $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. A concentração no qual o ponto eutético é formado é encontrado para $x = 0,90$, onde o pico de cristalização do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (correspondente ao pico I das curvas de aquecimento da **Figura 6-29**) desaparece completamente, conforme ilustrado nas curvas de resfriamento na **Figura 6-30**.

Figura 6-31: Curvas de aquecimento de DTA do sistema pseudobinário $x \text{ Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{ La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ no intervalo de composição de $0,368 \leq x \leq 0,925$ para o intervalo de temperatura de 625°C a 900°C.

Na **Tabela 6-13** estão sumarizadas as temperaturas médias de *onset* obtidos a partir das curvas de análise térmica e seus respectivos intervalos de composição e as transições/transformações de fase às quais os mesmos são atribuídos.

Tabela 6-13: Temperaturas e intervalos de composição dos picos observados nas curvas de aquecimento de DTA do sistema $x \text{ Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{ La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

temperatura (média) (°C)	composição	comentários
1000	$0,100 \leq x \leq 0,500$	pico I – decomposição peritética do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ ss
1082	$0,0 \leq x \leq 0,470$	pico II – transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$
668	$0,368 \leq x \leq 1,0$	pico III – reação eutética do sistema $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
722	$0,368 \leq x \leq 0,975$	pico IV – reação eutética do sistema $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ ss

Na análise térmica, a área de picos que representem transformações polimórficas e reações eutéticas pode ser expressa como uma função da composição de um sistema. Por esta razão, a área dos picos II ($A_{\text{II}}(x)$) e IV ($A_{\text{IV}}(x)$) foram avaliados através de ajuste linear, em função de x de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, para se determinar uma possível região de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

$A_{\text{II}}(x)$ deve apresentar valor nulo na região de composição onde se espera que a transformação polimórfica do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ não seja mais notável através da análise térmica. Por esta razão, assume-se que nesta região de composição é possível estabelecer o primeiro limite para o possível campo de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. De fato, quando $A_{\text{II}}(x) = 0$, encontra-se o valor de $x = 0,480 \pm 0,005$ (**Figura 6-32**).

$A_{\text{IV}}(x)$ também deve apresentar valor nulo na região de composição onde se espera que a reação eutética entre o $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ não seja mais notável através da análise térmica. Contudo, o que se observa é que $A_{\text{IV}}(x)$ torna-se constante na região de $0,55 \geq x \geq 0,45$ (**Figura 6-33**). Atribui-se este fato à decomposição peritética do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ dentro do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ (ver **Figura 3-3** ou **Figura 6-28**). Assim, através do ajuste linear extrapolado para $A_{\text{IV}}(x) = 0$, obtem-se o valor de $x = 0,546 \pm 0,016$ (**Figura 6-34**) o qual é tomado como o segundo limite para o possível campo de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

Figura 6-32: $A_{II}(x)$ como uma função linear da concentração de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. A região de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ se inicia em $x = 0,480 \pm 0,005$. O erro apresentado é determinado através da diferença média entre as duas linhas (tracejadas) de predição.

Figura 6-33: $A_{III}(x)$ e $A_{IV}(x)$ em função da concentração de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. $A_{III}(x)$ é constante em todo o intervalo de composição (reação eutética do sistema $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$). $A_{IV}(x)$ torna-se constante na região de $0,55 \geq x \geq 0,45$.

Cabe também mencionar que foi impossível calcular valores de $A_{III}(x)$ para $x \leq 0,51$ (**Figura 6-33**), uma vez que o pico III (reação eutética entre o Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$) apresenta baixa intensidade na região de $0,368 \leq x \leq 0,510$. A baixa intensidade do pico III significa que a decomposição peritética do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ foi incompleta e por esta razão, a disponibilidade do componente Li_2WO_4 nas amostras foi baixa. De fato, é característico de reações peritéticas apresentarem cinética lenta, por esta razão muitas vezes ocorrem de modo incompleto, de modo que os picos relacionados às reações eutéticas nas curvas de DTA são notadamente de baixa intensidade.

Figura 6-34: $A_{IV}(x)$ como uma função linear da concentração de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Através da extrapolação da função $A_{IV}(x) = 0$, pode-se inferir o outro limite da região de homogeneidade do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ onde $x = 0,546 \pm 0,016$. O erro apresentado é determinado através da diferença média entre as duas linhas (tracejadas) de predição.

Dopagens do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ com diferentes íons TR^{3+} , tais como Gd, Nd e Yb (concentrações de 1,0 e 2,0 mol%) foram consideradas para avaliar os efeitos nas curvas de DTA. As áreas $A_{II}(x)$ do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{TR}^{3+}$ foram comparadas com as áreas do

material não dopado e observou-se que o Gd tende a manter a transformação polimórfica do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em $x = 0,490 \pm 0,003$ e o Yb tende a abrevia-la em $x = 0,473 \pm 0,005$. A **Figura 6-35** ilustra esta análise em associação com as curvas de aquecimento de DTA (**Figura 6-36**) das amostras dopadas com Nd (2 mol%), Gd (1 mol%) e Yb (2 mol%), onde $x = 0,52$ e $0,51$ de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Para corroborar esta análise observou-se que o composto $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ funde incongruentemente a temperatura de 1354°C e apresenta uma transformação polimórfica a temperatura de 1248°C [197]. Considerando-se que a substituição do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ pelo $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em pequenas proporções pode aumentar a energia termodinâmica da transformação polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$ do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ durante o aquecimento, é justificável a persistência do pico II para um valor de x ligeiramente maior que 0,48. Para o caso de compostos $\text{TR}_2\text{W}_2\text{O}_9$ onde $\text{TR} = \text{Gd}$ ou Yb , não foram encontrados dados na literatura a este respeito para comparações.

Figura 6-35: Gráfico da composição x máxima de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ na qual ainda se observa a transformação polimórfica do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em função da dopagem por TR. O efeito mais pronunciado de TR nesta transformação ocorre para o Gd (que estende sua presença para $x > 0,48$) e para o Yb (que abrevia sua presença para $x < 0,48$).

Figura 6-36: Curvas de aquecimento de DTA nas composições $x = 0,48$ e $0,49$ em função da dopagem por TR onde se observa a influência na transformação polimórfica do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. O efeito mais pronunciado de TR nesta transformação ocorre para o Gd (que estende sua presença para $x > 0,48$) e o Yb (que abrevia sua presença para $x < 0,48$).

As fases formadas e suas respectivas composições foram verificadas através do refinamento pelo método de Rietveld dos dados de DRX (**Figura 6-37**), conforme descrito na **Tabela 6-14**. Uma vez que algumas amostras foram apenas fundidas parcialmente, por esta razão apresentaram certo grau de inomogeneidade, traços dos óxidos precursores foram observados nas análises. Entretanto, a proporção destes precursores foi muito baixa, e por esta razão, desconsiderada nas análises. Além disso, os parâmetros dos perfis experimental (R_p) e ponderado (R_{wp}) do refinamento apresentaram valores relativamente altos devido à baixa intensidade dos dados de DRX.

O difratograma com todas as composições preparadas é apresentado na **Figura 6-37**. Para efeito da construção do diagrama de fases, se estabeleceu que os intervalos de composição nos quais cada fase está presente são: de $0 \leq x \leq 0,50$ há a

presença do α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, de $0 < x < 1,0$ há a presença do LLW_{ss} , de $0,546 < x \leq 1,0$ há a presença do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, o que está de acordo com o estudo de DTA.

Tabela 6-14: Fases identificadas e parâmetros do refinamento de Rietveld para diferentes composições no sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

x / fases	$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (mol %)	$\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (mol %)	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (mol %)	Li_2WO_4 (mol %)	R_p	R_{wp}	S	preparo*
0,00	-	100,00	-	-	0,3605	0,2755	1,2	RES
0,10	29,07	70,93	-	-	0,3869	0,2967	1,3	FP
0,35	82,49	17,51	-	-	0,4078	0,3094	1,2	FC
0,45	85,35	10,60	-	4,05	0,3548	0,2687	1,1	FP
0,46	78,36	6,77	3,67	11,21	0,3395	0,2592	1,1	FP
0,47	97,75	2,25	-	-	0,3599	0,2747	1,1	FP
0,48	89,66	6,93	-	3,42	0,3494	0,2617	1,1	FP
0,49	79,95	1,01	-	19,04	0,3672	0,2766	1,2	FP
0,50	77,90	1,32	-	20,77	0,3717	0,2813	1,2	FP
0,51	87,20	-	-	12,80	0,3781	0,2874	1,1	FP
0,52	77,14	-	13,71	9,14	0,3663	0,2791	1,1	FP
0,65	46,82	-	53,18	-	0,3815	0,2869	1,2	FP
0,90	14,28	-	85,72	-	0,3367	0,2547	1,1	FC
1,00	-	-	100,00	-	0,2754	0,3644	1,2	FP

* RES – reação no estado sólido; FP – fusão parcial; FC – fusão completa.

Confirmou-se a hipótese da ocorrência da região de homogeneidade do LLW de $0,48 \geq x \geq 0,546$, através de análise dos parâmetros de cela unitária desta fase, assim como, dos fatores de ocupação do Li e do La, uma vez que o LLW é declarado em estudos anteriores como uma solução sólida defectiva [31]. Estes resultados são descritos na **Tabela 6-15**.

Observou-se que o parâmetro c é o único que apresenta variação significativa de valores ao mesmo tempo em que o fator de ocupação do Li e do La variam. Para uma maior ocupação de Li (0,55), o parâmetro c do LLW diminui (11,528 Å) na composição de $x = 0,48$ em relação a uma menor ocupação de Li (0,52), cujo parâmetro c aumenta (11,582 Å) na concentração de $x = 0,51$.

Figura 6-37: Difratoograma de raios X de amostras do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Tabela 6-15: Parâmetros de célula unitária da fase LLW_{ss} e ocupações do Li e do La para diferentes misturas calcinadas ou fundidas no sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

x	a (Å)	c (Å)	ocupação do Li	ocupação do La	ocupação do O
0,10	5,324(2)	11,55(1)	0,5(2)	0,5(2)	1,0
0,35	5,326(2)	11,548(9)	0,5(1)	0,5(1)	0,9(6)
0,45	5,331(2)	11,613(7)	0,54(8)	0,46(8)	0,8(5)
0,46	5,330(2)	11,580(9)	0,49(8)	0,51(8)	1,0
0,47	5,323(1)	11,531(6)	0,55(6)	0,45(6)	1,0
0,48	5,323(1)	11,528(4)	0,55(6)	0,45(6)	1,0
0,49	5,327(2)	11,576(7)	0,54(8)	0,46(8)	0,9(5)
0,50	5,328(2)	11,581(7)	0,51(7)	0,49(7)	1,0
0,51	5,328(2)	11,582(7)	0,52(8)	0,48(8)	0,9(4)
0,52	5,330(2)	11,611(8)	0,54(8)	0,46(8)	0,9(4)
0,35	5,326(2)	11,548(9)	0,52(1)	0,48(1)	0,9(6)
0,90	5,327(2)	11,515(7)	0,6(1)	0,4(1)	0,9(8)

A análise de microestrutura através da MEV revelou a formação de duas fases distintas em $x = 0,40$, a saber, $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ e $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ se formou em uma região específica da amostra, com algumas regiões contendo precipitados de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (**Figura 6-38**). O restante da amostra foi identificado como a fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. Nota-se nas micrografias que o contraste (de cor) das fases é baixo devido à composição de ambas serem constituídas de elementos com números atômicos altos (La e W). A proporção atômica nestas fases (desconsiderando-se a proporção de Li e de O, cuja fluorescência de raios X não é detectada com precisão na técnica de EDS) mostrou-se compatível com os cálculos teóricos de ambas as fases, embora com certo grau de imprecisão (**Tabela 6-16**).

Nas micrografias de $x = 0,50$, nota-se a formação de uma fase contínua em toda a amostra, com a ocorrência de um pequeno precipitado (**Figura 6-39**). Através de análise de EDS, nota-se que a fase contínua apresenta proporções atômicas semelhantes aos dos cálculos teóricos para a fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. O pequeno precipitado apresentou proporções atômicas de W e O muito próximas às da fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, entretanto a proporção de La é muito menor do que a esperada (**Tabela 6-16**). Uma possível hipótese para explicar esta diferença se baseia no fato de que a cristalização da amostra não ocorre no estado de equilíbrio. Acredita-se que por esta razão, uma diferença de difusividade ocorreu na amostra, permitindo a segregação do íon Li na fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, nesta região.

Para a composição de $x = 0,35$, não foi possível polir a amostra, pois a mesma se despreendeu do cadinho no qual foi preparada. Por esta razão, as análises foram realizadas com pedaços da amostra em regiões que estiveram em contato com o cadinho (**Figura 5-6**). Identificou-se nas micrografias apenas uma fase que apresentou cristalização (a partir do fundo do cadinho) em camadas superpostas e de fácil distinção. A partir de certo grau de empilhamento das camadas, observa-se a coalescência das mesmas, formando uma fase praticamente contínua. Não se observou neste pedaço de amostra a presença do eutético, nem tão pouco precipitação de alguma outra fase. Através das análises de EDS, em várias regiões da amostra, identificou-se apenas a fase $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (**Tabela 6-16**). Entretanto, cabe salientar que a diferenciação de fases nestas amostras (por contraste de cores) é dificultada pela baixa precisão do equipamento utilizado.

$x = 0,40$

5 kV - 180x - 500 μm

$x = 0,40$

5 kV - 800x - 100 μm

Figura 6-38: Micrografia da amostra $x = 0,40$ do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em região que (A) apresenta a separação das fases $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Em meio a fase $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ há a ocorrência de precipitados de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. (B) apresenta uma ampliação de (A) para análise de composição química por EDS.

$x = 0,50$

5 kV - 300x - 300 μm

$x = 0,50$

5 kV - 1800x - 50 μm

Figura 6-39: Micrografia da amostra $x = 0,50$ do sistema $x \text{ Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{ La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em região que (A) apresenta a precipitação de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ enriquecido em Li (devido a baixa difusidade local dos íons) na fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. (B) apresenta uma ampliação de (A) para análise de composição química por EDS.

$x = 0,65$

15 kV - 500x - 200 μm

$x = 0,65$

5 kV - 2500x - 30 μm

Figura 6-40: Micrografia da amostra $x = 0,65$ do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ em região que (A) apresenta a cristalização do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ em camadas. (B) apresenta detalhe das camadas formadas onde foi realizada análise de composição química por EDS.

Tabela 6-16: Composição química determinada por EDS das fases observadas por MEV em amostras do sistema $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

fases / x	átomos	LiLa(WO ₄) ₂ (massa %)		α -La ₂ W ₂ O ₉ (massa %)		Li ₂ W ₂ O ₇ (massa %)	
		teórico	medido	teórico	medido	teórico	medido
0,60	Li	1,1	-	-	-	-	-
	La	21,7	23,7 ± 0,7	35,2	34,9 ± 1,0	-	-
	W	57,3	57,5 ± 2,4	46,6	44,1 ± 1,9	-	-
	O	20,0	11,6 ± 1,6	18,2	10,0 ± 1,4	-	-
0,50	Li	1,1	-	-	-	-	-
	La	21,7	20,7 ± 0,6	-	-	-	-
	W	57,3	49,2 ± 2,1	-	-	-	-
	O	20,0	13,4 ± 1,8	-	-	-	-
0,50 precipitado	Li	1,1	-	-	-	-	-
	La	21,7	2,8 ± 0,1	-	-	-	-
	W	57,3	58,1 ± 2,5	-	-	-	-
	O	20,0	20,6 ± 2,6	-	-	-	-
0,35	Li	-	-	-	-	2,8	-
	W	-	-	-	-	74,5	73,8 ± 3,1
	O	-	-	-	-	22,7	16,7 ± 2,2

Por esta razão, estas amostras necessitam ser reavaliadas em outro equipamento de MEV, que apresente melhor resolução, para corroborar estas análises. Apesar disso, os resultados obtidos corroboram os dados de DRX e de DTA discutidos, permitindo a proposição do diagrama de equilíbrio de fases do sistema em questão.

Desta forma, propõe-se o diagrama de equilíbrio de fases do sistema pseudobinário Li₂W₂O₇ – La₂W₂O₉, ilustrado na **Figura 6-41**. Neste sistema, o LiLa(WO₄)₂ é considerado uma solução sólida que se forma numa região de homogeneidade em $0,48 \leq x \leq 0,55$ e se decompõe periteticamente a 1000°C, apresentando um ponto de eutético em $x = 0,90$.

Através das análises das **Figura 6-35** e **Figura 6-36**, levantou-se a hipótese de que a dopagem alteraria o comportamento na fusão do LLW. Considerando que o LLW funde incongruentemente, de acordo com o diagrama proposto na **Figura 6-41**, esta incongruência seria ligeiramente maior (~1 mol%), para o caso do Nd e Gd uma vez que a presença da transformação polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$ do La₂W₂O₉ é estendida até $x = 0,49$. A interpretação que se propõe para o diagrama de fases é que este fenômeno significaria um “avanço” da linha *liquidus* em direção $x > 0,49$, conforme ilustrado na linha vermelha tracejada na inserção da **Figura 6-41**.

Figura 6-41: Diagrama de equilíbrio de fases proposto para o sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ a partir de dados experimentais. $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ configura uma solução sólida e apresenta uma região de homogeneidade em $0,48 \leq x \leq 0,55$, decompondo-se periteticamente a 1000 $^{\circ}\text{C}$. No detalhe, as linhas tracejadas descrevem na linha *liquidus* o efeito causado pela dopagem com 1,0 mol% de Gd (em vermelho) e 2,0 mol% de Yb (em azul).

Para o caso do Yb, a incongruência do LLW seria ligeiramente menor (~ 1 mol%), uma vez que a presença da transformação polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$ do $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ é abreviada em $x = 0,475$. A interpretação que se propõe para o diagrama de fases é que este fenômeno significaria um “recuo” da linha *liquidus* em direção $x < 0,49$, conforme ilustrado na linha azul tracejada na inserção da **Figura 6-41**.

A interpretação da influência da dopagem do LLW por íons TR, descrita no diagrama proposto neste trabalho, através do deslocamento da linha *liquidus* não é uma representação correta no campo de investigação de diagrama de equilíbrio de fases. Entretanto, para efeitos práticos de crescimento de cristais, tão representação é útil e auxiliou na determinação de composições para a obtenção de fibras cristalinas de LLW a partir da fusão, através da técnica de μ -PD, conforme descrito na seção 6.3.4.

6.3.3 Observações adicionais na análise térmica do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Logo após o término do pico III (correspondente à transição eutética dentro do sistema Li_2WO_4 - $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$), um efeito exotérmico é observado nas curvas de aquecimento apenas para composições no intervalo $0,42 \leq x \leq 0,50$ de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, conforme ilustrado na **Figura 6-42**. Um tratamento isotérmico, a 665°C com duração de 1 h, foi o suficiente para suprimi-lo apenas até a próxima rampa de aquecimento. Acredita-se que tal efeito é devido à formação de uma fase metaestável.

Mesmo não havendo a presença do efeito exotérmico para composições onde $x \geq 0,50$ após o pico III, para algumas composições, escolhidas aleatoriamente dentro do intervalo de $0,50 \geq x \geq 0,80$, foi também realizado tratamento isotérmico a 665°C com duração variando entre 1 e 4 h. Para este intervalo de composição, se observou uma depressão, conforme ilustrado na **Figura 6-43**, na curva de resfriamento imediatamente anterior ao início da cristalização do LLW. Tal depressão indica uma variação na capacidade térmica do líquido em fusão, fenômeno que é característico da mudança de viscosidade do líquido na formação de vidros (estado amorfo). Quanto maior o tempo de tratamento térmico, este efeito fica mais visível. Tal efeito de mudança de viscosidade também é verificado para amostras de microcristais preparados pelo método dos precursores poliméricos, conforme já citado na seção

6.2.1 (ver **Figura 6-17**), tratadas a 650°C por 12 h apenas para remoção da fase orgânica.

Figura 6-42: Curvas de DTA indicando o efeito exotérmico presente em sequência ao pico III, que desaparece após tratamento isotérmico a 665°C durante 1 h para a composição $x = 0,446$.

Sabe-se que os sistemas binários $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ apresentam regiões de composição onde ocorre a formação de vidros, apenas para taxas de resfriamento muito maiores do que as utilizadas neste trabalho. No caso do sistema $(1-x) \text{La}_2\text{O}_3 - x \text{WO}_3$ a região de formação de vidros consiste em $0,80 \leq x \leq 0,85$ e a temperatura de transição vítrea ocorre em 533°C [198]. Já no sistema $(1-x) \text{Li}_2\text{O}_3 - x \text{WO}_3$ a região de formação de vidros está no intervalo de $0,50 \leq x \leq 0,725$ a uma temperatura de transição vítrea que varia em função de x entre 346 e 490°C [199]. O intervalo de composição descrito acima é o mesmo da cristalização do Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (ver **Figura 6-28**), mais especificamente em torno do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Isto explicaria o efeito exotérmico observado na **Figura 6-42** entre os picos de decomposição peritética do $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ em Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. O que ocorre é a formação de uma fase metaestável amorfa de composição $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ que ao reagir com os outros componentes do sistema libera energia para formar a fase cristalina. Fenômeno similar é descrito por Nassau et al. [200], contudo, ainda não está claro como o tratamento isotérmico influencia na tendência de formação de vidros no sistema $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ imediatamente anterior a cristalização da fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$; embora, acredita-se que este fenômeno esteja relacionado ao $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e, no momento, foge ao escopo do presente estudo a investigação detalhada deste efeito.

Figura 6-43: Curvas de DTA no resfriamento ilustrando a mudança de viscosidade do líquido em fusão imediatamente anterior a cristalização do LLW, se um tratamento isotérmico a 665°C é realizado na etapa de aquecimento das amostras para as composições de $x = 0,516$ e $0,630$ de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

6.3.4 Crescimento de fibras baseado no diagrama $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Baseando-se no diagrama de fases construído, composições na região de homogeneidade do LLW foram definidas para se realizar alguns testes de crescimento de fibras. Uma vez que o LLW funde numa decomposição peritética numa região rica em La, o material de partida para o crescimento requer um excesso de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ para a obtenção de fibras transparentes e homogêneas em diâmetro. Desta forma, as composições do material de partida foram definidas em função da concentração x , como descrito na **Tabela 6-17**, na relação $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Tabela 6-17: Fibras de LLW em função da composição do material de partida.

composição x $x \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	dopante (mol%)	aspecto da fibra
0,464	puro	opaca/trincada
0,514	puro	transparente/trincada
0,530	puro	transparente/trincada
0,551	puro	transparente/trincada
0,516	Nd - 1,0 e 2,0	transparente/trincada
0,503	Yb - 2,0	transparente/trincada

Para todas as composições avaliadas, não se observou segregação aparente nas fibras de nenhum dos elementos constituintes do líquido. A maioria das fibras obtidas possuía: entre 5 e 8 cm de comprimento; 0,8 mm de diâmetro, com leves variações e; muitas trincas. Apenas algumas regiões das fibras estavam isentas de trincas, defeitos superficiais e de variações de diâmetro. Em alguns casos, ocorreu a cristalização de fibras opacas em determinadas regiões. As fibras obtidas são ilustradas na **Figura 6-44**.

Cabe salientar inicialmente que a configuração do sistema de crescimento no modo de aquecimento indutivo (equipamento de μ -PD do IKZ) foi determinante no surgimento dos defeitos (trincas) observados na obtenção das fibras. Contudo, esta configuração pôde ser alterada previamente a cada novo experimento, minimizando o surgimento de trincas nas fibras.

Uma explicação coerente para a presença de trincas é a impossibilidade de controle do gradiente térmico na configuração adotada nesses experimentos. Sabe-se

pela literatura que cristais de tungstatos duplos são sensíveis ao gradiente térmico pós-crescimento, de modo que sob altos gradientes térmicos, os cristais trincam [201]. No equipamento de μ -PD resistivo, para se modificar o gradiente térmico, na região da interface de cristalização, é necessária a utilização de um *after heater*. No sistema indutivo, o *after heater* é um suporte geralmente confeccionado ou de materiais isolantes térmicos, portanto configura um refletor, como a alumina; ou de metais nobres ou ligas destes, como a platina, por exemplo. Como não foi possível o uso do suporte de platina disponível, utilizou-se um suporte de alumina. A diferença de desempenho entre ambos está no fato de que o refletor de alumina propicia um gradiente térmico maior. Embora conserve o calor gerado na região, aquece menos. Por outro lado, o *after heater* de platina, aquece praticamente à mesma temperatura do cadinho, diminuindo o gradiente término na interface de cristalização, contudo não retém o calor de forma eficiente como o suporte de alumina.

Figura 6-44: Imagens de microscopia óptica de fibras de LLW crescidas com líquido enriquecido com Li em variadas concentrações. (a) Fibra transparente, obtida com 5 mol% de excesso de Li, apresentando trincas devido ao gradiente térmico inadequado; (b) detalhe de região transparente e com trincas. (c) Mesma concentração de Li em diferente experimento com diminuição da temperatura do cadinho diminuindo assim o gradiente térmico resultando em fibra transparente e sem trincas. (d) Detalhe de (c) evidenciando a formação de facetas. (e) Detalhe da fibra obtida com 3 mol% de excesso de Li e (f) seu comprimento.

A taxa de puxamento foi variada entre 0,02 e 0,10 mm/min. Observou-se que taxas de puxamento maiores que 0,04 mm/min geraram trincas instantaneamente na

fibra cristalizada. Abaixo deste valor, a fibra cristalizou homogêneamente em diâmetro e sem defeitos superficiais. Contudo, trincas surgiram durante o resfriamento, devido ao efeito do gradiente térmico inadequado, conforme discutido acima. O valor de 0,04 mm/min determinado para a taxa de puxamento é ligeiramente menor que o valor descrito em publicações anteriores de 0,06 mm/min [37,38], porém consistente com as condições experimentais empregadas.

No sistema de crescimento com aquecimento no modo indutivo, o efeito da quantidade do material de partida no cadinho não deve ser desprezado. Como o cadinho utilizado no sistema indutivo é cilíndrico, o líquido se distribui ao longo de sua altura. Esta coluna líquida gera uma pressão que é suficiente para expelir o líquido para fora do cadinho, sendo impossível o controle do crescimento através da estabilização do tamanho do menisco. Como a formação e a manutenção do menisco são fundamentalmente regidas pelo balanço das tensões superficiais das três interfaces presentes nesta região, a saber, sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás; qualquer variação nestas forças interfere significativamente no processo de crescimento. Nota-se que para o caso do LLW, aumentar em duas vezes a quantidade de material de partida, por exemplo, de 0,5 g para 1,0 g, resultava que a pressão gerada pela coluna de líquido o suficiente para que o mesmo escoasse e molhasse completamente a superfície exterior do cadinho em torno do capilar (**Figura 6-45**). Quando o molhamento externo ocorre, um novo experimento é necessário, já que não há como impedi-lo. Uma das alternativas possíveis para o crescimento controlado é puxar a fibra rapidamente para diminuir o excesso de líquido, para que o menisco formado se ancore apenas na base do capilar (**Figura 6-45B**). Efeito similar é descrito também para o caso do NLW em [37]. Entretanto, tal procedimento acarreta na cristalização de uma fibra rica em La e com irregularidades superficiais, levando a um desvio na estequiometria do líquido. Desta forma, os crescimentos ocorreram com uma quantidade limitada de material de partida. No sistema resistivo, como o líquido se distribui sobre a superfície plana do cadinho, esta dificuldade não é notada.

Embora a limitação da quantidade de material favoreça o controle do fluxo de líquido na base do capilar, ela acarreta em outra dificuldade no crescimento. A coluna de líquido dentro do cadinho cilíndrico é essencial para a formação de correntes de convecção. Tais correntes de convecção mantêm o líquido em constante processo de homogeneização durante o crescimento, o que minimiza a possibilidade de

segregação durante a cristalização de um ou mais dos componentes constituintes do líquido. No caso do LLW, devido às quantidades limitadas do material de partida, foi necessário mantê-lo em fusão durante algumas horas para que a homogeneização do líquido ocorresse. Este procedimento é inconveniente uma vez que a escolha da técnica de μ -PD em si, neste estudo se baseou na rapidez da obtenção das amostras. Assim, um tempo maior foi necessário para concluir o estudo de crescimento destas fibras através do equipamento indutivo. Apesar das soluções empregadas, a maioria dos experimentos apresentaram segregações durante o início do crescimento (**Figura 6-46**), uma vez que havia material não homogeneizado ao longo do comprimento do capilar. A inhomogeneidade do líquido contido no capilar no início do crescimento pode ser explicada pelo fato de que o transporte de matéria no mesmo é predominantemente difusivo ao longo de seu comprimento. As correntes de convecção que são responsáveis pelo processo de homogeneização do líquido estão presentes apenas nas bordas do capilar (tanto na borda cadinho-capilar, quanto na borda capilar-menisco) [202]. Desta forma, as segregações das fibras desapareceram quando o tamanho do menisco era suficiente ($\sim 200 \mu\text{m}$) para haver correntes de convecção para homogeneizar o líquido a ser cristalizado.

Figura 6-45: Imagens: (a) do crescimento durante molhamento externo completo do capilar quando o cadinho contém muito líquido; e (b) da bolha cristalizada na tentativa de remover o material externo ao capilar.

Para o crescimento do material dopado com Nd, com uma carga inicial de LLW com o menor excesso de Li ($x = 0,516$), a dopagem influenciou o processo de forma que segregações aparentemente foram evitadas. Contudo, levando-se em conta a

análise da influência do dopante na fusão discutida no item 6.3.2 e o diagrama de fases proposto (**Figura 6-41**), o Nd tende a tornar mais pronunciado a fusão incongruente do LLW, de forma que o excesso efetivo de Li neste crescimento é menor. Apesar de este excesso ser menor, foi possível crescer fibras de maneira controlada. Adicionalmente, conforme já discutido na seção 6.1.1, o raio iônico dos constituintes do cristal desempenha um papel importante nesta classe de materiais. Acredita-se também que o Nd, por ser ligeiramente menor que o La, diminui a competição entre Li e La durante a incorporação na interface de cristalização, facilitando assim a acomodação balanceada dos átomos na rede, conforme descrito anteriormente neste trabalho. Devido a isto, a presença do Nd evita que segregações ocorram na fibra. Como exemplo, cita-se o efeito que o Nd desempenha na redução da formação de defeitos em fibras também é descrito por de Silva [75] e de Moraes et al. [76] em fibras monocristalinas de $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$.

Para o caso do Yb, esperava-se que a linha *liquidus* do diagrama proposto (**Figura 6-41**) “recuasse” em direção a maiores concentrações de $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, de forma que o LLW apresentasse característica de fusão congruente. De fato, tendo o crescimento sido realizado com $x = 0,503$, ou seja, composição muito próxima a composição de decomposição peritética do LLW foi possível crescer uma fibra sem precipitação aparente de fases secundárias.

Figura 6-46: Imagem do crescimento: (a) com segregação aparente na fibra cristalizada devido à baixa homogeneização do líquido em fusão. (b) isenta de segregação quando o líquido está bem homogeneizado.

Embora estas observações experimentais tenham sido aqui explicadas e corroborem os dados anteriormente obtidos no Brasil [37,39], são ainda necessários alguns experimentos adicionais de crescimento no equipamento do IPEN para se descartar o problema de segregação inicial por baixa homogeneidade do líquido em fusão, observado no IKZ, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

Comparando-se as curvas de DTA realizadas com amostras de fibras crescidas a partir de diferentes composições, conforme ilustrado na **Figura 6-47**, verifica-se que a forma das curvas são compatíveis com os eventos descritos no diagrama de fases proposto na **Figura 6-41**, corroborando a existência da região de homogeneidade e a fusão incongruente do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

Figura 6-47: Curvas de aquecimento e resfriamento de DTA de fibras cristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crescidas pela técnica de μ -PD a partir de diferentes composições de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ no líquido.

A fusão do LLW se inicia numa temperatura mais baixa que a temperatura de decomposição peritética (resultando num pico relativamente pequeno)

ultrapassando a linha *solvus*. A partir de então, se decompõe periteticamente (funde) em um pico bastante largo e definido; e por fim, alcança sensivelmente a linha *liquidus*, quando este último pico termina e retoma a linha base da curva.

Nas análises por DRX, para todas as fibras, observou-se apenas a formação da fase LLW, sem a presença de picos secundários, conforme ilustrado na **Figura 6-48**. Apenas amostras de fibras opacas ($x=0,464$) apresentaram picos adicionais no difratograma, sendo os mesmos indexados pela fase α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Conclui-se, portanto, que o diagrama de fases proposto é válido e é possível melhorar as condições de crescimento de fibras cristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ a partir da definição de composições adequadas dos componentes através do mesmo.

Figura 6-48: Difratogramas de raios X de fibras cristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crescidas pela técnica de μ -PD a partir de diferentes composições (x) de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ no líquido. Apenas amostras opacas apresentaram picos de difração de fases secundárias.

7 CONCLUSÕES

7.1 Conclusões finais

Pela primeira vez, fibras de $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 < x \leq 1$) transparentes e uniformes em diâmetro foram crescidas, pelo método de crescimento de μ -PD no modo resistivo, com boa qualidade para caracterizações estrutural e óptica. Através deste estudo, pode-se afirmar que o aumento da taxa de puxamento é influenciado no crescimento (dentre outros fatores) pela diferença de raio iônico do metal alcalino e da terra rara constituinte do cristal, se considerado que processo de cristalização na interface de crescimento é dependente apenas das condições locais. Na análise estrutural por DRX discutiu-se a validade das estruturas possíveis para todas as composições estudadas com base nas diversas estruturas disponíveis na literatura e, conclui-se que a estrutura tetragonal da scheelita é a mais apropriada para descrevê-las. Constatou-se que a incorporação do Eu gera distorções na rede do LLW, sem, contudo, reduzir a simetria local do dopante na matriz. Fibras de $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ apresentam intensa emissão no vermelho sob excitação a 395 nm e a intensidade de luminescência diminui para valores de $x > 0,20$. Considerando-se também a intensidade de emissão de fibras de $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$, este material é promissor ao desenvolvimento de dispositivos ópticos conversíveis no UV próximo para a região do vermelho.

A modelagem da estrutura cristalográfica do $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) através de simulação atomística, foi realizada com bastante precisão dos parâmetros de rede da cela unitária em relação aos dados obtidos pelo refinamento dos dados experimentais de DRX pelo método de Rietveld. A técnica de simulação atomística apresentou-se como uma ferramenta de apoio no estudo do processo de crescimento de cristais.

Microcristais de Nd:LLW foram obtidos de forma controlada pelo método dos precursores poliméricos somente após o estudo de polimerização da resina pura e com os componentes independentemente e controle de pH da solução precursora. As amostras obtidas contêm a fase majoritária LLW e uma fase secundária ainda não identificada, e que, se apresenta predominantemente das regiões de coalescência entre grãos. A distribuição de tamanho de partículas é majoritariamente de aglomerados de partículas entre 1 a 10 μm , com tamanhos médios de aglomerados variando entre 22 e 48 μm . Tempo e temperatura de calcinação foram avaliados quanto a sua influência no tamanho médio de partícula. Conclui-se que a temperatura tem efeito mais significativo (24%) no aumento do tamanho médio do que o tempo de calcinação (10%). As amostras obtidas apresentam luminescência na região do infravermelho, contudo, as mesmas não apresentam características adequadas (tamanhos médios de cristalito) para que haja emissão estimulada. Desta forma, conclui-se ser necessário estudos adicionais da preparação de microcristais de Nd:LLW pelo MPP, de forma a controlar as dimensões dos mesmos através do controle de parâmetros do processo de obtenção, por exemplo estabilidade da solução (ausência de precipitados) e sua polimerização através de ajuste de pH. Como alternativa para obter-se amostras monofásicas e mais homogêneas na distribuição de tamanhos de aglomerados, propõe-se a utilização de outros métodos de preparação como, por exemplo, a síntese hidrotermal, uma vez que suas temperaturas de trabalho são menores (150 – 300°C) em relação às utilizadas neste trabalho (650°C – 850°C). A proposição deste método em específico é interessante, uma vez que de reagentes orgânicos como precursores são dispensáveis para a formação da material desejado.

Duas projeções de sistemas binários, a saber, $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ dentro do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ foram reavaliadas parcialmente. A partir desta avaliação foi possível determinar que o sistema mais indicado para a

construção de um diagrama de fases que descrevesse o comportamento da fusão do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ é o pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Desta forma, o diagrama de fases do sistema pseudobinário $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ foi construído experimentalmente a partir dos dados de DTA, de DRX e de MEV. Foi possível confirmar que o $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ se cristaliza como uma solução sólida (sendo proposta uma região de homogeneidade no intervalo de composição de $0,48 \leq x \leq 0,55$), decompondo-se periteticamente a 1000°C , confirmando portanto, as observações experimentais de trabalhos anteriores de que o LLW é um material de fusão incongruente. Concluiu-se também que a dopagem por íons TR^{3+} influencia a fusão do LLW, com o Gd favorecendo a incongruência deste material e o Yb, a congruência. Dados de DTA e DRX de fibras de LLW obtidas através da técnica de μ -PD, crescidas a partir de composições baseadas em intervalos definidos através do diagrama proposto, corroboraram o diagrama de fases construído e a influência dos íons TR^{3+} na fusão do LLW. Através do crescimento de fibras de LLW pela técnica de μ -PD foi possível determinar que o excesso mínimo de 1,5 mol% de $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ é suficiente para se crescer fibras transparentes de LLW, com diâmetros constantes.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

A obtenção de microcristais na forma de fibras monocristalinas (através da técnica de μ -PD) e na forma de pó (pelo método dos precursores poliméricos) do LLW ainda apresentam questões em aberto com possibilidades de investigação. Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a realização de estudos:

1. da determinação do coeficiente de segregação de dopantes nas fibras; e de ação laser com fibras e também com pó dopados com Nd ou Yb para aplicações ópticas as quais interesse a emissão no IV;
2. para avaliação do limite possível da razão METAL:EDTA para os cátions e da influência do pH da solução, nas características finais dos microcristais obtidos pelo método dos precursores poliméricos.
3. da preparação de microcristais de LLW:TR na forma de pó por outros métodos químicos cujos parâmetros de síntese sejam passíveis de controle para obtenção de materiais com morfologia e distribuição de tamanho de partícula controlados.

APÊNDICE – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA (2009-2013)

Artigos completos publicados

S. L. BALDOCHI, F. R. SILVA, J. R. DE MORAES, J. JAKUTIS, N. U. WETTER, A. M. E. SANTO, Synthesis and growth of materials for solid state lasers: Nd:YLF and Nd:LLW crystal fibers, *Journal of Crystal Growth* **317** (2011) 4-7.

DOI: [10.1016/j.jcrysgr.2010.11.026](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.11.026)

J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, L. L. R. SOARES, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, L. C. COURROL; Growth, structural and optical characterizations of $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ single crystalline fibers by the micro-pulling-down method, *Material Research Bulletin* (2012).

DOI: [10.1016/j.materresbull.2011.12.007](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.007)

J. R. DE MORAES, F. R. DA SILVA, L. GOMES, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, S. L. BALDOCHI; Growth and spectroscopic characterizations: Properties of $\text{Nd:LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ single crystal fibers, *CrystEngComm* (2013).

DOI: [10.1039/c2ce26476e](https://doi.org/10.1039/c2ce26476e)

Artigos completos a serem submetidos para publicação

J. R. DE MORAES, D. KLIMM, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, S. L. BALDOCHI, Phase equilibria in the quasi-binary system $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. A ser submetido na *CrystEngComm* (RSC).

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

J. B. AMARAL, J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, R. A. JACKSON, M. E. G. VALERIO; Computer modeling of undoped and Eu^{3+} -doped $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, *Phys. Status Solidi C* (2013). In: *International Conference on Defects in Insulating Materials*, 2012, New Mexico, USA.

J. R. DE MORAES, G. H. G. NAKAMURA, V.L. MAZZOCCHI, C.B.R. PARENTE, S.L. BALDOCHI, Growth, structural characterization and thermal analysis of $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystalline fibers, In: VIII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, São Carlos-SP 2010 (apresentação oral). Acessível em:
<http://www.sbccristais.org.br/evento2010/sites/default/files/Jair%20Ricardo%20de%20Moraes.pdf>

Fichas cristalográficas em base de dados

J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, L. L. R. SOARES, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, L. C. COURROL. $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ - ICSD #184015 a #184023 para $x = 0; 0,005; 0,03; 0,07; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 1,0$.

Participação em eventos (resumos)

J. R. DE MORAES, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, R. E. SAMAD, S. L. BALDOCHI, Growth study of single crystal fibers of Nd^{3+} , Yb^{3+} -doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ by the micro-pulling-down method. In: 6th International Edition - Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM), 2009, Brasov. Abstract Book. Bucuresti : Editura Universitatii din Bucuresti, 2009.

S. L. BALDOCHI, **J. R. DE MORAES**, F. R. SILVA, J. JAKUTIS NETO, N. U. WETTER, Synthesis and growth of materials for solid state lasers. In: 6th International Edition - Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM), 2009, Brasov. Abstract Book. Bucuresti : Editura Universitatii din Bucuresti, 2009.

J. R. DE MORAES, J. B. AMARAL, M. E. G. VALERIO, S. L. BALDOCHI, Computer modeling of the crystallographic structure and defects formation in the Li_2WO_4 , $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia-SP 2010 (apresentação oral).

J. R. DE MORAES, V. L. MAZZOCCHI, G. H. G. NAKAMURA, C. C. B. PARENTE, S. L. BALDOCHI, Síntese, crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de

RE:LiLa(WO₄)₂. In: Workshop de cristalografia aplicada a ciências e engenharia de materiais, Vitória-ES 2010 (apresentação de pôster).

J. R. DE MORAES, G. H. G. NAKAMURA, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, N. U. WETTER, S. L. BALDOCHI, Growth and characterization of pure, Nd³⁺ and Yb³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ single-crystalline fibers by the micro-pulling-down method, In: *International Conference on Crystal Growth*, Pequim, China 2010 (apresentação de poster).

L. C. COURROL, **J. R. DE MORAES**, S. L. BALDOCHI, Optical characterization of Eu³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ single-crystal fibers grown by micro-pulling-down method, In: International Conference on Crystal Growth, Pequim, China 2010 (apresentação oral).

J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, L. R. L. SOARES, L. C. COURROL, Z. S. MACEDO, M. E. G. VALERIO, Optical spectroscopy and EXAFS characterization of Eu³⁺:LiLa(WO₄)₂ single crystal fibers, In: 21^a Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas-SP 2011 (apresentação de poster).

S. L. BALDOCHI, **J. R. DE MORAES**, F. R. SILVA, L. L. R. SOARES, N. U. WETTER, R. J. R. VIEIRA, Solid state lasers materials: from bulk to micro- and nanocrystals, In: *International Balkan Workshop on Applied Physics*, Constanta, Romênia, 2011.

J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, N. U. WETTER, Synthesis and characterization of Nd:LiLa(WO₄)₂ micro-sized particles for photonic applications, In: Workshop sobre Luz Síncrotron – I Escola de Inverno de Pós-Graduação em Física da UFS, São Cristóvão-SE, Brazil, 2011.

L. L. R. SOARES, **J. R. DE MORAES**, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, L. C. COURROL, S. L. BALDOCHI, Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de Eu³⁺: LiLa(WO₄)₂, In: XVII Seminário Anual do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica do CNPq - PIBIC, São Paulo-SP, Brazil, 2011.

L. L. R. SOARES, J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, Influência da composição na taxa de crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}_x\text{Eu}_{(1-x)}(\text{WO}_4)_2$, In: 19º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, São Carlos-SP, Brazil, 2011. <https://sistemas.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=2173&numeroEdicao=19>

S. L. BALDOCHI, J. R. DE MORAES, G. H. G. NAKAMURA, F. R. SILVA, L. L. R. SOARES; Crystal growth: from bulk to microcrystals, In: *XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Águas de Lindóia-SP, Brasil, 2012 (sessão plenária: Dra. Sonia Baldochi). <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/enfmc/xxxv/sys/resumos/R1061-1.pdf>

F. R. SILVA, J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, S. GANSCHOW, D. KLIMM, Growth and characterization of single crystal fibers of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ by the micro-pulling-down method, In: *4th European Conference on Crystal Growth (ECCG4)*, Glasgow, Escócia, 2012. <http://eccg4.org/documents/JRdeMoraes.pdf>

J. R. DE MORAES, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, S. L. BALDOCHI, Morphological and structural characterization of micro-sized agglomerates of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ by the polymeric complexing method, In: *4th European Conference on Crystal Growth (ECCG4)*, Glasgow, Escócia, 2012. (poster) <http://eccg4.org/PosterAbstracts.htm> (P045)

J. B. AMARAL, A. V. S. ALVES, M. E. G. VALERIO, J. R. DE MORAES, S. L. BALDOCHI, R. A. JACKSON; Computer modelling of the tungstates Li_2WO_4 , $\text{La}_2(\text{WO}_4)_2$ and $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$, In: *International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM2012)*, Santa Fe – NM, EUA, 2012. <http://icdim.newmexicoconsortium.org/icdim-posters>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MATMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 6, p. 4736-4737, 1960.
- [2] TRAINER, M. The 50th anniversary of the laser. **World Patent Information**, v. 32, n. 4, p. 326-330, doi:10.1016/j.wpi.2010.06.005, 2010.
- [3] MITCHELLA, P. et al. Development of a high speed wideband frequency tunable infra-red laser source for real-time wind turbine array sensing applications. **Renewable Energy**, v. 36, p. 3472-3478, 2011.
- [4] KNÜPPEL, M. et al. Combination of Conservative and Interventional Therapy Strategies for Intra- and Extrahepatic Cholangiocellular Carcinoma: A Retrospective Survival Analysis. **Gastroenterology Research and Practice**, p. 190708, 2012.
- [5] PETRY, K. U. Management options for cervical intraepithelial neoplasia. **Best Practice & Research Clinical Obstetrics & Gynaecology**, v. 25, p. 641-651, 2011.
- [6] PYTTEL, B.; GRAWENHOF, P. e BERGER, C. Application of different concepts for fatigue design of welded joints in rotating components in mechanical engineering. **International Journal of Fatigue**, v. 34, p. 35-46, 2012.
- [7] KOECHNER, W. **Solid-state laser engineering**. New York: Springer, 2006. p. 747
- [8] SAMAD, R. E. et al. 30 W Cr:LiSrAlF₆ flashlamp-pumped pulsed laser. **Optics Letters**, v. 32, n. 1, p. 50-52, 2007.
- [9] SCHUNEMANN, P. G. Crystal growth and properties of nonlinear optical materials. In: M. SKOWRONSKI; DEYOREO, J. J.; WANG, C. A. (Eds.). **Perspectives on organic, inorganic and biological crystal growth: from fundamentals to applications**. New York-NY: AIP, 2007. p. 541-559.
- [10] FEIGELSON, R. S. Opportunities for Research on Single-crystal Fibers. **Materials Science and Engineering: B1**, p. 67-75, 1988.
- [11] FUKUDA, T.; RUDOLPH, P. e UDA, S. **EDSFiber crystal growth from the melt**. Berlin: Springer, 2004. p. 281
- [12] FUKUDA, T. e CHANI, V. I. **EDSShaped Crystals: Growth by the Micro-Pulling-Down Method**. Berlin: Springer, 2007. p. 340
- [13] DIDIERJEAN, J.; CASTAING, M. e BALEMBOIS, F. High-power laser with Nd: YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling-down technique. **Optics Letters**, v. 31, n. 23, p. 3468-3470, 2006.

- [14] SANGLA, D. et al. Diode-pumped laser with Yb:YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling down technique. **Applied Physics B**, v. 94, n. 2, p. 203-207, doi:10.1007/s00340-008-3288-8, 2008.
- [15] NETO, J. J. et al. Lasing of a single crystal Nd³⁺ fluoride fiber. **Optics Communications**, v. 283, n. 18, p. 3487-3491, doi:10.1016/j.optcom.2010.04.104, 2010.
- [16] MARKUSHEV, V. M.; ZOLIN, V. F. e BRISKINA, C. M. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. **Soviet Journal of Quantum Electronics**, v. 16, n. 2, p. 281-283, doi:10.1070/QE1986v016n02ABEH005792, 1986.
- [17] GOUEDARD, C. et al. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 10, n. 12, p. 2358, doi:10.1364/JOSAB.10.002358, 1993.
- [18] WIERSMA, D. The physics and applications of random lasers. **Nature Physics**, v. 4, n. May, p. 359-367, 2008.
- [19] RUDOLPH, P. What do we want with fiber crystals? In: FUKUDA, T.; RUDOLPH, P.; UDA, S. (Eds.). **Fiber crystal growth from the melt**. Berlin: Springer-Verlag, 2004. p. 1-46.
- [20] FEIGELSON, R. Pulling optical fibers. **Journal of Crystal Growth**, v. 79, n. 1986, p. 669-680, 1986.
- [21] YOON, D. H.; RUDOLPH, P. e FUKUDA, T. Morphological aspects of potassium lithium niobate crystals with acicular habit grown by the micro-pulling-down method. **Journal of Crystal Growth**, v. 144, n. 3-4, p. 207-212, doi:10.1016/0022-0248(94)90457-X, 1994.
- [22] NOGINOV, M. A. et al. Dependence of NdSc₃(BO₃)₄ random laser parameters on particle size. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 21, n. 3, p. 191-200, 2004.
- [23] LI, L. E. e DEMYANETS, L. N. Lasing in low-dimensional ZnO objects: Interrelation between the crystallite morphology and feedback formation mechanisms. **Crystallography Reports**, v. 53, n. 4, p. 671-677, doi:10.1134/S1063774508040196, 2008.
- [24] CAO, H. et al. Microlaser made of disordered media. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 21, p. 2997, doi:10.1063/1.126557, 2000.
- [25] CASCALES, C. et al. Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb³⁺-doped NaGd(WO₄)₂. **Physical Review B**, v. 74, n. 17, p. 174114, doi:10.1103/PhysRevB.74.174114, 2006.

- [26] HUANG, X. et al. Growth, structure and spectroscopic characterizations of Nd³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 269, n. 2-4, p. 401-407, doi:10.1016/j.jcrysgr.2004.05.055, 2004.
- [27] HUANG, X. et al. Thermal and polarized spectroscopic characteristics of Nd³⁺:LiLa(WO₄)₂ crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, n. 1-2, p. 321-326, doi:10.1016/j.jallcom.2007.12.091, 2009.
- [28] KAMINSKII, A. A. et al. New Crystalline Lasers on the Base of Monoclinic KR(WO₄)₂:Ln³⁺ Tungstates (R=Y and Ln). **Optical Review**, v. 4, n. 2, p. 309-315, doi:10.1007/s10043-997-0309-5, 1997.
- [29] KAMINSKII, A. A. **Crystalline laser: physical processes and operating scheme**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.
- [30] KLEVTSOV, P. V. e KOZEEVA, L. P. Preparation and polymorphism of crystals of rare earth and yttrium lithium tungstates. **Sov. Phys. Crystallogr.**, v. 15, n. 1, p. 44-47, 1970.
- [31] TRUNOV, V. K. e EVDOKIMOV, A. A. Double tungstates of lithium and rare earth elements. **Sov. Phys. Crystallogr.**, v. 19, n. 5, p. 616-617, 1975.
- [32] MAIER, A. A.; PROVOTOROV, M. V e BALASHOV, V. A. Double Molybdates and Tungstates of the Rare Earth and Alkali Metals. **Russian Chemical Reviews**, v. 42, n. 10, p. 822-833, doi:10.1070/RC1973v042n10ABEH002758, 1973.
- [33] BELOUET, C. About the crystalline perfection of Nd-doped YAG single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 15, p. 188-194, 1972.
- [34] YU, Y. M. et al. Growth of vanadium garnet fiber crystals and variations of lattice parameter. **Journal of Crystal Growth**, v. 177, n. 1-2, p. 74-78, doi:10.1016/S0022-0248(97)01070-1, 1997.
- [35] HUANG, X. Y. et al. Spectroscopic characteristics of Er³⁺/Yb³⁺:LiLa(WO₄)₂ crystal. **Materials Research Innovations** 2008, v. 12, n. 2, p. 94-97, doi:10.1179/143307508X304318, 2008.
- [36] HUANG, X. et al. Growth and spectral characterization of Yb³⁺:LiLa(WO₄)₂ crystal. **Optical Materials**, v. 29, n. 4, p. 403-406, doi:10.1016/j.optmat.2005.07.013, 2006.
- [37] MORAES, J. R. DE. **Fibras monocristalinas de tungstato duplo de metais alcalinos e terras raras: um estudo de crescimento pela técnica de micro-pulling-down**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2009.
- [38] BALDOCHI, S. L. et al. Synthesis and growth of materials for solid state lasers: Nd:YLF and Nd:LLW single crystal fibers. **Journal of Crystal Growth**, v. 317, n. 1, p. 4-7, doi:10.1016/j.jcrysgr.2010.11.026, 2011.

- [39] MORAES, J. R. De et al. Growth, structural characterization and thermal analysis of $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystalline fibers. In: LIVRO DE RESUMOS DO VIII ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS. **Anais...** [S.l.]: SBCC. Disponível em: <[http://www.sbccristais.org.br/evento2010/sites/default/files/Jair Ricardo de Moraes.pdf](http://www.sbccristais.org.br/evento2010/sites/default/files/JairRicardo%20de%20Moraes.pdf)>, 2010.
- [40] EVDOKIMOV, A. A.; TRUNOV, V. K. e SPITSYN, V. I. Phase diagrams of some systems $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ (R = Rare Earth Element). **Dokl. Akad. SSSR**, v. 207, n. 6, p. 1409-1412, 1972.
- [41] WANG, Z. et al. Luminescence of $(\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333})\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ and its application in near UV InGaN-based light-emitting diode. **Chemical Physics Letters**, v. 412, n. 4-6, p. 313-316, doi:10.1016/j.cplett.2005.07.009, 2005.
- [42] CHIU, C.-H. et al. Structural, spectroscopic and photoluminescence studies of $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ as a near-UV convertible phosphor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 2, p. 619-627, doi:10.1016/j.jssc.2006.11.015, 2007.
- [43] YI, L. et al. A potential red phosphor $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ for light-emitting diode application. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 6, p. 1113-1117, doi:10.1016/j.jlumin.2010.02.006, 2010.
- [44] YOON, D. e FUKUDA, T. Characterization of LiNbO_3 micro single crystals grown by the micro-pulling-down method. **Journal of Crystal Growth**, v. 144, p. 201-206, 1994.
- [45] CHANI, V. I. Micro-Pulling Down (μ -PD) and Related Growth Methods. In: T. FUKUDA; CHANI, V. I. (Eds.). **Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Technique**. Berlin-Heidelberg: Springer, 2007. p. 3-26.
- [46] YOON, D.-H. et al. Crystal growth of dislocation-free LiNbO_3 single crystals by micro pulling down method. **Journal of Crystal Growth**, v. 142, n. 3-4, p. 339-343, doi:10.1016/0022-0248(94)90342-5, 1994.
- [47] SANTANA, R. C. et al. Electron spin resonance study of Fe^{3+} in LiNbO_3 single crystals: bulk and fibers. **Solid State Communications**, v. 103, n. 1, p. 61-64, 1997.
- [48] EPELBAUM, B. M. e HOFMANN, D. Facet formation during fiber pulling from the melt. **Journal of Crystal Growth**, v. 237-239, p. 2098-2103, doi:10.1016/S0022-0248(01)02264-3, 2002.
- [49] CHANI, V. I. et al. Growth of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ fiber crystals by micro-pulling-down technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 204, n. 1-2, p. 155-162, 1999.
- [50] LEBBOU, K. et al. Fiber Single-Crystal Growth from the Melt for Optical Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 1, p. 75-80, doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00773.x, 2006.

- [51] MAIER, D. et al. Dopant segregations in oxide single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method. **Optical Materials**, v. 30, n. 1, p. 11-14, doi:10.1016/j.optmat.2006.10.023, 2007.
- [52] FANG, H. S.; YAN, Z. W. e BOURRET-COURCHESNE, E. D. Numerical Study of the Micro-Pulling-Down Process for Sapphire Fiber Crystal Growth. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 1, p. 121-129, doi:10.1021/cg101021t, 2011.
- [53] SAMANTA, G. et al. Analysis of limits for sapphire growth in a micro-pulling-down system. **Journal of Crystal Growth**, v. 335, n. 1, p. 148-159, doi:10.1016/j.jcrysgr.2011.09.015, 2011.
- [54] SAMANTA, G. et al. Parametric sensitivity and temporal dynamics of sapphire crystal growth via the micro-pulling-down method. **Journal of Crystal Growth**, v. 359, p. 99-106, doi:10.1016/j.jcrysgr.2012.08.037, 2012.
- [55] EPELBAUM, B. M. et al. Micro-pulling down growth studies of lead tungstate crystals: aspects of incongruent melt vaporization. **Journal of Crystal Growth**, v. 178, n. 3, p. 426-429, doi:10.1016/S0022-0248(97)00095-X, 1997.
- [56] TERADA, Y.; SHIMAMURA, K. e FUKUDA, T. Growth and optical properties of RE doped bulk and fiber single crystals by Czochralski and micro pulling down methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, n. 1998, p. 697-701, 1998.
- [57] TERADA, Y. et al. Growth and optical properties of Nd³⁺ doped Mg₂(WO₄)₂ (M=K,Na) single crystal fibers of multicolor laser. In: OSA TOPS ADVANCED SOLID STATE LASERS. **Anais...** [S.l: s.n.], 1997.
- [58] KAREK, A. et al. Yb³⁺-doped NaBi(WO₄)₂ fibre single crystals grown by the micro-pulling down technique and emission spectroscopic characterization. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 532-543, doi:10.1016/j.materresbull.2006.06.016, 2007.
- [59] MORAES, J. R. DE et al. Growth and characterization of single crystal fibers of Nd³⁺:NaLa(WO₄)₂. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 249, p. 012043, doi:10.1088/1742-6596/249/1/012043, 2010.
- [60] REKIK, B. et al. Monophase domain, fibers single crystals grown by the micro-pulling down technique and optical characterisation of LiGd_{1-x}Yb_x(WO₄)₂. **Optical Materials**, v. 33, n. 11, p. 1638-1642, doi:10.1016/j.optmat.2011.04.028, 2011.
- [61] SANTO, A. M. E. **Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de fluoretos do tipo LiY_{1-x}TR_xF₄ (TR = terras raras)**. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2005.
- [62] SANTO, A. M. E. et al. Growth and characterization of LiF single-crystal fibers by the micro-pulling-down method. **Journal of Crystal Growth**, v. 270, n. 1-2, p. 121-123, doi:10.1016/j.jcrysgr.2004.05.110, 2004.

- [63] SANTO, A. M. E. et al. Growth of LiYF₄ single-crystalline fibres by micro-pulling-down technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 3-4, p. 528-533, doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.12.035, 2005.
- [64] SILVA, F. R. DA;; MORAES, J. R. DE e BALDOCHI, S. L. Crescimento de fibras de BaLiF₃ pela técnica de micro-pulling down. In: XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA. **Anais...** São Lourenço: SBF, 2006.
- [65] MORAES, J. R.; SILVA, F. R. e BALDOCHI, S. L. Study of BaLiF₃ single crystal fiber growth by micro-pulling down method. In: VII ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS (SBCC). **Anais...** Paraty: Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais (SBCC), 2007.
- [66] MORAES, J. R.; SILVA, F. R. e BALDOCHI, S. L. Study of pure and Y, Nd-doped BaLiF₃ single crystal fiber growth by micro-pulling down method. In: 15TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH. **Anais...** Salt Lake City: International Organization for Crystal Growth (IOCG), 2007.
- [67] SILVA, F. R. Da. **Crescimento de fibras de LiYF₄ dopadas com Nd³⁺ e Er³⁺ para aplicações em lasers de estado sólido**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2008.
- [68] JAKUTIS NETO, J. **Laser de fibra monocristalina de fluoretos e caracterização de fibras dopadas com terras raras**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2008.
- [69] CRUZ, S. F. de A. **Crescimento e caracterização de monocristais de BaY₂F₈:TR onde TR = Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺**. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2008.
- [70] FUKUDA, T. Basics of the m-PD method. In: FUKUDA, T.; CHANI, V. I. (Eds.). **Shaped Crystals: Growth by the Micro-Pulling-Down Method**. Berlin: Springer, 2007. p. 27-46.
- [71] YOSHIKAWA, A. et al. Challenge and study for developing of novel single crystalline optical materials using micro-pulling-down method. **Optical Materials**, v. 30, n. 1, p. 6-10, doi:10.1016/j.optmat.2006.10.030, 2007.
- [72] SIMURA, R. et al. Growth of stable shaped single crystals by the micro-pulling-down method with automatic power control system. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 7-9, p. 2148-2151, doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.11.082, 2008.
- [73] FUKUDA, T. Equipment Configuration. In: FUKUDA, T.; CHANI, V. I. (Eds.). **Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Method**. Berlin: Springer, 2007. p. 47-67.
- [74] GHEZAL, E. A. et al. Effect of Pulling Rate on Bubbles Distribution in Sapphire Crystals Grown by the Micropulling Down (μ -PD) Technique. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 8, p. 4098-4103, doi:10.1021/cg300589h, 2012.

- [75] SILVA, F. R. DA. **Crescimento de fibras de molibdato duplo de lítio e lantânio e adaptação de sistema de alto vácuo para micro-pulling-down**. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2013.
- [76] MORAES, J. R. DE et al. Growth and spectroscopic characterizations: properties of Nd:LiLa(MoO₄)₂ single crystal fibers. **CrystEngComm**, v. 15, n. 12, p. 2260-2268, doi:10.1039/c2ce26476e, 2013.
- [77] PETRYKIN, V. e KAKIHANA, M. Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors. In: SAKKA, S. (Ed.). **Handbook of sol-gel science and technology processing, characterization, and applications**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005. p. 77-103.
- [78] BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, Inc., 1990. p. 908
- [79] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. EUA n. PI 3.330.697, 1967.
- [80] GALCERAN, M. et al. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 79-88, doi:10.1007/s10971-006-1517-3, 2007.
- [81] THANGARAJU, D. et al. Influence of pH and microwave calcination on the morphology of KGd(WO₄)₂ particles derived by Pechini Sol-Gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 419-426, doi:10.1007/s10971-011-2408-9, 2011.
- [82] KWON, S. W. et al. Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes. **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, n. 2, p. 172-179, doi:10.1016/S0022-3115(98)00442-5, 1998.
- [83] VAQUEIRO, P. e LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 2836-2841, 1997.
- [84] GOMES, M. A. **Propriedades óticas e estruturais dos nanocristais de Y2O3 puros e dopados com Eu³⁺ e Nd³⁺**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - 2010.
- [85] MACEDO, Z. S.; VALERIO, M. E. G. e GOMES, M. A. EXAFS characterization of the local disorder in Y2O3 nanoparticles produced via a coconut water-assisted sol-gel method. In: 20A RAU - REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2010.
- [86] LABERTY-ROBERT, C. et al. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO₂ - 8%Y2O3 via a polymerization route. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 2083-2101, 2001.

- [87] XU, Y. et al. Effects of pH and citric acid contents on the synthesis of BaTi4O9 via polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 427-432, doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.043, 2006.
- [88] WANG, F. et al. Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped NaLa(WO4)2 powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 3, p. 825-830, doi:10.1016/j.jssc.2005.01.001, 2005.
- [89] BYRAPPA, K. e JAIN, A. Hydrothermal growth and characterization of NaLa(WO4)2 crystals. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 11, p. 2869-2875, doi:10.1557/JMR.1996.0362, 1996.
- [90] XUE, N. et al. Synthesis process and the luminescence properties of rare earth doped NaLa(WO4)2 nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 8, p. 1891-1896, doi:10.1016/j.jpcs.2008.01.015, 2008.
- [91] MACALIK, L. et al. The crystal structure, vibrational and luminescence properties of the nanocrystalline KEu(WO4)2 and KGd(WO4)2:Eu3+ obtained by the Pechini method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2591-2600, doi:10.1016/j.jssc.2008.06.026, 2008.
- [92] GALCERAN, M. et al. Synthesis, structural and optical characterization of Eu:KYb(WO4)2 nanocrystals: A promising red phosphor. **Optical Materials**, v. 32, n. 11, p. 1493-1500, doi:10.1016/j.optmat.2010.06.008, 2010.
- [93] ESTEBAN-BETEGÓN, F.; ZALDO, C. e CASCALES, C. Hydrothermal Yb3+-doped NaGd(WO4)2 nano- and micrometer-sized crystals with preserved photoluminescence properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 7, p. 2315-2324, doi:10.1021/cm9032622, 2010.
- [94] KLEVTSOV, P. V. e KLEVTSOVA, R. F. Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition M+R3+(EO4)2. **J. Struc. Chem.**, v. 18, n. 3, p. 339-355, 1977.
- [95] TRUNOV, V. K.; EFREMOV, V. A. e VELIKODNY, Y. A. **Crystal Chemistry and the Properties of Double Molybdates and Tungstates [in Russian]**. Leningrad: Nauka, 1986.
- [96] POSTEMA, J. M.; FU, W. T. e IJDO, D. J. W. Crystal structure of LiLnW2O8 (Ln=lanthanides and Y): An X-ray powder diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 8, p. 2004-2008, doi:10.1016/j.jssc.2011.05.046, 2011.
- [97] KOLESOV, B. e KOZEEVA, L. Raman study of cation distribution in the scheelite-like double molybdates and tungstates. **Journal of Structural Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 534-539, 1994.
- [98] TANG, L. et al. Phase diagram, growth and spectral characteristic of Yb3+:KY(WO4)2 crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 282, n. 3-4, p. 376-382, doi:10.1016/j.jcrysgr.2005.05.024, 2005.

- [99] RODE, E. Y.; KARPOV, V. N. e IVANOVA, M. M. Influence of the rare-earth ion on the phases formed in the $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ system (where R is a rare-earth element). **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 905-908, 1971.
- [100] KUZMICHEVA, G. M. et al. Structural features of phases $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$ and $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4\text{:R}'$ (R = Gd, La; R' = Er, Tm, Yb; M = W, Mo) of the scheelite family. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 854-863, doi:10.1134/S0036023609060072, 2009.
- [101] KAMINSKII, A. A. On the Laws of Crystal-Field Disorder of Ln^{3+} Ions in Insulating Crystals. **Physica Status Solidi (a)**, v. 102, n. 1, p. 389-397, doi:10.1002/pssa.2211020143, 1987.
- [102] BENOÎT, G. et al. Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: Illustration on $\text{ALn}(\text{MO}_4)_2$ compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). **Solid State Sciences**, v. 13, n. 2, p. 460-467, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.013, 2011.
- [103] MÉNDEZ-BLAS, A. et al. Optical spectroscopy of Pr^{3+} in $\text{M+Bi}(\text{XO}_4)_2$, $\text{M+}=\text{Li}$ or Na and X = W or Mo, locally disordered single crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 12, p. 2139-2160, doi:10.1088/0953-8984/16/12/023, 2004.
- [104] TRUNOV, V. K. e ORLOVA, A. S. T-x diagrams of systems with the components lithium tungstate and the tungstate of yttrium or erbium. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, v. 7, 1971.
- [105] EVDOKIMOV, A. A. e TRUNOV, V. K. $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ system. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 1680-1681, 1973.
- [106] YANOVSKII, V. K. e VORONKOVA, V. I. No Title. **Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.**, v. 19, n. 3, p. 416-421, 1983.
- [107] RODE, E. Y. et al. Systems formed by rare-earth element tungstates with sodium and strontium tungstates. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1451-1456, 1968.
- [108] IVANOVA, M. M.; BALAGINA, G. M. e RODE, E. Y. Phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. **Inorganic Materials**, v. 6, n. 5, p. 801-805, 1970.
- [109] CASTEELS, F. G.; BRABERS, M. J. e DEPAUS, R. No Title. **Rev. Int. Hautes Temp. Refract.**, v. 16, n. 4, p. 424-436, 1980.
- [110] YOSHIMURA, M. e ROUANET, A. High temperature phase relation in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. **Mater. Res. Bull.**, v. 11, n. 2, p. 151-158, doi:10.1016/0025-5408(76)90070-2, 1976.
- [111] HAUCK, J. Uranates (VI) and tungstates (VI) within the system $\text{Li}_2\text{O-UO}_3\text{-WO}_3$. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 36, p. 2291-2298, 1974.

- [112] PARMENTIER, M. et al. No Title. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, v. 5, p. 1743-1746, 1972.
- [113] HOERMANN, F. No Title. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 177, n. 2-3, p. 145-186, 1928.
- [114] CHANG, L. L. Y. e SACHDEV, S. Alkali Tungstates: Stability Relations in the Systems $\text{A}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$ - WO_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, n. 7-8, p. 267-270, doi:10.1111/j.1151-2916.1975.tb11472.x, 1975.
- [115] LEIGH, G. J. **IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990**. Oxford: Blackwell Scientific, 1990. p. 43
- [116] MARTINS, T. e ISOLANI, P. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- [117] COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006. p. 263
- [118] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, doi:10.1021/ed045p581, 1968.
- [119] BLASSE, G. e GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. p. 232
- [120] JUDD, B. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750-761, doi:10.1103/PhysRev.127.750, 1962.
- [121] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511, doi:10.1063/1.1701366, 1962.
- [122] COTTON, S. Electronic and Magnetic Properties of the Lanthanides. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006. p. 61-83.
- [123] GOERLLER-WALRAND, C. e BINNEMANS, K. Rationalization of Crystal-Filed parametrization. In: GSCHNEIDNER JR, K. A.; EYRING, L. (Eds.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 23**. Amsterdam: Elsevier, 1996. .
- [124] WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New Delhi: John Willey & Sons Ltd., 1984. p. 734
- [125] CALIFORNIA, U. of. **UC Davis ChemWiki**. Disponível em: <http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Ligands/EDTA>. Acesso em: 27 maio. 2013.
- [126] NISHIO, K. e TSUCHIYA, T. Sol-Gel Processing of thin Films with Metal Salts. In: SAKKA, S. (Ed.). **Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005. p. 59-76.

- [127] UDA, S. Fundamentals of Growth Dynamics of the micro-Pulling Down Method. In: FUKUDA, T.; RUDOLPH, P.; UDA, S. (Eds.). **Fiber Crystal Growth from the Melt**. Berlin: Springer-Verlag, 2004. p. 47-88.
- [128] JACKSON, K. A. Chemical Reaction Rate Theory. **Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p. 155-164.
- [129] EERDEN, J. P. VAN DER. Crystal growth mechanisms. In: HURLE, D. T. J. (Ed.). **Handbook of Crystal Growth 1 - Fundamentals - Part A: Thermodynamics and Kinetics**. Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 311-475.
- [130] JACKSON, K. A. Kinetics of First-Order Phase Transformations. **Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p. 259-282.
- [131] BONZEL, H. P. 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM. **Physics Reports**, v. 385, n. 1-2, p. 1-67, doi:10.1016/S0370-1573(03)00273-4, 2003.
- [132] JACKSON, K. A. Actual concepts of interface kinetics. In: G. MÜLLER, J. J. METOIS, P. R. (Ed.). **Crystal Growth - From Fundamentals to Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 27-53.
- [133] JACKSON, K. A. Computer modeling of atomic scale crystal growth processes. **Journal of Crystal Growth**, v. 198-199, n. null, p. 1-9, doi:10.1016/S0022-0248(98)01234-2, 1999.
- [134] HAMMOND, C. **The Basis of Crystallography and Diffraction**. 3rd. ed. Oxford: Oxford University Press, 2009. p. 432
- [135] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, doi:10.1107/S0365110X67000234, 1967.
- [136] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, doi:10.1107/S0021889869006558, 1969.
- [137] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, 2002.
- [138] CULLITY, B. D. e STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- [139] PADILHA, A. F. e FILHO, F. A. **Técnicas de Caracterização em Ciências dos Materiais**. São Paulo: Editora Hemus, 1986.
- [140] GOODHEW, P. J. **Electron Microscopy and Analysis**. London: Wykeman Pub. Ltd., 1975.

- [141] BONTURIM, E. **Estudo das propriedades do óxido BSCF para aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC)**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. - 2012.
- [142] **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 28 maio. 2013.
- [143] REED, J. S. Particle size and shape. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988. p. 82-104.
- [144] GERMAN, R. M. Powder Characterization. **Powder Metallurgy Science**. 2a. ed. Princeton: Metal Powder Industry Federation, 1994. p. 27-81.
- [145] NIC, M.; JIRAT, J. e KOSATA, B. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)**. version 2. ed. [S.l.]: IUPAC, 2012. p. 1670
- [146] GUTT, W. e MAJUMDAR, A. J. Differential Thermal Analysis. In: MACKENZIE, R. C. (Ed.). **Differential Thermal Analysis**. [S.l.]: Academic Press, 1972. p. 79.
- [147] SEGADÃES, A. M. **Diagrama de fases: teoria e aplicação em cerâmica**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1987. p. 184
- [148] ITO, M. et al. Growth of Yb³⁺-doped KY₃F₁₀ concentration gradient crystal fiber by laser-heated pedestal growth (LHPG) technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 1, p. 140-144, doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.09.041, 2008.
- [149] MORAES, J. R. DE et al. Growth, structural and optical characterizations of LiLa(1-x)Eu(x)WO₄ single-crystalline fibers by the micro-pulling-down method. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 3, p. 744-749, doi:10.1016/j.materresbull.2011.12.007, 2012.
- [150] EWALD, P. P. Die berechnung Optischer und elektrotatischer Gitterpotentiale. **Ann. Phys.**, v. 64, p. 253, 1921.
- [151] TOSI, M. P. Cohesion of ionic solids in the born model. **Solid State Phys.**, v. 16, p. 1, 1964.
- [152] CATLOW, C. R. A. e NORGETT, M. J. **Lattice structure and stability of ionic materials**. [S.l.]: AERE Harwell, 1976.
- [153] BROWN, T. L.; JR, H. E. L. e BURSTEN, B. E. **Química: ciência central**. Rio de Janeiro: LCT, 1999.
- [154] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. **Physique des solides**. Les Ulis: EDP Sciences, 2002.
- [155] GALE, J. D. **General Utility Lattice Program, version 3.1.** . Perth: Curtin University of Technology, [S.d.].

- [156] DICK, B. e OVERHAUSER, A. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. **Physical Review**, v. 112, n. 1, p. 90-103, doi:10.1103/PhysRev.112.90, 1958.
- [157] AMARAL, J. B. **Simulação computacional de tungstatos tipo scheelita para aplicações óticas**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - 2013.
- [158] CATLOW, C. R. A. Theory of Simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystal. In: CATLOW, C. R. A.; MACKRODT, W. C. (Eds.). **Lecture Notes in Physics - Computer simulation of Solids**. Berlin: [s.n.], 1982. p. 3-20.
- [159] BORN, M. e HUANG, K. **Dynamical theory of crystal lattices**. Oxford: Oxford University Press, 1954. p. 420
- [160] WINTER, M. **WebElements**. Disponível em: <<http://www.webelements.com/compounds/>>. Acesso em: 24 abr. 2013.
- [161] WIKIPEDIA FOUNDATION, I. **Wikipedia: The Free Encyclopedia**. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page>. Acesso em: 24 abr. 2013.
- [162] MACZKA, M. et al. Synthesis and characterization of $\text{NaIn(WO}_4)_2\text{:Cr}^{3+}$ nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 1, p. 61-68, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.08.003, 2008.
- [163] KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F. e FELINTO, M. C. F. C. Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 401-407, doi:10.1016/S0022-4596(02)00221-9, 2003.
- [164] ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 10 fev. 2013.
- [165] LARSON, A. C. e DREELE, R. B. Von. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR. . [S.l: s.n.], 2004.
- [166] VIEIRA, R. J. R. **Laser a base de pó de neodímio com granulação nanométrica**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2010.
- [167] CILAS. **Size Expert (software)**. . [S.l.]: CILAS. Disponível em: <<http://cilas.com/granulometrie-size-expert.html>>. Acesso em: 31 maio. 2013, [S.d.].
- [168] PASIERB, P. et al. Studies on the binary system $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{BaCO}_3$. **Physica B**, v. 304, p. 463-476, 2001.
- [169] SHU, Q. et al. Investigation on the thermal decomposition of aged La_2O_3 . **J. Univ.Sci. Technol. Beijing**, v. 13, n. 5, p. 456-460, 2006.

- [170] ADACHI, G.; IMANAKA, N. e KANG, Z. C. **Binary Rare Earth Oxides**. Berlin: Springer, 2004. p. 257
- [171] NETZSCH. **STA 449 Jupiter**. Disponível em: <<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html>>. Acesso em: 31 maio. 2013.
- [172] GALE, J. **General Utility Lattice Program (GULP). Molecular Simulation**. Perth: [s.n.], [S.d.].
- [173] GALE, J. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 93, n. 4, p. 629-637, 1997.
- [174] GALE, J. D. e ROHL, A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). **Molecular Simulation**, v. 29, n. 5, p. 291-341, doi:10.1080/0892702031000104887, 2003.
- [175] CATLOW, C. R. A.; DILLER, K. M. e NORGETT, M. J. Interionic potentials in alkali halides. **J. Phys. C: Solid State Phys**, v. 10, p. 1395-1412, 1977.
- [176] LEWIS, G. V. e CATLOW, C. R. A. Potential models for ionic oxides. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 18, n. 6, p. 1149-1161, doi:10.1088/0022-3719/18/6/010, 1985.
- [177] **Database of Published Interatomic Potential Parameters**. Disponível em: <<http://www.dfrl.ucl.ac.uk/Potentials/>>. Acesso em: 4 fev. 2010.
- [178] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Cryst. A**, v. 32, p. 751-767, 1976.
- [179] GILMER, G. H. Atomic-scale models of crystal growth. In: HURLE, D. T. J. (Ed.). **Handbook of Crystal Growth 1 - Fundamentals - A: Thermodynamics and Kinetics**. Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 585-637.
- [180] SERRANO, M. D.; ESTEBAN-BETEGÓN, F. e ZALDO, C. Growth and spectroscopic investigation of ytterbium-doped NaLa(WO₄)₂ single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 1-2, p. e819-e825, doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.11.119, 2005.
- [181] HWANG, K. S.; HWANGBO, S. e KIM, J. T. Sol-gel synthesis of red-emitting LiEuW₂O₈ powder as a near-ultraviolet convertible phosphor. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2517-2519, doi:10.1016/j.ceramint.2008.12.004, 2009.
- [182] HUANG, J. et al. Effect of Alkali-Metal Ions on the Local Structure and Luminescence for Double Tungstate Compounds AEu(WO₄)₂ (A = Li, Na, K). **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 11487-11492, 2011.
- [183] DENTON, A. R. e ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.

- [184] JACOB, K. T.; RAJ, S. e RANNESH, L. Vegard ' s law : a fundamental relation or an approximation ? p. 1-13, [S.d.].
- [185] UITERT, L. G. Van. Luminescence of Insulating Solids for Optical Masers. In: GOLDENBERG, P. (Ed.). **Luminescence of Inorganic Solids**. New York: Academic Press, 1966. p. 465-539.
- [186] VLIET, J. P. M. Van;; BLASSE, G. e BRIKNER, L. H. Luminescence properties of alkali europium tungstates and molybdates AEUM208. **J. Solid State Chem.**, v. 76, p. 160-166, 1988.
- [187] YAMADA, N. e SHIONOYA, S. Vibronic Transitions of Eu³⁺ Ions in CaWO₄ and Other Tungstates. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 31, n. 3, p. 841-851, doi:10.1143/JPSJ.31.841, 1971.
- [188] UITERT, L. Van e IIDA, S. Quenching Interactions between Rare- $\square$ Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 5, p. 986-992, 1962.
- [189] MANSON, N. B. Optical holeburning in NaEu(WO₄)₂. **Optics Communications**, v. 44, n. 1, p. 32-34, 1982.
- [190] HUANG, Y. et al. Luminescence spectra of Eu³⁺ ions and interstitial oxygen in PbWO₄ crystal. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 1, p. 75-80, doi:10.1016/j.physb.2007.08.014, 2008.
- [191] PUT, J. W. Van;; DUYVESTEYN, W. P. C. e LUGER, F. G. J. Dissolution of ammonium paratungstate tetrahydrate in aqueous ammonia before and after low temperature calcination. **Hidrometal.**, v. 26, p. 1-18, 1991.
- [192] KODAIRA, C. A. **Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras**. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - 2003.
- [193] PASIERB, P. et al. STRUCTURAL PROPERTIES AND THERMAL BEHAVIOR OF Li₂CO₃ – BaCO₃ SYSTEM BY DTA , TG AND XRD MEASUREMENTS. v. 65, p. 457-466, 2001.
- [194] ABBATTISTA, F. e VALLINO, M. Remarks on the La₂O₃-Li₂O binary system between 750° and 1000°C. **Ceramics International**, v. 9, n. 2, p. 35-38, doi:10.1016/0272-8842(83)90019-6, 1983.
- [195] LI, G. et al. Phase Equilibria of the System La₂O₃-NiO-Li₂O at 700, 800, and 900°C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, n. 2, p. 457-461, doi:10.1006/jssc.1998.7978, 1998.
- [196] ATTFIELD, J. P. e FÉREY, G. Preparation and crystal structures of La₂Cu_{1-x}Li_xO₄ solid solutions and evidence for a new oxide with a defect K₂NiF₄ structure: La₄Li₂O₇. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 112-119, doi:10.1016/0022-4596(89)90037-6, 1989.

- [197] RODE, E. Y. e KARPOV, V. N. Phase diagram of the system $\text{WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. **Inorganic Materials**, p. 587-590, 1965.
- [198] YOSHIMOTO, K. et al. Transparent and High Refractive Index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ Glass Prepared Using Containerless Processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 11, p. 3501-3504, doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05439.x, 2012.
- [199] TATSUMISAGO, M. et al. Preparation and characterization of rapidly quenched glasses in the systems $\text{R}_2\text{O} - \text{WO}_3$ ($\text{R}=\text{Li, Na, K}$). **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 3593-3597, 1982.
- [200] NASSAU, K. et al. Rapidly Quenched Tungstate and Molybdate Composition Containing Lithium: Glass Formation and Ionic Conductivity. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 12, p. 2743, doi:10.1149/1.2129583, 1980.
- [201] VORON'KO, Y. K. et al. Growth and Luminescent Properties of $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}^{3+}$ Crystals. **Inorganic Materials**, v. 39, n. 12, p. 1308-1314, 2003.
- [202] EPELBAUM, B. M. Practice of Micro Pulling Down Growth. In: FUKUDA, T.; RUDOLPH, P.; UDA, S. (Eds.). **Fiber crystal growth from the melt**. Berlin-Heidelberg: Springer, 2004. p. 103-128.
- [203] PASCHOTTA, R. **RP Photonics Encyclopedia**. Disponível em: <<http://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html?s=nbox>>. Acesso em: 23 maio. 2013.
- [204] WAHLSTROM, E. E. A indicatriz uniaxial. **Cristalografia Óptica**. 3a. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnica S.A. & EDUSP, 1969. p. 367.
- [205] BERGERON, C. G. e HISBUD, S. H. **Introduction to phase equilibria in ceramics**. Columbus: The American Ceramic Society, Inc., 1984. p. 158