INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**FIBRAS MONOCRISTALINAS DE
TUNGSTATOS DUPLOS DE METAIS ALCALINOS E TERRAS RARAS:
UM ESTUDO DE CRESCIMENTO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
*MICRO-PULLING-DOWN***

JAIR RICARDO DE MORAES

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

Orientadora: Dra. Sonia Lícia Baldochi

SÃO PAULO

2009

Non nova, sed nove.

Provérbio latino

À minha mãe Aparecida J. Marques.

AGRADECIMENTOS

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

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)** pela concessão da bolsa de estudos e ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo suporte financeiro.

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

À **Dra. Vera Mazzocchi** e ao **Dr. Carlos Parente** (CRPq/IPEN) pela produtiva colaboração nas análises de difração de raios-X pelo método de Rietveld. E também ao **Dr. Reginaldo Muccillo** (CCTM/ IPEN), ao **Dr. Mario Valério** (UFS) e à **Me. Ana Carolina** pela colaboração na obtenção de dados de difratometria de raios-X.

Ao **Me. Steffen Ganschow** (IKZ) pela colaboração na obtenção de algumas fibras no IPEN e no IKZ.

Ao **Dr. José Martinelli** (CCTM/IPEN), à **Dra. Vera Salvador** (CQMA/IPEN) e à **Dra. Ana Maria do Espírito Santo** (UNIVAP) pela colaboração na obtenção de dados de EDX.

Ao **Dr. Niklaus Wetter**, ao **Dr. Ricardo Samad**, ao **Thiago Moura** e ao **Thiago Cordeiro** (CLA/IPEN) pela colaboração na obtenção dos dados de espectroscopia de absorção ótica das fibras.

À **Dra. Izilda Ranieri** (CLA/IPEN), à **Dra. Zélia Macedo** (DF/UFS) e à **Dra. Ana Helena Bressiani** (CCTM/IPEN) pelas discussões e sugestões.

À **Dra. Thereza Borello-Lewin** e à **Dra. Rosângela Itri** (IFUSP) pela confiança, incentivos e colaboração na minha formação docente.

Ao **Me. Gerson Nakamura** (CLA/IPEN) pela colaboração na obtenção de dados e interpretação dos resultados das análises térmicas.

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

Ao corpo técnico-administrativo do CLA pelo suporte dado a deste trabalho.

Aos amigos **Nathaly Archilha, Renata Facundes, Fábio Lopes e Thiago Cordeiro** pelos prazerosos momentos de descontração.

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, pelo seu amor incondicional sempre mais que explícito.

À minha **família**, pela credibilidade em meu progresso.

À tia **Magdalena Panza** e a todos os meus **professores** pela contribuição na edificação do meu caráter.

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

Ao meu irmão de coração **Horácio Linhares** por me ensinar que teimosia nem sempre é uma virtude; e pelo seu generoso coração.

Ao meu companheiro **Carlos Eduardo** pelo amor, paciência, dedicação e, sobretudo, pelas reconquistas diárias.

Ao amigo **Fernando Rodrigues** pela solidariedade mais que retribuida.

Aos meus amigos **Aldair Rodrigues, Daniela Prado, Luiz André, Ivanildo Santos, Melina Paixão, Suzana Moreira, Tunísia Schuller, Zeca Campelo, Rafael Reinoldes, Jocimara Namur, Raffaella Campana, Márcia Moraes, Kátia Botter, Luciano Romenius, Givonette Azevedo, Carla Montana e Priscila Yumi** pelo privilégio de suas amizades; exemplares, que tornam a vida mais leve.

Jair Ricardo

**FIBRAS MONOCRISTALINAS DE TUNGSTATOS DUPLOS DE METAIS
ALCALINOS E TERRAS RARAS: UM ESTUDO DE CRESCIMENTO
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE *MICRO-PULLING-DOWN***

Jair Ricardo de Moraes

RESUMO

Neste trabalho, foram realizadas sínteses 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+} ; comparando-se dois métodos de obtenção: o de reação no estado sólido e o sol-gel modificado (Pechini). Verificou-se que o envelhecimento do reagente La_2O_3 (adsorção de umidade ambiente) é um fator determinante na formação dos materiais desejados. Ambos os métodos testados são análogos para obtenção desses materiais se a proporção estequiométrica dos reagentes for a correta. Um estudo empírico foi realizado para crescimento, a partir da fusão, de fibras cristalinas, através do método de *micro-pulling-down* (μ -PD) (nos modos de aquecimento resistivo e indutivo), de NLW, NGW e LLW puros e simplesmente dopados com os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} . 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. Foram obtidas fibras monocristalinas para todos os compostos. Amostras destas fibras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) para verificação da fase formada, por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) para caracterização do diâmetro das fibras, espectrometria por dispersão em energia (EDS/EDX) para determinação da concentração dos dopantes; e também espectroscopia ótica de absorção no VIS-IR para determinação da incorporação do dopante na forma trivalente.

ALKALI RARE EARTH DOUBLE TUNGSTATES SINGLE CRYSTAL FIBERS: A GROWTH STUDY BY THE MICRO-PULLING DOWN METHOD

Jair Ricardo de Moraes

ABSTRACT

At the present work, the pure and Nd,Yb-doped alkali rare earth double tungstates $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ (NLW), $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ (NGW) and $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (LLW) were synthesized. Two synthesis methods were evaluated: the solid state reaction method and the modified sol-gel method (Pechini). Both of them are similar for the synthesis of these materials if stoichiometric proportion of reagents is used. It was verified that the moisture adsorption from air by the reagent La_2O_3 is a problem in the formation of the studied compounds. An empirical study of growth from the melt of single-crystalline fibers was achieved through the micro-pulling-down (μ -PD) method (in the heating inductive and resistive modes) of pure and Nd,Yb-doped NLW, NGW and LLW. It was observed in this study the liquid evaporation during the process, the effect of different pulling rates, the liquid interaction with the crucible material and the crystallization interface. Single-crystalline fibers were achieved for all compounds studied. Samples were characterized through X-ray powder diffraction (XRD) for phases identification, optical (OM) and scanning electronic microscopy (SEM) for fiber diameter visualization, energy dispersion scattering (EDS/EDX) for determining dopants concentration and also optical absorption spectroscopy in the VIS-IR for determining dopants incorporation in the trivalent state.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações iniciais.....	1
1.2	Objetivos	4
1.3	Organização do trabalho.....	4
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1	Materiais tungstatos duplos.....	6
2.2	O método de μ -PD	10
3	MATERIAIS.....	17
3.1	Os tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras	17
3.2	Os dopantes Nd^{3+} e Yb^{3+}	21
4	MÉTODOS	24
4.1	Síntese de compostos tungstatos duplos.....	24
4.1.1	Método de reação no estado sólido	24
4.1.2	Método sol-gel.....	25
4.2	A técnica de micro-pulling down para o crescimento de fibras monocristalinas	26
4.2.1	Conservação de massa.....	27
4.2.2	Balço de transferência de calor	27
4.2.3	A estabilidade do diâmetro da fibra	28
4.3	As técnicas de caracterização	30
4.3.1	Difratometria de raios-x e o método de Rietveld.....	30
4.3.2	Microscopia ótica.....	33
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	33
4.3.4	Termogravimetria	34
4.3.5	Espectrometria de raios-x por dispersão em energia	34
4.3.6	Espectroscopia ótica de absorção	35
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
5.1	Síntese dos compostos via reação no estado sólido	36
5.2	Síntese dos compostos via método sol-gel	39
5.3	Crescimento de fibras monocristalinas através do μ -PD	40
5.4	Caracterização das sínteses e das fibras.....	43
5.4.1	Difratometria de raios-x	43
5.4.2	Microscopia ótica.....	43
5.4.3	Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de raios-x por dispersão em energia	43
5.4.4	Termogravimetria	44

5.4.5	Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia.....	44
5.4.6	Espectroscopia de absorção.....	45
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1	Síntese e caracterização do material de partida	47
6.1.1	Síntese via reação no estado sólido	47
6.1.2	Síntese via método Pechini.....	55
6.1.3	Considerações sobre os métodos de síntese.....	58
6.2	Crescimento de fibras monocristalinas.....	58
6.2.1	Crescimento através do sistema micro-pulling-down indutivo.....	58
6.2.2	Crescimento através do sistema micro-pulling down modo resistivo	65
6.3	Verificação da incorporação dos dopantes nas fibras	79
6.4	Determinação da concentração do dopante nas fibras	81
7	CONCLUSÕES	84
7.1	Conclusões finais.....	84
7.2	Sugestões para trabalhos futuros	88
	APÊNDICE – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA (2007-2009)	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Parâmetros de rede das celas unitárias tetragonais.....	21
Tabela 3-2: Luminescência do íon Nd^{3+} nas matrizes NLW, NGW e LLW.	22
Tabela 3-3: Luminescência do íon Yb^{3+} nas matrizes NLW, NGW e LLW.....	23
Tabela 5-1: Purezas e fabricantes dos reagentes utilizados no método de RES.	37
Tabela 5-2: Parâmetros de síntese de compostos tungstatos duplos.....	38
Tabela 5-3: Purezas e fabricantes dos reagentes utilizados no método Pechini.	39
Tabela 6-1: Fases observadas nas sínteses do NGW puro e NGW:Yb.	49
Tabela 6-2: Fases observadas nas sínteses do NLW puro, NLW:Nd e NLW:Yb.	50
Tabela 6-3: Fases observadas nas sínteses do LLW puro e LLW:Nd.....	55
Tabela 6-4: Fases observadas nas sínteses do NLW e LLW puros.	57
Tabela 6-5: Parâmetros de refinamento (Rietveld) das fibras de NLW puro e NLW:Nd.	74
Tabela 6-6: Parâmetros de refinamento (Rietveld) das fibras de LLW:Nd e LLW:Yb.	78
Tabela 6-7: Concentrações médias de Nd na matriz NLW determinadas por EDX.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Representações da estrutura cristalográfica de compostos do tipo $A(TR)(WO_4)_2$ que apresentam o sistema tetragonal da scheelita. (16) (29)	18
Figura 3-2: Diagramas de equilíbrio dos sistemas $Na_2WO_4 - La_2(WO_4)_3$. (66)	20
Figura 3-3: Diagramas de equilíbrio dos sistemas $Na_2WO_4 - Gd_2(WO_4)_3$. (66)	20
Figura 3-4: Representação esquemática dos níveis de energia do íon Nd^{3+} em um cristal de NLW. A linha azul descreve a absorção e as vermelhas a emissão estimulada.	22
Figura 3-5: Representação esquemática dos níveis de energia do íon Yb^{3+} em um cristal de LLW. A linha ascendente descreve a absorção e as descendentes a emissão estimulada.	23
Figura 4-1: Diagrama esquemático da técnica de <i>micro-pulling down</i> : (a) resistivo e (b) indutivo.	26
Figura 4-2: Representação dos parâmetros de crescimento na zona líquida durante o puxamento de fibras através do método de μ -PD.	29
Figura 5-1: Mapeamento do gradiente térmico do forno de síntese.	37
Figura 5-2: Fluxograma das etapas do processo de obtenção de pós cristalinos de compostos do tipo $A(TR)(WO_4)_2$ pelo método Pechini.	40
Figura 5-3: Imagens dos equipamentos de μ -PD utilizados, de aquecimento (a) resistivo e (b) indutivo. À direita de cada imagem há a câmara de crescimento e à esquerda, os sistemas de controle de aquecimento e puxamento.	42
Figura 5-4: Arranjo experimental de espectroscopia de absorção ótica com um espectrômetro de bancada.	46
Figura 6-1: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NGW puro (obtido via reação no estado sólido).	48
Figura 6-2: Curva TG do reagente Gd_2O_3 utilizado na síntese do composto NGW puro e dopado.	49
Figura 6-3: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NLW puro (obtido via reação no estado sólido).	51
Figura 6-4: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NLW puro (obtido via reação no estado sólido); com a presença da fase secundária.	51
Figura 6-5: Curva TG do reagente La_2O_3 utilizado na síntese do composto NLW puro e dopado.	53
Figura 6-6: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do LLW puro (obtido via reação no estado sólido).	55
Figura 6-7: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NLW puro (obtido via Pechini).	56

Figura 6-8: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do LLW puro (obtido via Pechini).....	57
Figura 6-9: Esquema ilustrativo de cadinhos com capilares (a) interno e (b) externo.	60
Figura 6-10: Configuração do sistema de μ PD indutivo (a) com e (b) sem tubo de quartzo.	60
Figura 6-11: Diagrama esquemático do molhamento inicial do composto NLW:Nd em um cadinho com capilar externo durante crescimento.	61
Figura 6-12: Microscopia ótica da fibra de NLW:Nd (a) evidenciando defeitos causados pelo molhamento externo ao cadinho do líquido em fusão durante o crescimento e, (b) diâmetro constante após controle do processo.....	61
Figura 6-13: Esquema de formação de gota no capilar, imediatamente após a fusão, a partir de controle fino da potência.	62
Figura 6-14: Microscopia ótica da fibra de NLW:Nd com diâmetro constante, obtida com ajuste fino de potência no sistema de μ -PD indutivo.	62
Figura 6-15: NGW durante crescimento em um sistema μ -PD indutivo. Em: (a) o diâmetro é controlado pelo ajuste automático da potência do sistema, com menisco baixo; (b) o superaquecimento do líquido em fusão, associada a alta velocidade de puxamento, leva à redução do diâmetro da fibra com aumento do tamanho do menisco; (c) o tamanho do menisco interfere na superfície da fibra em crescimento.	63
Figura 6-16: Microscopia ótica da fibra de NGW:Nd evidenciado diâmetro constante e ausência de defeitos superficiais obtida num processo estável de crescimento no sistema de μ -PD indutivo do IKZ.....	64
Figura 6-17: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de NGW:Nd.	65
Figura 6-18: (a) Vista superior e (b) lateral de um cadinho utilizado no μ -PD resistivo.	66
Figura 6-19: Conexão entre a semente e uma fibra de LLW dopada com Yb crescida por μ -PD resistivo, num procedimento ideal de toque da semente.....	67
Figura 6-20: Imagens do menisco durante o crescimento estável de fibras de NLW:Nd. (a) menisco baixo com cerca de 100 μ m e (b) menisco alto com cerca de 300 μ m.	69
Figura 6-21: Microscopia ótica de fibras de NLW:Nd. (a) Fibra evidenciando (lado esquerdo) defeitos superficiais ocasionados por instabilidades no processo de crescimento. (b) Detalhe da superfície da fibra com material aderido devido a evaporação do líquido durante o crescimento.	70
Figura 6-22: Microscopia ótica de fibras de NLW:Nd. (a) Fibra evidenciando (centro) variação brusca de diâmetro ocasionada por instabilidade no processo de crescimento. (b) Detalhe da superfície da fibra isenta de defeitos superficiais.....	70
Figura 6-23: Microscopia ótica da fibra de NLW:Yb evidenciando defeitos superficiais gerados pela dificuldade de controle do crescimento devido à alta evaporação do líquido em fusão.....	71

Figura 6-24: MEV da fibra de NLW:Nd. (a) fibra ao longo de seu comprimento e (b) detalhe ampliado da superfície apresentando rugosidade devido ao processo de polimento.....	72
Figura 6-25: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de NLW:Nd.	73
Figura 6-26: Imagens do menisco durante o crescimento de fibras de LLW:Nd. (a) menisco baixo com cerca de 100µm e (b) menisco alto com cerca de 300µm (causando instabilidade).	75
Figura 6-27: Microscopia ótica da fibra de LLW:Nd, isenta de defeitos superficiais consequência de um crescimento bem sucedido.....	75
Figura 6-28: Microscopia ótica da fibra de LLW:Yb evidenciando a formação de defeitos devido a variação (aumento) da velocidade puxamento.....	76
Figura 6-29: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de LLW:Nd..	76
Figura 6-30: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de LLW:Yb. .	77
Figura 6-31: Microscopia ótica da fibra de NGW:Yb evidenciando defeitos superficiais, trincas e regiões de diâmetro inconstante causados pela dificuldade de controle do processo de crescimento devido a alta evaporação do líquido em fusão.....	78
Figura 6-32: Espectro de absorção do Nd ³⁺ a temperatura ambiente em fibras cristalinas de NLW, NGW e LLW.....	79
Figura 6-33: Espectro de absorção do Yb ³⁺ (1mol%) a temperatura ambiente em fibras cristalinas de NGW e LLW.....	80
Figura 6-34: Esquemas dos níveis de energia de absorção do do Yb ³⁺ na matriz NGW e Nd ³⁺ na matriz LLW.	80
Figura 6-35: Espectro de energia obtido da matriz NLW com indicação de interferência espectral entre os elementos La e Nd (azul) e W e Yb (vermelho).	82

LISTA DE ABREVIATURAS

CZ	método de crescimento Czochralski
LHPG	método de crescimento <i>laser heated pedestal growth</i>
μ -PD	método de crescimento <i>micro-pulling down</i>
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
YVO	YVO_4
KYW	$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$
KGW	$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$
NLW	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$
NGW	$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$
LLW	$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$
GVO	GdVO_4
GAB	$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$
LuAG	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LN	LiNbO_3
KLM	travamento de modos por efeito de lente térmica
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CNEN/SP	Comissão Nacional de Energia Nuclear / São Paulo
TR	elementos de terras raras
KLN	KLiNbO_3
NBW	$\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$
YLF	LiYF_4
BLF	BaLiF_3
BaYF	BaY_2F_8
A	metais alcalinos
B	cátions trivalentes
NC	número de coordenação
SE	simetria espacial
EDTA	ácido tetracético etilenodiamina
EG	etilenoglicol
RF	radiofrequencia

DRX	difratometria de raios-X
MO	microscopia ótica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
TG	análise termogravimétrica
EDS	espectrometria de elétrons por dispersão em energia
EDX	espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia
EA	espectroscopia ótica de absorção
LCC	Laboratório de Crescimento de Cristais
APT	paratungstato de amônio hidratado
IKZ	Instituto de Crescimento de Cristais (Berlim-Alemanha)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DAAD	Intercâmbio Acadêmico Brasil-Alemanha
CCTM	Centro de Tecnologia e Ciência dos Materiais
UFS	Universidade Federal de Sergipe
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
GSAS	<i>General Structure Analyses System</i>
DBWS	software de análises pelo método de Rietveld
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
LVEB	Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica
IP&D	Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
CLA	Centro de Lasers e Aplicações
ICP-OES	espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho por transformadas de Fourier
RES	método de síntese via reação no estado sólido

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os lasers de estado sólido, desde sua descoberta em 1960 (1), têm se mostrado uma ferramenta extremamente útil à sociedade moderna. Ao longo dessas quatro décadas, seu aperfeiçoamento possibilitou significativas conquistas em diversas áreas do conhecimento, como na medicina, na biologia, na arqueologia, na engenharia de materiais e etc. Esta evolução, em grande parte, deve-se aos avanços na investigação de sólidos como monocristais, cerâmica, vidros, e até mesmo gases, a partir dos quais, se fabricam os meios lasers ativos.

Para que um monocristal apresente condições de ser utilizado como meio ativo em um dispositivo laser, é necessário que ele possua propriedades que garantam sua integridade física e química quando submetido às severas condições de operação desse tipo de sistema, a saber, as altas temperaturas induzidas pelas altas potências de bombeamento (2). As propriedades mais importantes que um cristal deve apresentar para esta finalidade são altas seções de choque de absorção e de emissão, alta condutividade térmica, estabilidade química e mecânica e, baixa absorção residual e baixas perdas por espalhamento (3).

De um modo geral, cristais que apresentem boa qualidade são muitas vezes difíceis de serem produzidos por técnicas convencionais de crescimento a partir da

fusão como Czochralski (CZ), Bridgman e etc. Este fato decorre de problemas inerentes ao material, como não homogeneidade de composição, transições de fase estruturais ou fusão incongruente. Considerando-se estes aspectos, a técnica de crescimento de fibras monocristalinas a partir da fusão, é vantajosa no estudo de novos materiais, uma vez que a utilização de pequena quantidade de material é suficiente para a preparação de cristais na forma de fibras; além do crescimento rápido de amostras para estudos de variação de composição, dopagem, propriedades ópticas e/ou estruturais e inclusive, testes de ação laser. Esta técnica se mostra comparativamente menos onerosa do que os métodos convencionais de crescimento de cristais.

Entende-se por fibra, qualquer material de forma alongada na dimensão de seu corpo, de geometria diferenciada (comumente cilíndrica) e cujo diâmetro seja mensurável a partir de muitos micrômetros até 1mm (4). Cristais obtidos na forma de fibras de pequenos diâmetros (50 μ m) apresentam, em geral, altíssima perfeição cristalina devido à pequena ou até uma densidade de discordâncias nula (5), o que os tornam mais resistentes a tensões mecânicas, viabilizando sua aplicação como agentes de reforço em compostos estruturais.

Para aplicações óticas, em particular para o desenvolvimento de matrizes laser, as fibras monocristalinas são altamente desejáveis. Alguns materiais na forma de fibras monocristalinas apresentam coeficiente de distribuição de impurezas muito próximo da unidade, como o NaBi(WO₄)₂ (NBW) (6), o que proporciona a uniformidade da distribuição de dopantes (7). Possuindo superfície e diâmetro uniformes, as fibras favorecem a diminuição das perdas energéticas na emissão estimulada (8); apresentam bom desempenho termo-mecânico e eficiência semelhante (9) ou superior (10) aos bastões laser convencionais obtidos a partir de cristais volumétricos. Contudo, devido à pequena quantidade de material obtida na forma de fibras (característica dependente do equipamento utilizado) e devido às suas dimensões diminutas, os procedimentos de caracterização de materiais nesta forma se tornam mais difíceis e demorados.

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*) (8) e o de μ -PD (*micro-pulling down*) (11). 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 ótica prontas para uso (10), uma vez que o segundo método necessita de um complexo sistema de refletores óticos para focalização do feixe laser para fusão do material de partida. Neste trabalho, optou-se pelo emprego do método de μ -PD.

Os compostos tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras com fórmula $A(TR)(WO_4)_2$ onde $A = Na^+, Li^+$ e $TR = La^{3+}, Gd^{3+}, Nd^{3+}$ e Yb^{3+} , mostram-se interessantes por apresentar muitas das características necessárias a um candidato a matriz laser e também, pelos baixos pontos de fusão (entre 1050 a 1250°C), se comparados aos compostos óxidos comumente empregados neste tipo de sistemas, como YAG e YVO, com temperaturas de fusão superiores a 1800°C. Em particular, as fases tetragonais desordenadas destes compostos são interessantes por seu caráter uniaxial, o que conduz a uma menor anisotropia das propriedades ótico-mecânicas, que por sua vez, é indispensável ao bom comportamento térmico do cristal durante a ação laser (12).

Ao longo destas duas últimas décadas, vários estudos têm evidenciado, para cristais da família dos tungstatos duplos, resultados bastante promissores para aplicação laser. Em especial, cristais de $KY(WO_4)_2$ (KYW), $KGd(WO_4)_2$ (KGW) e $NaLa(WO_4)_2$ (NLW) dopadas com o íon Nd^{3+} já estão consolidadas como excelentes matrizes laser (13). A primeira operação de um laser sintonizável de $Yb^{3+}:NaGd(WO_4)_2$ (NGW) (14) foi demonstrada recentemente assim como a operação de um laser contínuo de $Nd^{3+}:NLW$ (15) na região de 1-2 μ m quando bombeados por laser de diodo na região de 892nm. Enquanto isso, os poucos estudos sobre $LiLa(WO_4)_2$ (LLW) dopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} revelam um novo material com potencial para o desenvolvimento de lasers de estado sólido bombeados por lasers de diodo (16) (17). Em especial, um laser que opere na região do infra-vermelho próximo é muito útil em aplicações médicas. Mesmo não sendo observada absorção de radiação na faixa de 1-2 μ m em tecidos biológicos, o poder de penetração demonstrado por essa faixa de comprimento de ondas, viabiliza seu emprego em terapias fotodinâmicas, como reportado na literatura, para remoção de lesões pigmentadas e vasculares (18).

Atualmente, encontram-se relatados na literatura vários estudos sobre os compostos $Na(TR)(WO_4)_2$ onde $TR=La$ e Gd . Contudo, poucos exploraram o processo

de crescimento de cristais volumétricos a partir da fusão, sendo a maioria deles referente a estudos espectroscópicos, corroborando a potencialidade destes materiais como meios lasers ativos quando dopados por íons óticamente ativos de elementos de terras raras (19) (20) (21) (22). Quanto à preparação de fibras monocristalinas, pouca investigação foi realizada. De fato, apenas dois trabalhos são relatados sobre o composto NGW (23) (24). Nota-se ainda a existência de informações variadas sobre a formação de defeitos, propriedades óticas e problemas relacionados ao processo de crescimento com diferentes dopantes. Desta forma a investigação de sua preparação na forma de fibras monocristalinas abre um amplo espectro de possibilidades, uma vez que permite a obtenção destes materiais de forma rápida e a baixo custo para estudo de propriedades estruturais, óticas, bem como para a identificação dos principais fatores que influenciam seu crescimento a partir da fusão.

1.2 OBJETIVOS

O interesse deste trabalho centrou-se na investigação do processo de crescimento de fibras monocristalinas, através do método de μ -PD nos modos resistivo e indutivo, dos compostos NLW, NGW e LLW puros e simplesmente dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} ; além da caracterização física desses cristais na forma de fibras. Foram também avaliados dois métodos de síntese do material de partida através dos métodos de reação no estado sólido e Pechini.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Para introduzir ao leitor, o conteúdo deste trabalho, a seguir, apresenta-se uma visão geral dos assuntos abordados em cada capítulo. Em Revisão da Literatura (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 do método de μ -PD, concentrando-se nos trabalhos mais recentes. Em Materiais (cap. 3), são apresentadas informações cristalográficas sobre os compostos tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras e sobre as propriedades óticas dos dopantes de interesse. Em Métodos (cap. 4), são descritas as técnicas utilizadas nas sínteses dos materiais, na preparação das fibras (com considerações teóricas sobre o método de μ -PD) e nas caracterizações de amostras. Em Procedimento Experimental (cap. 5), estão

elencados os parâmetros utilizados em cada etapa experimental empregada no decorrer deste trabalho. Em Resultados e Discussão (cap. 6) são apresentados todos os resultados experimentais obtidos. A análise desses resultados ganha um papel de destaque neste capítulo. E finalmente, as Conclusões (cap. 7) deste estudo são apresentadas juntamente com a proposição de trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, é apresentada uma breve revisão da literatura a respeito das investigações mais recentes sobre os materiais tungstatos duplos de metais alcalinos (Na e Li) e terras raras. São ressaltados os trabalhos que apresentam informações relevantes para o desenvolvimento do projeto em questão. Um breve histórico sobre a evolução do método de μ -PD, concentrando-se nos trabalhos mais recentes, é delineado.

2.1 MATERIAIS TUNGSTATOS DUPLOS

Wei *et al.* (25-26; 2007) desenvolveram diversos estudos sobre a matriz NLW dopada com íons terras raras, crescida pelo método CZ. Dentre estes, cristais de NLW:Tm foram preparados (25), destinados a estudos de suas propriedades térmicas e óticas. Os coeficientes de expansão térmica deste cristal anisotrópico positivo sugerem que a orientação da semente no eixo c ($2,49 \times 10^{-5} K^{-1}$ no eixo c), um rigoroso controle do gradiente térmico na região de cristalização e, um tratamento térmico adequado, são fatores indispensáveis ao processo de crescimento. Estudos de emissão laser mostram a possibilidade de aplicação desse sistema em dispositivos lasers que operem na faixa de 1,81 a 2,01 μm .

Cristais de NLW:Nd também tiveram suas propriedades óticas estudadas (2007). Os trabalhos evidenciaram que a larga banda de absorção desta matriz, quando dopada com Nd^{3+} , permite seu bombeamento por lasers de diodo na região de 780-840nm (26). A matriz dopada apresentou emissão moderada e alta eficiência de luminescência, a saber, 92,7%, quando comparada a outras matrizes dopadas com o mesmo íon, como YAG, YVO, KGW, KYW, GVO, GAB e NYW. Tais características tornam este cristal promissor ao desenvolvimento de lasers de estado sólido sintonizáveis na região de 1,06 e 1,35 μm .

Estudos sobre espalhamento Raman e ação laser de cristais de NLW:Nd, realizados em 2007 por García-Cortés *et al.* (15), relatam pela primeira vez o tratamento térmico dos cristais à 1000°C para remover tensões mecânicas. Por comparação, verificaram que a birrefringência do material é menor ($<0,005$) em relação aos valores de outros trabalhos relatados na literatura. Observaram também que a matriz exibe um ponto isotrópico que muda ligeiramente de uniaxial positivo para negativo próximo à 546nm. Concentrações acima de 5mol% do dopante mostraram uma forte redução no tempo de luminescência. Entretanto, para concentrações abaixo deste valor, a redução é pequena, sugerindo que a dopagem pode ser realizada até este limite sem degradação das propriedades de emissão.

Em trabalho recente (2008) sobre cristais de NLW:Tm obtidos pelo método CZ, Cano-Torres *et al.* (22) relatam a volatilidade dos materiais constituintes do líquido, decorrente de processos inerentes à técnica utilizada. Desta forma, levantaram a hipótese da deficiência de íons Na^+ e W^{6-} na rede cristalina, a qual seria suprida pela incorporação extra do cátion Tm^{3+} . Em estudos espectroscópicos comparativos com a matriz NGW as seções de choque de absorção ($1,5 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) a 1750nm e de emissão ($1,38 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) a 1800nm se mostraram mais largas. Também predizem que as propriedades de ação laser sofrem pequena influência devido a polarização, entretanto, para testes realizados com bombeamento por laser de titânio-safira é notável o melhor desempenho para a configuração σ . Adicionalmente, ambas as configurações de polarização produzem radiação laser no intervalo espectral compreendido entre 1800 e 1950nm. Em trabalho visando aplicação dessa matriz em ótica não-linear, García-Cortés *et al.* (27) (2007) observaram que o índice de refração não-linear do NLW:Nd é alto ($15(\sigma)$, $13(\pi) \times 10^{-16} \text{cm}^2 \text{W}^{-1}$) em comparação com cristais de outros compostos óxidos destinados a este tipo de aplicação e afirmam ser

esta matriz uma boa candidata para operações mais eficientes através da técnica de geração de pulsos ultracurtos KLM (*Kerr-lens mode locking*).

Em comparação à matriz NLW, o composto NGW tem sido mais estudado, existindo uma extensa quantidade de trabalhos publicados. Rico *et al.* (14) em 2004 relataram a operação de um laser sintonizável a partir de cristais de NGW:Yb. É relatado, que após o crescimento, alguns cristais trincaram. Cascales *et al.* (12) obtiveram os índices de refração ($\sim 1,94$) para a composição [Yb] = 8mol%, a 1047nm, indicando que a matriz é negativa com relativa baixa birrefringência. A emissão laser se dá ao redor de 1030nm, sendo sintonizável entre 1016 e 1049nm com um filtro Lyot. Serrano *et al.* (12), reportam em estudo sobre a estrutura cristalográfica desta matriz que os íons Na^+ , Gd^{3+} e Yb^{3+} compartilham os dois sítios não equivalentes 2b e 2d da estrutura com grupo espacial $I\bar{4}$, mas que ambos Gd^{3+} e Yb^{3+} são encontrados preferencialmente nos sítios 2b. A operação de um laser sintonizável e de femtosegundo foi demonstrada, com emissão sintonizável entre 1014-1079nm.

Zharikov *et al.* (28) em 2003 descrevem também detalhados estudos cristalográficos, de crescimento e espectroscópicos desta matriz dopada com o íon Yb^{3+} . As investigações revelaram para o composto $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)$ puro e dopado com Yb^{3+} , crescidos através do método CZ, a ocorrência de uma superestrutura pseudotetragonal (ortorrômbica) que mostrou parâmetros de rede das celas unitárias duplicados se comparados com a cela da scheelita. A distorção da rede foi parcialmente solucionada através de tratamento térmico dos cristais: quanto maior o tempo de tratamento, menor a distorção do sistema tetragonal. Constatou-se, através de absorções óticas na região do visível (VIS) e no infravermelho (IV) próximo, para o material dopado, absorção adicional possivelmente devido à presença de vacâncias de W e/ou grupos associados contendo W, os quais são compensados por vacâncias de O para que a neutralidade de carga seja mantida.

Voron'ko *et al.* (29) em 2003 relatam que cristais de NGW obtidos pelo método CZ trincaram durante o crescimento/resfriamento devido ao stress termo-elástico causado pelo gradiente térmico não adequado. O stress no plano (001) – plano de clivagem – foi relativamente baixo se comparado com os outros planos. Os cristais foram submetidos a tratamento térmico, devido a sua opacidade aparente, ocasionada pelo stress mecânico e possíveis vacâncias de oxigênio presentes na

matriz. Comparando-se esta matriz com outras de compostos tungstatos, suas seções de choque de absorção ($1,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) a 973nm e de luminescência ($2,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) a 1000nm (para $E//c$) são as menores, quando dopadas com itérbio. Ao mesmo tempo, ela exhibe alargamentos mais pronunciados das bandas de absorção. Em 2006, estudos do mesmo grupo (30) sobre NGW dopado com Tm^{3+} relataram problemas semelhantes no crescimento deste cristal.

Wang *et al.* relataram em 2007, três trabalhos sobre a matriz NGW dopada com os íons Ho^{3+} e Yb^{3+} . Para cristais co-dopados de $\text{NGW}:(\text{Yb},\text{Ho})$, foi estudada a conversão de radiação infravermelha para emissão no visível (20). O sistema $\text{NaGd}_{0,88}\text{Yb}_{0,08}\text{Ho}_{0,04}(\text{WO}_4)_2$ exibiu intensa emissão no vermelho devido à conversão ascendente, originária do nível 5F_5 com excitação em 980nm.

Fan *et al.* (31) em 2006 descrevem o crescimento e a investigação das propriedades térmicas de cristais de $\text{NGW}:\text{Yb}$. Os autores relatam uma possível evaporação do composto tungstato durante o crescimento. O coeficiente de expansão térmica [$(\alpha_a = 6,7027 \times 10^{-6} \text{ K})$ e $(\alpha_c = 16,2733 \times 10^{-6} \text{ K})$], o calor específico ($25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e a condutividade térmica ($1,096[100] / 1,243[001] \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) foram calculados. Quando comparadas suas propriedades térmicas com as de outros materiais tungstatos, a matriz dopada se mostra interessante para a aplicação em sistemas lasers de estado sólido.

Recentemente (2007), Perets *et al.* (32) relataram informações a respeito da dispersão e da anisotropia dos índices de refração da matriz não dopada NGW. Os autores concluíram que o cristal desse composto é uniaxial positivo, apresentando eixo ótico paralelo ao eixo cristalográfico c . Os valores dos índices em função do comprimento de onda são apresentados (1,965 a 902nm e 1,952 a 1064nm).

Em particular, os compostos $\text{Li}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$, ao longo de mais de um século de investigação sobre materiais tungstatos de metais alcalinos e terras raras, têm sido pouco estudados. Os últimos trabalhos remontam da década de 1970 (33) sendo reiniciados apenas no início do século corrente. Huang *et al.* (16), em trabalho de 2004, relataram o crescimento através do método CZ e a caracterização estrutural e espectroscópica de cristais de LLW dopados com Nd^{3+} . Padrões de difração de raios-X revelaram que houve a formação da fase desejada e os parâmetros cristalográficos foram determinados. Em 2006, investigações foram realizadas, para esta matriz dopada com Yb^{3+} (17). Estudos espectroscópicos à temperatura ambiente revelaram

uma larga emissão do dopante em torno de 1000nm. À temperatura de 10K, no mesmo intervalo espectral, foram constatados quatro picos de emissão, a saber: 978, 998, 1012 e 1024nm. Comparada com outras matrizes dopadas com o mesmo íon, a matriz LLW apresenta potencial como cristal laser. Os autores afirmam que a matriz por eles estudada é um novo material e não citam nenhuma das referências anteriores. Cabe, contudo, enfatizar a existência dos estudos de Klevtsov (34), sobre a preparação e o polimorfismo destes compostos, e de Klevtsova (35) cujos trabalhos relatam modificações triclinicas em tungstatos do tipo $\text{Li}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$, sendo (TR) a série dos lantanídeos do La^{3+} ao Sm^{3+} . Huang *et al.* (36) observaram que o cristal de LLW co-dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} , quando excitado em 976nm apresenta forte emissão de conversão ascendente em 562nm, fenômeno que torna esse material um forte candidato ao desenvolvimento de sistemas lasers de conversão ascendente com emissão no verde. Algumas características termicas e espectroscópicas de cristais de LLW:Nd também foram estudadas pelo mesmo grupo. Foram determinadas: a dureza do material (5,0Mohs), o calor específico ($0,47\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}$), os coeficientes de expansão térmica nos eixos a ($7,7 \times 10^{-6}\text{°C}^{-1}[100]$) e c ($14,63 \times 10^{-6}\text{°C}^{-1}[001]$), e também, as seções de choque de absorção ($2,91 \times 10^{-20}\text{cm}^2$) a 805nm e emissão ($0,69 \times 10^{-19}\text{cm}^2$) em 1060 (37).

Os estudos acima relatados evidenciam claramente a importância de cristais de NLW e NGW como matrizes laser ativas, além de potencializar os cristais de LLW para a construção de lasers de estado sólido bombeados por laser de diodo.

2.2 O MÉTODO DE μ -PD

O estudo e a implantação do método 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 materiais óxidos (11), 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, o método 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 (38), desde a primeira vez que se utilizou o termo “*micro-pulling-down*” entre 1993-1994, data da primeira publicação a respeito da utilização do método (11), o método 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), 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, é pioneiro no emprego desta técnica em todo o continente americano.

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. A exemplo, podem ser citadas as investigações sobre o crescimento de fibras de LiNbO_3 (LN) (5) (39). Geralmente, defeitos como discordâncias e contornos de subgrão são observados em monocristais volumétricos crescidos pelo método 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 (40) 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 Czochralski, 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.* (41), as fibras de KLN obtidas pelo método 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*) pelo método de μ -PD para aplicações laser é também relatada na literatura (42). 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.* (43) 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 5mm/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 Czochralski é de, no máximo, 0,2 (44). Em 2006, a preparação de fibras de Nd:YAG dopadas com 0.1mol% via μ -PD foi descrita por Lebbou (45). 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 operação dos primeiros lasers de estado sólido bombeados por lasers de diodo nos modos contínuo e *Q-switched*, foi obtida a partir de fibras monocristalinas de YAG crescidas via μ -PD. A partir de uma fibra de Nd:YAG (0,2mol%) de 50mm de comprimento e 1mm de diâmetro, Didierjean *et al.* (46) demonstraram em 2006 a primeira ação laser. 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.* (9), a operação de um sistema laser semelhante, desenvolvido a partir de uma fibra monocristalina de Yb:YAG (0,7mol%) de 30mm de comprimento e 1mm 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 compostos óxidos foi reportado por Maier *et al.* (47). 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.

A preparação de fibras de tungstatos também é encontrada na literatura. Epelbaum *et al.* (48) 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.* (23) (24), 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 808nm de forma a possibilitar a obtenção de um sistema laser eficiente em 1,06 μm .

Karek *et al.* (6) 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 $\mu\text{-PD}$. Os autores relatam a preparação de fibras dopadas com 0; 0,1; 0,5; 1; 5; 10 e 30mol% 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 0,5mol% de Yb, as fibras apresentam defeitos macroscópicos, irregularidades no diâmetro e opacidade.

Em 2002 é iniciada a implantação do método no Brasil por Santo *et al.* (49) (50). 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) controlada em sistemas tratados previamente à vácuo (50). Foram crescidas fibras de YLF puras com diâmetro entre 0,7-0,8mm de até 60mm de comprimento em estudo que relata a influência da atmosfera reativa CF_4 e da composição inicial do composto no processo (51). 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 óticas 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 1,7mol% de Nd.

Ainda no Brasil, a preparação de fibras de BaLiF₃ (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 CF₄ é relatada por Silva *et al.* (52) e Moraes *et al.* (53) (54). As fibras monocristalinas de BLF puros foram obtidas isentas de trincas ou outros defeitos macroscópicos, e apresentaram comprimentos em torno de 30mm, 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 (55) descreve o crescimento de fibras de YLF dopadas com Er³⁺ e Nd³⁺. Fibras de YLF:Er³⁺ com concentrações de 1, 10 e 20mol% e de YLF:Nd³⁺ com concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5mol% com diâmetro de 0,7mm e comprimentos de até 120mm 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 (56) realizou testes de ação laser com fibras de YLF:Nd³⁺ (1,5mol%) crescidas por Silva (55), 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 BaY₂F₈ (BaYF) puros e simplesmente dopados com Nd e Tb foi realizada por Cruz (57). Devido a problemas de molhamento do composto com os cadinhos (Pt ou Pt_{0,95}Au_{0,05}) e também de capilaridade, não foi possível estabelecer condições estáveis de crescimento para o BYF puro e dopado com Nd. Contudo, a dopagem por Tb em 1mol% promoveu alterações no comportamento do líquido em fusão e consequentemente uma condição estável foi determinada para o início do puxamento de fibras de até 30mm 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 10mm; 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 10mm de largura e 2mm de espessura; e até mesmo tubos de Al_2O_3 e de compósitos eutéticos de 6 e 4mm de diâmetro externo e interno respectivamente (58) (59). 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 (60). Fukuda *et al.* (61) 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 .

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 óticas de materiais; sugerindo a possibilidade de sua aplicação em escala industrial.

3 MATERIAIS

Neste capítulo são apresentadas informações cristalográficas sobre os compostos tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras e sobre algumas das propriedades óticas dos dopantes de interesse.

3.1 OS TUNGSTATOS DUPLOS DE METAIS ALCALINOS E TERRAS RARAS

De acordo com vários trabalhos publicados na literatura, os compostos do tipo $AB(WO_4)_2$, sendo A um íon monovalente (normalmente um metal alcalino: Na, Li, K, Rb, Cs) e B um íon trivalente (Al, Ga, In, Cr, Bi e os elementos de terras raras), a temperaturas próximas do ponto de fusão, em geral, apresentam a estrutura cristalográfica tetragonal (Figura 3-1) da scheelita ($CaWO_4$), onde o íon Ca^{2+} é substituído pelo par A^+B^{3+} (62). São também observáveis para estes materiais, cristalização em diversas simetrias além da tetragonal como a ortorrômbica, a monoclínica e a triclínica (esta última menos provável) dependendo da relação entre os raios iônicos de A e B (63). Em alguns casos, no resfriamento à temperatura ambiente, podem ocorrer transformações de fases polimórficas, resultando em diferentes estruturas cristalinas (64). A estrutura cristalina de monocristais de $KY(WO_4)_2$, por exemplo, é monoclínica com grupo espacial $C_{2/c}$ (ou $C_{6_{2h}}$) apresentando uma transição de fase em $1014^\circ C$. Portanto, seu crescimento é mais

adequado a partir de soluções em alta temperatura, ou seja, crescimento por fluxo (65). Todavia, observa-se que são poucos os tungstatos duplos de terras raras baseados no íon Na^+ que apresentam transições de fases destrutivas (66), quando comparados aos tungstatos duplos baseados no íon K^+ . Estes sistemas exibem fases ordenadas com sítios distintos para os cátions A e B (celas monoclinicas) e, fases desordenadas quando ambos os cátions são distribuídos aleatoriamente sobre os sítios da rede (celas tetragonais) (67).

Figura 3-1: Representações da estrutura cristalográfica de compostos do tipo $\text{A}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$ que apresentam o sistema tetragonal da scheelita. (16) (29)

Nas fases desordenadas destes cristais, existe uma forte interação entre a matriz e os íons substitucionais. Como consequência, as linhas espectrais dos dopantes, tanto na absorção quanto na emissão, apresentam alargamento não homogêneo (26), se comparado aos cristais ordenados, como os da família $\text{K}(\text{TR})\text{W}$ (67), compostos de estrutura monoclinica. Devido a este fenômeno, são promissoras como matrizes laser na operação de lasers sintonizáveis e na geração de pulsos óticos ultracurtos (12).

Devido a este fato ainda, a determinação precisa da simetria nos cristais tungstatos duplos desordenados é essencial para a correta interpretação das características espectroscópicas destes cristais quando dopados com íons TR.

Em 2003, Zharikov *et al.* (28) observaram em estudo da estrutura do NGW, identificado como isoestrutural ao composto CaWO_4 , scheelita, com grupo espacial centro simétrico $I4_1/a$, um “splitting” nas reflexões de Bragg 101, 112, e 211 em cristais com deficiência de oxigênio. Como possíveis mecanismos para explicação deste efeito foram sugeridos a ocorrência de ordenamento parcial da rede devido a diferença de raio iônico do Na^+ e do Gd^{3+} acompanhados por redução de simetria e/ou formação de super-redes (68). Em estudo desta mesma matriz pura e dopada com Yb^{3+} , Cascales *et al.* (12) consideraram como alternativa para explicar os dados experimentais observados, a substituição do grupo espacial $I4_1/a$ (n.º 88) pelo grupo espacial tetragonal $I\bar{4}$ (n.º 82). Na simetria $I4_1/a$ um sitio único 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, enquanto que para a simetria $I\bar{4}$ existem 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 ocupancias. A distorção para a simetria tetragonal não-centrosimétrica do grupo espacial $I\bar{4}$ com respeito a simetria centrosimétrica tetragonal do grupo espacial $I4_1/a$ é muito menor para cristais resfriados rapidamente. 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 sitio $2b$.

Em trabalho de 1971, Rode, Karpov e Ivanova (66), estudaram as relações de fases do sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4 - (\text{TR})_2(\text{WO}_4)_3$ (onde $\text{TR} = \text{Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$), procurando determinar a influência dos diferentes íons terras raras nas fases formadas. Os diagramas de equilíbrio evidenciaram que a interação destes componentes sempre dá origem a formação de dois compostos: $\text{Na}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$ (Figura 3-2 e Figura 3-3) e $\text{Na}_5(\text{TR})(\text{WO}_4)_4$. Estes últimos, sempre fundem incongruentemente a temperaturas mais baixas ($< 800^\circ\text{C}$) formando eutéticos próximos à composição e ponto de fusão do Na_2WO_4 . O comportamento na fusão dos compostos $\text{Na}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$, variam com TR, sendo congruente para série do La ao Er, e incongruente para Tm, Yb, Lu e Y. Ainda, quando $\text{TR} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$, o ponto de fusão é aproximadamente constante (aproximadamente 1250°C); para $\text{TR} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$, o ponto de fusão decresce com o aumento do número atômico de TR.

Todos os compostos $\text{Na}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$ são isoestruturais com a estrutura da scheelita. Entretanto, Byrappa *et al.* (69), em estudo de crescimento desta matriz pelo método hidrotérmico, relatam a existência de duas transições polimórficas a 385°C e a 735°C quando $\text{TR} = \text{La}^{3+}$. Resultados semelhantes foram obtidos por Chen *et al.* (19) em cristais dopados com Nd^{3+} . Entretanto, nenhuma investigação por crescimento a partir da fusão relata estas transições.

Figura 3-2: Diagramas de equilíbrio dos sistemas $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. (66)

Figura 3-3: Diagramas de equilíbrio dos sistemas $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. (66)

Em trabalho de 1970, Klevtsov e Kozeeva (34), estudaram a preparação de cristais de compostos $\text{Li}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$ (sendo TR a série de elementos lantanídeos, exceto Ce), para a investigação de suas estruturas cristalográficas e estabilidade térmica. A influência dos diferentes íons terras raras nas fases formadas foi também investigada. A temperatura de fusão dos compostos $\text{Li}(\text{TR})(\text{WO}_4)_2$, variam com 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 $\text{LiY}(\text{WO}_4)_2$ funde a 1050°C. Os compostos da série do La ao Ho (exceto Ce) são isoestruturais com estrutura tetragonal da scheelita. Para a série do Er ao Lu e Y são isoestruturais com o sistema monoclinico. Entretanto, transições polimórficas ocorrem do sistema tetragonal para o monoclinico para os elementos Ho, Dy e Tb. Os parâmetros de rede das celas unitárias sofrem um incremento para ambos os sistemas com o aumento do número atômico de TR.

Na Tabela 3-1 estão discriminados os parâmetros de rede da cela unitária descritos na literatura, para os compostos estudados neste trabalho.

Tabela 3-1: Parâmetros de rede das celas unitárias tetragonais.

composto	a (Å)	c (Å)	simetria espacial (SE)	referência
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	5,349	11,628	$I4_1/a$	(70)
$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	5,244	11,379	$I4$	(12)
$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$	5,311	11,580	$I4_1/a$	(16)

3.2 OS DOPANTES Nd^{3+} E Yb^{3+}

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.

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 (71). Particularmente, quando bombeada por laser de diodo na região do espectro entre 780 e 840nm (o comprimento de onda exato depende da rede hospedeira), uma matriz dopada com Nd^{3+} apresenta emissões resultantes das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (estado fundamental), $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$

respectivamente (Figura 3-4); sendo a emissão gerada pela transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, a mais intensa (26). Na Tabela 3-2, estão discriminadas as emissões do neodímio nas três matrizes estudadas neste trabalho.

Tabela 3-2: Luminescência do íon Nd^{3+} nas matrizes NLW, NGW e LLW.

matriz	$\lambda_{\text{absorção}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	ref.
NLW	803	892	1062	1337	1852	(24)
NGW	804	900	1062	*	*	(72) / (24)
LLW	805	893	1062	1336	1880	(16)

* informação não disponível na literatura.

Figura 3-4: Representação esquemática dos níveis de energia do íon Nd^{3+} em um cristal de NLW. A linha azul descreve a absorção e as vermelhas a emissão estimulada.

A emissão estimulada no infravermelho é de extremo interesse no desenvolvimento de novos dispositivos lasers para aplicações médicas. A exemplo, pode-se citar a terapia fotodinâmica para lesões dermatológicas pigmentadas e vasculares (18) devido a profunda penetração que este tipo de radiação (infravermelho próximo) apresenta na pele.

A preparação de compostos a base de Yb^{3+} como dopante e/ou como cristal estequiométrico, é por sua vez motivada pelas vantagens deste íon em relação ao Nd^{3+} nos sistemas laser com bombeamento por laser de diodo com emissão na região do infravermelho próximo. A principal vantagem está relacionada ao esquema mais

simples de níveis de energia do Yb^{3+} e ao forte acoplamento elétron-fônon deste íon com a rede, o qual resulta em bandas de transição eletrônicas mais largas do que as do Nd^{3+} , possibilitando uma maior eficiência no bombeamento por aquele tipo de dispositivo.

Particularmente, uma matriz dopada com este cátion, quando bombeada por laser de diodo na região do espectro entre 900 e 1000nm (o comprimento de onda exato depende da rede hospedeira), demonstra emissões resultantes das transições entre o nível $^2F_{5/2}$ e os subníveis de Stark do nível $^2F_{7/2}$ (Figura 3-5). Na Tabela 3-3, estão discriminadas as emissões do íterbio nas três matrizes estudadas neste trabalho.

Tabela 3-3: Luminescência do íon Yb^{3+} nas matrizes NLW, NGW e LLW.

matriz	$\lambda_{\text{absorção}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}} \text{ (nm)}$ $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2} \text{ (n)}$	$\lambda_{\text{emissão}} \text{ (nm)}$ $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2} \text{ (n)}$	ref.
NLW	976	1017	1053	(73)
NGW	959	1014	1079	(12)
LLW	976	1012	1024	(17)

Figura 3-5: Representação esquemática dos níveis de energia do íon Yb^{3+} em um cristal de LLW. A linha ascendente descreve a absorção e as descendentes a emissão estimulada.

4 MÉTODOS

Neste capítulo estão descritas as técnicas utilizadas nas sínteses dos materiais, na preparação das fibras (com considerações teóricas sobre o método de μ -PD) e nas caracterizações de amostras.

4.1 SÍNTESE DE COMPOSTOS TUNGSTATOS DUPLOS

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 moagem dos precursores 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 (74).

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, a perda/contaminação do material no processo de moagem e a evaporação de compostos durante a calcinação (que levam ao desvio estequiométrico).

4.1.2 MÉTODO SOL-GEL

A preparação de compostos cerâmicos através do método sol-gel apresenta algumas vantagens em relação ao método das reações no estado sólido. A principal dentre estas vantagens 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, diminuindo assim, a temperatura da síntese (75). Entretanto, o método tem a desvantagem em relação à não reprodutibilidade do processo.

O método sol-gel consiste basicamente na formação de um sol decorrente da hidrólise dos precursores moleculares e, posterior formação de um gel, decorrente da policondensação desses precursores (75). Em 1967, Maggio P. Pechini desenvolveu uma metodologia (76) para a preparação de uma resina polimérica, responsável pela policondensação do sol. Este processo faz uso da propriedade que certos ácidos orgânicos (como ácido cítrico, láctico, glicólico, EDTA) possuem de formar quelatos com íons metálicos. O grau de quelação do metal na fase orgânica pode ser descrito pela razão C_M entre a concentração do metal [METAL] e do agente quelante [CA] 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. Em seguida, a poliesterificação do quelante é promovida através da adição de um álcool polidróxi (etilenoglicol - EG); com a finalidade de reduzir qualquer possibilidade de segregação catiônica. A decomposição da fase orgânica e formação dos pós cerâmicos ocorre durante calcinação da resina a temperaturas superiores a 300°C.

$$C_M = \frac{[CA]}{[METAL]} \quad (4-1)$$

4.2 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 4-1). 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, grafite ou irídio), de formato cilíndrico, com um micro tubo capilar em sua base, sendo aquecido por indução eletromagnética através de radiofrequência (RF).

Figura 4-1: Diagrama esquemático da técnica de *micro-pulling down*: (a) resistivo e (b) indutivo.

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.

4.2.1 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 (4-2) (77), para o caso de uma simetria cilíndrica.

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

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 fibra com gradiente de concentração de dopantes.

4.2.2 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 (4-3):

$$Q_C = Q_S - Q_L \leftrightarrow A\rho_s\Delta H_f v_c = k_S G_S - k_L G_L \quad (4-3)$$

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 (77).

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 (4-4), 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.

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

4.2.3 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_o do cristal, sendo este, uma constante dependente de propriedades físico-químicas do material. Esta dependência é estabelecida pela expressão

$$\varphi = \varphi_o \quad (4-5)$$

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 (4-6), que é válida apenas para sistemas isotrópicos, onde as tensões superficiais independem da orientação cristalográfica.

$$\cos(\varphi_0) = (\gamma_{SG})^2 + (\gamma_{LG})^2 - \frac{(\gamma_{SL})^2}{2(\gamma_{SG})(\gamma_{LG})} \quad (4-6)$$

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) (78).

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 (4-6) através da expressão (4-7) (77).

$$H = R_f \cos(\varphi_0) \left[\cosh^{-1} \left(\frac{R_c}{R_f \cos(\varphi_0)} \right) - \cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cos(\varphi_0)} \right) \right] \quad (4-7)$$

Para que um crescimento estável ocorra, a relação (4-5) 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 4-2).

Figura 4-2: Representação dos parâmetros de crescimento na zona líquida durante o puxamento de fibras através do método de μ -PD.

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 (4-8) (4).

$$\frac{dR_f}{dt} = \left(v_c - \frac{dH}{dt} \right) \tan(\varphi - \varphi_0) = v \tan(\varphi - \varphi_0) \quad (4-8)$$

Isto significa que durante o puxamento, o diâmetro da fibra permanecerá constante por tempo indeterminado caso flutuações de φ não sejam observáveis. Entretanto, deve-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.

4.3 AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Na caracterização das sínteses realizadas, a formação das fases desejadas foi verificada através de difratometria de raios-X (DRX) e análises pelo método de Rietveld. A caracterização visual do diâmetro das fibras foi realizada através de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A estabilidade dos reagentes foi verificada através de análise termogravimétrica (TG). A verificação da incorporação dos dopantes e de sua distribuição ao longo das fibras foi realizada através de espectrometria de elétrons (EDS) e de fluorescência de raios-x (EDX) por dispersão em energia, e também, através de espectroscopia de absorção ótica. A seguir são descritos os princípios básicos de análise das técnicas empregadas na caracterização em cada etapa de preparação dos materiais.

4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E O MÉTODO DE RIETVELD

A técnica de DRX vem sendo amplamente empregada na caracterização de materiais há pouco mais de um século, portanto, anos após sua descoberta, devido ao fenômeno de interferência que este tipo de radiação apresenta quando incide sobre a

matéria altamente organizada (cristal) e por ela é refletida ao encontrar obstáculos de dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda. Dentre as informações que podem ser obtidas através desta técnica na pesquisa de materiais, estão muitas das características estruturais microscópicas como distâncias interatômicas, tamanho de cristalitos, orientações cristalográficas, posições dos átomos na rede cristalina, identificação e quantificação de fases, além de identificar se um material é cristalino ou amorfo.

A técnica de difração de raios-X para a caracterização de materiais cristalinos consiste basicamente na incidência de um feixe monocromático da radiação (da ordem de Angstroms) sobre uma amostra e a detecção dos raios difratados. Cada raio difratado apresenta um atraso em relação ao outro, efeito relacionado a superposição dos planos atômicos. Através de uma análise geométrica desse fenômeno, é possível relacionar o comprimento de onda λ da radiação com seu ângulo de incidência θ e a distância atômica interplanar d . Esta relação é dada pela lei de Bragg conforme descrita pela equação (4-9) (79).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad n = 1,2,3 \dots \qquad (4-9)$$

O método de Rietveld consiste de uma modelagem matemática para a simulação de padrões de difração de partículas e 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 do 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 a 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) (80).

A intensidade dos fótons Y em um dado ponto i do difratograma pode ser calculada através da equação (4-10), 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 e eletrônicas nos átomos), de uma função L_K composta pelos fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade; e finalmente de um fator de escala s estritamente relacionado a propriedades do feixe com o qual se trabalha (79).

$$Y = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi^2(\theta_i - \theta_K) P_K A + y_b \quad (4-10)$$

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 (80).

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 (4-11)).

$$R_p = 100 \frac{\sum |Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)}|}{Y_{i(obs)}} \quad (4-11)$$

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 (4-12)). 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.

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum w_i [Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)}]^2}{\sum w_i [Y_{i(obs)}]^2}} \quad (4-12)$$

O índice R_{exp} representa o valor esperado para R_{wp} considerando-se os números N de pontos experimentais e P de parâmetros ajustáveis (equação (4-13)).

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{(N - P) \sum w_i [Y_{i(\text{obs})}]^2} \quad (4-13)$$

O índice S (*goodness-of-fit*) é o indicador de qualidade do ajuste sendo a razão entre R_{WP} e R_{exp} (equação (4-14)). Quanto mais próximo da unidade for S , melhor será o ajuste, o que significa que os parâmetros de ajuste alcançaram seu limite de refinamento.

$$S = \frac{R_{WP}}{R_{\text{exp}}} \quad (4-14)$$

4.3.2 MICROSCOPIA ÓTICA

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 ótico (81). 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.

4.3.3 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 ótica de a de transmissão, pois comparativamente à primeira, produz imagens de maior resolução e maior definição de relevo (82). Em relação à segunda, o processo de preparação de amostras é mais simplificado, exigindo apenas um polimento adequado para minimizar as rugosidades superficiais e recobrimento com algum material condutor como Au, 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 W são progressivamente focalizados por meio de lentes eletromagnéticas até atingir o material em estudo. 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.

4.3.4 TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria 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.

4.3.5 ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A técnica de espectrometria por dispersão em energia de raios-X (EDS) é baseada na detecção das energias dos raios-X emitidas pelos elementos componentes da amostra em estudo. 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 contados 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).

4.3.6 ESPECTROSCOPIA ÓTICA DE ABSORÇÃO

A grandeza física importante a ser analisada na técnica de espectroscopia ótica de absorção é o coeficiente de absorção ou constante de absorção (83). O espectrofotômetro fornece a densidade ótica que está relacionada ao coeficiente de absorção (α) da seguinte forma: a taxa de atenuação da intensidade da luz ao atravessar de um dado meio com uma dada espessura é proporcional a sua intensidade e é dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (4-15)$$

onde I é a intensidade da luz incidente, I_0 a intensidade da luz transmitida, α o coeficiente de absorção e L a espessura da amostra (lei de Beer-Lambert). A densidade ótica por sua vez é definida como:

$$D.O. = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4-16)$$

de forma que o coeficiente de absorção é dado por :

$$\alpha = \frac{2,303}{L} D.O. \quad (4-17)$$

O coeficiente de absorção ótica normaliza desta forma os dados obtidos em relação ao efeito da espessura da amostra. O seu significado físico é o da energia absorvida pela amostra, dimensionalmente descrito em $[\text{cm}^{-1}]$.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

5.1 SÍNTESE DOS COMPOSTOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Neste trabalho, optou-se por iniciar as preparações dos materiais de partida destinados ao crescimento de fibras monocristalinas através do método de reação no estado sólido (RES), uma vez que é amplamente reportado na literatura para a síntese desses materiais.

Os fornos comumente utilizados na calcinação de reagentes, em uma síntese através de reação no estado sólido, possuem um gradiente térmico nas extremidades e uma região central de temperatura constante. A partir desse conhecimento, inicialmente, foi realizado um mapeamento do gradiente térmico do forno tubular de khantal (de aquecimento resistivo); de fabricação própria no Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC). A zona quente ideal foi estabelecida em 4cm. (Figura 5-1).

Os reagentes – precursores óxidos (TR_2O_3 , WO_3 ; onde $\text{TR} = \text{La, Gd, Nd, Yb}$) e carbonatos (A_2CO_3 ; onde $\text{A} = \text{Na, Li}$) – foram previamente misturados em um almofariz de ágata durante 20min, em composições apropriadas, visando a reação no estado sólido descritas pela equação (5-1).

Na Tabela 5-1 são apresentadas as informações relativas aos fabricantes e pureza dos reagentes utilizados.

Figura 5-1: Mapeamento do gradiente térmico do forno de síntese.

Tabela 5-1: Purezas e fabricantes dos reagentes utilizados no método de RES.

reagente	pureza (%)	fabricante	reagente	pureza (%)	fabricante
La_2O_3	99,99 AAS	Fluka	WO_3	99,998	Alfa Aesar
Gd_2O_3	99,9	Aldrich	Na_2CO_3	99,5 ACS	Alfa Aesar
Nd_2O_3	99,997	Alfa Aesar	Li_2CO_3	PA	Merck
Yb_2O_3	99,9	Aldrich			

A síntese de compostos NLW foi realizada de acordo com os procedimentos adotados por Serrano *et al* (64), que relatam a preparação de cristais de NLW

dopados com Yb^{3+} a partir do método CZ; e processada em duas etapas. Primeiramente, a mistura contida em uma navícula (de alumina ou platina), foi lentamente aquecida até 750°C a uma taxa de 50°C/h e mantida a esta temperatura por 18hs. O produto resultante, após resfriamento a temperatura ambiente, foi triturado durante 20min no mesmo almofariz e em seguida, reaquecido até a temperatura de síntese de 850°C a uma taxa de 100°C/h e mantido nesta temperatura por mais 24hs.

A síntese do NGW, neste trabalho, foi realizada de acordo com os procedimentos adotados por Wang *et al.* (21), que relatam a preparação de cristais de NGW dopados com Dy^{3+} a partir do método CZ; sendo processada em uma única etapa. A mistura, contida em uma navícula (de alumina ou platina), foi lentamente aquecida até 1080°C a uma taxa de 50°C/h e mantida nesta temperatura por 96hs, e em seguida, resfriada a temperatura ambiente.

Para o LLW, a síntese foi realizada de acordo com os procedimentos adotados por Huang *et al.* (16), que descrevem o crescimento de cristais de LLW dopados com Nd pelo método de CZ, sendo processada em uma única etapa. A mistura, contida em uma navícula (de alumina ou platina), foi lentamente aquecida até 780°C à taxa de 50°C/h , sendo mantida nestas condições por 48hs, e em seguida resfriada a temperatura ambiente.

Na literatura, para composto algum é relatada a adoção de uma taxa de resfriamento no processo final das sínteses destes três materiais. Portanto, adotou-se o resfriamento inercial em todas as preparações.

Na Tabela 5-2 são apresentados, os parâmetros adotados em cada processo de síntese.

Tabela 5-2: Parâmetros de síntese de compostos tungstatos duplos.

material	Etapa 1			Etapa 2			ref.
	aquecimento ($^{\circ}\text{C/h}$)	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	duração (h)	aquecimento ($^{\circ}\text{C/h}$)	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	duração (h)	
NLW	50	750	18	100	850	24	(64)
NGW	50	1080	96	-	-	-	(21)
LLW	50	780	48	-	-	-	(16)

5.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS VIA MÉTODO SOL-GEL

Os procedimentos adotados nas sínteses via método Pechini, foram baseados em diversos trabalhos relatados na literatura a respeito de nanocristais de compostos óxidos (84) (85) (86) (87), sendo necessárias algumas modificações. Na Tabela 5-3 são discriminados os reagentes utilizados neste processo de síntese.

Tabela 5-3: Purezas e fabricantes dos reagentes utilizados no método Pechini.

reagente	pureza (%)	fabricante	reagente	pureza (%)	fabricante
La ₂ O ₃	99,99 AAS	Fluka	Li ₂ CO ₃	PA	Merck
Gd ₂ O ₃	99,9	Aldrich	EDTA	99,4-100,6	Sigma-Aldrich
Nd ₂ O ₃	99,997	Alfa Aesar	HNO ₃ 65%	PA	Merck
Yb ₂ O ₃	99,9	Aldrich	NH ₄ OH	PA	CAAL
APT	≥99	Sigma-Aldrich	EG	PA	CAAL
Na ₂ CO ₃	99,5 ACS	Alfa Aesar			

Inicialmente, o paratungstato de amônio hidratado – (NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆·4H₂O – (APT) foi dissolvido em água deionizada em concentração de 16mM, a 80°C sob forte agitação. NH₄OH foi adicionado para controle do pH da solução, uma vez que o APT em meios ácidos precipita um sal de WO₃, conforme descreve a literatura (88).

Posteriormente, os precursores A₂CO₃ e TR₂O₃ foram dissolvidos separadamente em HNO₃ diluído em H₂O (razão 1:1) a temperatura ambiente sob leve agitação, resultando em uma solução de 1,5M. Em seguida, dissolveu-se EDTA em água deionizada com NH₄OH a 80°C e então, as soluções de nitratos foram adicionadas à esta solução. Adicionou-se EDTA no APT dissolvido. A proporção de EDTA obedeceu à razão molar C_M=2.

As duas soluções contendo EDTA foram então misturadas e mantidas à temperatura de 90°C para evaporação do solvente. Tendo a solução alcançado o volume final de 20mL, adicionou-se EG, sob forte agitação. Após a solução apresentar coloração ocre-amarelada límpida e, aspecto gelatinoso, a agitação foi interrompida.

A partir de então, o recipiente (béquer) foi transferido para uma mufla a 150°C, sendo mantido a esta temperatura por 12hs para secagem. O produto final obtido foram “flocos” marrons. 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 500°C,

por um período de 5hs, a uma taxa de aquecimento de 100°C/h. A decomposição da fase orgânica ocorreu a aproximadamente 300°C. Obteve-se um pó branco como produto final, semelhante ao obtido através da síntese por reação no estado sólido.

A Figura 5-2 ilustra as etapas do processo de síntese através do método Pechini.

Figura 5-2: Fluxograma das etapas do processo de obtenção de pós cristalinos de compostos do tipo $A(TR)(WO_4)_2$ pelo método Pechini.

5.3 CRESCIMENTO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS ATRAVÉS DO μ -PD

Antes do processo de crescimento em si, são necessários alguns procedimentos de preparação do sistema de puxamento, que variam dependendo do modo de aquecimento do sistema.

Para o modo de aquecimento resistivo, é necessária a confecção manual de cadinhos a cada ensaio. Devido às suas dimensões diminutas (da ordem de micrometros) e considerando-se seus detalhes (diâmetro do orifício por onde se encaixa o capilar) e peças (capilar), o manuseio para a montagem e para a solda do cadinho/capilar dispendem bastante tempo e um extremo cuidado para se obter peças de altíssima perfeição, uma vez que a uniformidade do diâmetro das fibras

depende deste fator. Esse processo constitui uma desvantagem deste modo em relação ao indutivo.

A maneira mais usual de se confeccionar um cadinho consiste no corte de uma fina lâmina (0,9mm de espessura e 6,0mm de largura) de Pt ou Pt+Au(5%) (Pt:Au) de comprimento adequado para que seja possível conectá-la aos terminais de tensão do sistema de aquecimento (~8,0mm). A escolha do material do cadinho é influenciada pela molhabilidade que o líquido apresenta quando ambos interagem. A lâmina então é furada no centro com uma agulha comum para se obter um orifício onde seja possível encaixar um microcapilar de Pt (0,8-1,2mm de diâmetro externo e 0,04mm de espessura), o qual é prensado manualmente. Após a junção dessas duas peças, o cadinho é acoplado ao sistema de aquecimento para soldagem a temperaturas superiores a 1300°C. Caso o contato do capilar com a lâmina não seja hermético após a fixação dessas peças, ao final do processo de soldagem a junção entre elas apresentará falhas, levando ao vazamento do líquido durante o processo de crescimento. Este fenômeno inviabiliza completamente o controle da estabilidade de crescimento das fibras.

Para o sistema indutivo, os cadinhos de Pt são confeccionados industrialmente, sendo necessária apenas a montagem das peças que constituem a configuração do ensaio e o abastecimento do cadinho com o material.

As sementes iniciais foram obtidas de pedaços de cristais CZ de NLW não orientados, fornecidos pelo Me. Steffen Ganschow do *Institut für Kristallzüchtung* (IKZ) Berlim – Alemanha, através de uma cooperação IPEN-IKZ (projeto CAPES/DAAD). As sementes posteriores foram escolhidas a partir das primeiras fibras obtidas de NLW, NGW e LLW.

Fibras monocristalinas foram crescidas em um sistema de μ -PD nos modos indutivo (montado no IPEN) e resistivo (modificação de um equipamento comercial). Ambos os equipamentos estão ilustrados na . Todos os ensaios ocorreram sob atmosfera ambiente com taxas de puxamento que variaram entre 0,03-0,5mm/min. Para os primeiros crescimentos foram utilizados como materiais de partida, pedaços de cristais CZ, com aproximadamente 1,0g para o sistema indutivo e 200-250mg para o resistivo. Posteriormente, foram utilizadas pastilhas dos pós sintetizados no IPEN dos compostos via reação no estado sólido ou método Pechini. A posição, o tamanho e a forma do menisco foram ajustados manualmente através da corrente que passa pelo

cadinho/after-heater no modo resistivo. No indutivo, o ajuste de potência do sistema de RF também se deu manualmente (salvo alguns experimentos que foram realizados no IKZ devido à problemas no equipamento disponível no IPEN, quando o controle de potência era automático). A taxa de puxamento foi também um parâmetro muito importante 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.

(a)

(b)

Figura 5-3: Imagens dos equipamentos de μ -PD utilizados, de aquecimento (a) resistivo e (b) indutivo. À direita de cada imagem há a câmara de crescimento e à esquerda, os sistemas de controle de aquecimento e puxamento.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES E DAS FIBRAS

5.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A verificação da formação das fases desejadas foi possível através de análises dos pós por difração de raios-X (DRX) no laboratório do Prof. Dr. Reginaldo Muccillo (projeto FAPESP multi-usuários 96/09604-9), do Centro de Tecnologia e Ciência de Materiais (CCTM) do IPEN; sendo utilizado o equipamento Bruker AXS, modelo A8 Advance. E também foram adquiridos dados na Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Física (DF/UFS), no Laboratório de Difração de Raios-X sob responsabilidade do Prof. Dr. Mario E. G. Valério; sendo utilizado o equipamento Rigaku RINT 2000/PC.

As amostras foram preparadas na forma de pós finos (mesh 325 - 0,04mm) com granulação homogênea e fixadas sobre um suporte de vidro com o auxílio de silicone em pasta. Os parâmetros utilizados para as medidas iniciais foram: passo de $0,05^\circ/5s$ para varredura num intervalo angular de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com comprimento de onda K_α do Cu ($\lambda_{Cu(K\alpha)}=1,5406\text{\AA}$), com tensão de 40kV e 40mA de corrente. Para análises pelo método de Rietveld, os parâmetros utilizados foram: passo de $0,02^\circ/5s$ para varredura num intervalo angular de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com o comprimento de onda já citado. A análise dos dados foi realizada utilizando-se o software GSAS (89) e também o software DBWS (90) em colaboração com a Dra. Vera Lucia Mazzocchi do Centro de Pesquisas do Reator (CRPq), IPEN.

5.4.2 MICROSCOPIA ÓTICA

Todas as fibras crescidas foram avaliadas por MO 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 ótico modelo DM-LP, da *Leica Instruments*, com lentes de aumento de 5 a 400 vezes, que possui captura e registro digital de imagens. Ambos os equipamentos estão disponíveis no LCC.

5.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

As amostras de fibras destinadas à análise por MEV/EDS foram encapsuladas longitudinalmente em uma resina polimérica com tempo de cura de aproximadamente 24h. Após a cura, a resina enrijecida foi polida manualmente com

lixas de SiC de numeração 600, 2500 e 4000 imersas em água, nesta ordem. Posteriormente, um fino filme de carbono foi depositado sobre as amostras. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO440 com um sistema de EDS OXFORD Isis integrado, do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT – EPUSP). Pelo MEV foram avaliadas a uniformidade do diâmetro da fibra e a possível presença de fases secundárias precipitadas na fase principal. Pelo EDS foram avaliadas a distribuição radial e longitudinal dos dopantes na fibras obtidas. O equipamento foi ajustado para uma tensão de 20kV e imagens foram obtidas por dois detetores diferentes, a saber, QBSD e SE (elétrons secundários – topografia da amostra). O tempo de coleta de dados na EDS foi de 80s por ponto, sendo a varredura realizada com passo de 200µm.

5.4.4 TERMOGRAVIMETRIA

A TG foi empregada para caracterização do reagente La_2O_3 . Foram utilizadas amostras de 40mg sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sob um fluxo de Ar de 25mL/min. As medidas foram realizadas em cooperação com o Me. Gerson Nakamura, aluno de doutorado no LCC. O equipamento utilizado foi um sistema de DSC/TG da Netzsch modelo STA 409 PC/PG.

5.4.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

Análises de espectrometria de micro fluorescência dispersiva de raios-x (µEDX) foram realizadas para se determinar a concentração e distribuição dos dopantes ao longo da fibra, em colaboração com a Dra. Ana Maria do Espírito Santo no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica (LVEB) do Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP; sendo utilizado um espectrômetro de fluorescência µEDX 1300, da Shimadzu Inc. (dotado de um tubo de Rh cuja radiação produz um feixe focalizável de 50 microns de diâmetro), adquirido através do projeto FAPESP 2005/50811-9. Medidas também foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raio-X do CQMA-IPEN sob responsabilidade da Dra. Vera L. Salvador; sendo utilizado o equipamento EDX720 da Shimadzu.

As análises foram realizadas diretamente nas fibras, como-crescidas, com varredura longitudinal, com passo de 1,0mm. A tensão e corrente do tubo foram ajustadas em 50kV e 100 μ A, respectivamente, para o μ -EDX. Para as análises com o equipamento de EDX, os procedimentos e condições são análogos.

5.4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Para a realização de estudos espectroscópicos, as superfícies das fibras que se desejam estudar, devem possuir faces paralelas, sem irregularidades, e preferencialmente polidas.

Devido à fragilidade do material e, às pequenas dimensões com as quais se trabalha, para polir uma fibra é necessário um suporte. Este suporte não deve apresentar dureza maior que a do material em estudo, pois no processo de polimento, riscará o cristal. Assim, utilizaram-se dois suportes para comparação. Inicialmente, as fibras foram encapsuladas com cera líquida em um bastão de vidro (sílica). No processo de lapidação, constatou-se que o material do bastão riscava a superfície da fibra. Por conseguinte, passou-se a etapa de polimento com lixas, sendo elas, de numeração 2500 e 4000. Em ambas as numerações, o aspecto superficial permanecia o mesmo; muito riscado. Prosseguimos com o polimento com feltro em solução de alumina com tamanho de partículas de 5 μ m. Nenhuma melhora foi constatada.

Desta forma, decidiu-se encapsular, também com cera, as fibras em cristais de LiF (fluoreto de lítio) que possuem dureza relativamente baixa. Contudo, como os cristais não possuem dimensões suficientes para utilizá-los como suporte nas etapas de lapidação e polimento com feltros, optou-se por realizar somente o polimento manual com as lixas. Resultados satisfatórios foram obtidos utilizando-se lixas 2500 e 4000. As superfícies da fibra estavam praticamente isenta de riscos, e também, isentas de irregularidades, sendo estes resultados muito superiores aos obtidos no polimento com suporte de vidro.

Em prosseguimento, as fibras foram submetidas a análises espectroscópicas de absorção na região do visível (VIS) e infravermelho (IV) próximo (450-950nm). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente a partir de amostras com faces paralelas, de aproximadamente 4mm de comprimento, com incidência do feixe na direção do eixo de crescimento. O espectrômetro utilizado foi um CARY-17 Varian

com conversão fabricado pela Olis Inc., que permite a exploração de um intervalo espectral entre $190 \leq \lambda \leq 2500\text{nm}$.

Foram também realizadas medidas das fibras com um espectrômetro Newport modelo OSM400 VIS-NIR. O arranjo experimental é ilustrado na Figura 5-4. Para este procedimento não foi necessário polir as amostra quando as fibras apresentavam uniformidade da superfície, isto é, estavam isentas de rugosidades microscópicas. As amostras selecionadas, que possuíam entre 0,8 e 1,2mm de diâmetro e 5mm de comprimento, foram fixadas horizontalmente em um suporte bem próximo a fibra óptica que conduz a luz transmitida ao detector. Como fonte luminosa, utilizou-se uma lanterna de diodo de luz branca. O intervalo espectral observado foi entre 500 e 1100nm.

Figura 5-4: Arranjo experimental de espectroscopia de absorção óptica com um espectrômetro de bancada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante este estudo, a saber, síntese e caracterização dos materiais de partida, crescimento das fibras além de sua caracterização física; bem como sua análise e discussão.

6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

6.1.1 SÍNTESE VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Como descrito na seção 5.1., foram adotados os procedimentos de preparação dos materiais de partida relatados na literatura. Entretanto, nas primeiras sínteses, utilizaram-se navículas de alumina ao invés de platina como indicado na literatura. A utilização deste recipiente se fez necessário uma vez que o laboratório só pode adquirir posteriormente navículas de Pt de pequenas dimensões para realização das sínteses.

O primeiro dentre os materiais estudados foi o NGW já que a preparação deste composto na forma de fibras monocristalinas (23) (24) é a única relatada na literatura dentre todos os outros compostos estudados neste trabalho. A seguir, prosseguiu-se com o estudo da síntese do NLW e por fim do LLW.

a) $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ puro e simplesmente dopado com Nd e Yb

Em todas as preparações do composto NGW puro e dopado com Nd e Yb observou-se a formação de 100% da fase desejada tanto para sínteses em cadinhos de alumina quanto para aquelas realizadas em cadinhos de platina (Figura 6-1); embora se observe uma discreta diferença entre as intensidades de reflexão observadas (DRX) e calculadas (Rietveld).

Figura 6-1: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NGW puro (obtido via reação no estado sólido).

Como se havia constatado a evaporação de aproximadamente 2% da massa inicial da mistura de reagentes, durante o processo de síntese de todas as amostras (descontado o CO_2 gasoso proveniente da reação descrita pela equação (5-1)) optou-se por realizar uma análise termogravimétrica dos reagentes. Esta análise revelou uma leve perda de massa (aproximadamente 2%) do Gd_2O_3 (Figura 6-2), sugerindo a adsorção de umidade da atmosfera ambiente devido ao período de armazenamento e/ou a sua simples manipulação. Desta forma, a presença de umidade neste reagente poderia resultar em um desequilíbrio da estequiometria adequada para a formação da fase NGW como fase única. Diante desta hipótese, na análise de Rietveld foram também consideradas as seguintes fases: $\text{Na}_5\text{Gd}(\text{WO}_4)_4$, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Na_4WO_5

e Na_6WO_6 ; entretanto, não observou-se mudanças significativas nos parâmetros de refinamento, confirmando a ausência dessas fases nas amostras analisadas.

Figura 6-2: Curva TG do reagente Gd_2O_3 utilizado na síntese do composto NGW puro e dopado.

Os parâmetros de ajuste pelo método de Rietveld dos dados de DRX são satisfatórios tanto para as sínteses realizadas em cadinho de alumina ou platina (Tabela 6-1). A diferença de condutividade térmica entre os dois diferentes materiais das navículas poderia favorecer (no caso da Pt) outras reações levando a formação de fases secundárias já que a Pt, por possuir condutividade térmica maior, aqueceria a mistura muito mais rapidamente que a alumina. Entretanto, mesmo o reagente Gd_2O_3 apresentando uma leve hidratação, concluiu-se que tal fenômeno não interferiu significativamente na reação, sendo formada apenas a fase NGW.

Tabela 6-1: Fases observadas nas sínteses do NGW puro e NGW:Yb.

síntese	navícula	NGW	S	R_p	R_{wp}	R_{exp}
STD03	Al_2O_3	100	1,64	5,34	7,21	4,38
STDIKZ	Pt	100	3,02	7,67	11,97	3,95
STD14 (Yb)	Pt	100	2,85	6,81	9,87	3,45

De acordo com a literatura, o composto NGW cristaliza de acordo com o grupo espacial $I\bar{4}$, diferentemente de outros compostos tungstatos duplos deste estudo que

cristalizam de acordo com o grupo espacial $I4_1/a$. Na análise por Rietveld foram testados os dois grupos espaciais sendo observado melhores resultados para o grupo espacial $I\bar{4}$.

b) NaLa(WO₄)₂ puro e simplesmente dopado com Nd e Yb

Para o composto NLW sintetizado em cadinhos de alumina, observou-se somente a formação da fase desejada com variação muito discreta das intensidades relativas experimentais (DRX) e calculadas (Rietveld) (Figura 6-3). Não foram observados indícios de contaminação devido ao uso da navícula de alumina.

Sínteses posteriores do composto NLW puro e simplesmente dopado com 1 e 2mol% de Nd e 1 e 2mol% de Yb, foram preparadas em cadinhos de Pt. Ao fim do processo constatou-se a perda de aproximadamente 5% em massa do produto final em todas as preparações. Através de refinamento dos dados de DRX por Rietveld verificou-se a existência de uma fase adicional em todas as sínteses, a saber: Na₂W₄O₁₃ (Figura 6-4), com aproximadamente 16% em massa; com formação de aproximadamente 84% da fase desejada (NLW); sendo os parâmetros do ajuste de Rietveld satisfatórios para todas as amostras analisadas (Tabela 6-2). Outras fases, passíveis de formação durante o processo de síntese, partindo da hipótese da ocorrência de um desequilíbrio da estequiometria da reação, foram testadas nestes refinamentos, a saber: Na₅La(WO₄)₄, Na₂W₂O₇, Na₄WO₅ e Na₆WO₆. Os parâmetros de ajuste revelaram a inexistência de tais fases. Também foi considerado o grupo espacial $I\bar{4}$ a fim de verificar se ocorria comportamento análogo ao da estrutura do NGW. Entretanto, os resultados do refinamento evidenciaram que no caso do NLW o grupo espacial é o $I4_1/a$.

Tabela 6-2: Fases observadas nas sínteses do NLW puro, NLW:Nd e NLW:Yb.

síntese	dopagem (mol%)	NLW (%massa)	Na ₂ W ₄ O ₁₃ (%massa)	S	R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)
STD04	-	82,6	17,4	3,25	11,03	14,87	4,57
STD05	Nd 1	80,9	19,2	2,87	12,05	14,92	5,19
STD06	Nd 2	83,7	16,3	2,74	11,33	13,95	5,08
STD07	Yb 1	86,4	13,6	2,80	11,21	13,92	4,97
STD08	Yb 2	85,3	14,6	2,85	11,38	14,19	4,97

Figura 6-3: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NLW puro (obtido via reação no estado sólido).

Figura 6-4: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NLW puro (obtido via reação no estado sólido); com a presença da fase secundária.

Considerando-se que a mistura inicial dos reagentes para a síntese do NLW partiu dos compostos Na_2CO_3 , WO_3 e La_2O_3 em proporções estabelecidas pela equação (5-1), a eventual deficiência do reagente La_2O_3 poderia favorecer a reação entre Na_2CO_3 e WO_3 . Esta reação poderia resultar no composto $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ de acordo com a equação (6-1) abaixo:

A presença desse composto como fase secundária na preparações de NLW poderia ser explicada então por uma eventual deficiência de La_2O_3 na mistura durante o processo de síntese.

Foi reportado recentemente na literatura por Shu *et al.* (91) que o envelhecimento do La_2O_3 em atmosfera ambiente por um período de dois meses propicia a absorção de umidade e dióxido de carbono, convertendo totalmente este material em $\text{La}(\text{OH})_3$. Shu *et al.* concluíram por medidas de DRX, análise térmica e termogravimétrica que o composto envelhecido se transforma em $\text{La}(\text{OH})_3$ e que este se decompõe em 3 etapas distintas. Nas duas primeiras decomposições há perda de massa (~9% e 4% respectivamente) devido a liberação de água, de acordo com as equações (6-2) e (6-3). A terceira, ocorre de modo sutil, sendo atribuída a decomposição de um óxido carbonato de acordo com a equação (6-4).

Partindo da hipótese da deficiência de La nas sínteses de NLW, foram realizadas análises de TG de amostras do reagente La_2O_3 utilizado. Os resultados evidenciaram uma significativa perda de massa (~13%) entre 300-560°C e uma perda sutil de cerca de 1% entre 600-800°C (Figura 6-5). Estes resultados são plenamente compatíveis com os resultados relatados por Shu *et al.*, confirmando a hipótese de que o reagente

utilizado estava hidratado e, levou ao desvio estequiométrico das reações no estado sólido durante as sínteses de NLW, propiciando a formação da fase $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ observada. Deve-se salientar também que como nas primeiras sínteses de NLW o óxido de lantânio ainda não havia tido contato com o ambiente, estas experiências não evidenciaram a presença da fase secundária, já que não ocorreu desequilíbrio na estequiometria das reações.

Figura 6-5: Curva TG do reagente La_2O_3 utilizado na síntese do composto NLW puro e dopado.

Substituindo-se o reagente La_2O_3 na equação (5-1) por $\text{La}(\text{OH})_3$, a reação para a síntese de NLW poderia ocorrer de acordo com a equação:

de forma que a perda de massa (aproximadamente 5%) dos reagentes, constatada no final das sínteses, é justificada pela eliminação de água durante a reação. De acordo com a reação (6-5), a proporção entre a massa da água evaporada e a soma das massas de todos os reagentes, é aproximadamente 4%. Se considerarmos que o instrumento utilizado para quantificar as massas possua uma incerteza nas medidas

de aproximadamente 1% quando se trabalha com massas reduzidas ($\sim 1,0\text{g}$), conforme este caso, os resultados observados são coerentes.

Observou-se um pequeno decréscimo no volume da cela unitária dos compostos dopados com 2mol% quando comparadas com as amostras dopadas com 1mol%, devido à incorporação dos dopantes em posições substitucionais do cátion La^{3+} e não em posições intersticiais na rede. Este efeito é justificado uma vez que o raio iônico do Nd^{3+} ($1,12\text{\AA}$) e do Yb^{3+} ($0,98$) são menores que o do La^{3+} ($1,18\text{\AA}$) e do Na^{+} ($1,16\text{\AA}$) (42) para a coordenação octaédrica.

c) $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ puro e simplesmente dopado com Nd e Yb

Para o composto LLW sintetizado em cadinhos de alumina observou-se somente a formação da fase LLW, sendo verificada uma pequena variação das intensidades relativas experimentais (DRX) em comparação às calculadas (Rietveld) (Figura 6-6). Após o término da síntese foi constatada a perda por evaporação de aproximadamente 4% em massa dos reagentes durante o processo, o que é justificado pela eliminação de umidade conforme discutido para o NLW, devido à hidratação do reagente La_2O_3 .

Para as sínteses realizadas nas mesmas condições em cadinhos de Pt, vários meses depois, observou-se a formação de uma fase adicional, a saber, $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, conforme é apresentado na Tabela 6-3. Devido a hidratação do óxido de lantânio, a inserção das fases: $\text{Li}_5\text{La}(\text{WO}_4)_4$; $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$; Li_6WN_4 ; Li_2WO_4 ; Li_4WO_5 ; Li_6WO_6 ; Li_2O e dos reagentes Li_2CO_3 ; La_2O_3 e WO_3 foram testados. Contudo, este procedimento não acarretou em alterações significativas nos parâmetros de refinamento. A variação dos parâmetros de rede de todas as amostras apresentou comportamento análogo ao observado para o NLW.

Também foi considerado o grupo espacial $I\bar{4}$ afim de verificar se ocorria comportamento análogo ao da estrutura do NGW. Entretanto, os resultados do refinamento evidenciaram que no caso do LLW, analogamente ao NLW, o grupo espacial é o $I4_1/a$.

Tabela 6-3: Fases observadas nas sínteses do LLW puro e LLW:Nd.

síntese	navícula	LLW (%massa)	Li ₂ W ₄ O ₁₃ (%massa)	S	R _p	R _{wp}	R _{exp}
STD02	Al ₂ O ₃	100	-	1,99	11,81	15,65	7,85
STD09	Al ₂ O ₃	100	-	2,96	10,97	14,26	4,81
STD10	Pt	88,9	11,1	5,60	17,82	23,73	4,22
STD11 (Nd)	Pt	93,1	6,9	4,72	13,81	18,14	3,83

Figura 6-6: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do LLW puro (obtido via reação no estado sólido).

6.1.2 SÍNTESE VIA MÉTODO PECHINI

a) NaLa(WO₄)₂ puro

Nas primeiras sínteses através deste método, amostras de NLW puro foram preparadas conforme os procedimentos descritos na seção 5.2. O objetivo do emprego dessa metodologia foi comparar a qualidade dos materiais através dela sintetizados, com a dos materiais obtidos via reação no estado sólido. Utilizou-se uma navícula de platina nas etapas de calcinação.

Nas primeiras tentativas de preparação, adotou-se os procedimentos descritos por Galceran *et al.* (84) para tungstatos duplos de potássio e terras raras (KTRW). Entretanto, na etapa de dissolução do APT em HNO₃, observou-se a precipitação de

um sal de coloração amarela. Outro trabalho reportado na literatura relata uma técnica de obtenção de nanocristais de WO_3 através da precipitação de APT em meios ácidos (88), justificando o sal obtido nesse processo. Desta forma, como o APT utilizado é hidratado, optou-se pela dissolução do APT em H_2O adicionando-se NH_4OH para ajuste do pH. Formada a resina polimérica, perdeu-se grande quantidade de material durante a decomposição da fase orgânica devido ao seu borbulhamento e transbordamento; levando em alguns casos ao desvio estequiométrico da reação.

Preparações posteriores foram realizadas, sem significativa perda de material em nenhuma das etapas de processamento. Observou-se que a decomposição da fase orgânica ocorre em aproximadamente 500°C conforme descrito pela literatura (84) para os compostos KGW. Análises através de Rietveld de DRX do pó obtido nessas preparações revelaram a formação majoritária da fase NLW (Figura 6-7). Conclui-se portanto que a hidratação do La_2O_3 por envelhecimento, também influenciou na estequiometria da reação de formação deste material através desta metodologia.

Figura 6-7: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do NLW puro (obtido via Pechini).

b) $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ puro

Observou-se a formação majoritária da fase LLW (Figura 6-8). Na Tabela 6-4 são apresentados os parâmetros de refinamento do ajuste de Rietveld para ambos os materiais obtidos via Pechini. Observa-se que os parâmetros de refinamento das amostras analisadas são análogos, apesar do método de obtenção do pó utilizado ser de baixa reprodutibilidade. Entretanto, a homogeneidade proporcionada durante o processo de síntese diminuiu o efeito do desvio estequiométrico da reação causado pelo reagente hidratado, contudo não é o suficiente para evitar a formação de fases secundárias.

Tabela 6-4: Fases observadas nas sínteses do NLW e LLW puros.

material	%massa (aproximado)	S	R_p	R_{wp}	R_{exp}
NLW	100	3,06	9,87	14,07	4,59
LLW	100	2,96	10,97	14,26	4,81

Figura 6-8: Análise pelo método de Rietveld do difratograma do LLW puro (obtido via Pechini).

Cabe mencionar que nos dois casos foram observados pequenos picos de difração, na região de 22-26°, não pertencentes às fases NLW e LLW. Todos os compostos testados nas amostras obtidas via RES foram também testadas nestas amostras. Entretanto nenhum deles resultou na indexação destes picos de DRX, não sendo possível identificar uma ou mais fases secundárias.

6.1.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS DE SÍNTESE

Devido ao envelhecimento do reagente La_2O_3 , um tratamento térmico prévio a cada síntese a ser realizada é necessário para prevenir a possibilidade de desvios estequiométrico nas reações desejadas, provomendo assim a formação de uma fase única.

Comparativamente ao método convencional de síntese através de reação no estado sólido, pode-se concluir que o método Pechini confirma-se como uma metodologia mais rápida e mais barata para a obtenção de pós cerâmicos. Entretanto, a formação das fases desejadas é obtida de forma análoga para ambos os métodos se a estequiometria dos reagentes é a correta.

Cabe salientar que o rendimento total do processo de síntese via Pechini é baixo, sendo necessárias grandes quantidades de solventes comparativamente à quantidade de reagentes. Adicionalmente, talvez não seja apropriado seu emprego na preparação de materiais para procedimentos que requeiram grandes quantidades, embora para a síntese do material de partida destinado ao crescimento de fibras cristalinas seja um método praticável e vantajoso, uma vez que este último processo requer pequena quantidade para ensaios experimentais.

6.2 CRESCIMENTO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS

6.2.1 CRESCIMENTO ATRAVÉS DO SISTEMA MICRO-PULLING-DOWN INDUTIVO

a) $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ simplesmente dopado com Nd

Inicialmente, para testes do sistema, foram utilizados como materiais de partida, pedaços de cristais de NLW:Nd, crescidos por CZ, cedidos pelo IKZ. O uso deste material permitiu dar andamento, em paralelo, à investigação do processo de síntese e crescimento destes materiais.

Nos testes preliminares, foi necessário encontrar, de forma empírica, a potência ideal do sistema para a fusão completa do material, uma vez que o equipamento não dispõe de um pirômetro ótico para avaliação da temperatura de processo. Notou-se que o superaquecimento do material causa a diminuição de sua viscosidade, ocorrendo o escoamento devido a gravidade e, inviabilizando a seqüência do processo de crescimento. Observou-se também, nestes experimentos, ser necessário um controle fino da potência, para fusão lenta do material, pois quando o líquido é tocado pela semente, ocorre o molhamento na região exterior do cadinho, formando uma bolha, fenômeno que inviabiliza o crescimento de fibras por não haver possibilidade de controle do menisco.

Novas experiências foram realizadas com a colaboração do Me. S. Ganschow (IKZ-Berlin), durante sua estadia no Brasil, referente a projeto conjunto IPEN/IKZ, (financiamento CAPES/PROBRAL). Nestas experiências foi um cadinho de Pt+Au com capilar interno de propriedade do IKZ-Berlin (Figura 6-9). As primeiras experiências confirmaram os resultados já observados anteriormente, ou seja, após a fusão, ao toque da semente, o líquido cristalizou imediatamente na região externa do cone, indicando que o gradiente na região de cristalização não era o ideal.

Em experiências consecutivas na mesma configuração anterior, optou-se por inserir a semente dentro do capilar para sua termalização, um pouco antes da fusão do material. Este procedimento simples permitiu o início do puxamento, com o toque da semente de forma controlada. Entretanto, não foi possível atingir um ponto de estabilidade (diâmetro constante *versus* velocidade de puxamento), ocorrendo o escoamento do material em nova tentativa de controle do processo pela variação da potência (temperatura).

Nestes testes verificou-se que o cadinho e os tubos de alumina, utilizados como refletores de calor na região de crescimento, haviam adquirido coloração escura após duas experiências. Segundo o Me. Ganschow, o escurecimento dos acessórios do sistema (cadinho e refletor de alumina) ocorre somente após várias experiências. Levantou-se a hipótese de se tratar de algum tipo de contaminação que eventualmente estaria interferindo na estabilidade da interface sólido-líquido. Os materiais foram tratados em solução de ácido nítrico e, também, submetidos a tratamento térmico a altas temperaturas. Contudo, nenhum indício de clareamento foi observado, não sendo possível determinar a natureza do composto responsável

por este escurecimento. Cabe salientar também que não foi observada qualquer contaminação nas fibras crescidas.

A partir da avaliação das experiências anteriores, novos ensaios foram realizados, porém, com algumas modificações introduzidas na configuração do sistema de crescimento, a fim de modificar o gradiente térmico próximo à interface sólido-líquido. Utilizou-se um cadinho com capilar externo de Pt, em substituição ao cadinho de Pt+Au com capilar interno (Figura 6-9), e foi removido o tubo de quartzo utilizado para isolamento do sistema térmico (Figura 6-10).

Figura 6-9: Esquema ilustrativo de cadinhos com capilares (a) interno e (b) externo.

Figura 6-10: Configuração do sistema de μ PD indutivo (a) com e (b) sem tubo de quartzo.

Nos novos experimentos a fusão foi realizada lentamente e o puxamento da fibra teve início à velocidade de 0,3mm/min. É importante salientar que o puxamento teve início com o molhamento completo do capilar e após 3mm de fibra crescida, houve a formação de uma bolha na região do menisco que ao cristalizar, destacou-se

do cadinho e, a fibra ainda em crescimento, diminuiu de diâmetro conforme ilustrado na Figura 6-11.

Apesar da formação de defeitos, que resultaram em trincas no processo de resfriamento (Figura 6-12a), foi possível manter o crescimento de forma controlada por 10mm de comprimento, quando ocorreu o destacamento da fibra na semente, acarretando no término do processo. Na Figura 6-12b é evidenciada a região final da fibra cristalina de NLW:Nd.

Figura 6-11: Diagrama esquemático do molhamento inicial do composto NLW:Nd em um cadinho com capilar externo durante crescimento.

Figura 6-12: Microscopia ótica da fibra de NLW:Nd (a) evidenciando defeitos causados pelo molhamento externo ao cadinho do líquido em fusão durante o crescimento e, (b) diâmetro constante após controle do processo.

Observou-se que o controle de potência é crítico no início do processo de crescimento. Variações da ordem de 0,1 kW resultam em mudanças significativas na interface de crescimento, como por exemplo, o escoamento rápido do líquido para o

exterior do cadinho. Um controle adequado só foi obtido com variações de potência da ordem de 0,05kW, que constitui o limite para ajuste fino no equipamento utilizado. Conforme ilustrado na Figura 6-13, variações desta ordem permitem, por exemplo, obter de forma controlada uma gota líquida côncava ou convexa na borda do capilar. Este efeito permite o controle preciso no toque da semente para início do processo.

Figura 6-13: Esquema de formação de gota no capilar, imediatamente após a fusão, a partir de controle fino da potência.

As fibras ilustradas na Figura 6-14 foram puxadas com velocidade de 0,47mm/min em atmosfera ambiente. Não foi possível desenvolver outros experimentos com este material devido a avarias no sistema indutivo do IPEN.

Figura 6-14: Microscopia ótica da fibra de NLW:Nd com diâmetro constante, obtida com ajuste fino de potência no sistema de μ -PD indutivo.

b) $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ puro e simplesmente dopado com Nd

Posteriormente, devido a avarias no equipamento indutível disponível no IPEN, ensaios de crescimentos foram realizados com o material NGW puro e dopado com Nd no IKZ-Berlin. A escolha do material NGW, para testes em laboratório no exterior, deu-se em razão do mais alto ponto de fusão deste material em relação LLW, o que só permite seu crescimento no sistema indutivo.

Durante o crescimento de NGW puro e dopado com Nd no IKZ, foram observadas as mesmas condições de evaporação e molhamento para dois tipos de cadinho com e sem capilar. A utilização de cadinhos de Pt, favorecia o molhamento externo do cadinho com a formação de uma bolha ao redor do capilar, efeito que permaneceu durante todo o crescimento. A substituição deste cadinho por um de Pt:Au auxiliou significativamente no controle do processo de crescimento como pode ser constatado pelas imagens obtidas durante um crescimento de uma fibra de NGW puro (Figura 6-15).

Figura 6-15: NGW durante crescimento em um sistema μ -PD indutivo. Em: (a) o diâmetro é controlado pelo ajuste automático da potência do sistema, com menisco baixo; (b) o superaquecimento do líquido em fusão, associada a alta velocidade de puxamento, leva à redução do diâmetro da fibra com aumento do tamanho do menisco; (c) o tamanho do menisco interfere na superfície da fibra em crescimento.

O equipamento utilizado nestes ensaios no IKZ possui controle automático do diâmetro da fibra através do ajuste automático da potência do sistema de RF. Devido a esta ferramenta de controle do equipamento, durante alguns ensaios, foi possível observar em detalhes as ocorrências no menisco, inclusive as correntes de convecção formadas e/ou alterações da altura decorrentes de variações no processo. Foi possível também estimar o tamanho do menisco a partir de fotografias realizadas durante os experimentos através da proporção das dimensões da imagem com a

dimensão real do capilar. Meniscos de aproximadamente 200-300 μ m, considerados altos, foram observados. Este fenômeno acarretou no crescimento de fibras com muitos defeitos superficiais, uma vez que a condição de estabilidade do processo não foi alcançada. O mesmo efeito é reportado por Epelbaum (92) (40) para o crescimento de LN com meniscos altos.

Foram obtidas fibras monocristalinas de NGW puro e dopado com Nd de aproximadamente 10,0cm de comprimento e 0,5mm de diâmetro. Algumas amostras apresentaram regiões com defeitos superficiais e regiões isentas de defeitos e com boa transparência visual (Figura 6-16).

Amostras dessas fibras foram submetidas a DRX cujos resultados foram analisados pelo método de Rietveld sendo observada a formação de aproximadamente 100% da fase Nd:NGW (Figura 6-17). Em detalhe, na Figura 6-17, é apresentada uma reflexão (na região de 26°) que não foi possível ser indexada mediante inserção das fases testadas para amostras das sínteses de RES. Contudo, era de se esperar que o resultado de quantificação de fases fosse 100% para a fase NGW uma vez que os materiais de partida utilizados foram monofásicos.

Figura 6-16: Microscopia ótica da fibra de NGW:Nd evidenciado diâmetro constante e ausência de defeitos superficiais obtida num processo estável de crescimento no sistema de μ -PD indutivo do IKZ.

Figura 6-17: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de NGW:Nd.

6.2.2 CRESCIMENTO ATRAVÉS DO SISTEMA MICRO-PULLING DOWN MODO RESISTIVO

Conforme já mencionado, devido a avarias no equipamento de radiofrequência do sistema μ -PD indutivo, que não puderam ser solucionadas no decorrer deste estudo, foi necessária também a realização de experiências de puxamento de fibras em um sistema de μ -PD resistivo.

Testes preliminares de fusão dos compostos foram inicialmente realizados em cadinhos de dimensões normais (capacidade de 400mg), pois o equipamento não foi projetado para alcançar temperaturas superiores a 1200°C. Resultados satisfatórios foram observados apenas para o caso do LLW (ponto de fusão 1065°C) Observou-se posteriormente a possibilidade de fusão de NLW e NGW (pontos de fusão ~1250°C) apenas para pequenas quantidades de material, a saber, 200mg, em cadinhos menores.

Os testes seguintes tiveram como objetivo determinar a configuração do cadinho e da bobina (*after heater*) a fim de se obter a condição de cristalização ideal. O diâmetro da bobina apresenta uma relação direta com o comprimento do cadinho. Optou-se por diminuir ambos, o comprimento do cadinho e o diâmetro da

bobina, para favorecer a concentração do líquido na região do capilar. A redução do diâmetro da bobina também modifica o gradiente térmico na fibra (pós-crescimento) reduzindo tensões causadas durante a cristalização, como observado em estudo descrito na literatura para cristais CZ de compostos NGW (44).

Em relação a confecção dos cadinhos, os primeiros produzidos no laboratório apresentaram problema de vazamento devido à solda não-hermética na junção entre o capilar e a lamina de Pt ou Pt:Au. Entretanto, para casos de pequenos vazamentos, sempre após o primeiro experimento, em geral, com duração entre 3 e 6 horas, devido as altas temperaturas trabalhadas, verificou-se que a junção das peças se consolida pela soldagem, não sendo observado o vazamento nos experimentos posteriores com o mesmo cadinho. Este fato possibilitou a utilização do mesmo cadinho para muitos experimentos com um mesmo material, diminuindo o custo do processo, uma vez que anteriormente, confeccionava-se um cadinho a cada novo crescimento. A Figura 6-18 ilustra um cadinho típico confeccionado para crescimentos em um aparato μ -PD resistivo. Para o crescimento de NLW puro e com Nd foram utilizados cadinhos de Pt e para NLW:Yb e NGW, LLW puros e dopados cadinhos de Pt:Au.

Figura 6-18: (a) Vista superior e (b) lateral de um cadinho utilizado no μ -PD resistivo.

Estabelecidas estas condições experimentais, adotou-se uma taxa de aquecimento dos materiais em 3-5min, com mais 5min para a homogeneização do líquido. Durante esses períodos a semente se encontrava na região do *after-heater*. Após o término desse procedimento, a semente foi levada até a região da base do capilar a uma taxa de 0,3mm/min. Ao toque, o líquido molhou-a imediatamente fundindo uma região diminuta, quando se aguardou em média 1min para homogeneização dos líquidos presentes no capilar e oriundo de sua fusão. Tais

procedimentos foram necessários para a termalização da semente para que ao toque do cristal, o líquido não cristalizasse imediatamente, tornando possível o início do processo de puxamento das fibras. A Figura 6-19 ilustra a região do toque da semente (cristalizada), em um procedimento ideal.

Figura 6-19: Conexão entre a semente e uma fibra de LLW dopada com Yb crescida por μ -PD resistivo, num procedimento ideal de toque da semente.

a) $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ puro e simplesmente dopado com Nd e Yb

Durante os crescimentos de NLW puro e dopado, observou-se uma significativa evaporação do líquido em fusão, com a deposição de um filme branco na parte superior da câmara de crescimento. A primeira tentativa para minimizar este fenômeno foi diminuir a temperatura do cadinho até o limite máximo no qual houvesse fluxo do líquido através do capilar. Entretanto, este procedimento não foi satisfatório devido a dois fatos: o sistema utilizado não possuir ajuste fino (necessário neste caso) para a corrente do cadinho, e que para este material, com cadinho padrão (carga de 400mg), a corrente fornecida pelo sistema está em seu limite, sendo impossível controlar os parâmetros do processo nestas condições. Diante dessas considerações, as cargas iniciais de material foram reduzidas sendo possível assim controlar a corrente em um intervalo razoável. Contudo, o problema da evaporação persistiu. Devido a este fenômeno, dentre todos os experimentos realizados, o rendimento médio obtido na cristalização foi entre 30-40% da carga inicial. Excessão deste comportamento foi apresentado pelo NLW:Yb, que será discutido mais adiante.

Para cadinhos com capilares de 0,8mm de diâmetro, a taxa de puxamento foi variada de 0,27 até 0,48mm/min. Os melhores resultados, a saber, fibras isentas de

trincas e com morfologia superficial regular e totalmente transparentes, foram obtidas com velocidades até 0,39mm/min. Taxas superiores a esta levam a instabilidade do menisco e consequentemente a cristalização de fibras trincadas e com segregações aparentes.

Para capilares com diâmetro de 1,0 e 1,2mm, a taxa de puxamento foi variada entre 0,05 e 0,1mm/min. A diminuição significativa desses valores se deve ao aumento da área de solidificação e ao aumento do volume do líquido do menisco quando se aumenta o diâmetro do capilar. De acordo com os princípios de conservação de massa e o balanço da transferência de calor (equações 2-2 e 2-3) com a equação (4-3), a velocidade de puxamento deve ser reduzida quando a área da interface de cristalização aumenta para que o calor latente de cristalização se mantenha constante. A tensão térmica gerada por um gradiente de temperatura elevado é a principal causa de defeitos e trincas em fibras monocristalinas crescidas. Se a tensão interna gerada for maior que a tensão elástica máxima que o material pode suportar surgirão trincas (93). Velocidades de puxamento superiores a 0,1mm/min levam a instabilidade da zona líquida e consequentemente a cristalização de fibras trincadas e com segregações aparentes.

De certa forma, o aumento do diâmetro do capilar também deve ser evitado para materiais que apresentem alta evaporação, pois a consequente diminuição da taxa de puxamento favorecerá a evaporação, uma vez que o líquido permanecerá muito mais tempo no cadinho em alta temperatura, reduzindo bastante o aproveitamento do ensaio. Por outro lado, fibras obtidas com diâmetros maiores, facilitam os procedimentos para caracterização das fibras, como por exemplo a lapidação e polimento, necessários para os ensaios espectroscópicos.

A estabilidade do menisco também foi analisada nos crescimentos em sistema resistivo com controle de puxamento manual. Em condições iniciais e estáveis de puxamento, em todos os crescimentos, observou-se que a altura do menisco variava entre 60-150 μ m (Figura 6-20a). Tais valores foram obtidos a partir de fotografias realizadas durante os experimentos considerando-se a proporção das dimensões da imagem com a dimensão real do capilar. Esta condição se mantinha durante aproximadamente 10mm de puxamento. A partir desta marca, a medida que o líquido cristalizava e evaporava, reduzindo a quantidade de líquido no cadinho, o tamanho do menisco aumentava para aproximadamente 300 μ m (Figura 6-20b), devido ao intenso

fluxo de material para esta região causado pelo superaquecimento do líquido. Em consequência foi observado o decréscimo dos diâmetros das fibras para o aumento do tamanho do menisco. Este fato leva a hipótese de que o NLW puro e dopado com Nd ou Yb não molham a Pt, uma vez que fato semelhante é reportado por Chani (94) para o crescimento de YAG. Chani relata que geralmente, para materiais não molháveis, um aumento na temperatura do cadinho resulta no decréscimo do diâmetro do cristal (em consequência do aumento do tamanho do menisco) similar ao observado no método Czochralski. A diminuição do diâmetro do cristal pode ser facilmente notada pela comparação entre as duas imagens ilustradas na Figura 6-20, dos momentos iniciais e finais de um crescimento de NLW:Nd. Devido a limitação no controle de corrente pelo equipamento utilizado não foi possível compensar estes efeitos por ajuste fino dos parâmetros.

Ao final do processo de puxamento, o destacamento da fibra crescida ocorria facilmente a partir do superaquecimento do líquido em fusão. Este fato também corrobora a hipótese que o NLW é um material de baixa molhabilidade com relação à Pt. De acordo com Chani (94), líquidos não molháveis superaquecidos levam à redução do diâmetro da fibra pois sua energia de superfície aumenta consideravelmente o que torna difícil manter a conexão da zona líquida com o capilar e o cristal. Desta forma, o destacamento da fibra ocorre naturalmente. Amostras das fibras de NLW puras e dopadas com 1 e 2mol% de Nd obtidas são ilustradas na Figura 6-21 e Figura 6-22.

Figura 6-20: Imagens do menisco durante o crescimento estável de fibras de NLW:Nd. (a) menisco baixo com cerca de 100 μ m e (b) menisco alto com cerca de 300 μ m.

Figura 6-21: Microscopia ótica de fibras de NLW:Nd. (a) Fibra evidenciando (lado esquerdo) defeitos superficiais ocasionados por instabilidades no processo de crescimento. (b) Detalhe da superfície da fibra com material aderido devido a evaporação do líquido durante o crescimento.

Figura 6-22: Microscopia ótica de fibras de NLW:Nd. (a) Fibra evidenciando (centro) variação brusca de diâmetro ocasionada por instabilidade no processo de crescimento. (b) Detalhe da superfície da fibra isenta de defeitos superficiais.

Elas apresentam comprimento de aproximadamente 20mm, com regiões iniciais (~10mm) de diâmetro constante de cerca de 0,8mm, e uma região final onde é possível observar a diminuição gradual do diâmetro; todas as amostras estão isentas de imperfeições superficiais. Eventualmente, algumas amostras apresentaram material aderido na superfície, advindos do líquido evaporado do cadinho durante o crescimento. Entretanto, os defeitos superficiais ora observados não comprometem sua transparência, sugerindo boa qualidade ótica.

Fibras de NLW dopadas com Yb foram obtidas em pequenos comprimentos (da ordem de 3mm), uniformes em diâmetro mas com irregularidades macroscópicas superficiais. A Figura 6-23 ilustra um exemplo das fibras obtidas.

Observou-se uma evaporação maior do líquido durante o processo de crescimento, quando comparado com o crescimento de fibras de NLW puro e simplesmente dopadas por Nd. O crescimento de fibras maiores de NLW:Yb não foi possível pois após a cristalização da fibra neste comprimento, não havia mais líquido no cadinho para a sequência do experimento.

Figura 6-23: Microscopia ótica da fibra de NLW:Yb evidenciando defeitos superficiais gerados pela dificuldade de controle do crescimento devido à alta evaporação do líquido em fusão.

Análises de MEV de fibras de NLW:Nd evidenciaram homogeneidade de composição química do material em toda sua extensão. Verificou-se através de EDS que a proporção em massa para todos os constituintes do material são compatíveis com a fase NLW (Figura 6-24a). Observam-se também leves flutuações no diâmetro

da fibra. A coloração esbranquiçada na Figura 6-24b refere-se a rugosidade da amostra, devido ao processo de polimento.

Figura 6-24: MEV da fibra de NLW:Nd. (a) fibra ao longo de seu comprimento e (b) detalhe ampliado da superfície apresentando rugosidade devido ao processo de polimento.

Os refinamentos pelo método de Rietveld dos dados de DRX revelaram que as fibras obtidas apresentam aproximadamente 100% da fase NLW (Figura 6-25), tanto para os compostos puros quanto para os dopados com neodímio, com parâmetros de refinamento satisfatórios para este tipo de análise (Tabela 6-5). O desaparecimento da fase secundária $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, observada nas sínteses obtidas via reação no estado sólido, pode ser justificada pela sua evaporação uma vez que este composto apresenta

ponto de fusão de aproximadamente 780°C (95), bem abaixo do ponto de fusão do NLW que é de aproximadamente 1250°C. Contudo, diferenças de intensidades para diversas reflexões e reflexões adicionais evidenciadas pelas análises (Figura 6-25) indicam a presença de outras fases nestas amostras. Na Figura 6-25 é apresentada em detalhe uma reflexão do cristal (na região de 26°) que não foi possível ser indexada mediante inserção das fases testadas para amostras das sínteses de RES.

Figura 6-25: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de NLW:Nd.

De acordo com Zharikov *et al.* (28) é razoável esperar para a rede do NGW $((\text{Na}^{+}_{0,5}\text{Gd}^{3+}_{0,5})\text{W}^{6+}\text{O}_4)$ a formação de defeitos pontuais intrínsecos; de forma análoga, o mesmo raciocínio se aplica para o NLW $((\text{Na}^{+}_{0,5}\text{La}^{3+}_{0,5})\text{W}^{6+}\text{O}_4)$. Supondo a possibilidade de inserção dos íons TR^{3+} em sítios do Na^{+} , com compensação de cargas pela formação de vacâncias destes íons, a variação observada no parâmetro de rede do NLW dopado (Tabela 6-5) pode ser explicada considerando-se diferentes ocupações para o caso do lantânio e do neodímio, tendo em vista o grupo espacial $I4_1/a$.

A análise estrutural (DRX) das amostras dopadas com Yb não puderam ser realizadas devido a pequena quantidade de material disponível.

Tabela 6-5: Parâmetros de refinamento (Rietveld) das fibras de NLW puro e NLW:Nd.

fibra	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	volume (Å ³)	<i>S</i>	<i>R_p</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>R_{exp}</i>
NLW	5,360798(31)	11,66550(15)	335,245(5)	3,72	13,85	17,78	4,78
NLW:Nd	5,363264(77)	11,67147(17)	335,725(8)	2,95	8,40	11,17	3,77

b) LiLa(WO₄)₂ puro e simplesmente dopado com Nd e Yb

Durante os ensaios de crescimento de LLW e LLW:Nd, não foi observada intensa evaporação do líquido em fusão. Após o término dos experimentos, a cúpula da câmara de crescimento estava apenas levemente esbranquiçada.

A princípio, foram adotadas taxas de puxamento semelhantes as aplicadas ao NLW. Contudo, para capilares com diâmetro de 0,8mm o crescimento controlado foi obtido apenas sob velocidades da ordem de 0,05-0,15mm/min. Crescimento em cadinhos com capilares da ordem de 1 e 1,2mm não foram avaliados para fibras de NLW e NLW:Nd.

A estabilidade do menisco também foi analisada, sendo observado comportamento análogo em relação aos crescimentos do composto NLW. Entretanto, para o composto LLW, um menisco alto (~300µm) torna o crescimento mais susceptível à instabilidades do que o observado para o crescimento do NLW, gerando defeitos superficiais na fibra conforme ilustra a Figura 6-26(b). A diminuição do diâmetro do cristal pode ser facilmente notada pela comparação entre as duas imagens ilustradas na Figura 6-26, dos momentos iniciais e finais de um crescimento de LLW:Nd.

Nos crescimentos de LLW:Yb, foi observada razoável evaporação do líquido, (comparável ao NLW), sendo realizados crescimentos com capilares de 0,8mm até 1,2mm. O aumento do diâmetro do capilar não exigiu a diminuição da taxa de puxamento como observado anteriormente para o composto NLW:Yb. A hipótese para explicação deste efeito é que as propriedades térmicas dos diferentes compostos dopados com Yb induzem comportamentos diversos no molhamento na interface de cristalização.

Amostras das fibras de LLW puras e simplesmente dopadas com 1mol% de Nd e 1mol% de Yb obtidas são ilustradas na Figura 6-27 e Figura 6-28, respectivamente. Elas apresentam comprimento de aproximadamente 30mm. As regiões iniciais e intermediárias (~20mm) apresentam diâmetro constante de cerca de 0,8-1,2mm e na

região final é possível observar a diminuição do diâmetro. As superfícies estão isentas de riscos. Algumas amostras apresentaram defeitos superficiais devido a defeitos na base do capilar. Eventualmente, observou-se também material aderido na superfície, advindos do líquido evaporado do cadinho durante o crescimento. Os defeitos superficiais ora observados não comprometem a transparência das fibras. Na Figura 6-28, é evidenciada a alteração na condição de cristalização devido ao aumento da velocidade de puxamento de uma fibra de LLW.

Figura 6-26: Imagens do menisco durante o crescimento de fibras de LLW:Nd. (a) menisco baixo com cerca de 100 μ m e (b) menisco alto com cerca de 300 μ m (causando instabilidade).

Figura 6-27: Microscopia ótica da fibra de LLW:Nd, isenta de defeitos superficiais consequência de um crescimento bem sucedido.

Figura 6-28: Microscopia ótica da fibra de LLW:Yb evidenciando a formação de defeitos devido a variação (aumento) da velocidade puxamento.

Os refinamentos pelo método de Rietveld dos dados de DRX revelaram que as fibras obtidas apresentam aproximadamente 100% da fase LLW (Figura 6-29), tanto para os compostos puros quanto para os dopados com neodímio e íterbio, com parâmetros de refinamento satisfatórios para este tipo de análise (Tabela 6-6).

Figura 6-29: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de LLW:Nd.

O desaparecimento da fase secundária $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, observada nas sínteses dos compostos dopados via RES, pode ser justificada pela sua evaporação uma vez que este composto apresenta ponto de fusão de aproximadamente 800°C (96), bem abaixo do ponto de fusão do LLW que é de aproximadamente 1070°C , de forma análoga ao ocorrido para o NLW. Contudo, diferenças de intensidades e reflexões adicionais evidenciadas pelas análises (Figura 6-29) indicam a presença de outras fases nestas amostras, fato semelhante ao observado para o NGW e o NLW. A inserção das fases testadas para as amostras das sínteses de RES nada evidenciou.

Devido a problemas experimentais não foi possível obter fibras de LLW puro para determinação dos parâmetros de rede. Cabe notar também que os resultados obtidos para o LLW:Yb apresentados na Tabela 6-6 evidenciam um aumento significativo do volume da cela, entretanto, os parâmetros de refinamento apresentaram valores altos em relação as demais amostras. Este efeito pode ser decorrente de problemas na medida experimental (DRX) decorrente da pequena quantidade de amostra disponível para análise. A Figura 6-30 ilustra o refinamento de Rietveld para esta amostra, com uma significativa diferença de intensidade para as reflexões próximas a 48° e 56° . Novas experiências precisarão ser realizadas para confirmar este resultado.

Figura 6-30: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da fibra de LLW:Yb.

Tabela 6-6: Parâmetros de refinamento (Rietveld) das fibras de LLW:Nd e LLW:Yb.

fibra	a (Å)	c (Å)	volume (Å ³)	S	R_p	R_{wp}	R_{exp}
LLW:Nd	5,34474(62)	11,6787(13)	333,619(66)	3,35	8,93	12,99	3,86
LLW:Yb	5,3646(12)	11,7187(24)	337,25(13)	5,26	15,08	21,04	3,99

c) $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ simplesmente dopado Yb

Nos ensaios de crescimento de fibras de NGW:Yb observou-se semelhança com o ensaios do NLW:Yb. Este material também apresenta alta evaporação do líquido nutriente da cristalização e, dificuldade de controle da temperatura da interface de cristalização inicial. A comparação entre a observação da evaporação do líquido do NLW:Yb e NGW:Yb evidenciou uma perda de material por evaporação muito elevada após aproximadamente 30min de processo de crescimento do NGW:Yb. A câmara de crescimento (quartzo) apresentou visibilidade comprometida devido ao acúmulo do líquido evaporado, não restando material no cadinho para prosseguir o puxamento. A Figura 6-31 ilustra uma amostra de NGW:Yb obtida através das tentativas de crescimento em sistema resistivo. A análise estrutural (DRX) destas amostras não puderam ser realizadas devido à pequena quantidade de material disponível.

Figura 6-31: Microscopia ótica da fibra de NGW:Yb evidenciando defeitos superficiais, trincas e regiões de diâmetro inconstante causados pela dificuldade de controle do processo de crescimento devido a alta evaporação do líquido em fusão.

6.3 VERIFICAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DOS DOPANTES NAS FIBRAS

A verificação da incorporação dos dopantes Nd e Yb nas matrizes NLW, NGW e LLW foram realizadas através de espectroscopia ótica de absorção. Nas Figura 6-32 e Figura 6-33 estão ilustrados os espectros de absorção para as diversas fibras crescidas.

Figura 6-32: Espectro de absorção do Nd³⁺ a temperatura ambiente em fibras cristalinas de NLW, NGW e LLW.

Nota-se uma significativa semelhança no perfil de absorção nas diferentes matrizes hospedeiras. Esta semelhança indica que a incorporação dos dopantes não ocorreu de forma diferenciada nas várias redes, sendo ambos os dopantes incorporados em sua forma trivalente, isto é, Nd³⁺ e Yb³⁺, uma vez que as bandas de absorção reveladas são características destes íons.

Os dados obtidos estão compatíveis com os relatados na literatura para cristais volumétricos de Nd³⁺:NLW (26); Nd³⁺:LLW (16); Yb³⁺:NGW (14); Yb³⁺:LLW (17). Para o sistema Nd³⁺:NGW, não há dados disponíveis na literatura. A identificação das transições eletrônicas do Nd³⁺ e Yb³⁺ nas matrizes LLW e NGW, respectivamente, é apresentada através de um diagrama de níveis de energia de absorção (Figura 6-34) a qual pode ser facilmente correlacionada com os espectros obtidos.

Figura 6-33: Espectro de absorção do Yb^{3+} (1mol%) a temperatura ambiente em fibras cristalinas de NGW e LLW.

Figura 6-34: Esquemas dos níveis de energia de absorção do Yb^{3+} na matriz NGW e Nd^{3+} na matriz LLW.

Apenas as fibras de NLW dopadas com Yb não puderam ser analisadas por espectroscopia por dois fatores principais. O primeiro refere-se as irregularidades presentes na superfície das amostras, levando ao espalhamento da luz incidente. O segundo está relacionado ao tamanho da amostra. Com dimensões aproximadas de 3mm, o manuseio para polimento é difícil e geralmente leva a fratura do cristal, o que inviabilizou completamente esse procedimento.

6.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE NAS FIBRAS

Inicialmente foram realizadas medidas de μ EDX para verificação da distribuição e do teor de Nd e Yb incorporado ao longo das fibras crescidas. Entretanto, os resultados não se mostraram satisfatórios. Posteriormente, medidas de EDS foram também realizadas, sendo possível obter-se apenas valores médios do teor dos dopantes nas fibras como um todo.

Para análise destes dados, um ponto importante deve ser considerado. Os elementos La e Nd e também W e Yb apresentam interferência espectral em seus diagramas de fluorescência em energia, isto é, as linhas de fluorescência de maior intensidade entre estes elementos são muito próximas, sobrepondo-se. Como tais linhas são muito mais intensas para os elementos La e W comparativamente as do Nd e Yb, a determinação da real concentração do dopante na matriz hospedeira se torna impossível. A Figura 6-35 ilustra um espectro de dispersão em energia obtido pela técnica de EDS para a matriz NLW, sendo indicadas as regiões de interferência espectral entre os íons constituintes da matriz e dos dopantes.

Nas medidas de EDX de amostras de fibras de NLW:Nd, a análise levou em consideração a quantificação do elemento La (componente estequiométrico do composto), fixando-se o elemento Na, (para o caso NLW) e o Li (para o caso LLW) e o grupo $(\text{WO}_4)_2$, mantendo-se o Nd ou o Yb como balanço das medidas. Considerou-se também que o único sítio possível para incorporação do dopante é substitucional ao íon lantânio dado que as valências e os raios iônicos são similares. Na Tabela 6-7 estão discriminados como exemplo os resultados para a matriz NLW:Nd. A confiabilidade de tais valores para afirmação da real concentração do dopante é baixa dado que para ambas as concentrações nominais (1 e 2mol%), os valores de

concentrações determinados se sobrepõem quando considerados seus intervalos de incerteza.

Figura 6-35: Espectro de energia obtido da matriz NLW com indicação de interferência espectral entre os elementos La e Nd (azul) e W e Yb (vermelho).

Tabela 6-7: Concentrações médias de Nd na matriz NLW determinadas por EDX.

concentração nominal (mol%)	concentração medida (mol%)
1,0	1,58(28)
2,0	1,98(19)

Nas medidas de EDS, a análise levou em consideração a detecção de todos elementos na amostra, sem delimitação da proporção de cada um no material. Os resultados não revelaram nem a presença de Nd e nem a de Yb, em amostras de 1 e 2mol% de dopagem, para as matrizes NLW e LLW. Quando a inserção dos dopantes era considerada na análise pelo equipamento, as proporções obtidas eram da ordem de grandeza do desvio padrão da concentração média de La.

Sobre a matriz NGW dopada com Nd e Yb, o fenômeno de interferência espectral persiste no caso do W e Yb. Contudo, não foi objetivo deste trabalho investigar detalhadamente do Nd nesta matriz já que a literatura reporta dados a respeito (23) para este material na forma de fibra monocristalina.

Desta forma, conclui-se que ambas as técnicas, não foram satisfatórias para a identificação, quantificação e/ou a verificação do perfil de incorporação dos dopantes

nestas matrizes. Outras técnicas que poderiam ser testadas são: o ICP-OES (espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente), análises com ativação por nêutrons e espectroscopia ótica por μ FTIR. Entretanto, durante a execução deste trabalho, o emprego destes métodos não pode ser avaliado.

7 CONCLUSÕES

7.1 CONCLUSÕES FINAIS

A partir dos procedimentos descritos na literatura, foi possível obter os compostos NLW, NGW e LLW puros e simplesmente dopados com Nd e Yb sintetizados via reação no estado sólido (RES); e também NLW e LLW puros pelo método Pechini.

A constatação da presença de fases secundárias em algumas amostras de NLW e LLW, obtidas via RES, evidenciou a hidratação (durante o período de armazenamento) do reagente La_2O_3 , fato confirmado por análise termogravimétrica. A hidratação deste reagente causou um desequilíbrio na estequiometria das reações de obtenção destes materiais de maneira mais significativa no método RES, acarretando na formação de fases secundárias além das fases desejadas; do que no método Pechini, no qual se obteve compostos monofásicos de acordo com a caracterização por DRX. Desta forma, faz-se necessário o armazenamento diferenciado do composto La_2O_3 em ambiente ultra-seco e/ou a realização de tratamento térmico prévio, a cada experimento, para eliminação da umidade presente.

Em relação aos diferentes processos de síntese, o método Pechini mostra-se interessante para a obtenção desses materiais de partida, para o crescimento de

fibras monocristalinas uma vez que requer pequena quantidade de material. Sua vantagem também consiste na relativa rapidez e por ser uma solução de baixo custo, devido às temperaturas empregadas serem mais baixas que no método de RES. Entretanto, de um modo geral, ambos os métodos testados neste estudo apresentam resultados bastante similares, caso a estequiometria dos reagentes esteja correta.

A impossibilidade de utilização, durante todo o estudo, do sistema de μ -PD indutivo, o qual seria mais adequado para os estudos de crescimento do NLW e NGW (pontos de fusão próximos a 1260°C), não inviabilizou a proposta deste estudo, sendo encontrados resultados bastante promissores quanto à preparação destes compostos e do LLW na forma de fibras monocristalinas no sistema μ -PD resistivo. A solução de redução da quantidade de material, devido à necessidade de redução das dimensões dos cadinhos, permitiu a realização dos experimentos e a avaliação de diversos problemas relacionados ao processo de crescimento destes materiais conforme as metas inicialmente propostas. Dentre eles, podemos citar a avaliação da estabilidade do menisco, a evaporação do líquido nutriente, interação do líquido com o cadinho, as velocidades de puxamento e a qualidade final das fibras, formação de defeitos e as alterações resultantes da dopagem dos materiais com Nd^{3+} e Yb^{3+} . A seguir são salientados alguns resultados obtidos em relação ao desenvolvimento do processo de preparação na forma de fibras monocristalinas destes tungstatos duplos.

O crescimento de NGW puro e dopado com Nd e Yb é favorecido pelo uso de cadinhos de Pt+Au 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. O excessivo efeito de evaporação no caso no NLW:Yb inviabilizou a obtenção de amostras de melhor qualidade. Acredita-se que a execução do processo em um sistema indutivo levaria a melhores resultados, pois o cadinho pode ser fechado com uma tampa de Pt, minimizando a evaporação e também pelo fato de que a evaporação não ocorre para um componente isolado mas no composto como um todo, não acarretando em problemas de variação de estequiometria mas apenas perda de material por sublimação.

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.

Observou-se durante os ensaios de crescimento, que a velocidade de puxamento influencia significativamente o formato do menisco e que sua visualização logo após o início do processo é crucial para se obter fibras de diâmetro constante. 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.

No que se refere a vantagens e desvantagens entre estes equipamentos, pode-se citar que o equipamento indutivo disponível no IPEN foi satisfatório (produzindo fibras uniformes em diâmetro) para a realização deste estudo, embora apresente limitações quanto ao ajuste fino da potência aplicada para o controle estável do processo de crescimento. Neste sentido, o equipamento indutivo comercial utilizado no IKZ permitiu a obtenção de uma condição de crescimento mais estável devido ao controle do diâmetro das fibras promovido através de um interfaceamento entre a imagem do crescimento (computadorizada) e o sistema de potência de RF com precisão necessária. Ambos os aparatos indutivos apresentam a vantagem do uso de um cadinho reutilizável, além da possibilidade de fusão de quantidades superiores a 1,0g de material, o que permite a obtenção de fibras mais longas.

O equipamento resistivo disponível no IPEN, mesmo operando em seu limite, nos crescimentos do NLW e NGW, devido às altas temperaturas utilizadas, mostrou-se como uma solução viável e mais versátil do que o sistema indutivo. A resposta deste equipamento às modificações de corrente (temperatura) do cadinho e do *after-heater* são mais rapidamente observadas, o que é uma característica intrínseca deste aparato; também, o ajuste das dimensões de cadinho e *after-heater*, bem como o melhor controle de potência (corrente entregue ao sistema) aumentam as possibilidades de variação/ajuste do gradiente na interface cristal/capilar. As principais desvantagens deste modo, consistem na confecção manual de cadinhos com capilares com boa perfeição para evitar defeitos superficiais nas fibras e pelas pequenas quantidades de material que podem ser utilizadas.

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 La^{3+} na incorporação no Nd^{3+} .

A partir das fibras crescidas, foi possível ainda determinar as condições para preparação das amostras (corte, lapidação e polimento) para caracterização das fibras. É importante salientar que devido à fragilidade e, às pequenas dimensões, polir uma fibra para medidas óticas não é um processo elementar, sendo importante para seqüência deste estudo (realização de testes para aplicações laser), o estabelecimento da metodologia para este procedimento.

A determinação da concentração de dopante nas fibras foi um problema não solucionado. As técnicas utilizadas, não foram satisfatórias para a identificação, quantificação e também para a verificação do perfil de incorporação dos dopantes nestas matrizes. Outras técnicas que poderiam ser testadas são: o ICP-OES (espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente), análises com ativação por nêutrons e espectroscopia ótica por μFTIR . Entretanto, durante a execução deste trabalho, o emprego destes métodos não pode ser avaliado.

Conclui-se, portanto, ser possível obter fibras monocristalinas de NLW, NGW e LLW puras e dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} , para avaliação de suas propriedades estruturais, óticas e testes de ação laser.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos em relação aos processamentos e obtenção de cristais na forma de fibras monocristalinas (através da técnica de μ -PD) dos compostos NLW e LLW possuem ainda uma vasta gama de possibilidades de investigação. Desta forma, como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a realização de estudos de:

1. dopagem com neodímio e/ou itérbio, em concentrações maiores, para se analisar as alterações promovidas no processo de crescimento, das propriedades físico-químicas do líquido em fusão entre outros fatores;
2. co-dopagem com outros elementos de terras raras, como por exemplo érbio e itérbio, em diversas concentrações, para também se analisar as alterações promovidas no processo de crescimento, das propriedades físico-químicas do líquido em fusão, bem como comportamento relativo a processos de transferência de energia como conversão ascendente;
3. determinação da concentração e do perfil de distribuição dos dopantes através ao longo do corpo das fibras através de uma metodologia não destrutiva;
4. reavaliação da estrutura cristalográfica das fibras desta família de materiais em comparação com os dados disponíveis na literatura a respeito de cristais CZ;
5. fotoluminescência e testes de ação laser para fibras com diferentes concentrações de neodímio ou itérbio.

APÊNDICE – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA (2007-2009)

Trabalhos completos aceitos para publicação em anais de eventos

J. R. MORAES, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, A. A. Martin, S. Ganschow; “Growth and Characterization of Single Crystal fibers of $\text{Nd}^{3+}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ”. In: *International Conference on Defects in Insulating Materials*, 2008, Aracajú-SE, Brasil.

Participação em eventos

J. R. MORAES, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, A. A. Martin, S. Ganschow; “Growth and Characterization of Single Crystal fibers of $\text{Nd}^{3+}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ”. In: *International Conference on Defects in Insulating Materials*, 2008, Aracajú-SE, Brasil. Abstract Book (2008).

J. R. MORAES, V. L. Mazzocchi, C. B. R. Parente, S. L. Baldochi and Z. S. Macedo; “Synthesis of pure and RE-doped $\text{A}(\text{RE})(\text{WO}_4)_2$ nanocrystalline powders for photonic applications where $\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$ and $\text{RE} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Nd}$ ”. In: *VII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais*, 2008, Guarujá-SP, Brasil. Program Book (2008).

J. R. MORAES, S. L. Baldochi, V. L. Mazzocchi, C. B. R. Parente, V. R. L. Salvador, A. M. E. Santo; “Estudo da preparação de fibras monocristalinas de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ puros e dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} ”. In: *I Escola de Verão de Física dos Materiais*, São Carlos-SP, Brasil (2009).

J. R. MORAES, V.L. Mazzocchi, C. B. R. Parente, R. Samad, S. L. Baldochi. “Crystal growth of pure and Nd^{3+} , Yb^{3+} -doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ single fibers”. In: *International Workshop on Nanophotonics and Biophotonics*, Recife-PE, Brasil (2009).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. H. Matman, Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*. 1960, Vol. 6, pp. 4736-4737.
2. R. E. Samad, S. L. Baldochi, G. C. Nogueira, N. D. Vieira Jr. 30W Cr:LiSrAlF₆ flashlamp-pumped pulsed laser. *Optics Letters*. 2007, Vol. 32, 1, pp. 50-52.
3. P. G. Schunemann, Crystal growth and properties of nonlinear optical materials. [A. do livro] J. J. DeYoreo, C. A. Wang M. Skowronski. *Perspectives on organic, inorganic and biological crystal growth: from fundamentals to applications*. New York-NY : AIP, 2007.
4. P. Rudolph, What do we want with fiber crystals? [ed.] S. Uda, T. Fukuda P. Rudolph. *Fiber crystal growth from the melt*. Berlin : Springer, 2004.
5. D. H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi. Crystal growth of dislocation free LiNbO₃ single crystals by micro-pulling down method. *J. Crystal Growth*. 1994, Vols. 3-4, 142, pp. 339-343.
6. A. Karek, K. Lebbou, M. Diaf, A. Brenier, G. Boulon. Yb³⁺-doped NaBi(WO₄)₂ fibre single crystals grown by the micro-pulling down technique and emission spectroscopic characterization. *Mat. Res. Bull.* 2007, Vol. 42, pp. 532-543.
7. K. Lebbou, H. Itagaki, A. Yoshikawa, T. Fukuda, F. Carillo-Romo, G. Boulon, A. Brenier, M. Th. Cohen-Adad. Effect of Yb³⁺ content on purity and crystal growth of Ba₂NaNb₅O₁₅. *J. Crystal Growth*. 2000, Vol. 210, pp. 655-62.
8. R. S. Feigelson, Opportunities for research on single-crystal fibers. *Mat. Sci. Eng. B*. 1988, pp. 67-75.
9. D. Sangla, N. Aubry, J. Didierjean, D. Perrodin, F. Balembois, K. Lebbou, A. Brenier, P. Georges, O. Tillement, J.M. Fourmigué. Diode-pumped laser with Yb:YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling down technique. *Appl. Phys. B*. 2008, Vol. 94, 2, pp. 203-207.
10. J. Didierjean, M. Castaing, F. Balembois, P. Georges, D. Perrodin, J. M. Fourmigué, K. Lebbou, A. Brenier, O. Tillement. Hig-power laser with Nd:YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling-down technique. *Opt. Lett.* 31, 2006, pp. 3468-3470.
11. D. H. Yoon, T. Fukuda. Characterization of LiNbO₃ micro single-crystals grown by the micro-pulling down method. *J. Crystal Growth*. 1994, 144, pp. 201-206.
12. C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, KJ. Petermann, G. Huber, L. Ackerman, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov. Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb³⁺-doped NaGd(WO₄)₂. *Physical Review B*. 2006, 74, pp. 174114:1-15.
13. A. A. Kaminskii, *Crystalline laser: physical processes and operating scheme*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1996.
14. M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Cascales, C. Zaldo. Tunable laser operation of ytterbium in disordered single crystals of Yb:NaGd(WO₄)₂. *Opt. Express*. 2004, Vol. 12, 22, pp. 5362-5367.

15. A. Garcia-Cortés, C. Cascales, A. Andrés, C. Zaldo, E. Zharikov, K. A. Subbotin, S. Bjurshagen, V. Pasiskevicius, M. Rico. Raman scattering and Nd³⁺ laser operation in NaLa(WO₄)₂. *IEEE J. Quantum Electron.* 2007, Vol. 43, 2, pp. 157-167.
16. X. Huang, Z. Lin, Z. Hu, L. Zhang, J. Huang, G. Wang. Growth, structure and spectroscopic characterization of Nd³⁺-doped LiLa(WO₄)₂. *J. Crystal Growth.* 2004, 269, pp. 401-407.
17. X. Huang, Z. Lin, Z. Hu, L. Zhang, T. Tsuboi, G. Wang. Growth and spectral characterization of Yb³⁺:LiLa(WO₄)₂ crystal. *Opt. Mat.* 2006, 29, pp. 403-406.
18. D. J. Goldberg, Laser removal of pigmented and vascular lesions. *J. Cosm. Dermat.* 2006, Vol. 5, pp. 204-209.
19. C. L. Chen, Y. S. Hou, E. L. Cai, L. Z. Yao. Growth and spectral properties of Nd³⁺:NaLa(WO₄)₂ crystals. *Chin. J. Chem. Phys.* 2006, Vol. 19, 6, pp. 523-526.
20. H. Wang, C. Tu, Z. You, F. Yang, Y. Wei, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, G. Lia, X. Lu. Conversion of infrared radiation into visible emission in NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺, Ho³⁺ crystals. *Appl. Phys. B.* 2007, 88, pp. 57-60.
21. H. Wang, J. Li, G. Jia, Z. You, F. Yang, Y. Wei, Y. Wang, Z. Zhu, X. Lu, C. Tu. Optical properties of Dy³⁺ ions in sodium gadolinium tungstates crystal. *J. Lumin.* 2007, 126, pp. 452-458.
22. J. M. Cano-Torres, X. Han, A. García-Cortés, M. D. Serrano, F. J. Valle, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov. Infrared spectroscopic and laser characterization of Tm in disordered double tungstates. *Mat. Sci. Eng. B.* 2008, 146, pp. 22-28.
23. Y. Terada, K. Shimamura, T. Fukuda. Growth and optical properties of RE doped bulk and fiber single crystals by Czochralski and micro pulling down methods. *J. Alloys Comp.* 1998, 275-277, pp. 697-701.
24. Y. Terada, K. Shimauro, T. Fukuda, Y. Urata, H. Kan, A. Brenier, G. Boulon. Growth and optical properties of Nd³⁺ doped Mg(WO₄)₂ (M=K,Na) single crystal fibers for multicolor laser. *OSA TOPS Advanced Solid State Lasers.* 1997, Vol. 10, pp. 458-461.
25. Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, G. Jia, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang. Thermal and optical properties of Tm³⁺:NaLa(WO₄)₂ crystal. *Appl. Phys. B.* 2007, 86, pp. 529-535.
26. Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, G. Jia, Z. You, X. Lu, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang. Optical properties of Nd³⁺:NaLa(WO₄)₂ single crystal. *Opt. Mat.* 2007, 29, pp. 1653-1657.
27. A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Zaldo, C. Cascales, G. Strömqvist, V. Pasiskevicius. Nonlinear refractive indices of disordered NaT(XO₄)₂ T=Y, La, Gd, Lu and Bi, X=Mo, W femtosecond laser crystals. *Appl. Phys. B.* 2008, Vol. 91, pp. 507-510.
28. E. V. Zharikov, G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis, Yu. M. Papin, V. B. Rybakov, B. A. Smirnov, K. A. Subbotin. X-ray diffraction study of the structure and defect system of Yb-activated Na_{0.5}Gd_{0.5}(WO₄)₂ crystals. *Inorg. Mat.* 2003, Vol. 39, 2, pp. 200-211.
29. Yu. K. Voron'ko, E. V. Zharikov, D. A. Lis, A. A. Sobol', K. A. Subbotin, S. N. Ushakov, V. E. Shukshin, S. Dröge. Growth and luminescent properties of NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺ crystals. *Inorg. Mat.* 2003, Vol. 39, 12, pp. 1308-1314.
30. Yu. K. Voron'ko, K. A. Subbotin, D. A. Lis, A. V. Popov, A. A. Sobol', S. N. Ushakov, E. V. Zharikov. Synthesis and spectroscopy of sodium-gadolinium tungstate

- NaGd(WO₄)₂ crystals activated by Tm³⁺ ions. *Opt. Spectrosc.* 2006, Vol. 100, 4, pp. 602-608.
31. J. Fan, H. Zhang, J. Wang, Z. Ling, H. Xia, X. Chen, Y. Yu, Q. Lu, M. Jiang. Growth, structure and thermal properties of Yb³⁺-doped NaGd(WO₄)₂ crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006, 39, pp. 1034-1041.
 32. S. Perets, M. Tseitlin, R. Z. Shneck, Z. Burshtein. Refractive index dispersion and anisotropy in NaGd(WO₄)₂ single crystal. *Opt. Mat.* 2008, Vol. 30, pp. 1251-1256.
 33. E. Y. Tonkov, *High Pressure Phase Transformations: A Handbook*. Philadelphia : Gordon and Breach Science Publishers, 1992. Vol. 2.
 34. P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. Preparation and polymorphism of crystals of rare earth and yttrium lithium tungstates. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1970, Vol. 15, 1, pp. 44-47.
 35. R. F. Klevtsova, L. Yu. Kharchenko, S. V. Borisov, V. A. Efremov, P. V. Klevtsov. Triclinic modification of lithium-rare earth tungstates LiLn(WO₄)₂ where Ln is La-Sm. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1979, Vol. 24, 3, pp. 258-263.
 36. X. Y. Huang, Z. B. Lin, L. Z. Zhang, G. F. Wang. Spectroscopic characteristics of Er³⁺/Yb³⁺:LiLa(WO₄)₂ crystal. *Mat. Res. Innov.* 2008, Vol. 12, 2, pp. 94-97.
 37. X. Huang, Q. Fang, Q. Yu, X. Lü, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang. Thermal and polarized spectroscopic characteristics of Nd³⁺:LiLa(WO₄)₂ crystal. *J. Alloys Com.* 2008. Vol. 468, 1-2, pp. 321-326.
 38. V. I. Chani, Micro-Pulling Down (m-PD) and Related Growth Methods. [ed.] V. I. Chani T. Fukuda. *Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Technique*. Berlin-Heidelberg : s.n., 2007, pp. 3-26.
 39. R. C. Santana, M. C. Terrile, A. C. Hernandez, M. R. B. Andreeta, G. E. Barberis. Electron spin resonance study of Fe³⁺ in LiNbO₃ single crystals: bulk and fibers. *Solid State Comm.* 1997, Vol. 1, 103, pp. 61-64.
 40. B. M. Epelbaum, D. Hofman. Facet formation during fiber pulling from the melt. *J. Crystal Growth*. 2002, Vol. 3, 237-239, pp. 2098-2103.
 41. D-H Yoon, P. Rudolph, T. Fukuda. Morphological aspects of potassium lithium-niobate crystals with acicular habit grown by the micro pulling down method. *J. Crystal Growth*. 1994, 144, pp. 207-212.
 42. Y. M. Yu, V. I. Chani, K. Shimamura, K. T. Inaba, T. Fukuda. Growth of vanadium garnet fiber crystals and variations of lattice parameter. *J. Crystal Growth*. 1997, 177, pp. 74-78.
 43. V. I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Hasegawa, T. Fukuda. Growth of Y₂Al₅O₁₂:Nd fiber crystals by micro-pulling down technique. *J. Crystal Growth*. 1999, 204, pp. 155-162.
 44. C. Belouet, About crystalline perfection of Nd-doped YAG single crystals. *J. Crystal Growth*. 1972, 15, pp. 188-194.
 45. K. Lebbou, D. Perrodin, V. Chani, A. Brenier, O. Tillement, O. Aloui, J. M. Fourmigue, J. Didierjean, F. Balembois, P. Georges. Fiber Single-Crystal Growth from the Melt for Optical Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, Vol. 89, 1, pp. 75-80.
 46. J. Didierjean, M. Castaing, F. Balembois, P. Geroges, D. Perrodin, J. M. Fourmigué, K. Lebbou, A. Brenier, O. Tillement. High-power laser with Nd:YAG single-crystal

- fiber grown by the micro-pulling down technique. *Opt. Lett.* 2006, Vol. 31, 23, pp. 3468-3470.
47. D. Maier, D. Rhede, R. Bertram, D. Klimm, R. Fornari. Dopant segregation in oxide-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method. *Opt. Mat.* 2007, Vol. 30, pp. 11-14.
 48. B. M. Epelbaum, K. Inaba, S. Uda, T. Fukuda. Micro-pulling down growth studies of lead tungstate crystals: aspects of incongruent melt vaporization. *J. Crystal Growth.* 1997, 178, pp. 426-429.
 49. A. M. E. Santo, Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de fluoretos do tipo $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ (TR = terras raras). São Paulo : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005. Tese (Doutorado).
 50. A. M. E. Santo, B. M. Epelbaum, S. P. Morato, N. D. Vieira, S. L. Baldochi. Growth and characterization of LiF single-crystal fibers by the micro-pulling down method. *J. Crystal Growth.* 2004, Vol. 270, pp. 427-432.
 51. A. M. E. Santo, I. M. Ranieri, G. E. S. Brito, B. M. Epelbaum, S. P. Morato, N. D. Vieira, S. L. Baldochi. Growth of LiYF_4 single crystal fibers by micro-pullin-down technique. *J. Crystal Growth.* 2005, Vol. 275, pp. 528-533.
 52. F. R. Silva, J. R. Moraes, S. L. Baldochi. *Crescimento de fibras de BaLiF_3 pela técnica de micro-pulling down*. São Lourenço - MG : Sociedade Brasileira de Física (SBF), 2006. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.
 53. J. R. Moraes, F. R. Silva, S. L. Baldochi. *Study of BaLiF_3 single crystal fiber growth by micro-pulling down method*. Paraty - RJ : Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais (SBCC), 2007. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais.
 54. J. R. Moraes, F. R. Silva, S. L. Baldochi. *Study of pure and Y, Nd-doped BaLiF_3 single crystal fiber growth by micro-pulling down method*. Salt Lake City - UH : International Organization on Crystal Growth (IOCG), 2007. In: 15th International Conference on Crystal Growth.
 55. F. R. Silva, *Crescimento de Fibras de LiYF_4 dopadas com Nd^{3+} e Er^{3+} para aplicações em lasers do estado sólido*. São Paulo : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008. Dissertação (Mestrado).
 56. J. J. Neto, *Laser de fibra monocristalina de fluoretos e caracterização de fibras dopadas com terras raras*. São Paulo : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008. Dissertação (Mestrado).
 57. S. F. A. Cruz, *Crescimento e caracterização de cristais de $\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:TR}$ onde TR = Nd, Pr, Er, Tb, Dy*. São Paulo : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008. Tese (Doutorado).
 58. T. Fukuda, Basics of the μ -PD Method. [ed.] V. I. Chani T. Fukuda. *Shaped Crystals: Growth by the Micro-Pulling-Down Method*. Berlin : Springer, 2007, pp. 27-46.
 59. A. Yoshikawa, M. Nikl, G. Boulon, T. Fukuda. Challenge and study for developing o novel single crystalline optical materials using micro-pulling-down method. *Opt. Mat.* 2007, Vol. 30, pp. 6-10.
 60. R. Simura, V. V. Kochurikhin, A. Yoshikawa, S. Uda. Growth of stable shaped crystals by the micro-pulling-down method with automatic power control system. *J. Crystal Growth.* 2008, Vol. 310, pp. 2148-2151.

61. T. Fukuda, Equipament Configuration. [ed.] V. I. Chani T. Fukuda. *Shaped Crystals: Growth by Micro-Pullin-Down Method*. Berlin : Springer, 2007, pp. 47-67.
62. Y. Wei, H. Wang, F. Yang, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang, C. Tu. Optical spectroscopy of NaLa(WO₄)₂:Ho³⁺ single crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, pp. 258-263.
63. C. Cascales, A. Méndez Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo. The optical spectroscopy of lanthanides R³⁺ in ABi(XO₄)₂ (A = Li, Na; X = Mo, W) and LiYb(MoO₄)₂ multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder. *Opt. Mat.* 2005, Vol. 27, pp. 1672-1680.
64. M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo. Growth and spectroscopic investigation of ytterbium-doped NaLa(WO₄)₂ single crystals. *J. Crystal Growth*. 2005, 275, pp. e819-e825.
65. L. Tang, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. Phase diagram, growth and spectral characteristic of Yb³⁺: KY(WO₄)₂ crystal. *J. Crystal Growth*. 2005, 282, pp. 376-382.
66. Y. Rode, V. N. Karpov, M. M. Ivanova. Influence of the rare-earth ion on the phases formed in the Na₂WO₄-R₂(WO₄)₃ systems (where R is a rare-earth element). *Rus. J. Inorg. Chem.* 1971, Vol. 16, 6, pp. 905-908.
67. Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, G. Jia, Z. You, X. Lu, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang. Optical spectroscopy of NaLa(WO₄)₂:Dy³⁺ single crystal. *J. Alloys Comp.* 2007, 438, pp. 310-316.
68. G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis, K. A. Subbotin, V. B. Rybakov, E. V. Zharikov. Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals Er, Ce:NaLa(MoO₄)₂ and Yb:NaGd(WO₄)₂. *J. Crystal Growth*. 2005, Vol. 275, pp. e1835-e1842.
69. K. Birappa, A. Jain. Hydrothermal growth and characterization of NaLa(WO₄)₂ crystals. *J. Mat. Res.* 1996, Vol. 11, 11, pp. 2869-2875.
70. H. Li, G. Hong, S. Yue. Crystal study of NaLn(WO₄)₂ (Ln= La, Pr, Nd). *J. Rare Earth*. Vol. 8, 37, pp. 41-45.
71. W. Koechner, *Solid-state laser engineering*. New York : Springer, 2006. p. 747.
72. N. Faure, C. Borel, M. Couchand, G. Basset, R. Templier, C. Wyon. Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂. *Appl. Phys. B*. 1996, Vol. 63, pp. 593-598.
73. J. Liu, J. M. Cano-Torres, C. Cascales, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, V. Volkov, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov. Growth and continuous-wave laser operation of disordered crystals of Yb³⁺:NaLa(WO₄)₂ and Yb³⁺:NaLa(MoO₄)₂. *Phys. Stat. Solidi A*. 2005, Vol. 202, 4, pp. R29-R31.
74. A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*. New Delhi : John Wiley & Sons Ltd., 1984. p. 734.
75. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego : Academic Press, Inc., 1990. p. 908.
76. M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. IP 3.330.697 USA, 11 de July de 1967. method.

77. S. Uda, Fundamentals of Growth Dynamics of the micro-Pulling Down Method. [ed.] P. Rudolph, S. Uda T. Fukuda. *Fiber Crystal Growth from the Melt*. Berlin : Springer-Verlag, 2004, pp. 47-88.
78. R. S. Feigelson, Pulling Optical Fibers. *J. Crystal Growth*. 1986. Vol. 79, pp. 669-680.
79. B. D. Cullity, S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd. Upper Saddle River : Prentice Hall, 2001.
80. R. A. Young, *The Rietveld Method*. New York : Oxford University Press, 2002.
81. A. F. Padilha, F. Ambrósio Filho. *Técnicas de Caracterização em Ciências dos Materiais*. São Paulo : Editora Hemus, 1986.
82. P. J. Goodhew, *Electron Microscopy and Analysis*. London : Wykeman Pub. Ltd., 1975.
83. H. H. Telle, A. G. Ureña, R. J. Donovan. *Laser chemistry: spectroscopy, dynamics and applications*. West Sussex : John Wiley & Sons, Ltd., 2007. p. 502.
84. M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ (RE=Gd and Yb). *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2007, Vol. 42, pp. 79-88.
85. M. Maczka, K. Hermanowicz, P. E. Tomaszewski, M. Zawadzki, J. Hanuza. Synthesis and characterization of $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2\text{:Cr}^{3+}$ nanoparticles. *Solid State Sci.* 2008, Vol. 10, pp. 61-68.
86. C. A. Kodaira, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto. 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. *J. Solid State Chem.* 2003, Vol. 171, pp. 401-407.
87. Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset. Powder synthesis of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ via a polymerization route. *Mat. Res. Bulletin*. 2001, Vol. 36, pp. 2083-2101.
88. S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. *Ceram. Intern.* 2007, Vol. 33, pp. 931-936.
89. A. C. Larson, R. B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*. 2004. pp. 86-748.
90. R. A. Young, A. C. Larson, C. O. Paiva-Santos. User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Atlanta : Georgia Institute of Technology, 1999. pp. 366-367.
91. Q. Shu, J. Liu, J. Zhang, M. Zhang. Investigation on the thermal decomposition of aged La_2O_3 . *J. Univ.Sci. Technol. Beijing*. 2006, Vol. 13, 5, pp. 456-460.
92. B. M. Epelbaum, Practice of Micro Pulling Down Growth. [ed.] P. Rudolph, S. Uda T. Fukuda. *Fiber Crystal Growth from the Melt*. Berlin : Springer, 2004.
93. M. R. B. Andreeta, *Preparação de fibras monocristalinas de compostos REAlO_3 e REVO_4 (RE=La, Gd e Y) usando um processo de fusão a laser micro-controlado*. São Carlos : Universidade de São Paulo, 2001. Tese (Doutorado).
94. V. I. Chani, Crystal-Chemistry and Fiber Crystal Growth of Optical Oxide Materials. [ed.] P. Rudolph, S. Uda T. Fukuda. *Fiber Crystal Growth from the Melt*. Berlin : Springer, 2004.

95. S. Liu, Q. Chen, P. Zhang. Thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7(\text{s})$ and $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{s})$ in the temperature range 298.15-1000K. *Therm. Acta*. 2001, Vol. 371, pp. 7-11.
96. K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo, S. Iwai. The crystal structure of $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. *Acta Cryst.* 1975. Vol. B31, pp. 1451-1454.