INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE BaY_2F_8:TR ONDE TR = Nd^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}

SIMONE FERREIRA DE ALMEIDA CRUZ

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

Orientadora:

Dra. Sonia Licia Baldochi

SÃO PAULO

2008

À Ana Clara,

meu mais lindo "cristal"!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Sonia Licia Baldochi pela orientação competente e dedicada. Pelo incentivo e apoio prestado.

Ao CNPq pela concessão de bolsa e auxílio financeiro.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN, por permitir a realização deste trabalho e ao IPEN pela infra-estrutura.

À Dra. Izilda M. Ranieri pelo apoio recebido durante a realização deste trabalho no Laboratório de Crescimento de Cristais e pelas sugestões e comentários pertinentes, sempre que foi oportuno.

Ao Dr. Laércio Gomes pelo auxílio na caracterização óptica do cristal e pelas aulas esclarecedoras acerca do tema.

À Dra. Vera Lucia Mazzochi, do Centro de Reator de Pesquisa (CRPq – IPEN), pelas análises por Difração de nêutron e DRX.

Ao Dr. Martinelli, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM – IPEN), pelas análises por EDX.

À Dr. Ana Maria do Espírito Santo pela amizade e grande ajuda no laboratório de crescimento de fibras .

Ao Fernando pela grande ajuda na execução do trabalho e o auxílio nas diversas tentativas de crescimento de fibras.

Aos meus colegas, que posso hoje referir-me como grandes amigos, Horácio, Ivanildo e Jair pela grande ajuda e apoio na execução deste trabalho.

A todos que colaboraram de forma direta ou indireta, na execução deste trabalho, agradeço.

Agradeço de modo especial...

À Deus por fazer parte da minha vida, me incentivando a cada dia a continuar...

À minha filha Ana Clara pelo seu amor, pela compreensão da minha ausência e por ser essa pessoa tão especial que veio para me fazer feliz.

Ao meu marido e amigo Alexandro que esteve sempre do meu lado, em todos os momentos.

À minha mãe que desde o inicio me incentivou nesta caminhada.

A todas minhas irmãs que estiveram sempre prontas a me ajudar nos momentos que eu mais precisava.

A todos meus amigos que estiveram sempre do meu lado, me apoiando e me incentivando.

Crescimento e Caracterização de Monocristais de BaY_2F_8:TR onde TR= Nd^{3+}; Pr^{3+}; Er^{3+}; Tb^{3+};Dy^{3+}

Simone Ferreira de Almeida Cruz

RESUMO

Foram realizados estudos da síntese e do crescimento de cristais de BaY_2F_8:TR (TR= Nd^{3+}; Pr^{3+}; Er^{3+}; Tb^{3+}; Dy^{3+}) simplesmente dopados e codopados (Nd^{3+}:Dy^{3+} ; Nd^{3+}:Pr^{3+}) por meio do método de fusão por zona (FZ). Os cristais crescidos foram caracterizados quanto a sua estrutura por Difração de raios-x (DRX) e Difração de nêutrons (DN) com análise pelo método de Rietveld. Foi também estudado o comportamento na fusão deste material puro e dopado com elementos terras raras trivalentes através de: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-x (EDS). A concentração final de dopantes, bem como, sua distribuição nos cristais crescidos foi estimada e, quando possível, foi ainda calculado o coeficiente de segregação de cada dopante nesta matriz. Os cristais foram também analisados por espectroscopia de absorção e emissão no caso dos materiais duplamente dopados, sendo observada evidencias de transferência de energia Nd-Pr na região UV. Foram obtidos cristais com dimensões da ordem de 40 mm x 10mm com boa qualidade óptica e estrutural adequados para estudos espectroscópicos e testes de ação laser com bombeamento por laser de diodo. Experiências preliminares de crescimento de fibras monocristalinas desta matriz pura e dopada com Tb^{3+}, pelo método de crescimento de micro-pulling down, foram também realizadas visando uma avaliação do método aplicado a este fluoreto. Foram obtidas apenas fibras translúcidas com diâmetro constante sendo necessária maior investigação sobre o crescimento de fibras deste material puro ou dopado.

Single Crystals Growth and Characterization of BaY_2F_8:TR (TR= Nd^{3+}; Pr^{3+}; Er^{3+}; Tb^{3+};Dy^{3+})

Simone Ferreira de Almeida Cruz

ABSTRACT

Synthesis and Growth process of single crystals of BaY_2F_8:TR (TR= Nd^{3+}; Pr^{3+}; Er^{3+}; Tb^{3+};Dy^{3+}) single-doped and co-doped (Nd^{3+} :Dy^{3+} ; Nd^{3+}:Pr^{3+}) were performed by Zone Melting method (ZM). The grown crystals were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Neutron Diffraction (ND) and analyzed by the Rietveld Method. The melting behavior of this pure and trivalent rare earth doped-fluoride was investigated also by scanning electron microscopy (MEV) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The concentration and distribution of the dopants in the grown crystals were measured, and when feasible, the segregation coefficient was estimated. The single crystals were also analyzed by absorption spectroscopy and emission spectroscopy in the case of the co-doped crystals. Evidences of the occurrence of energy transfer process in the UV for Nd-Pr were detected. From the study of the growth process single crystals of 40mm x 10mm in size, with good optical and structural quality were obtained for spectroscopy studies and tests of laser emission. Initial experiments were also performed in the growth of single crystalline fibers of this host doped with Tb^{3+}, by the micro-pulling down method aiming a preliminary evaluation of the use of this growth process. Only semi-transparent fibers were obtained. Additional studies are necessary to improve the growth of single crystalline fibers of this fluoride.

Sumário

Capítulo I - Introdução 1

Capítulo 2 – Revisão da Literatura..... 5

2.1 Estado da arte 5

2.2 Considerações teóricas sobre métodos de crescimento de cristais a partir da fusão..... 11

2.2.1 Fusão Zonal..... 11

2.2.2 Crescimento por micro-pulling down..... 14

2.2.3 Elementos Terras raras em matrizes fluoretos..... 17

Capítulo 3 – Materiais e métodos..... 25

3.1 Cristais de fluoreto de bário e ítrio..... 25

3.2 Síntese de fluoretos..... 29

3.3 Fuzão por Zona..... 33

3.4 Micro-pulling-down..... 35

3.5 Métodos de Caracterização..... 37

3.5.1 Difração de Raios-X e difração de nêutrons..... 37

3.5.2 Espectrometria de fluorescência de Raios-X por Energia

Dispersiva (EDX)..... 39

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 40

3.5.4- Espectroscopia por Absorção e Emissão..... 42

Capítulo 4 – Procedimentos experimentais, resultados e discussões..... 45

4.1 Síntese..... 45

4.2 Crescimento de cristais de BaYF por FZ..... 54

4.2.1 Crescimento e caracterização do BaYF puro..... 55

4.2.2 Crescimento e caracterização do BaYF: Nd..... 60

4.2.3 Crescimento e caracterização do BaYF: Er..... 69

4.2.4 Crescimento e caracterização do BaYF:Tb..... 73

4.2.5 Crescimento e caracterização do BaYF: Pr..... 78

4.2.6 Crescimento e caracterização do BaYF: Nd:Dy..... 85

4.2.7 Crescimento e caracterização do BaYF: Nd:Pr..... 91

4.3 Avaliação dos parâmetros de crescimento de fibras monocristalinas..... 97

Capítulo 5 – Conclusões..... 99

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas..... 102

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 Diagrama do processo de crescimento por FZ..... 11

Figura 2.2 Curvas de distribuição de concentração no sólido após um ciclo de fusão para diferentes coeficientes de segregação..... 13

Figura 2.3 Representação dos parâmetros de crescimento na interface durante o processo de puxamento de fibras pelo método μ-PD..... 15

Figura 2.4 Níveis de energia para os TR^{3+}. Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida radiação sobre o íon no estado fundamental com freqüência continuamente variada..... 21

Figura 2.5 Esquema do processo de transferência de energia cooperativa por conversão ascendente para dois íons..... 24

Capítulo 3

Figura 3.1 Estrutura cristalina da célula unitária da matriz BaY_2F_8 (BaYF)..... 25

Figura 3.2 Diagrama de fases do sistema BaF_2-YF_3 onde a região indicada pelo número 4 corresponde a região de formação da fase estequiométrica BaY_2F_8..... 28

Figura 3.3 Desenho esquemático do sistema de síntese..... 33

Figura 3.4 Desenho esquemático do sistema de Fusão por Zona..... 34

Figura 3.5 Fotografia do sistema *micro-pulling-down* (resistivo): (a) sistema adaptado para crescimento de fluoretos; (b) interior da câmara de crescimento; (c) cadinho e after-heater com carga no cadinho para início do puxamento da fibra..... 36

Figura 3.6 Fotografia do sistema *micro-pulling-down* (indutivo)..... 36

Capítulo 4

Figura 4. 1 Lingote obtido na síntese do composto BaYF puro em barquinha de Pt..... 47

Figura 4.2 Análise de DRX pelo método de Rietveld. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental..... 47

Figura 4.3 Lingotes de BaYF simplesmente dopados com 2 mol% de: (a) neodímio; (b) érbio; (c) térbio e (d) praseodímio..... 49

Figura 4.4 Análise DRX pelo método de Rietveld de amostras de (a) BaYF:Tb e (b) BaYF:Nd. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental..... 50

Figura 4.5 (a) Lingote de BaYF co-dopado com Nd e Dy, após síntese; (b) lingote de BaYF co-dopado com Nd e Pr, após síntese..... 53

Figura 4.6 (a) Lingote de BaYF puro após FZ . Detalhes do lingote no:(b) inicio; (c) final; e (d) região central..... 56

Figura 4.7 Proposta do diagrama de fases parcial da referencia [48]..... 57

Figura 4.8 Análise DRX pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF puro. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental..... 59

Figura 4.9 Espectro de absorção do cristal BaYF no IV..... 59

Figura 4.10 (a)Lingote de BaYF dopado com 2mol% de Nd após processo de fusão por zona em navícula de Pt; (b) detalhes da região do início (c); e região final do lingote..... 61

Figura 4.11 Análise DRX pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF:Nd. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental..... 62

Figura 4.12 Micrografias da região: (a) inicial da do lingote de BYF:Nd (FZ); (b) detalhe do mesmo; (c) final do mesmo lingote e (d) detalhe do mesmo..... 65

Figura 4.13 Ajuste pela equação de Pfann da concentração relativa ($C_{cristal}/C_{inicial}$) de dopante ao longo do lingote..... 67

Figura 4.14 Espectro de absorção no VIS do BaYF:Nd..... 68

Figura 4.15 Espectro de absorção na região do infravermelho do BaYF:Nd..... 68

Figura 4.16 BaYF dopado com 2mol% de Er após o FZ: (a) inicio do lingote; (b) meio do lingote (cristal de BaYF) (c) final do lingote..... 69

Figura 4.17 Micrografias do lingote de BaYF:Er da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma..... 71

Figura 4.18 Ajuste pela equação de Pfann da concentração relativa ($C_{cristal}/C_{inicial}$) de dopante ao longo do lingote. A curva cheia representa a curva teórica gerada no cálculo do coeficiente de segregação do Er no cristal. 72

Figura 4.19 Espectros de absorção no visível e infravermelho do BaYF:Er..... 73

Figura 4.20 Lingote de BaYF:Tb (2mol%) após FZ sob fluxo de HF..... 74

Figura 4.21 Micrografias do lingote de BaYF:Tb da região (a) final da barra e (d) detalhe da mesma..... 75

Figura 4.22 Espectro de absorção no VIS do BaYF:Tb..... 77

Figura 4.23 Ajuste pela equação de Pfann da concentração relativa ($C_{cristal}/C_{inicial}$) de dopante ao longo do lingote. A curva cheia representa a curva teórica gerada no cálculo do coeficiente de segregação..... 77

Figura 4.24 BaYF dopado com 2mol% de Pr após o FZ: (a) inicio do lingote; (b) meio do lingote (cristal de BaYF) (c) final do lingote..... 78

Figura 4.25 Distribuição de Tb ao longo do lingote de FZ..... 79

Figura 4.26 Análise de difração de nêutrons pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF:Pr..... 80

Figura 4.27 Micrografias do lingote de BaYF:Pr da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma..... 81

Figura 4.28 Análise DRX pelo método de Rietveld inicio e fim do lingote (FZ) de BaYF:Pr..... 83

Figura 4.29 Espectros de absorção no VIS do BaYF:Pr..... 84

Figura 4.30 BaYF co-dopado com Nd: Dy após o FZ com concentrações nominais de: (a) 1,0mol% de Nd e 1,2 mol% de Dy; (crescida em navícula de Pt); (b) 0,8 mol% de Nd e 1,0mol% de Dy (crescida em navícula de Pt) e (c) 0,8 mol% de Nd e 1,0mol% de Dy (crescida em navícula de grafite)..... 86

Figura 4.31 Micrografias do lingote de BaYF:Nd:Dy da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma..... 87

Figura 4.32 Espectro de absorção óptica do BaYF:Nd:Dy..... 88

Figura 4.33 Espectro de emissão do Nd^{3+} na região do UV (rápida) no cristal de BaYF:Nd à 300K e em alto vácuo (1 x 10^{-5} Torr)..... 90

Figura 4.34 Espectro de emissão do BaYF:Nd:Dy a T=300K ao ar..... 90

Figura 4.35 BaYF co-dopado com Nd:Pr após o FZ 91

Figura 4.36 Análise de difração de nêutrons pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF:Nd:Pr. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental..... 92

Figura 4.36 Micrografias do lingote de BaYF:Nd:Pr da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma..... 89

Figura 4.37 Curvas de distribuição de dopantes no cristal BaYF:Nd:Pr..... 93

Figura 4.38 Curvas de distribuição de dopantes no cristal BaYF:Nd: Pr..... 94

Figura 4.39 Espectros de absorção no VIS do BaYF:Nd: Pr..... 95

Figura 4.40 Espectro de emissão do BaYF:Nd: Pr..... 96

Figura 4.41 Fibra monocristalina de BaYF:Tb..... 98

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente..... 19

TABELA 2.2 – Raio iônico e energias de substituição de acordo com [42] para íons TR^{3+} no BaYF..... 22

TABELA 3. 1- Propriedades físico-químicas do cristal BaYF [12,20,46]..... 26

TABELA 3.2- Fases presentes em cada região do diagrama de fases [13,15,48]..... 29

TABELA 4. 1 - Compostos sintetizados e respectivas concentrações..... 46

TABELA 4. 2 - Resultados da análise de Rietveld para BaYF puro sintetizado.. 48

TABELA 4. 3 - Resultados da análise de Rietveld para BaYF sintetizado com os dopantes: Nd, Tb, Er, Pr e Dy. 51

TABELA 4. 4 – Experimentos de crescimento pelo método de Fusão por Zona. 54

TABELA 4. 5 - Parâmetros refinados para o cristal de BaY_2F_8 (FZ)..... 60

TABELA 4. 6 –Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para o BaYF:Nd (FZ), e regiões inicial e final do lingote..... 63

TABELA 4. 7 – Concentração de Nd e possíveis composições determinadas por EDS das fases observadas nos pontos P1 e P2 indicados nas micrografias correspondentes (Fig.4.12)..... 66

TABELA 4.8 - Concentração de Er e possíveis composições determinadas por EDS, das fases observadas nos pontos P1 e P2 indicados nas micrografias correspondentes (Fig.4.17). 71

TABELA 4.9 - Parâmetros refinados para o cristal de BaY_2F_8 :Tb (FZ). 75

TABELA 4.10- Concentração de Tb e fases observadas no ponto P1 indicado na micrografia 76

TABELA 4. 11- Parâmetros refinados para o final do lingote de BaY_2F_8 :Tb (FZ) 76

TABELA 4. 12- Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para cristal de

BaY_2F_8:Pr (FZ)..... 79

TABELA 4.13 - Concentração de Pr e fases observadas nos pontos P1 e P2 indicados nas micrografias da Figura 4.26..... 81

TABELA 4. 14 - Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para regiões inicial e final de BaY_2F_8 :Pr (FZ)..... 82

TABELA 4. 15- Resultados de EDS dos elementos presentes nas amostras de BaYF:Nd:Dy..... 88

TABELA 4. 16- Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para cristal de BYF:Nd:Pr (FZ). 92

TABELA 4.17 - Concentração de Nd:Pr e fases observadas nos pontos P1 e P2 indicados nas micrografias da Figura 4.36..... 94

Capítulo I - Introdução

O início da demanda por cristais fluoretos para aplicações ópticas surgiu entre as décadas de 1930-1940, sendo estes materiais basicamente fluoretos simples de elementos alcalinos e alcalinos terrosos [1]. Nas décadas seguintes, em particular entre os anos de 1960 a 1975, devido ao desenvolvimento dos chamados lasers de estado sólido [2], e às interessantes propriedades ópticas de materiais fluoretos para esta aplicação (como por exemplo, a larga faixa de transparência óptica e alta estabilidade química), houve um esforço concentrado para identificação de materiais fluoretos, simples e complexos [3, 4], que pudessem atender as demandas técnicas destes novos dispositivos opto-eletrônicos. O cristal de $LiYF_4$ (YLF) dopado com íons de Nd^{3+}, constitui um exemplo típico de cristal fluoreto laser ativo descoberto nesta época, sendo uma das matrizes mais intensamente pesquisadas nos últimos 30 anos para aplicações em sistemas lasers.

Cristais fluoretos dopados com íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+}, ocupam uma posição importante dentre as 300 matrizes laser mais conhecidas. Comparadas as matrizes oxidas laser ativas, estes fluoretos são menos numerosos, mas apresentam características espectrais e laser potencialmente significantes. Segundo Kaminskii [5], em trabalho de 1998, existem basicamente três matrizes hospedeiras importantes dentre os fluoretos lasers ativos dopados com íons lantanídeos: o $LiRF_4$, de estrutura *scheelita*, acima citado; o BaR_2F_8, de estrutura monoclínica, e os compostos simples do tipo RF_3 (onde R = Y e Lantanídeos). Emissão estimulada de íons lantanídeos ativadores podem ser excitadas nas matrizes hospedeiras $LiRF_4$, BaR_2F_8 e RF_3 em 51, 40 e 11 transições, respectivamente. Os cristais laser óxidos mais conhecidos $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) e $YAlO_3$ (YAP) dopados com íons Ln^{3+} geram emissão estimulada em 20 e 22 transições laser, respectivamente. Ou seja, os íons ativos Ln^{3+} em cristais

fluoretos são capazes de gerar emissão estimulada em aproximadamente o dobro de canais laser comparados aos numerosos cristais óxidos dopados com estes mesmos íons ativos. Estes dados indicam a razão do grande interesse tecnológico da otimização do processo de preparação das matrizes existentes, bem como, a pesquisa de novas matrizes hospedeiras de materiais fluoretos para os íons ativos Ln^{3+}.

Os elementos pertencentes à classe dos Lantanídeos, também conhecidos como Terras-raras (TR), quando sob a forma iônica exibem uma série de características interessantes. Quando ionizados sob a forma trivalente, estes elementos têm o orbital 4f blindado pelas camadas mais externas sendo as transições 4f-4f praticamente insensíveis à matriz hospedeira e também à pequenas variações de temperatura. Em função destas características únicas, muitos têm sido os esforços, no intuito de se construírem dispositivos ópticos através da introdução de íons terras-raras em matrizes diversas e em diferentes concentrações.

Os materiais fluoretos, em particular, em vista de suas propriedades ópticas, têm se mostrado como matrizes hospedeiras interessantes para os íons Ln^{3+}. Estudos a respeito das propriedades ópticas destes compostos têm confirmado seu potencial de aplicação como meio laser ativo devido principalmente à baixa energia de fônons e transparência quando comparados aos óxidos, por exemplo. Levando-se em conta o tipo de aplicação pretendida (comprimento de onda, intensidade e tempo de vida das transições radiativas), pode-se também proceder à combinação de diferentes tipos de íons terras-raras para obtenção de sistemas laser diferenciados.

Devido às dificuldades inerentes de manipulação de compostos fluoretos, poucos grupos de pesquisa no mundo (comparativamente aos grupos estudando cristais óxidos) têm se dedicado ao crescimento de cristais fluoretos. No país, o laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN vem desenvolvendo pesquisas do crescimento de cristais fluoretos para aplicações ópticas há mais de 25 anos. O

objetivo do presente trabalho é o estudo do processo de crescimento de monocristais de BaY_2F_8 (BaYF) puros e dopados com elementos de terras-raras trivalentes (TR= Nd^{3+}, Er^{3+}, Tb^{3+}, Pr^{3+}, Dy^{3+}) pela técnica de fusão zonal (FZ). A matriz BaYF dopada com íons Ln^{3+} de forma análoga ao YLF tem sido investigada desde a década de 1970, entretanto, seu uso de forma mais ampla tecnologicamente é ainda limitado devido em grande parte à qualidade dos cristais crescidos. Existem vários estudos sobre as características espectroscópicas e laser de matrizes do tipo BaR_2F_8; entretanto, são raros os trabalhos publicados especificamente sobre o processo de crescimento deste cristal, sendo esta uma das principais motivações de nosso estudo.

Dentre os fluoretos a matriz BaYF é um material bastante atrativo para aplicações laser devido às suas boas propriedades termomecânicas. Este cristal apresenta alta condutividade térmica (0.06 W/cm°C), comparável à apresentada pelo YVO_4 (0.05 W/cm°C); além disto, sua estrutura não-cúbica pode compensar o efeito de lentes térmicas sob forte bombeamento como ocorre no YLF, mas o qual não é observado em outros cristais laser, como por exemplo, o $Y_3Al_5O_{12}$ (ou YAG).

A maior parte dos estudos realizados nos últimos anos com a matriz BaYF dopada com Ln^{3+} está relacionada à sua aplicação em sistemas laser com bombeio por lasers de diodo. Dispositivos desta natureza requerem cristais de pequenas dimensões (tipicamente da ordem de 10x10x5mm) com boa qualidade óptica e estrutural. A técnica FZ, em particular mostra-se atrativa para a obtenção de cristais de pequenas dimensões e de alta pureza química, em vista de sua conhecida característica como processo de purificação de materiais. No caso de materiais fluoretos, altamente suscetíveis à contaminação por umidade e oxigênio, a mesma apresenta um atrativo adicional que consiste na possibilidade de uso de uma atmosfera altamente reativa, como HF, durante todo o processo de crescimento, com um equipamento relativamente simples.

Além do estudo do crescimento a partir do método de FZ foram realizados também estudos para avaliação da obtenção de fibras monocristalinas de fluoreto de bário e ítrio pelo método de micro-pulling down (μ-PD). O crescimento de fibras monocristalinas vem sendo desenvolvido desde 1990; fibras cristalinas têm se mostrado particularmente atraentes para interações ópticas não-lineares, cuja eficiência pode ser largamente aumentada devido a longos comprimentos de interação e ao confinamento do feixe observado em estruturas de guias de onda. Seu uso como elemento laser ativo apresenta vantagens interessantes quanto à possibilidade de sistemas compactos com remoção de calor do meio mais eficiente. Devido às curtas distâncias entre a região de bombeio e o meio, o calor pode ser removido de forma bastante eficiente, possibilitando maiores potências de saída [6].

No capítulo 2, a seguir, apresentamos uma revisão sobre o estado da arte deste cristal, suas aplicações como matriz laser ativa e uma breve revisão teórica sobre os métodos de crescimento utilizados. No capítulo 3 são apresentados dados gerais sobre o material em estudo e os métodos de caracterização empregados. Finalizando, no capítulo 4 são discutidos os resultados experimentais e no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões sobre o crescimento de cristais de BaY_2F_8:TR visando aplicações em sistemas laser.

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1 Estado da arte

Desde a descoberta do potencial de materiais semicondutores como lasers compactos existe uma grande gama de aplicações para estes dispositivos com baixa potencia, tais como: armazenamento de dados, utilização em equipamentos eletroeletrônicos (tvs, DVDs, etc), aplicações médicas e outras aplicações onde a qualidade do feixe não é importante. Aplicações de lasers em espectroscopia, tratamento de materiais, cirurgias ou na industria, freqüentemente requerem sistemas laser com fontes pulsadas e com maiores intensidades. Nestas aplicações são utilizados os sistemas laser tradicionalmente bombeados por lâmpadas ou então os chamados sistema híbridos, ou laser-totalmente-de-estado-sólido (all-solid-state-lasers) compostos por um laser de diodo semicondutor como fonte de bombeio de um meio ativo, ou um laser de diodo semicondutor com conversão de freqüência obtida pelo uso de materiais com propriedade ópticas não lineares (NLO – *nonlinear optical material*), ou ainda, como fonte de bombeio de um material que permita processos de transferência de energia como o processo de conversão ascendente (UC-*upconversion).*

Os primeiros relatos sobre estudos da matriz BaY_2F_8 dopada com íons terras-raras são encontrados no início da década de 70. Guggenheim e Johnson [7] relatam sobre o crescimento por FZ e investigação espectroscópica de cristais de BaR_2F_8 (onde R = Er^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}) [8, 9, 10], como novos compostos laser ativos; sendo relatado nesta época o primeiro laser por conversão ascendente operando a partir das matrizes BaY_2F_8:Yb^{3+}:Ho^{3+} e BaY_2F_8:Yb^{3+}:Er^{3+} com emissão em torno de 670nm [11].

Nas últimas décadas foram disponibilizados comercialmente lasers de diodo no infravermelho próximo muito eficientes como fontes de bombeio, incentivando a pesquisa de processos de transferência de energia como mecanismo operacional para desenvolvimento de lasers eficientes na região do visível. Desde então vários outros autores vêm investigando as propriedades ópticas desta família de cristais como meio laser ativo.

Em 1993 Guilbert e colaboradores [12] cresceram cristais de BaY_2F_8, a partir de compostos obtidos por fluorinação com difluoreto de amônia (NH_4HF_2). Partindo de uma mistura estequiométrica de 1 BaF_2 : 2 YF_3 o material foi fundido em uma atmosfera reativa de argônio/HF/CF_4 para a remoção de traços de oxigênio. Foram crescidos cristais de BaYF pela técnica de crescimento Czochralski (CZ) a uma velocidade de puxamento de 1mm/h, com rotação de 15rpm. Foram obtidos cristais de aproximadamente 20mm x 50mm com boa qualidade óptica, mas que apresentavam trincas após vários dias do término do crescimento. O problema foi minimizado com tratamento térmico dos cristais após sua retirada do forno CZ. Os autores citam, em particular, o diagrama de fases do sistema BaF_2–YF_3 proposto por Tckachenko *et al* [13], o qual reporta a existência de uma transformação sólido-sólido a alta temperatura no BaY_2F_8 e no $BaYb_2F_8$, a qual teoricamente, neste ultimo caso (Yb) impossibilitaria até mesmo o crescimento a partir da fusão. Os autores atribuem à instabilidade dos cristais a existência desta transição polimórfica.

Owen *et al* [14] em 1994 reportaram o crescimento de cristais de $BaY_{2-x}Yb_xF_8$ dopados com Er e Tm pelo método de Bridgman modificado ou método de Bridgman com solidificação vertical por resfriamento devido a ajuste do gradiente (*gradient freeze).* O crescimento foi realizado em um forno com câmara em aço inox com revestimento de níquel, conexões de monel e isolação de feltro de grafite. O elemento aquecedor de grafite foi desenhado para proporcionar um gradiente de 2-3ºC de temperatura. O cadinho e refletores utilizados também eram de grafite. Compostos

comerciais e compostos preparados a partir de seus respectivos óxidos por hidrofluorinação foram utilizados como materiais de partida em proporções estequiométricas equivalentes a 50g de cada composto: BaY_2F_8 e $BaYb_2F_8$. A solidificação foi efetuada para taxas de crescimento da ordem de 4-5 mm/h. Sementes na direção [010] foram obtidas dos primeiros cristais puros e usadas para o crescimento de cristais orientados de Er: $BaYYbF_8$ e Tm: $BaYYbF_8$. Para o crescimento dos cristais dopados ($BaY_{2-x}Yb_{x-y}RE_yF_8$) foi utilizada uma atmosfera estática de HF após 16-20h de pré-tratamento do material, com o aquecimento lento do sistema, sob fluxo dinâmico para eliminação de resíduos de água e umidade. Neste caso foi utilizada uma taxa de crescimento da ordem de 0,5 a 1mm/h. Os valores de concentração variaram para x = 1,0, 0,75, 0,50 , 0,25 e para y = 0.01 para ambos os dopantes. Os cristais crescidos foram utilizados para estudos de eficiência laser por processos de conversão ascendente com emissão no visível.

Kaminskii e colaboradores [5] relatam o crescimento Bridgman e a caracterização de cristais do tipo BaR_2F_8 (R=Y, Dy-Lu). Os autores discutem as diferenças observadas no crescimento dos compostos baseados em diferentes íons lantanídeos e as relações de fases observadas nos respectivos compostos reportados por Sobolev *et al* [15]. A formação de compostos fluoretos do tipo BaR_2F_8, com estrutura cristalina ordenada, é observada no sistema BaF_2-RF_3 (com R= Y, Dy ao Lu). Eles fundem a temperaturas próximas de 950ºC, mas possuem polimorfismo. Fases de baixa temperatura β-BaR_2F_8 (monoclínica) com R= Y, Er ao Lu, sofrem transições de fase $\alpha \rightarrow \beta$ (ortorrombica-monoclinica) um pouco abaixo de seus pontos de fusão. Esta transição apresenta-se como a maior limitação ao crescimento de cristais monoclínicos β-BaR_2F_8 com boa qualidade estrutural. Entretanto, a maioria dos compostos BaR_2F_8 fundidos apresentam um considerável efeito de superresfriamento, abaixo de seus pontos de fusão, tornando possível a cristalização direta da fase monoclínica de baixa temperatura, omitindo-se a transição $\alpha \rightarrow \beta$. Os autores relatam

o crescimento de cristais de $BaY_2F_8:Er^{3+}$ e $BaLu_2F_8:Er^{3+}$ com diferentes concentrações (C_{Er} = 5-30at%) pela técnica de crescimento Brigdman-Stockbarger, com nucleação espontânea, em forno e cadinhos de grafite. A cristalização de cristais de BaY_2F_8 foi obtida sob um gradiente térmico axial de 70 a 100ºC/cm e para cristais de $BaLu_2F_8$ da ordem de 10ºC/cm para assegurar as condições de cristalização sem transição de fase. Foram utilizados fluoretos comerciais de alta pureza, pré-fundidos sob atmosfera fluorinante para remoção de traços de água e oxigênio. Foi observado ainda que a faixa de solução sólida nos compostos monoclínicos BaR_2F_8 (R= Y, Ho ao Yb) é extremamente estreita e, pequenos desvios da composição 2:1 (YF_3 – 66,66mol% e BaF_2 – 33,33mol%) resultam em cristais com baixa qualidade óptica, com trincas, precipitação de outras fases e defeitos. A fim de obter-se homogeneidade óptica e prevenir trincas ("*cracking*") dos cristais crescidos, os mesmos eram submetidos a tratamento térmico durante algumas horas e resfriados a taxas de aproximadamente 1ºC/min.

Jarman *et al* [16] relataram a investigação do processo de crescimento de fibras monocristalinas de BaY_2F_8:Yb:Tm para operação de lasers por conversão ascendente. As fibras foram crescidas pelo método de LHPG (laser heated pedestal growth) a partir de pedaços de cristais de $BaYYb_{0.99}Tm_{0.01}F$, sob fluxo de Ar ou sob vácuo. As fibras apresentaram baixa uniformidade, inclusões e trincas, mas pequenas amostras foram utilizadas para testes de ação laser.

Existe atualmente um grande interesse no desenvolvimento de lasers de érbio emitindo na região de 2,8μm, devido à sua grande potencialidade para aplicações médicas e odontológicas. Tanto a hidroxiapatita, constituinte principal dos ossos e dentes, quanto a água apresentam forte absorção em 2,8μm, possibilitando o uso do laser de Er^{3+} para corte e ablação de tecidos duros constituídos em grande parte por água na sua estrutura. Para este tipo de aplicação, sistemas compactos como, por exemplo, os lasers bombeados por diodos semicondutores são altamente desejados.

Cristais de $BaY_2F_8:Er^{3+}$ já foram investigados em relação a emissão laser eficiente em 3 μm [17, 18], na região do visível (verde-azul) [19] e na região de 1,5 μm (IV) [20]. O $BaEr_2F_8$ é iso-estrutural ao BaY_2F_8 sendo possível, portanto, a substituição de 100% de Er mantendo-se a mesma estrutura. Toccafondo *et al* [21], relatam o crescimento de cristais de BaY_2F_8:Er pelo método Czochralski, em um forno resistivo com controle automático de diâmetro, com possibilidade de operação a vácuo de até 10^{-7}mbar. Os cristais foram crescidos em atmosfera de Ar. Maroni *et al* [22], relatam o crescimento de cristais de BaY_2F_8 dopados com Er (0,5mol%), também pelo método Czochralski, sob uma atmosfera de argônio, sendo obtidos cristais 23x30mm, a partir de taxas de crescimento de 0,5mm/h e taxa de rotação de 5rpm. Sani *et al* [20], relatam ainda o crescimento de cristais de BaY_2F_8 co-dopados com Er e Ce pelo método de Czochraslki, à temperaturas próximas a 970ºC, velocidades de puxamento de 0,5mm/h e taxas de rotação de 10rpm. Como o raio iônico do Ce^{3+} é maior do que o raio iônico do Y, os autores afirmam que o aumento da concentração de Ce^{3+} leva à degradação da qualidade óptica dos cristais crescidos. A concentração limite para obtenção de cristais de boa qualidade foi determinada como 4mol% de Ce e 1mol% de Er.

Ação laser em 3 μm foi também observada em cristais de $BaY_2F_8:Dy^{3+}$ [9]. Parisi *et al* [23] descrevem estudos espectroscópicos deste sistema em cristais crescidos pelo método de Czochraslki com dopagens de disprósio entre 0,5 e 4,4%. Toncelli *et al* [24], reportam ainda o crescimento de cristais de BaY_2F_8 co-dopados com Tm^{3+} e Dy^{3+} a fim de avaliar o potencial deste sistema como um laser bombeado por diodo, para operação a temperatura ambiente e emissão em 3μm. Os cristais foram crescidos com concentrações de 3 mol% de Tm e 10 mol% de Dy pelo método Czochralski sob atmosfera inerte de argônio.

Trabalhos recentes têm demonstrado que cristais fluoretos dopados com Nd^{3+} são meios laser promissores na região do ultravioleta (UV) [25] (190-270nm) e o

estudo da fluorescência UV em matrizes como o $LiYF_4$:Nd ou BaY_2F_8:Nd podem levar a construção do primeiro laser de estado sólido baseado nas emissões de banda larga do íon Nd^{3+} em 182, 230 e 262nm, devido às transições $4f^2 5d \rightarrow 4f^3$.

A ação laser em cristais de BaY_2F_8:Nd foi reportada na década de 1980 [26]. Guy *et al* [27], relatam estudos de processos de conversão ascendente neste sistema com emissão na região do azul e no UV, em cristais crescidos pelo método Czochralski com concentrações da ordem de 0,4 at% de neodímio. Mais recentemente, Sani *et al* [28], relataram o crescimento de cristais de BaY_2F_8 dopados com 0,8 e 3,75 mol% de Nd, pelo método Czochralski para investigação espectroscópica e testes de ação laser com bombeamento por laser de diodo. Os cristais foram obtidos em um forno convencional, com aquecimento resistivo, e providos de um aparato para controle automático do diâmetro. Foi utilizado um sistema de alto vácuo para o tratamento da atmosfera e os cristais foram obtidos sob atmosfera de argônio puro. A temperatura de crescimento foi de aproximadamente 960°C; a uma taxa de puxamento de 0,5 mm/h e a taxa de rotação foi diferente para cada concentração, para o cristal com 0,8mol% de Nd foi de 14rpm e para o cristal com 3,75mol% foi de 5rpm. Todos os cristais apresentaram boa qualidade óptica sendo observado nos testes de ação laser emissão em 1,05 μm com largura de pulso de 2,3 nm.

2.2. Considerações teóricas sobre métodos de crescimento de cristais a partir da fusão

2.2.1 Fusão Zonal

O método de fusão por zona para crescimento de cristais consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura, correspondente ao ponto de fusão do material, ao longo do comprimento de uma carga sólida. Ou seja, tem-se o deslocamento de uma região fundida caracterizada por duas interfaces sólido-líquido conforme mostra o diagrama da Figura 2. 1

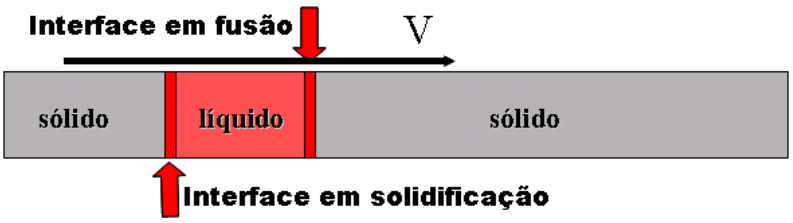


Figura 2. 1 -. Diagrama do processo de crescimento por FZ.

O movimento da zona quente resulta não apenas no crescimento do cristal mas também em uma redistribuição de impurezas presentes no material. Na interface em fusão, uma fração do material sólido é fundida e misturada com o conteúdo da zona líquida. Simultaneamente na interface em solidificação a mesma fração de material é cristalizada. Neste processo impurezas são carregadas para dentro ou para fora da zona líquida. Ocorre segregação de impurezas devido à diferença em solubilidade destas impurezas no sólido e no líquido.

A redistribuição de soluto ao longo de uma carga sólida pode ser calculada considerando-se o modelo proposto inicialmente por Pfann [29]. Neste modelo considera-se uma carga sólida de seção transversal constante e composição uniforme.

Assume-se ainda que, a difusão no sólido seja desprezível, a difusão no líquido completa e, o coeficiente de distribuição ou coeficiente de segregação *k*, seja constante. A equação abaixo conhecida como relação de Pfann fornece a distribuição de soluto após uma passagem da zona líquida para a região $0 \leq x \leq L - l$:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1-k)\exp(-kx/l) \qquad \textbf{(2.1)}$$

onde *C* é a concentração de soluto no sólido, *k* o coeficiente de segregação, x é a distância percorrida pela zona líquida, l o comprimento da zona líquida e L o comprimento total do lingote. Curvas calculadas a partir da expressão acima para vários valores de k são mostradas na Figura 2. 2.

O processo de segregação de impurezas ou purificação na fusão zonal ocorre devido ao não-equilíbrio entre as concentrações da impureza no sólido e no líquido. Portanto, a purificação máxima ou distribuição final será obtida apenas quando a distribuição de impurezas atingir um estado estacionário. Isto ocorrerá quando o fluxo de impurezas para a zona fundida se igualar ao fluxo de impurezas para o sólido, após várias passagens da zona de fusão.

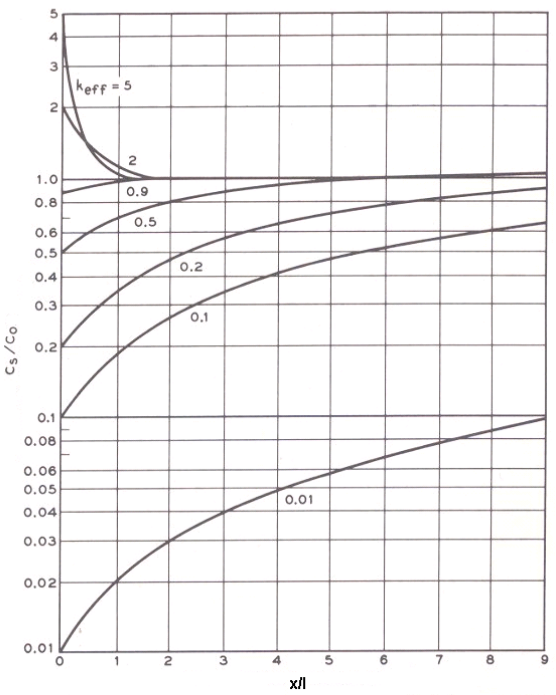


Figura 2. 2- Curvas de distribuição de concentração no sólido após um ciclo de fusão para diferentes coeficientes de segregação [30] .

Se o coeficiente de segregação, k for menor que 1, a concentração da impureza na fração solidificada será menor do que a concentração da impureza no líquido, isto é, a impureza é acumulada no líquido. Se o coeficiente de segregação k for maior que 1, a concentração do dopante na fração solidificada será maior do que a concentração no líquido, isto é, o dopante é acumulado no sólido.

Dependendo do coeficiente de segregação a interface em solidificação poderá rejeitar certas impurezas e incorporar outras. Assim, a zona fundida ao se deslocar ao longo do lingote acarreta a rejeição ou acúmulo de impurezas na região solidificada. Os coeficientes de segregação acima descritos foram obtidos levando-se em conta condições ideais de cristalização, contudo em sistemas reais a segregação do soluto pode ser alterada devido a vários fatores, dentre eles: 1) por variação de concentração no líquido, através de mudança no seu volume, adição ou remoção de um constituinte

da fase vapor ou ainda uma parte da carga não fundida ter variações de composição; 2) por mudança do contorno da camada de soluto na interface liquido-sólido, através de mudanças das forças que controlam o transporte de massa, isto é, por variações na velocidade de cristalização, velocidade do fluido ou por aplicação de um campo [31, 32].

2.2.2 Crescimento por *micro-pulling down*

A técnica de puxamento de fibras de *micro-pulling down (μ-PD)*, cujo nome pode ser traduzido como *micro-puxamento-invertido*, baseia-se no puxamento de monocristais na direção vertical e no sentido descendente através de um capilar localizado na base do cadinho que contem o material fundido. O processo de crescimento tem início com o toque de uma fina semente no líquido no capilar. Após formação do menisco, a fibra é puxada com velocidades na faixa de 0.5 – 20mm min^{-1}. Dependendo do material a ser crescido e da natureza do material do cadinho, o aquecimento do sistema pode ser feito de duas maneiras [6, 33]:

a) modo resistivo onde o aquecimento é feito pela passagem de uma corrente elétrica aplicada diretamente no cadinho onde o material é depositado;

b) modo indutivo onde o aquecimento do material é feito por indução, sendo mais indicado para o puxamento de fibras com alto ponto de fusão.

A estabilidade do crescimento de uma fibra pela técnica μ-PD é controlada pelo efeito de capilaridade. A forma do menisco e a geometria do capilar devem ser devidamente analisadas para que o processo de puxamento da fibra seja bem sucedido. Geralmente, a forma do menisco é conduzida pelo balanço de forças devido a tensão superficial, viscosidade do líquido e pressões hidrostática e dinâmica.

Portanto, a obtenção de fibras longas com diâmetro constante surge como resultado do processo de estabilização do capilar. A Figura 2. 3 mostra as variáveis experimentais para o puxamento de uma fibra à partir de um capilar pelo método μ-PD.

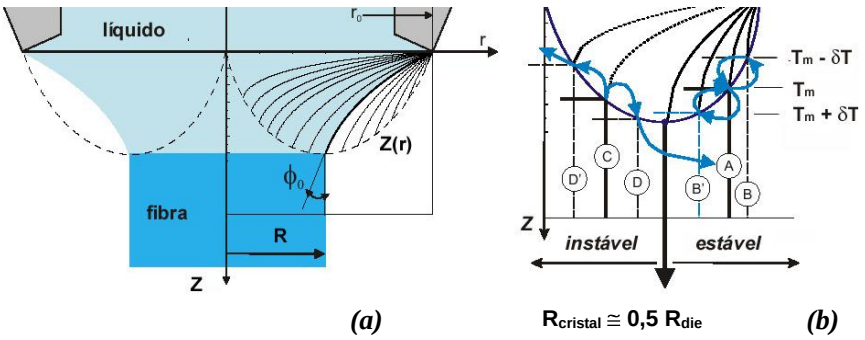


Figura 2. 3-Representação dos parâmetros de crescimento na interface durante o processo de puxamento de fibras pelo método μ-PD [33].

Uma secção transversal uniforme é obtida quando o ângulo de crescimento ϕ for constante e igual a ϕ_o, ângulo formado pela condição de equilíbrio termodinâmico na interface das três fases: cristal, líquido e gás ambiente (ângulo de molhamento). O valor de ϕ_0 independe dos parâmetros de crescimento e assume valores diferentes para cada tipo de material em estudo. Perturbações na altura do menisco levam à flutuações no diâmetro da fibra (ou seja, o raio *R*), de acordo a *Equação* [6]:

$$\frac{dR}{dt} = \nu_c \cdot tan(\delta\phi) = \left(\nu - \frac{dh}{dt}\right) tan\delta\phi \neq 0 \qquad \textbf{(2.2)}$$

onde ν e ν_c são as velocidades de puxamento e de cristalização, respectivamente; *dh*/*dt* a velocidade de deslocamento da interface em relação ao cadinho, e $\delta\phi = \phi - \phi_0$ a perturbação do ângulo de crescimento.

Segundo o princípio de conservação da massa, o comprimento da zona fundida e o seu volume devem ser mantidos constantes para manter a estabilidade do

crescimento da fibra. O transporte de massa é basicamente feito por difusão no líquido (considera-se nulo o efeito de difusão no sólido). Durante o crescimento em estado-estacionário de uma fibra com diâmetro constante, o deslocamento da interface é nulo e, portanto, *dh*/*dt=0.* A *Equação (2.2)* pode ser reescrita como:

$$\frac{dR}{dt} = \nu \cdot tan\,\delta\phi \qquad \textbf{(2.3)}$$

A *Equação (2.3)* explica o fato de ser possível na técnica de μ-PD a obtenção de fibras com diâmetro constante, por vários centímetros, sem modificar os parâmetros de controle. Segundo a análise feita por Surek [34], o crescimento passa a condição de estabilidade se o valor de ϕ_0 não exceder, o dobro do valor de ϕ.

No que se refere à geometria do menisco no processo de crescimento de uma fibra, deve ser obedecida uma condição de estabilidade que relaciona a altura do menisco h_M e o raio R do cristal em crescimento. Para o método μ-PD, a relação entre h_M e R é dada por [35]:

$$h_{M_{max}} = R\cos\phi\left[\cosh^{-1}\left(\frac{R_{capilar}}{R\cos\phi}\right) - \cosh^{-1}\left(\frac{1}{\cos\phi}\right)\right] \qquad \textbf{(2.4)}$$

Rudolph et. al [36], encontraram uma boa concordância entre os dados experimentais e calculados a partir da *Equação (2.4)*. Estudos feitos pelos autores para o método μ-PD, mostram que a região de estabilidade para o puxamento de fibras com diâmetro constante é dada apenas para a condição em que $0{,}6 \times D_{capilar} < D_{fibra} < 0{,}9 \times D_{capilar}$. Esta condição é representada pela região estável da Figura 2. 3 *(b)*.

Variações na velocidade de puxamento da fibra, levam à instabilidades no capilar. Por exemplo, se há uma redução do raio da fibra devido à um aumento na velocidade de puxamento, tem-se um decréscimo da altura “permitida” do menisco e, conseqüentemente, o crescimento torna-se instável, representado pela região instável da Figura 2. 3*(b)*. A partir deste ponto, o diâmetro da fibra em crescimento ou tende a aumentar e retornar à região de estabilidade ou começa a reduzir sistematicamente até que a mesma se destaque do líquido.

A velocidade de puxamento υ é limitada e controlada pela equação de balanço de calor na frente de cristalização:

$$\upsilon = \frac{1}{\rho_S \Delta H_f} \left(K_S G_S - K_L G_L \right) \qquad \textbf{(2.5)}$$

onde: ρ_S é a densidade do cristal; ΔH_f é o calor latente de cristalização; K_S *e* K_L as condutividades térmicas nas fases sólida e líquida, respectivamente; G_L *e* G_S os gradientes axiais de temperatura nas fases sólida e líquida (menisco).

Geralmente, o crescimento das fibras é feito sob altas velocidades de puxamento, devido aos grandes valores do gradiente térmico na interface sólido-líquido medidos na técnica μ-PD (da ordem de 10^3 K/cm). Os altos valores do gradiente de temperatura obtidos por este método são os responsáveis pelas velocidades de puxamento muito maiores do que àquelas obtidas no crescimento de cristais volumétricos.

2.3. Elementos Terras-raras em matrizes fluoretos

Os elementos designados por terras-raras são compostos por dois elementos do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze elementos da série lantanídica (do lantânio ao

lutécio). A configuração eletrônica das terras-raras está indicada na Tabela 2.1. Nesta tabela, apenas os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do xenônio seguida do preenchimento seqüencial da camada 4f. A propriedade mais relevante destes elementos é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior [37].

As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada 4f completa (Tabela 2.1). No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$. Entre os Lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+. Alguns, no entanto, aparecem também em estados 2+ e 4+. As camadas externas totalmente preenchidas tornam os terras-raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades ópticas.

TABELA 2.1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

ELEMENTO	CONFIGURAÇÃO
Sc (21)	$[Ar]3d^{1}4s^{2}$
Y (39)	$[Kr]4d^{1}5s^{2}$
La (57)	$[Xe]5d^{1}6s^{2}$
Ce (58)	$[Xe]4f^{1}5d^{1}6s^{2}$
Pr (59)	$[Xe]4f^{3}6s^{2}$
Nd (60)	$[Xe]4f^{4}6s^{2}$
Pm (61)	$[Xe]4f^{5}6s^{2}$
Sm (62)	$[Xe]4f^{6}6s^{2}$
Eu (63)	$[Xe]4f^{7}6s^{2}$
Gd (64)	$[Xe]4f^{7}5d^{1}6s^{2}$
Tb (65)	$[Xe]4f^{9}6s^{2}$
Dy (66)	$[Xe]4f^{10}6s^{2}$
Ho (67)	$[Xe]4f^{11}6s^{2}$
Er (68)	$[Xe]4f^{12}6s^{2}$
Tm (69)	$[Xe]4f^{13}6s^{2}$
Yb (70)	$[Xe]4f^{14}6s^{2}$
Lu (71)	$[Xe]4f^{14}5d^{1}6s^{2}$

Como já foi dito, os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que os elementos terras-raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível (Figura 2.4). As transições dos íons TR^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, Judd [38] e Ofelt [39] trabalhando independentemente, consideraram as transições nas terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^n$ e 5d. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, a abordagem desta teoria não é o objetivo deste trabalho. Para melhor compreender as propriedades espectroscópicas desses íons, será discutido apenas o que acontece na absorção e na emissão ópticas dos mesmos:

Absorção: Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico [37], as transições f-f dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em um íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade, como por exemplo, a transição f-d (lembrando que os números quânticos secundários *p* e *f* são ímpares e *s* e *d* são pares). Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como as f-f por exemplo. A blindagem dos elétrons do orbital 4f também nos mostra

que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos, por exemplo.

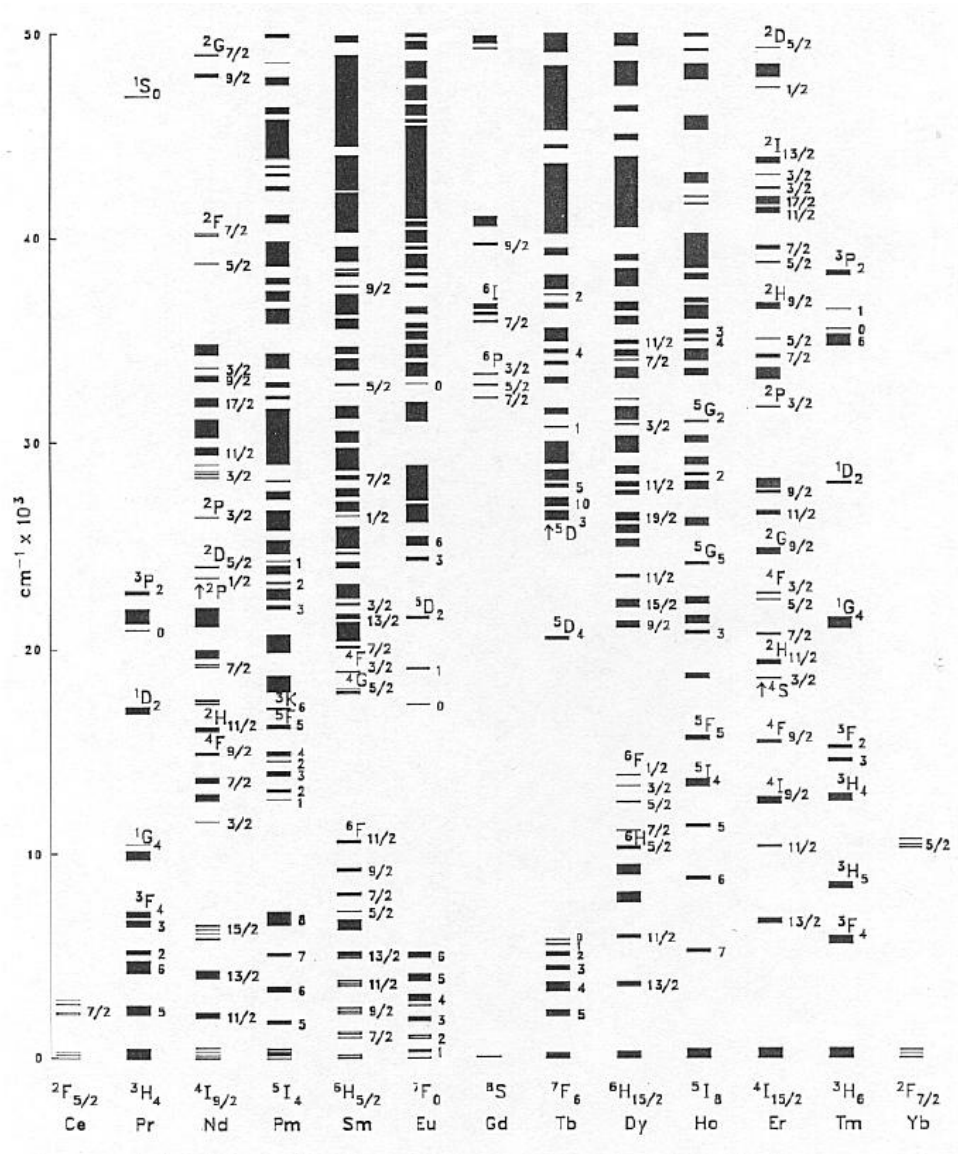


Figura 2.4-Diagrama de níveis de energia dos íons de terras-raras trivalente obtidos para o cristal de LaF_3 [40].

Luminescência: as emissões dos íons de terras-raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^n$. Na ausência de qualquer

interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Colombianas, a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de 20.000 cm^{-1}. Existem ainda algumas outras interações que podem ser consideradas, como é o caso das interações spin-órbita que podem levar a separações da ordem de 1000 cm^{-1}. Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais J estejam bem separados [41]. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado numa energia muitas vezes acima do estado fundamental. Portanto o primeiro estado excitado é essencialmente depopulado de elétrons, exceto em temperaturas muito altas [41].

Em função das características estruturais dos cristais do tipo fluoreto, os íons terras-raras sob a forma trivalente podem ser introduzidos em diversas concentrações nestas matrizes. A incorporação da terra-rara no BaYF é dada pela substituição do íon Y^{3+} [42]. Na tabela 2.2 é indicado o raio iônico e a energia de substituição do íon Y^{3+} por TR^{3+} no cristal BaYF, calculada por métodos computacionais.

Tabela 2.2- Raio iônico e energias de substituição de acordo com [42] para íons TR^{3+} no BaYF.

Terras-raras	Pr	Nd	Tb	Dy	Y	Er
Raio iônico (Å)	1,27	1,25	1,18	1,17	1,16	1,14
$E_{Y \rightarrow TR}$ (eV)	0,74	0,64	0,32	0,36	-----	0,25

Estudos a respeito das propriedades ópticas destes compostos têm confirmado sua potencial aplicação como meio ativo, tanto em materiais simplesmente dopados como em casos de combinação de diferentes tipos de íons terras-raras.

A conversão ascendente (*up-conversion*) refere-se a processos de transferência de energia que produzem populações de estados excitados cujas energias são maiores que a energia do fóton absorvido. O processo de conversão ascendente em energia, conforme é chamado, foi inicialmente investigado por Auzel [43], sendo bastante estudado como processo de transferência de energia entre os íons terras-raras presentes em uma matriz cristalina**.**

Lasers baseados em processos de conversão ascendente são eficientes fontes de radiação coerente (laser) na região do ultravioleta ao visível. Na conversão ascendente de estados eletrônicos, geralmente ocorre uma absorção seqüencial de dois ou mais fótons por níveis intermediários metaestáveis de energia entre o estado fundamental e o nível emissor. Este nível age como um reservatório de energia. Neste processo, um fóton de bombeamento popula um estado metaestável e um segundo fóton popula outro estado metaestável. Neste processo de duas etapas podemos ter emissões de qualquer um dos níveis envolvidos no processo. Desta forma a emissão do estado excitado ocorre em um comprimento de onda menor que ao do fóton de bombeamento ("emissão anti-Stokes").

Os processos de transferência de energia por conversão ascendente, podem ser classificados em: absorção de estado excitado, ESA ou ESAPR (*"excited-state absorption of pumping radiation"*), conversão ascendente por transferência de energia ou ETU (*"energy-transfer up-conversion"*), sensitização cooperativa, luminescência cooperativa e geração de segundo harmônico (GSH).

No processo de absorção de estado excitado (ESA), a conversão ascendente ocorre em um único íon, porém, no processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) há o envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon separadamente poderá absorver um fóton de bombeamento populando o nível metaestável. A presença de um estado metaestável intermediário do sistema é

necessária para que ocorra o processo de ETU. Neste processo tanto o íon doador (D) como o íon aceitador (A), absorvem o fóton promovendo a transição de ambos para o estado metaestável.

A Figura 2.5 ilustra o processo de ETU em um diagrama esquemático para um par de íons. Após o bombeamento, cada fóton é absorvido por um dos íons D ou A. O comprimento de onda do fóton corresponde à transição *1→2'* e a rápida relaxação do nível *2'* popula o nível *2*

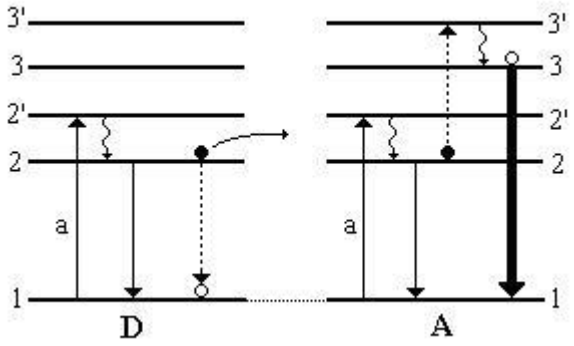


Figura 2.5. Esquema do processo de transferência de energia por conversão ascendente para dois íons. Os círculos sólidos representam a população do nível *2* antes da transferência de energia, enquanto os círculos abertos representam a população do nível *1* e *3* após a transferência de energia [44].

A população do nível *2* pode decair por radiação para o estado fundamental como indicado na Figura 2.5, ou pode ser transferida ao íon vizinho. Este processo é indicado pelas linhas tracejadas e resulta na promoção do íon A para o nível *3'* de forma não radiativa. Uma rápida relaxação do nível *3'* popula o nível *3*, na qual pode subseqüentemente emitir uma radiação na transição *3→1*. Não é necessário que a energia da transição *2→1* seja idêntica a da transição entre os níveis *2* e *3'*, sendo que, o excesso ou a falta de energia deve ser compensado pelos fônons da rede.

Capítulo 3 – Materiais e métodos

3.1 - Cristais de fluoreto de bário e ítrio.

O cristal de fluoreto de bário e ítrio (BaYF) é uma matriz com estrutura monoclínica e simetria espacial C_2/m. Contém duas moléculas por cela unitária (Figura 3. 3), e seus parâmetros de rede são a= 6,972 Å, b= 10,505 Å, c= 4,260 Å com ângulo β entre os eixos a e c de 99,76° [28].

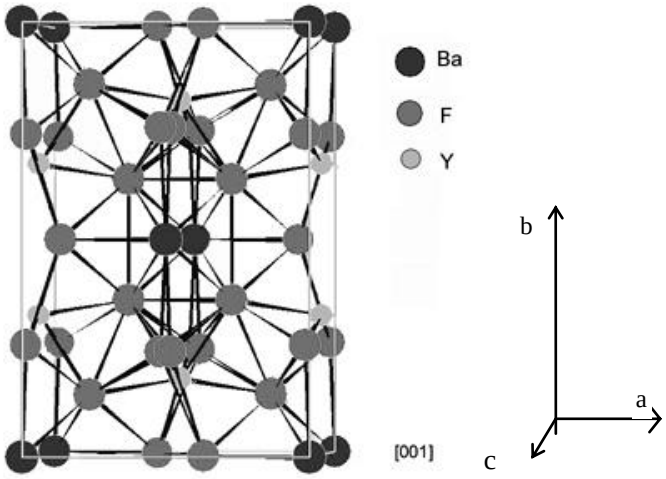


Figura 3. 3- Estrutura cristalina da cela unitária da matriz BaY_2F_8 (BaYF) [44].

Trata-se de um material birrefringente e opticamente transparente deste o infravermelho (1,5μm), até o ultravioleta (0,125μm). Assim como no cristal de YLF o íon de terra-rara (3+) ocupa a posição do ítrio (Y^{3+}) na rede cristalina do BaYF, ou seja, sem compensação de carga. É um material atrativo no desenvolvimento de lasers do estado sólido devido a algumas propriedades como: sua condutividade térmica e sua baixa energia de fônons - possui valor estimado em 415cm^{-1}, o qual é um valor relativamente baixo comparado aos óxidos [20]. Outro fator interessante é

que sua estrutura monoclínica pode compensar lentes térmicas formadas sob um forte bombeamento, assim como acontece no $LiYF_4$, e ao contrário ao observado em cristais de estrutura cúbica como, por exemplo, o cristal de YAG [45]. Estas características favorecem seu uso em sistemas bombeados por lasers de diodo com alta eficiência de conversão. Na TABELA 3. 3 são apresentadas algumas propriedades deste material.

TABELA 3. 3- Propriedades físico-químicas do cristal BaYF [12, 20, 46].

Estrutura Cristalina	Monoclínica
Parâmetros de rede	a= 6,9829 Å b= 10,519 Å c= 4,2644 Å β = 99,676° V = 308,78 $Å^3$
Densidade	4,97g/cm^3
Peso molar	467,12g
Ponto de Fusão	960ºC
Condutividade térmica	0,06W/cmºC
Coeficiente de expansão térmica	Eixo a $\rightarrow$ $17x10^{-6}K^{-1}$ Eixo b $\rightarrow$ $18,7x10^{-6}$ K^{-1} Eixo c $\rightarrow$ $19,4x10^{-6}$ K^{-1}
Dureza	4 – 5 Mohs
Faixa de transparência óptica	0,125-15 μ m
Índices refrativos médio	n_x= 1,4891 n_y = 1,5100 n_z = 1,4980

Existem na literatura diversos trabalhos sobre as relações de fases do sistema binário BaF_2-YF_3. Segundo Ippolitov, *et al.* [47], o único composto isolado no sistema BaF_2-YF_3 é o composto BaY_2F_8 monoclínico formado a partir de um líquido de composição estequiométrica. Segundo Sobolev e Tkachenko [13, 15], o comportamento térmico do composto BaYF é caracterizado por uma transição

polimórfica de uma “fase-β” monoclínica para uma “fase-α” ortorrômbica, além da formação de soluções sólidas com até 1% de excesso de YF_3. A temperatura da transição difere em cada lado do composto: é 928°C no lado rico em BaF_2 e cai para 920°C no lado das soluções sólidas ricas em YF_3. O diagrama de fases também prevê um eutético (ou seja, a partir de uma fase líquida, há a solidificação dois diferentes sólidos) no lado rico em YF_3 a 940°C, um eutético no lado rico em BaF_2 a 946°C, e a fusão congruente do composto em T_f = 960°C (Figura 3.4). Neste mesmo estudo os autores, no entanto, citam a dificuldade de separar experimentalmente esses eventos térmicos que ocorrem nas composições em torno do BaYF a altas temperaturas, e não descartam a hipótese que estudos posteriores cheguem a diferentes interpretações dos processos de equilíbrio de fases que ocorrem nessa região. Em outras palavras, o diagrama de fases da literatura, ao menos em torno do BaYF, não é conclusivo. O comportamento térmico desse composto é particularmente sujeito à reavaliação, uma vez que a transição polimórfica e a formação de soluções sólidas descritas pelos autores não foram observadas diretamente, mas inferidas a partir dos resultados de análise térmica [48].

Segundo Kaminskii, *et al* [5], a fase monoclínica do BaYF sofre uma transição do tipo ortorrombica-monoclínica, um pouco abaixo da temperatura de fusão (985ºC) mas pelo fato deste composto apresentar um considerável efeito de super-resfriamento, é possível cristalizar, sob gradiente adequado, diretamente a fase monoclínica omitindo–se desta forma a transição de fase. Ainda, segundo Kaminskii, qualquer desvio da composição estequiométrica (33.33 mol% BaF_2 : 66.66mol% YF_3) resulta no crescimento de cristais de baixa qualidade óptica.

A figura 3.2 mostra o diagrama de fases proposto por Sobolev e Tkachenko [13, 15, 48]; na Tabela 3.2 são identificadas as fases presentes em regiões deste diagrama de fases segundo estes autores.

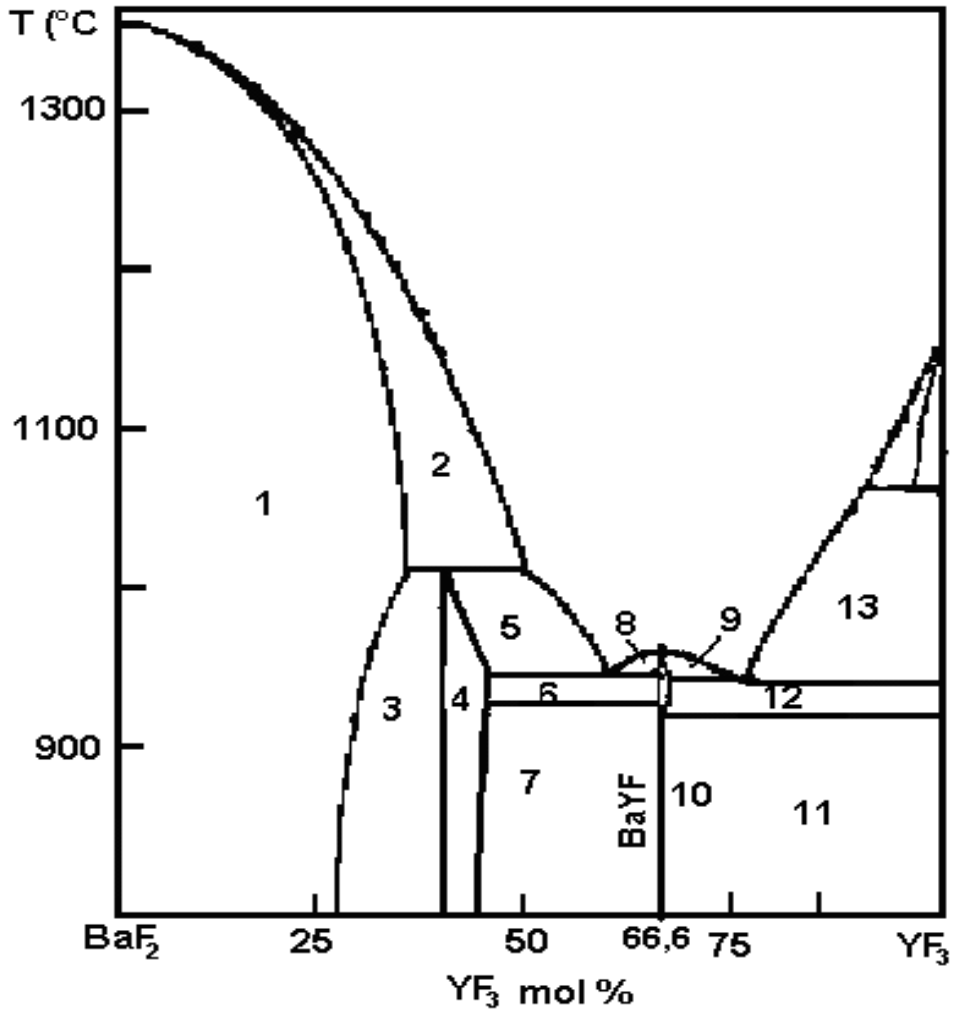


Figura 3.4 – Diagrama de fases do sistema BaF_2-YF_3 onde a região indicada pelo número 10 corresponde a região de formação da fase estequiométrica BaY_2F_8 [13, 15].

TABELA 3.4- Fases presentes em cada região do diagrama de fases [13, 15, 48].

	Fases		Fases
1	$Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$	**8**	$L+\alpha BaYF$
2	$L+Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$	**9**	$L+\beta BaYF$
3	$Ba_{1-x}Y_xF_{2-x}+Ba_{4\pm x}Y_{3}$	**10**	$\beta BaYF$
4	$Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$	**11**	$\beta BaYF+YF_3$
5	$L+Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$	**12**	$\alpha BaYF+YF_3$
6	$Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}+\alpha Ba$	**13**	$L+YF_3$
7	$Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}+\beta Ba$		

3.2. Síntese de fluoretos

O flúor é um elemento químico de símbolo F pertencente ao grupo dos halogênios, ou grupo VIIa da tabela periódica, juntamente como o cloro, bromo e iodo. É o mais eletronegativo e o mais reativo de todos os elementos químicos. Sua extrema reatividade, que se traduz em forte tendência à formação de compostos, atribui-se à facilidade com que atrai elétrons e ao seu reduzido tamanho atômico. Combina-se com todos os demais elementos químicos, exceto o hélio, o argônio e o criptônio.

Descoberto por Carl Wihelm Scheele em 1771, o gás flúor (F_2) foi isolado pela primeira vez em 1886 por Henri Moissan, por meio da eletrólise do ácido fluorídrico anidro, processo ainda hoje empregado industrialmente na obtenção desse gás. Encontrado em pequenas quantidades na água do mar, nos ossos, nas unhas e dentes de animais, o flúor ocorre na natureza como fluoreto de cálcio (CaF_2) na fluorita [49].

O flúor e elementos derivados como o HF, apresentam-se como gases de odor irritante e propriedades tóxicas. Dessa forma, devem ser manuseados com grande cuidado, devendo-se evitar qualquer contato com a pele ou com os olhos, usando-se equipamentos de proteção.

Tanto o F_2 como outros gases a base de flúor como o HF e o CF_4 são amplamente utilizados na preparação de diversos compostos fluorados. O uso da forma gasosa de HF, como agente fluorinante, ocorreu inicialmente em 1953, por Zalkin e Templeton [50] para a transformação de TR_2O_3 em TRF_3, em grande escala, onde TR = terras-raras. Este processo também conhecido por hidrofluorinação é descrito pela reação:

$$TR_2O_3(s) + 6\ HF\ (g) \overset{T}{\Leftrightarrow} \rightarrow 2\ TRF_3\ (s) + 3\ H_2O(g) \qquad \textbf{(3.1)}$$

onde $TR_2O_3(s)$ é o óxido; HF ácido fluorídrico no estado gasoso; $TRF_3(s)$ o fluoreto formado após a reação, e T a temperatura de reação.

No caso da preparação de fluoretos multicomponentes, é recomendável a utilização de reações desta natureza, ou seja, reações de estado sólido, em que podem ser obtidos haletos diversos em condições estritamente anidras [51]. Em razão dos íons F^-, OH^- e O^{2-} apresentarem raios iônicos similares, os mesmos são facilmente substituíveis na rede cristalina [52, 53]. Por esta razão sínteses de materiais por via úmida pode resultar em fluoretos com pequenas concentrações de oxifluoretos ou a presença de íons hidroxila na rede. No caso particular de materiais para aplicações ópticas a presença da banda característica do íon OH^- pode significar perda de eficiência nos processos ópticos desejados.

Para evitar a ocorrência de reações parasitas (principalmente devido a umidade e oxigênio normalmente presentes no ambiente), as quais podem introduzir impurezas indesejadas nos compostos finais, é sempre indicada à utilização de uma atmosfera fluorinante no processo de preparação de fluoretos [54, 55, 56].

A reação de hidrólise resultante da contaminação por umidade, pode ser descrita pela equação:

$$F^{-}(s) + H_2O\,(g) \overset{T}{\Leftrightarrow} OH^{-}(s) + HF(g) \qquad \textbf{(3.2)}$$

onde F^- representa o íon flúor na matriz, s é a fase condensada (sólida ou líquida), g é a fase gasosa, e T a temperatura de reação. Se durante esta reação, for fornecido um fluxo de HF, o deslocamento da reação para a esquerda será favorecido, diminuindo assim a probabilidade de hidrólise no material.

A utilização da atmosfera reativa no processamento dos fluoretos, também pode reduzir a incorporação de outros tipos de impurezas no material hospedeiro, cuja reação pode ser induzida pela presença de íons OH^- na atmosfera [57] como por exemplo, o íon O^{2-}, que possibilita a formação de oxifluoretos.

É importante salientar ainda que no caso de materiais higroscópicos , como os fluoretos, as fontes de impurezas podem estar não apenas na atmosfera do sistema de síntese, mas também no próprio material de partida. A reação de hidrolise ocorre na presença de vapor de água, sendo o íon F^- na fase condensada substituído pelo íon OH^-, com a produção de ácido fluorídrico (HF) gasoso. Assim dependendo das condições de armazenamento dos materiais os mesmos podem conter contaminações previamente ao processo de fusão.

Tendo em vista que a obtenção de cristais fluoretos com boa qualidade óptica, é fortemente dependente tanto da pureza dos materiais de partida como das condições de síntese aplicadas, para assegurar-se o grau de pureza dos compostos sintetizados neste trabalho, utilizou-se preferencialmente compostos-base (BaF_2, YF_3 e TRF_3) obtidos a partir da hidrofluorinação dos respectivos óxidos (Y_2O_3 e TR_2O_3),

e/ou carbonatos ($BaCO_3$), como materiais de partida e, em sistemas que permitiram a fusão dos materiais sempre sob atmosfera fluorinante (HF).

O sistema de síntese utilizado é apresentado esquematicamente na figura 3.3. O mesmo consiste de um forno resistivo, confeccionado no IPEN, com temperatura máxima de operação de 1000ºC e um tubo flangeado de platina como reator (ou câmara de reação). O forno é ligado a um controlador de temperatura, marca Eurotherm, onde é estabelecido um programa de aquecimento/resfriamento de acordo com o material a ser sintetizado. Por questões de segurança o sistema é montado dentro de uma capela resistente ao ácido fluorídrico. O transporte de gás para o sistema é realizado através de uma tubulação de cobre, revestida de teflon e aquecida no caso de gases reativos (HF) e de mangueiras tipo “poly-flo” para o gás de arraste (Ar) .

O procedimento para obtenção do fluoreto de bário consistiu nas seguintes etapas: após a pesagem do material em navícula de Pt, o mesmo foi introduzido na câmara de reação de Pt e aquecido lentamente sob fluxo de Ar até a temperatura de 500ºC, para eliminação de umidade e oxigênio residual no sistema. Em seqüência, o material foi aquecido até 800ºC a taxa de 1,5ºC/min, sob fluxo de ácido fluorídrico gasoso e argônio. O sistema foi mantido nestas condições por duas horas e em seguida resfriado rapidamente. À temperatura de 500ºC o fluxo de HF foi interrompido, sendo mantido o fluxo de Ar até a temperatura ambiente para eliminação de resíduos de HF. O argônio usado foi de alta pureza (99,999%), sendo adicionalmente tratado quanto a presença de oxigênio e umidade através de armadilhas de cobre e “*molecular sieve*”. O procedimento empregado para a obtenção do fluoreto de ítrio foi similar, diferindo apenas no programa de temperatura utilizado: a taxa térmica usada na segunda etapa do aquecimento foi de 2,5ºC/min e na temperatura máxima de processamento, 850ºC. Os fluoretos de elementos terras-raras utilizados foram preparados, anteriormente a este estudo, por processo similar de hidrofluorinação.

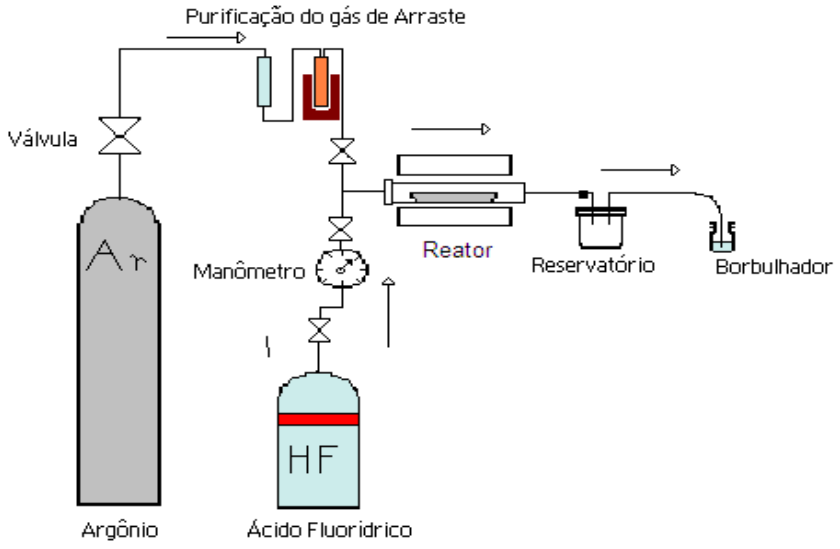


Figura 3.3: Desenho esquemático do sistema de síntese.

Para síntese do composto BaYF puro e dopado com TR foi utilizado o mesmo sistema de síntese; os compostos base foram pesados, considerando-se a composição estequiométrica (BaF_2 – 33,33mol% e YF_3 - 66,67 mol%) e a adição em massa de dopante correspondente às concentrações desejadas. Após a pesagem e deposição em navículas de platina (Pt), os compostos eram fundidos a temperatura de 980ºC (*set-point* do controlador de temperatura) sob um fluxo de HF como agente fluorinante e argônio como gás de arraste. Cabe mencionar que de forma análoga ao procedimento de hidrofluorinação, as sínteses de BaYF foram sempre precedidas de um tratamento térmico, até 500ºC a fim de eliminar resíduos de água eventualmente presentes no sistema.

3.3- Fuzão por Zona

A **figura 3.4** mostra esquematicamente o sistema de Fusão por Zona, desenvolvido no laboratório do IPEN. O sistema é constituído de um tubo flangeado

(tubeira ou câmara de reação) de platina, refrigerado a água. A câmara de reação, sob fluxo de HF/argônio é aquecida por um forno resistivo tipo globar, o qual movimenta-se ao longo da câmara com velocidade constante, monitorada por um controlador de velocidade. A zona de fusão foi estimada como sendo da ordem de 22 a 25 mm.

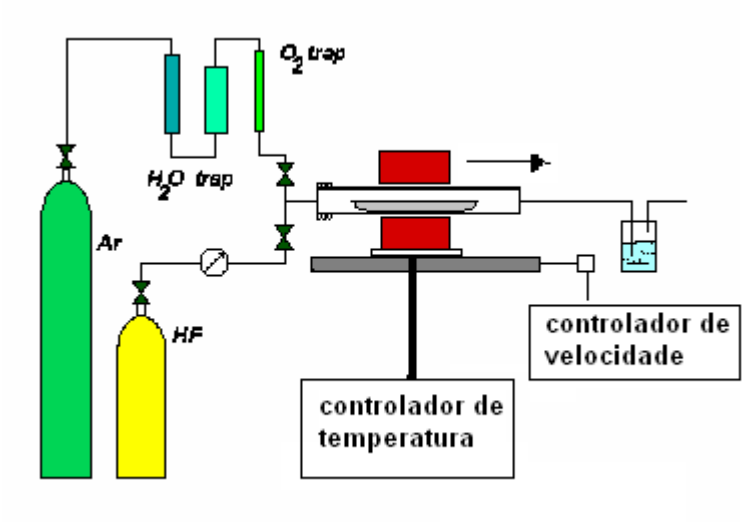


Figura 3.4- Desenho esquemático do sistema de Fusão por Zona**.**

Para o crescimento dos cristais pela técnica de Fusão por Zona (FZ), o material previamente sintetizado é inserido na câmara de reação e aquecido sob fluxo de Ar até a temperatura de 550ºC. A câmara de reação juntamente com a navícula de platina e o material de partida são aquecidos pelo forno resistivo em movimento com uma velocidade de avanço rápida (da ordem de 5-10 cm/h). Nesta etapa são feitos vários ciclos a fim realizar-se um tratamento térmico para eliminação de umidade eventualmente presente no sistema. Em uma segunda etapa o forno em movimento é aquecido até 750ºC e seqüencialmente até 900°C, permanecendo nestas temperaturas em pelo menos um ciclo completo, sob uma atmosfera mista de HF/argônio. Ao fim deste tratamento térmico, o forno é posicionado no início da navícula e a temperatura ajustada para a temperatura de fusão. Após estabilização do

sistema é dado inicio ao processo de fusão por zona, com velocidades lentas características do processo de crescimento (da ordem de 2-4 mm/h).

3.4- Micro-pulling-down.

Para o crescimento de fluoretos, o material de partida e a câmara de crescimento devem estar livres de umidade e oxigênio. Desta forma, os sistemas utilizados devem ter prioritariamente câmaras de crescimento que permitam o controle de atmosfera. Ainda, o mesmo deve ser acoplado a um sistema de vácuo que permita o tratamento térmico do material e da câmara de crescimento para a eliminação de qualquer traço de umidade e/ou outras fontes de contaminações.

A **figura** 3.5 (a) mostra o sistema comercial modificado de μ-PD resistivo do Laboratório de Fibras do CLA-IPEN. O sistema é constituído por sistema de translação com motor de passo acoplado a um controlador eletrônico, que é responsável pelo puxamento com velocidade controlada; uma câmara de crescimento de quartzo com conexão para sistema de vácuo; e um sistema de aquecimento resistivo cujo controle é feito pela passagem de corrente no cadinho e no *after-heater*. O interior da câmara de crescimento de quartzo é mostrado em detalhe na **figura** 3.5(b). O cadinho e o *after-heater* são mostrados na **figura** 3.5 (c). Este sistema permite operação sob fluxo contínuo de gás ou sob vácuo.

O Laboratório de crescimento de fibras do CLA dispõe também de um sistema de μ-PD indutivo. O mesmo foi projetado e montado no laboratório a partir de um sistema comercial de puxamento modelo *Linn High Therm*; um sistema de aquecimento indutivo da *Inductoheat,* modelo *Versa Power*; e uma câmara de quartzo

que permite o controle da atmosfera de crescimento (fluxo ou vácuo da ordem de 10^{-2}torr). Este sistema é mostrado na **figura** 3.6.

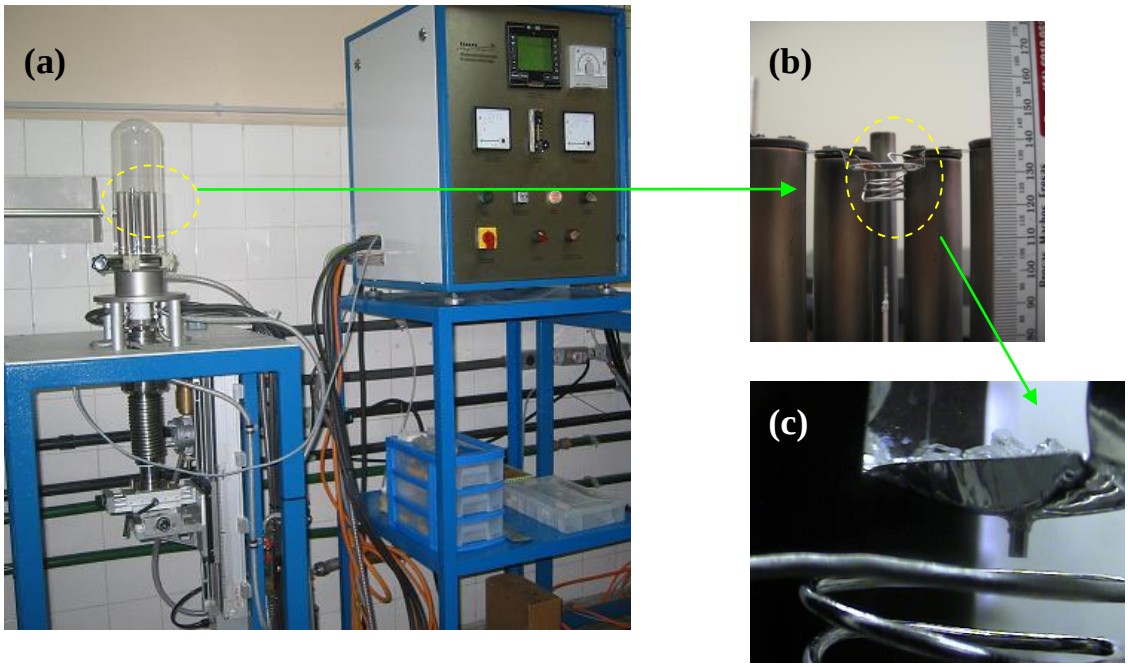


Figura 3.5- Fotografia do sistema *micro-pulling-down* (resistivo): (a) sistema adaptado para crescimento de fluoretos; (b) interior da câmara de crescimento; (c) cadinho e after-heater com carga no cadinho para início do puxamento da fibra.

Figura 3.6- Fotografia do sistema *micro-pulling-down* (indutivo).

3.5- Métodos de Caracterização

3.5.1 Difração de Raios-X e difração de nêutrons

O método de difração de raios-X é de grande importância na análise microestrutural. Permite obter informações sobre a natureza e os parâmetros da rede, presença de defeitos na rede cristalina, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais [58, 59].

O princípio de análise por DRX baseia-se no fato de que um átomo individualmente espalha o feixe incidente de raios-X em todas as direções, porém, quando os átomos estão regularmente espaçados em reticulado cristalino, dependendo da relação entre os comprimentos de onda, espaçamentos interplanares e ângulos de incidência, o feixe espalhado poderá satisfazer as condições de difração de Bragg. A lei de Bragg rege as direções de difração segundo a equação:

$$n\lambda = 2d\,\theta sen\,2 \qquad \text{com} \qquad \theta_i = \theta_r \qquad \textbf{(3.3)}$$

onde θ_i é o ângulo de incidência entre o feixe e o plano cristalino, e θ_r é o ângulo de reflexão; *d* é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda, e *n* é um número inteiro.

As intensidades dos feixes difratados são mapeadas em uma faixa de ângulos sendo possível construir-se um difratograma, ou seja um gráfico no qual a intensidade dos feixes refletidos é colocada em função do ângulo de difração, ou outros parâmetros relacionados. A partir destes dados é possível identificar as fases presentes comparando-se seu perfil de difração com outros perfis em bancos de dados [60].

Para realização das medidas as amostras foram trituradas em um almofariz até a obtenção de um pó fino, o qual foi peneirado, para obtenção de granulação homogênea. As amostras estudadas neste trabalho foram submetidas à difração de raios-X (DRX) a temperatura ambiente, em um difratômetro RIGAKU DMAX 2000/PC, em uma faixa 2θ de 14 a 74 ^{o}, modo "step scan" com passo de 0.02^{o}, radiação CuK_{α} da Universidade Federal de Sergipe. A análise quantitativa das fases presentes foi realizada usando-se o método de Rietveld (programa DBWS-9807a) [61] em colaboração com o Laboratório de Difração de Nêutrons do IPEN-CPqR.

A técnica de difração de nêutrons é uma técnica similar a difração de raio-x, embora existam algumas diferenças devido o tipo de interação do nêutron com a matéria. Enquanto os fótons de raios X interagem com os elétrons em órbita em torno do núcleo, os nêutrons o fazem diretamente com o próprio núcleo, podendo ou não interagir com os elétrons. Neste caso a interação se dá entre o momento magnético do nêutron e os momentos magnéticos dos átomos de alguns elementos, os quais são produzidos por elétrons desemparelhados em órbita em torno dos núcleos. Assim algumas vantagens da DN em relação a DRX são: o nêutron tem momento magnético e conseqüentemente com ele se pode estudar a estrutura magnética dos materiais; a amplitude de espalhamento coerente de nêutrons dos elementos depende de propriedades do núcleo e não de suas camadas eletrônicas, sendo assim, elementos leves podem espalhar tão intensamente quanto alguns elementos pesados, o que não ocorre com raios-x.

Um difratômetro de nêutrons assemelha-se a um difratômetro de raios X, mas com dimensões muitas vezes maiores, devido à grande penetrabilidade dos nêutrons na maioria dos materiais, o que gera a necessidade de blindagens de radiação volumosas e pesadas. As medidas de difração de nêutrons deste estudo foram feitas em um difratômetro de nêutrons instalado no reator nuclear IEA-R1 (tipo piscina) do IPEN-CNEN/SP [62]. A coleta de dados é feita por um detector sensível à posição

(PSD), onde foi medido um intervalo angular de 10° à 130°, em passos angulares de 0,05° com comprimento de onda de 1,412 Å.

O método de Rietveld é uma ferramenta matemática útil para a análise de padrões de difração de partículas (inclusive raios-X) em materiais cristalinos. Neste método, compara-se o perfil de um difratograma obtido a partir da amostra a um perfil de um difratograma teórico, calculado segundo um modelo de estrutura cristalina presumido para o material. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados, refinando-se sucessivamente o ajuste da curva teórica [63].

3.5.2- Espectrometria de fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).

O espectrômetro de fluorescência de raios-X é um instrumento que determina qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. É uma técnica não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos ou pós, sendo por esta razão interessante para a caracterização de cristais.

Na técnica de EDX capta-se os raios-X gerados pela interação entre os elétrons do feixe incidente e a nuvem eletrônica dos átomos da amostra. Embora muitos raios-X sejam gerados pelo frenamento dos elétrons do feixe mediante colisões inelásticas, outro processo de emissão consiste no decaimento eletrônico que ocorre em átomos excitados por tais colisões inelásticas com o feixe. Neste segundo processo, as energias dos raios-X são intrinsecamente relacionadas aos níveis eletrônicos dos átomos emissores. Através da identificação e quantificação destes raios-X característicos, a técnica de EDX permite inferir a composição elementar da amostra. A sensitividade da técnica está fortemente ligada à massa dos elementos

químicos. Elementos muito leves emitem poucos raios-X, e podem não ser detectados. Além disso, a resolução é relativamente baixa em virtude das propriedades dos detectores usados. Os detectores de EDX operam através de cristais cintiladores; um fóton captado ioniza elétrons no cristal, gerando uma voltagem que é proporcional a sua energia. Fótons de diferentes energias são captados ao mesmo tempo, e o sinal gerado por eles é separado de acordo com a energia original de cada fóton. Esses detectores permitem a realização de medidas rápidas, porém sua resolução é relativamente baixa. Em virtude disso, a técnica EDS ou EDX tem caráter mais qualitativo do que quantitativo, sendo às vezes classificada como uma técnica semi-quantitativa.

Para investigação da distribuição de dopantes nos cristais crescidos, amostras sólidas cristalinas "como–crescidas" foram submetidas a análise por EDX em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720, da Shimadzu. A varredura foi feita ao longo dos lingotes de fusão por zona a cada 1 cm (ou 2cm dependendo da qualidade do lingote) com tempo de leitura de 100s por ponto; sem controle de atmosfera (ao ar) e com colimador de 3mm. A corrente e a tensão do tubo foi ajustada em 50KV e 10 μA. As medidas foram feitas no CCTM-IPEN, sob orientação do Dr. José Martinelli.

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópios eletrônicos são dispositivos que empregam elétrons, ao invés de fótons, para gerar imagens. Estes aparelhos operam através da incidência de um feixe normalmente intenso de elétrons de alta energia sobre uma amostra; a interação entre os elétrons incidentes e os átomos da amostra gera diversos sinais que, captados por detectores, permitem a investigação de diversas propriedades do objeto estudado. A

microscópia eletrônica de varredura (MEV) permite observar a homogeneidade química e a qualidade estrutural de uma amostra em uma escala bem mais ampliada do que a normalmente possível em microscopia óptica.

A técnica de EDS é comumente associada a microscópios eletrônicos permitindo uma avaliação conjunta da microestrutura e composição das fases presentes. A preparação das amostras é feita a partir do corte de fatias de faces paralelas e polidas, ao menos uma das superfícies, de forma a diminuir defeitos macroscópicos, e esta superfície polida é recoberta com filme de carbono. O filme tem o papel de reduzir o dano causado pela incidência do feixe eletrônico sobre a superfície da amostra. O recobrimento por carbono ou outro material adequado aumenta a condução elétrica, permitindo o escoamento dos elétrons bombardeados sobre a amostra e evitando o acúmulo dessas partículas nas pequenas regiões varridas pelo feixe. Isto é muito importante para materiais isolantes, como é o caso dos fluoretos.

Todas as micrografias foram obtidas usando-se captura de elétrons retro-espalhados. As fases presentes em cada amostra puderam ser distinguidas entre si a partir das diferenças de tonalidades com que se apresentaram nas micrografias: no modo de operação com elétrons retro-espalhados, a variação do brilho emitido pela superfície de uma amostra é fortemente relacionada a mudanças na sua massa atômica média.

A identificação das fases, se deu através de EDS, embasada nos resultados de XRD. Os resultados de EDS correspondem a medições pontuais sobre cada amostra. Ou seja, o feixe foi mantido estático por um curto tempo sobre a amostra para a captação dos raios-X característicos emitidos em um dado ponto. Ao menos uma coleta foi realizada para cada fase encontrada em cada amostra. A técnica EDS, conforme se mencionou no capítulo anterior, é mais qualitativa do que quantitativa.

Além da baixa resolução da técnica, a quantificação dos átomos de uma fase é altamente influenciada pelas massas atômicas. O flúor, por exemplo, tem massa bastante reduzida, o que dificulta sua detecção.

O microscópio eletrônico empregado foi um Stereoscan 440, marca LEO, com espectrômetro acoplado com detector de germânio; o espectrômetro e o software de operação e análise, INCA, da marca Oxford. Este microscópio pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica, LCT, da Escola Politécnica da USP.

3.5.4- Espectroscopia por Absorção e Emissão.

Os espectros de absorção das amostras foram medidos utilizando-se um espectrofotômetro de absorção óptica Varian, modelo Cary 17D/OLIS interfaceado por um microcomputador. O Cary17D/OLIS realiza medidas de absorção óptica em diferentes comprimentos de onda, tais como na região do visível, ultravioleta e infravermelho, podendo cobrir uma região do espectro de 200nm a 2500nm.

Seu funcionamento consiste na utilização de um duplo feixe de luz com um comprimento de onda selecionado, sendo que um feixe passa pela amostra e o outro por uma referência. A luz proveniente de dois tipos distintos de lâmpada cobre a região do UV, visível e infravermelho, sendo dispersa por um monocromador que seleciona o comprimento de onda de medida, direcionando-o aos dois compartimentos de medida. A amostra é fixada em um porta-amostra retangular perpendicular ao feixe. Os dois feixes de medida são então direcionados para o detector que mede suas intensidades luminosas transformando-as em sinais elétricos. Esses sinais chegam a um circuito elétrico que calcula, por meio de amplificadores operacionais, a densidade óptica que é o logaritmo da razão entre o sinal proveniente da amostra e da referência. Após esta operação, os resultados são enviados ao microcomputador onde são

registrados. Posteriormente os espectros são analisados utilizando-se um programa de tratamento de dados como o “Origin”.

Foram feitas as medidas de absorção óptica na região espectral do visível nos cristais de BaYF dopados e co-dopados com terras-raras à temperatura ambiente (300K). As amostras, cortadas com faces paralelas e polidas, foram fixadas no porta amostra do Cary17D/OLIS, obtendo-se a densidade óptica (*D.O.*) que é dada por:

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \qquad \textbf{(3.4)}$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no cristal e I é a intensidade de luz transmitida pelo cristal. A comparação entre a intensidade luminosa incidente na amostra e a intensidade transmitida permite determinar a intensidade da radiação absorvida pela impureza presente no material de acordo com a Lei de Beer que é dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \qquad \textbf{(3.5)}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, α é o coeficiente de absorção da amostra em cm^{-1} e d é a espessura da amostra em *cm*. As transições características de cada elemento terra-rara foram indexadas a partir dos níveis de energia descritos no diagrama da **figura** 2.3.

O Laboratório de Espectroscopia de Emissão (CLA) possui um sistema de excitação laser pulsado para medida de emissão luminosa constituído por um monocromador Kratos de 0,25m e o detector utilizado é uma fotomultiplicadora EMI catodo tipo S-20 com resolução temporal de 20ns. Foram feitos experimentos de emissão apenas nos cristais duplamente dopados. As amostras foram cortadas com duas faces paralelas e duas perpendiculares (forma de um paralelepípedo) sendo todas as faces polidas com lixa de carbeto de silício.

Todas as medidas de espectroscopia óptica foram feitas no Laboratório de Espectroscopia no CLA-IPEN, com o auxílio do Dr. Laércio Gomes e do Dr. André Felipe Librantz.

Capítulo 4 – Procedimentos experimentais, resultados e discussões.

Neste capítulo são apresentados os dados sobre a síntese dos materiais, os processos de crescimento por FZ e a caracterização dos materiais obtidos, bem como a avaliação sobre o processo de crescimento de fibras monocristalinas de fluoreto de bário e ítrio (BAYF).

4.1 - Síntese

Os compostos foram preparados com a composição estequiométrica (BaF_2 – 33,33 mol% e YF_3 - 66,67 mol%) de acordo com o diagrama de fases proposto por Tkachenko et al. [13], mostrado na **Figura** 3.2 (no capítulo 3), com concentrações nominais de dopantes ou co-dopantes conforme descrito na TABELA 4.1.

Após a pesagem e deposição em navículas de platina (Pt), os compostos foram fundidos à temperatura de 980ºC (*set-point* do controlador de temperatura). Como os fluoretos, em geral, são facilmente contaminados por íons OH^- (provenientes de umidade na atmosfera), as sínteses foram sempre precedidas de um tratamento térmico, a fim de eliminar resíduos de umidade eventualmente presentes no sistema [48,64]. Para assegurar a pureza do material a fusão dos compostos foi feita sob um fluxo de HF, como agente fluorinante e, argônio (Ar) como gás de arraste.

TABELA 4. 7. Compostos sintetizados e respectivas concentrações**.**

Compostos Sintetizados	*Concentração nominal de dopante (mol%)*
BaYF	Puro
BaYF:Nd	Nd (2,0)
BaYF:Er	Er (2,0)
BaYF:Tb	Tb (2,0)
BaYF:Pr	Pr (2,0)
BaYF:Nd:Dy (I)	Nd (0,8) + Dy(1,0)
BaYF:Nd:Dy (II)	Nd (1,0) + Dy(1,2)
BaYF:Pr:Nd	Nd (0,8) + Pr (0,7)

A **Figura** 4.1 mostra um lingote de BaYF puro após o processo de síntese em navícula de Pt; observa-se um material uniforme e sem contaminações por carbono, visto que é comum a presença de carbono em materiais fluoretos de terras-raras. Na **Figura** 4.2 são apresentados: a curva experimental e o ajuste teórico da DRX deste material obtido pelo método de Rietveld. É interessante notar que o composto analisado evidenciou a presença das fases BaYF e YF_3. Como apenas uma pequena amostra é retirada do lingote, para análise de DRX, a presença do YF_3 pode decorrer de uma mistura incompleta dos compostos no material fundido. Entretanto, trabalhos recentes [48], evidenciaram pontos divergentes no diagrama de fases proposto por Tkachenko et al. [13], sendo sempre detectada a presença da fase YF_3 na síntese do composto BaY_2F_8 (BaYF) estequiométrico.

Na tabela 4.2 são mostrados os parâmetros de rede, porcentagem em massa de cada fase e os parâmetros do ajuste no método de Rietvield: R_p (R padrão), R_{wp}(R ponderado) e S (indicador da qualidade do ajuste). Quanto mais próximo da unidade

for o valor de S, mais completo o ajuste, ou seja, os vários parâmetros atingiram os valores limite para refinamento.

Figura 4. 10 - Lingote obtido na síntese do composto BaYF puro em barquinha de Pt.

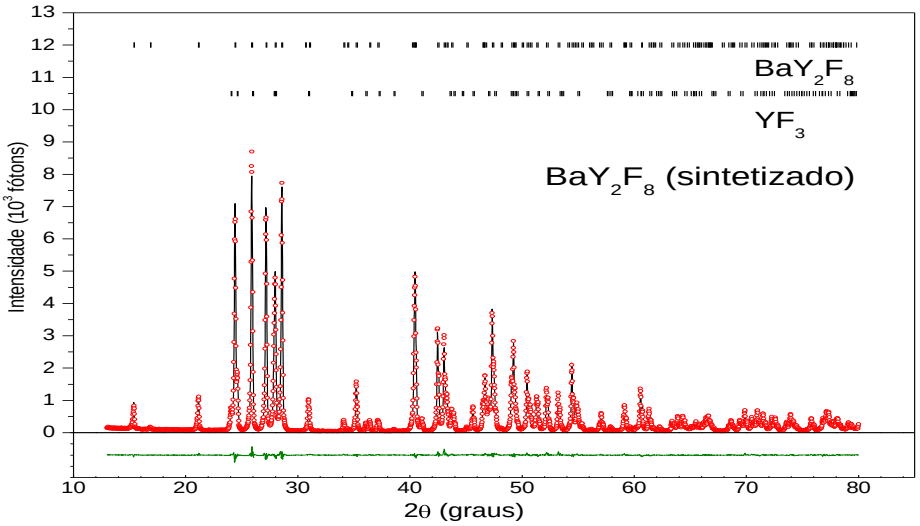


Figura 4. 11 - Análise de DRX pelo método de Rietveld. A linha-cheia representa o ajuste pelo método de Rietveld , a linha pontilhada representa a curva experimental e a linha inferior representa os padrões de diferença.

TABELA 4. 8-Resultados da análise de Rietveld para BaYF puro sintetizado**.**

BaYF (síntese)		
	BaY_2F_8	**YF_3**
Grupo espacial	C2/m	Pnma
Parâmetros de rede (Ă)	a= 6.9739 ± 0.0003 b= 10.5041 ± 0.0005 c= 4.2578 ± 0.0002 β= 99.6746 ± 0.0004	a= 6.3610 ± 0.0003 b= 6.8553 ± 0.0003 c= 4.3908 ± 0.0002
Fração em massa (%)	82,90	17,10
R_P (%)	7,27	
R_{WP} (%)	9,79	
R_{EXP} (%)	5,30	
S	1,85	

Na **Figura** 4.3 são mostrados os lingotes referentes às sínteses de BaYF simplesmente dopados com Nd^{3+}, Er^{3+}, Tb^{3+} e Pr^{3+} na concentração de 2mol% com relação ao Y^{3+}. Todas as sínteses foram realizadas em condições análogas, ou seja, sob fluxo da mistura HF e Ar durante a fusão. Com exceção do BaYF:Pr, cuja síntese foi realizada em navícula de grafite, todas as demais experiências de síntese foram realizadas em navículas de Pt .

Conforme pode ser observado todos os lingotes simplesmente dopados, apresentaram-se como lingotes uniformes e policristalinos, de forma semelhante ao BaYF puro. O uso de navículas de Pt ou de grafite mostrou-se indiferente nesta etapa do processo. Nos dois casos observa-se, em pequenas regiões, a formação de fino filme de carbono na superfície do lingote. A presença de carbono é típica em fluoretos de terras-raras e provém do processo de síntese das mesmas. Entretanto esta contaminação apenas superficial pode ser facilmente removida pela limpeza da superfície.

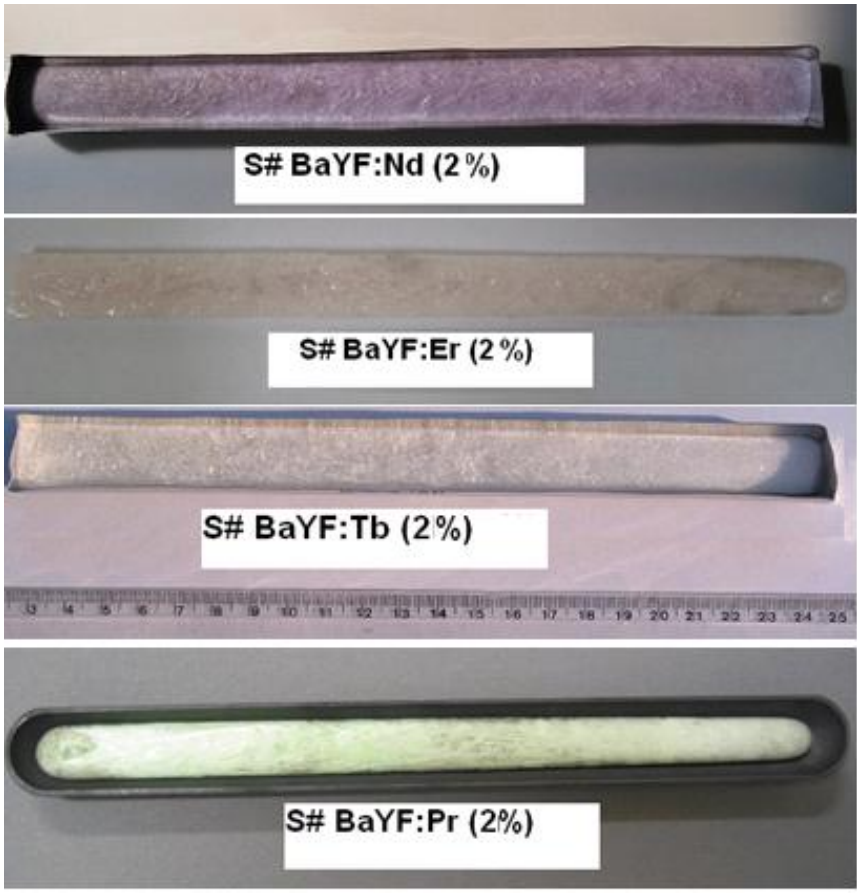


Figura 4. 12 - Lingotes de BaYF simplesmente dopados com 2 mol% de:
(a) neodímio; (b) érbio; (c) térbio e (d) praseodímio.

Amostras de cada lingote foram caracterizadas por DRX para determinação das fases formadas. A título de exemplo, a **Figura** 4.4 mostra os difratogramas obtidos para os compostos BaYF:Nd e BaYF:Tb. É interessante observar que no caso das amostras dopadas observou-se ainda a presença de uma terceira fase, identificada como $Ba_4Y_3F_{17}$. Os resultados da análise de Rietveld de todas as amostras são apresentados na TABELA 4.3.

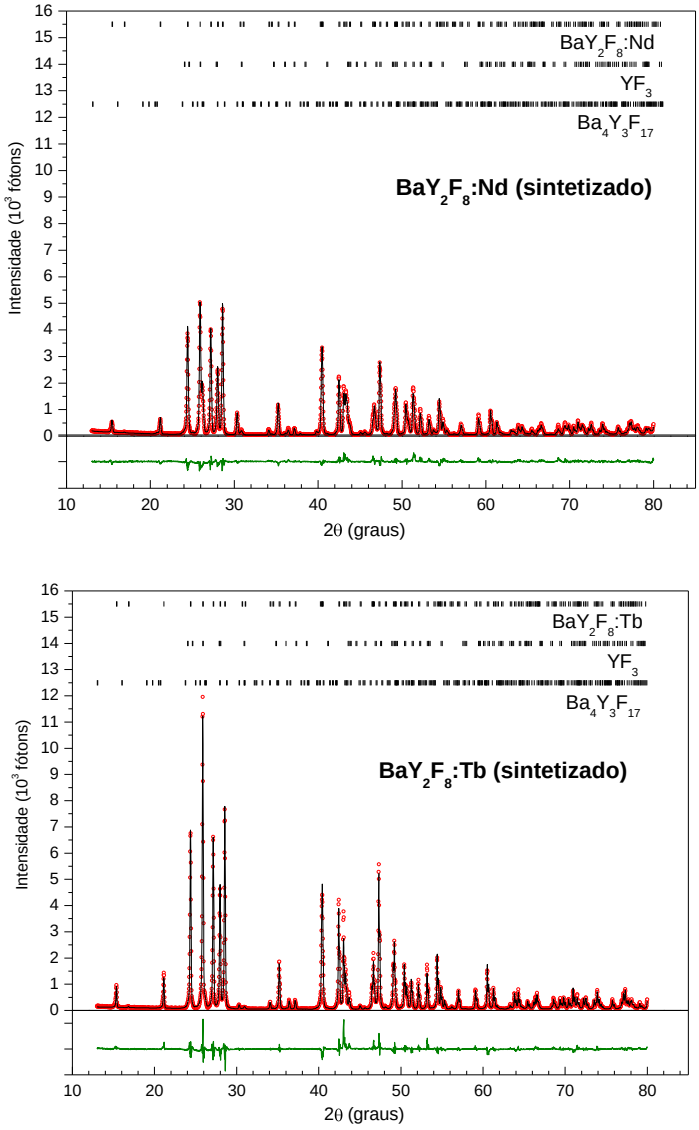


Figura 4. 13 – Análise DRX pelo método de Rietveld de amostras de (a) BaYF:Tb e (b) BaYF:Nd. A linha-cheia representa o ajuste calculado, a linha pontilhada representa a curva experimental.

Observou-se a formação de diferentes fases dependendo do dopante adicionado à mistura estequiométrica. Uma fase única foi determinada apenas para o BaYF:Dy. No caso do BaYF:Nd e BaYF:Tb foram observadas três fases distintas, a fase estequiométrica BaYF, conforme esperado, a fase YF_3 e presença de uma fase identificada no diagrama de fases [13], como $Ba_4Y_3F_{17}$; evidenciando um deslocamento do equilíbrio de fases para a esquerda (considerando-se o diagrama de

fases apresentado na figura 3.2.). O BaYF:Er e BaYF:Pr apresentaram apenas duas fases: a fase BaYF majoritária e uma fase $Ba_4Y_3F_{17}$ minoritária.

TABELA 4. 9 - Resultados da análise de Rietveld para BaYF sintetizado com os dopantes: Nd, Tb, Er, Pr e Dy.

BaYF:Nd			
	BaY_2F_8 : Nd	**YF_3**	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo espacial	C2/m	Pnma	R-3
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6,99224±0,00007 b= 10,5314±0,0001 c= 4,26847±0,00004 β= 99.6824°	a= 6,4070±0,0005 b= 6,8885±0,0006 c= 4,4058±0,0003	a= 11,0720±0,0001 c= 20,3816±0,0004
Fração em massa (%)	84,43	4,82	10,75
R_P (%)	8,42		
R_{WP} (%)	11.01		
R_{EXP} (%)	5,78		
S	1,90		

BaYF:Tb			
	BaY_2F_8 : Nd	**YF_3**	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo especial	C2/m	Pnma	R-3
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6,98372±0,00002 b= 10,51902±0,00004 c= 4,26370±0,00001 β= 99,7027°	a= 6,3722±0,0007 b= 6,882±0,001 c= 4,3922±0,0005	a= 11,0568±0,0005 c= 20,364±0,002
Fração em massa (%)	97,01	1,66	1,33
R_P (%)	8,54		
R_{WP} (%)	11,40		
R_{EXP} (%)	5,38		
S	2,12		

BaYF:Er		
	BaY_2F_8 : Er	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo espacial	C2/m	R-3
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6,98239±0.00008 b= 10,5169±0,0001 c= 4,26245±0,00005 β= 99,6749° V= 308.552 ± 0.007	a= 11,0526±0,0001 c= 20,3447±0,0004
Fração em massa (%)	86,01	13,99
R_P (%)	8,69	
R_{WP} (%)	11,20	
R_{EXP} (%)	7,81	
S	1,43	

BaYF:Pr		
	BaY_2F_8: Pr	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo especial	C2/m	R-3
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6.9869 ± 0.0005 b= 10.5226 ± 0.0007 c= 4.2642 ± 0.0003 β= 99.7054 ± 0.0005 V= 309.020 ± 0.04	a= 11.1013 ± 0.0009 c= 20.422 ± 0.003
Fração em massa (%)	97,02	2,98
R_P (%)	7,38	
R_{WP} (%)	7,38	
R_{EXP} (%)	7,12	
S	1,39	

BaYF:Dy	
	BaY_2F_8 : Dy
Grupo especial	C2/m
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6.9796 ± 0.0004 b= 10.5122 ± 0.0006 c= 4.2612 ± 0.0002 β= 99.6833 ± 0.0005 V= 308.19 ± 0.03
Fração em massa (%)	100
R_P (%)	7,77
R_{WP} (%)	10,33
R_{EXP} (%)	7,04
S	1,46

A **Figura** 4.5 apresenta os lingotes obtidos na preparação de BaYF co-dopado, no caso, BaYF:Nd:Dy e BaYF:Nd:Pr. A **Figura** 4.5a mostra o lingote de BaYF co-dopado com 0,8mol% de Nd e 1,0mol% de Dy. A **Figura** 4.5b mostra um lingote de BaYF co-dopado de 0,8mol% de Nd e 0,7mol% de Pr. Os lingotes duplamente dopados são similares aos simplesmente dopados, isto é, de aparência uniforme e policristalinos. Nota-se no lingote de BaYF:Nd:Pr também a presença de uma fina película de grafite, no final do lingote, apesar do mesmo ter sido sintetizado em navículas de Pt. Conforme já mencionado, a presença de carbono na superfície é atribuída a resíduos deste elemento no óxido comercial de terra-rara, sendo observada com freqüência em compostos fluoretos dopados com alguns lantanídeos.

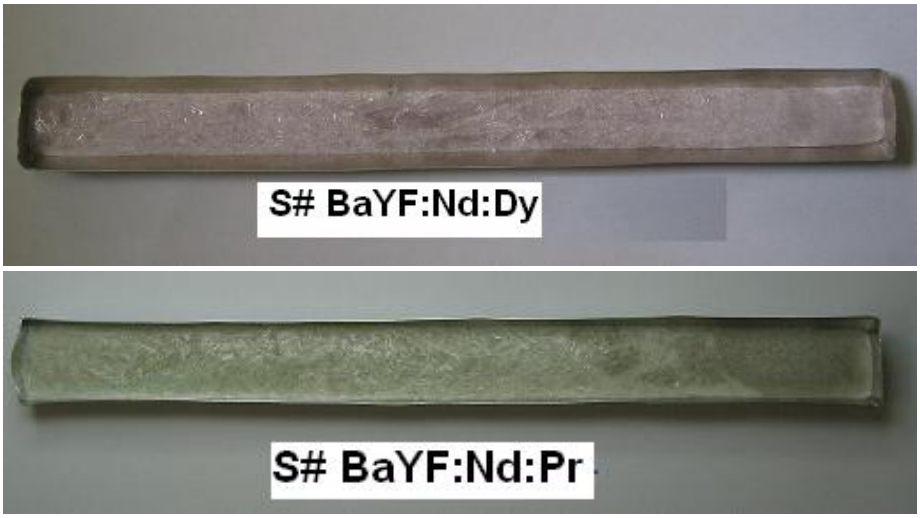


Figura 4. 14 - (a) Lingote de BaYF co-dopado com Nd e Dy, após síntese; (b) lingote de BaYF co-dopado com Nd e Pr, após síntese.

4.2 - Crescimento de cristais de BaYF por FZ

Na Tabela 4.4 são listados os experimentos realizados neste trabalho para estudo do processo de crescimento de monocristais de BaYF, puros ou dopados, pelo método de fusão zonal (FZ). Os parâmetros modificados nas diversas experiências foram: o íon de terra-rara (dopante); o material da navícula (platina (Pt) ou grafite vitrificado (G)); a quantidade de material na navícula (M); a velocidade de translação da zona quente (v) a temperatura da zona quente (T), e a taxa de resfriamento (Resf.). É importante enfatizar que os experimentos não estão apresentados em ordem cronológica, mas por família de materiais.

TABELA 4. 10 - Experimentos de crescimento pelo método de Fusão por Zona.

Cristal	Nav.	M (g)	v (mm/h)	T (°C)	Dopante (mol%)	Resf. (°C/h)
BaYF	Pt	65,05	4	1100	Puro	inercial
BaYF	Pt	80,14	4	1070	Puro	inercial
BaYF	G	72,32	2,7	1085	Puro	25
BaYF:Nd	Pt	86,18	4	1090	2	inercial
BaYF:Nd	Pt	102,92	3,7	1050 s/Fusão	2	------
BaYF:Nd	Pt	82,98	2,7	1070	2	20
BaYF:Er	Pt	77,26	3,65	1075	3	25
BaYF:Er	G	78,47	2,7	1085	2	21
BaYF:Tb	Pt	78,73	3,5	1070	2	20
BaYF:Tb	G	78,36	2,7	1085	2	24
BaYF:Pr	Pt	66,1	2,7	1070	2	20
BaYF:Nd:Dy	Pt	165,76	2	1070	Nd (1,0) + Dy(1,2)	60
BaYF:Nd:Dy	Pt	71,35	3	1070	Nd (1,0) + Dy(1,2)	inercial
BaYF:Nd:Dy	Pt	104,39	3	1065	Nd (0,8) + Dy(1,0)	25
BaYF:Nd:Dy	Pt	103,99	3	1070	Nd (0,8) + Dy(1,0)	25
BaYF:Nd:Dy	G	70,01	3,5	1070	Nd (0,8) + Dy(1,0)	13
BaYF:Pr:Nd	Pt	106,95	2,0	1070	Nd (0,8) + Pr (0,7)	20
BaYF:Pr:Nd	G	106,95	2,0	1070	Nd (0,8) + Pr (0,7)	20

4.2.1 Crescimento e caracterização do BaYF puro

A **Figura** 4.6a mostra o lingote obtido após o processo de FZ do BaYF puro, crescido em uma navícula de Pt. Detalhes do início, meio e fim de um segundo lingote obtido em navícula de grafite puro, mas com características semelhantes de separação de fases, são mostrados nas **Figuras** 4.6(b), (c) e (d), respectivamente o início, fim e parte central. Em ambos casos, nota-se a formação de uma região policristalina esbranquiçada no início da barra, seguida de uma região transparente e monocristalina, identificada por DRX como a fase BaYF, e novamente uma região translúcida, bem definida no caso do crescimento em navícula de Pt e levemente transparente no caso do crescimento em navícula de grafite. Essa diferença é provavelmente explicada pela menor velocidade de crescimento empregada e resfriamento lento utilizado no caso do crescimento do BaYF puro em navícula de grafite.

A formação de regiões distintas com separação, ao longo da carga sólida, de diferentes fases no processo de FZ é observada em sistemas eutéticos simples, com solubilidade limitada na fase sólida, ou para sistemas peritéticos onde ocorre fusão incongruente. De acordo com o diagrama de fases do sistema BaF_2-YF_3 da literatura [13], o BaYF apresenta fusão congruente; sendo portanto o resultado obtido no processo de FZ não esperado.

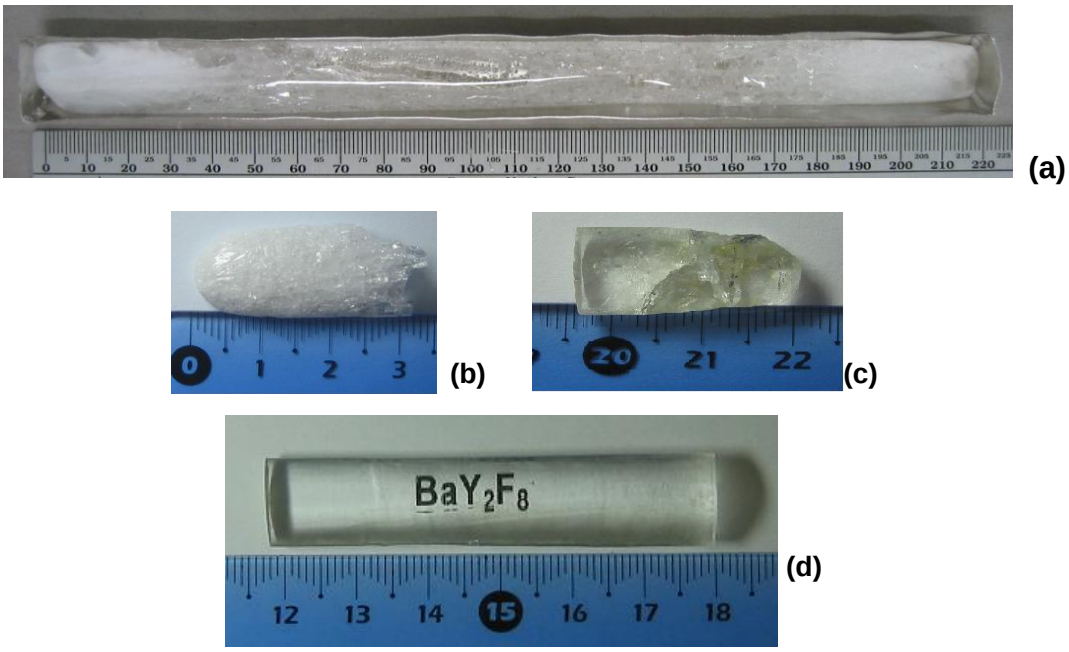


Figura 4. 15- (a) Lingote de BaYF puro após FZ . Detalhes do lingote no: (b) inicio; (c) final; e (d) região central.

Segundo o diagrama de fases apresentado na **Figura 3.2**, tem-se no sistema BaF_2-YF_3: um eutético no lado rico em YF_3 a 940°C, um eutético no lado rico em BaF_2 a 946°C, e a fusão congruente do composto estequiométrico (BaYF) na temperatura de 960°C. Neste mesmo estudo no entanto os autores citam a dificuldade de separar experimentalmente os eventos térmicos que ocorrem nas composições em torno do BaYF a altas temperaturas, e não descartam a hipótese que estudos posteriores cheguem a diferentes interpretações dos processos de equilíbrio de fases que ocorrem nessa região. Estudos adicionais foram realizados no LCC no CLA-IPEN para investigação mais detalhada do diagrama de fases deste sistema [48, 65]. Caracterizações complementares foram realizadas sendo propostas alterações no diagrama de fases do sistema BaF_2-YF_3 para a região próxima ao BaYF. A figura 4.7 mostra o diagrama de fases parcial, onde estão identificadas as possíveis fases presentes.

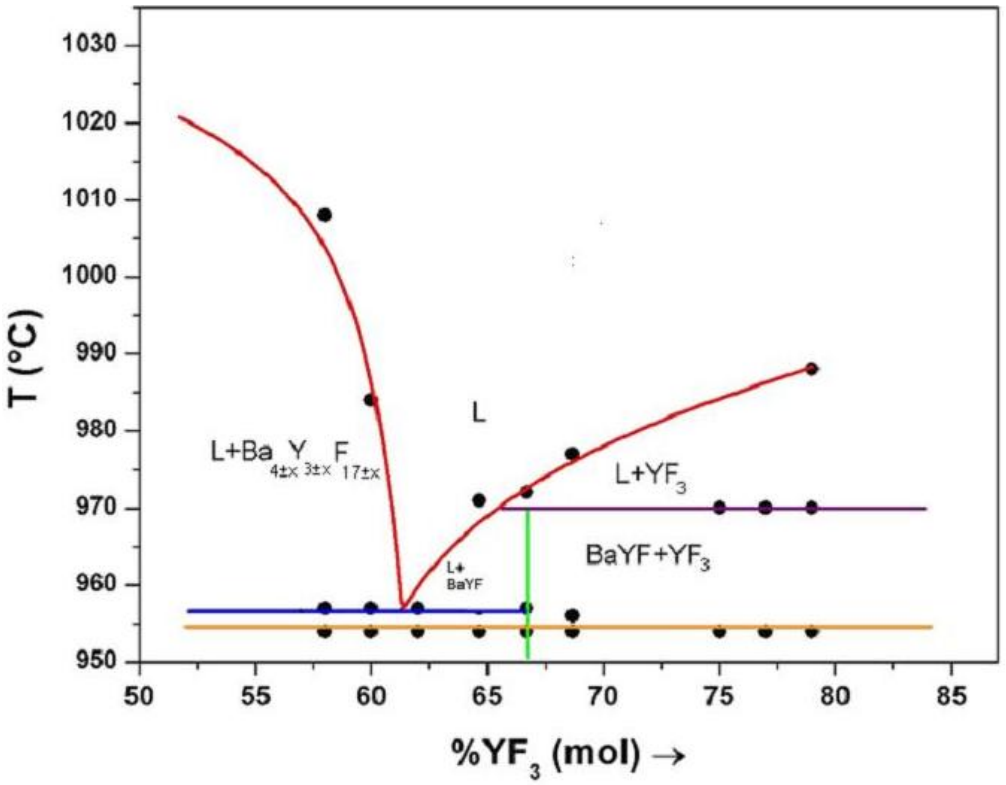


Figura 4. 16- Proposta do diagrama de fases parcial da referência [48]. A possível identificação das fases foi adicionada neste trabalho.

De acordo com este estudo, o BaYF apresentaria fusão incongruente, ou seja, ele se decompõe ao atingir a temperatura de fusão. Neste ponto ao ser interceptada a linha isotérmica passa-se para uma região com duas fases: um líquido L e um sólido YF_3. A linha isotérmica em 970°C corresponde a uma transição peritética; a composição está bem próxima da composição do BaYF com um mínimo excesso de BaF_2. A linha vertical em 66,66mol% de YF_3 corresponde ao composto BaYF. Desta forma, na fusão o BaYF se decomporia em um líquido e provavelmente YF_3, explicando no caso a presença da fase YF_3 na síntese do composto, bem como, o comportamento observado na FZ do material puro.

Comparando-se os resultados obtidos no crescimento do BaYF puro em navículas de Pt e grafite (G): observa-se no primeiro caso, a formação intensa de bolhas na região em contato com o fundo da navícula. Estes defeitos

macroscópicos poderiam ser decorrentes do aquecimento do material a uma temperatura muito acima de sua temperatura de fusão; e/ou velocidade de translação da zona quente ou fluxo de gás de arraste muito altos; ambos levariam a formação de uma zona líquida instável devido à evaporação dos componentes; ou ainda efeitos decorrentes de convecção ou limitação do processo de difusão de gases presos no líquido. Nos experimentos seguintes a velocidade de translação do forno foi limitada entre 2 a 3 mm/h e o fluxo de gás e a temperatura reduzidos (~1070ºC), sendo observados melhores resultados na região central do lingote. Entretanto, a eliminação total de bolhas no BaYF puro só foi obtida para o crescimento realizado em navículas de grafite com velocidades de translação da zona de fusão de 2,7 mm/h. O cristal mostrado na **Figura** 4.6(d), com 6 cm de comprimento, sem trincas e pontos de espalhamento foi crescido nestas condições experimentais.

A **Figura** 4.8 apresenta os resultados da DRX para a região monocristalina (central) do lingote, e a TABELA 4.5 mostra os parâmetros obtidos no ajuste dos resultados pelo método de Rietveld. Conforme esperado, obteve-se neste caso uma fase única caracterizada como o composto BaYF. Os parâmetros de rede estão de acordo com os valores já reportados na literatura para esta matriz (tabela 3.1). Nota-se ainda nos resultados apresentados que o fator de ocupação calculado do Y e do Ba é menor do que 1, indicando a presença de vacâncias na rede. A formação destes defeitos não pode ser explicada.

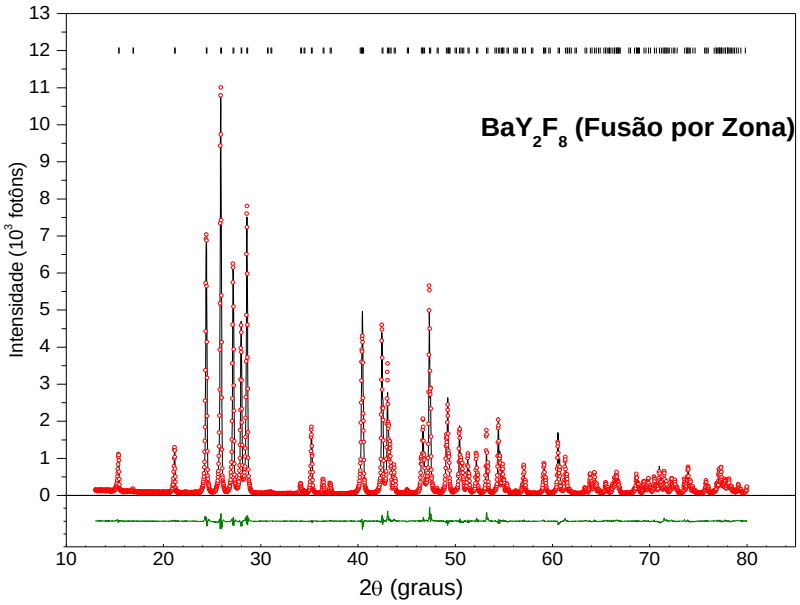


Figura 4. 17- Análise DRX pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF puro. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental.

Uma lâmina do meio do lingote, com espessura de 1mm e faces paralelas polidas, foi utilizada para caracterização óptica. O espectro de absorção no IV (FTIR) (figura 4.9), não evidenciou a presença de contaminação por umidade, ou seja, não foi observada a presença de bandas largas características de íons OH^-.

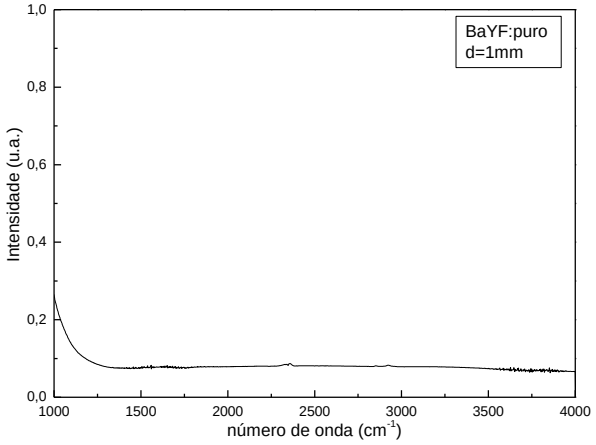


Figura 4.9- Espectro de absorção do cristal BaYF no IV.

TABELA 4. 11 - Parâmetros refinados para o cristal de BaY_2F_8 (FZ).

BaY_2F_8	
Grupo espacial	C2/m
Parâmetros de Rede (A)	a_0 = 6,9823 ± 0,0002 b_0 = 10,5166 ± 0,0002 c_0 = 4,26328 ± 0,00001 β = 99,6734° V = 308,601 ± 0,02
Posições atômicas	Y (4h): y= 0,67648 F1 (8j): x= 0,17762; y= 0,13817; z= 0,55712 F2 (4i): x= 0,40393; z= 0,24192 F3 (8j): x= 0,00798; y= 0,73839; z= 0,02614
Ocupação	Ba = 0,93996 Y = 0,95165
Orientação preferencial	200
R_P (%)	9,48
R_{WP} (%)	12,67
R_{EXP} (%)	5,42
S (%)	2,33

4.2.2 Crescimento e caracterização do BaYF: Nd

Os lingotes de BaYF:Nd crescidos por FZ, com velocidades de 4 mm/h, apresentaram comportamento semelhante ao observado para o material puro, ou seja, a formação de três regiões distintas: uma região central monocristalina transparente, mas com pontos de segregação, e regiões policristalinas nas extremidades. A **Figura** 4.10 mostra um dos lingotes de BaYF:Nd obtido neste estudo após crescimento por FZ.

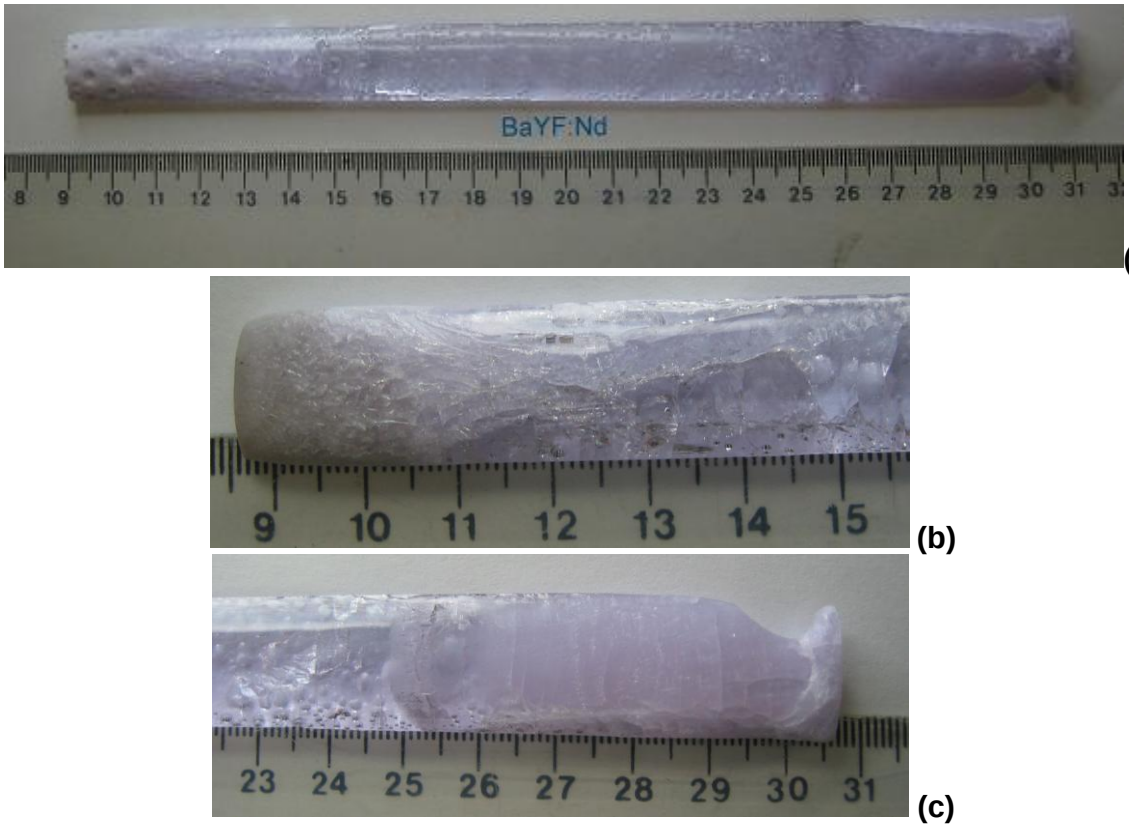


Figura 4. 10 - (a) Lingote de BaYF dopado com 2mol% de Nd após processo de fusão por zona em navícula de Pt; (b) detalhes da região do início (c); e região final do lingote.

Observa-se na região cristalina a presença de bolhas principalmente na região inferior em contato com a navícula de Pt, conforme já havia sido observado para o crescimento de BaYF puro. A observação no microscópio revelou também a presença de centros espalhadores (micro bolhas) comprometendo a qualidade óptica. Estes defeitos podem ser atribuídos à micro-segregação de componentes ocorrendo durante o processo de crescimento. Este efeito é provavelmente decorrente da substituição do Y pelo Nd. Experiências adicionais foram realizadas reduzindo-se a velocidade de translação da zona quente para 2,7 mm/h; obteve-se uma redução significativa de centros espalhadores, entretanto, os mesmos não foram completamente eliminados. Este resultado indica que a presença destes defeitos esta relacionada a difusão durante o processo de crescimento, influenciados pela ocupação substitucional do Nd

em relação ao Y. Conforme discutiremos a seguir a incorporação de Nd é baixa nesta matriz.

Cabe mencionar ainda, que o lingote resfriado a taxa de 20°C/min não apresentou trincas, sendo obtido um cristal com cerca de 9 cm, livre de trincas mas com bolhas na superfície e micro-espalhamento em algumas regiões.

Para investigação das diferentes regiões formadas no lingote de BaYF:Nd obtido por FZ, foram cortadas fatias perpendicularmente à direção de crescimento, no início, meio e no final da barra para medidas por DRX e MEV. A **Figura** 4.11 apresenta o resultado da DRX para a região monocristalina do lingote e a tabela 4.6 mostra os parâmetros de refinamento obtidos na análise por Rietveld. Novamente foi observada apenas a fase BaYF:Nd.

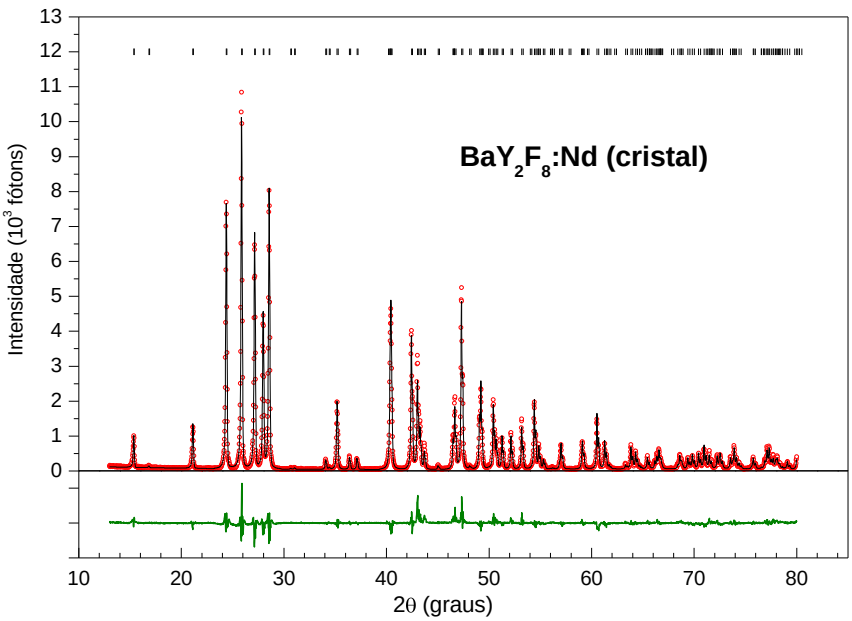


Figura 4. 11- Análise DRX pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF:Nd. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental.

TABELA 4. 12- Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para o BaYF:Nd (FZ), e regiões inicial e final do lingote.

BaY_2F_8 : Nd (cristal)	
Grupo especial	C2/m
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6,9773±0,0004 b= 10,5086±0,0005 c= 4,2596±0,0002 β= 99.6996°
R_P (%)	8,64
R_{WP} (%)	11.40
R_{EXP} (%)	5,45
S	2,09

BaYF:Nd FZ (início lingote)		
	BaY_2F_8 :Nd	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo espacial	C2/m	R-3
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6.9851 ± 0.0004 b= 10.5202 ± 0.0006 c= 4.2635 ± 0.0003 β= 99.7038 ± 0.0005 V= 308.819 ± 0.033	a= 11.072 ± 0.001 c= 20.407 ± 0.004 V= 2166.5 ± 0.5
Fração em massa (%)	98,20	1,80
R_P (%)	7,75	
R_{WP} (%)	10,16	
R_{EXP} (%)	7,45	
S	1,36	

BaYF:Nd FZ (final lingote)		
	BaY_2F_8 :Nd	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo espacial	C2/m	R-3
Parâmetros de rede (Ǎ)	a= 6.9885 ± 0.0005 b= 10.5248 ± 0.0008 c= 4.2655 ± 0.0003 β= 99.7170 ± 0.0006 V= 309.23± 0.04	a= 11.0747 ± 0.0009 c= 20.378 ± 0.002 V= 2164.4 ± 0.3
Fração em massa (%)	87,04	12,96
R_P (%)	7,99	
R_{WP} (%)	10,16	
R_{EXP} (%)	10,67	
S	1,48	

Foi observado um leve acréscimo nos parâmetros de rede do cristal de BaYF:Nd em relação ao cristal BaYF puro. A pequena variação pode ser atribuída à baixa concentração de Nd incorporada no cristal. Quanto ao inicio e ao final do lingote observa-se um pequeno acréscimo no volume da célula unitária decorrente da segregação de dopante para o fim do lingote. Observou-se também a presença adicional da fase $Ba_4Y_3F_{17}$ no início (em pequena concentração) e no final do lingote. Estas fases foram também encontradas na caracterização por MEV/EDS, nas amostras do começo e final do lingote. Cabe salientar que, devido à fragilidade do material retirado das regiões policristalinas (extremidades do lingote de FZ), obteve-se apenas amostras fragmentadas para investigação por MEV. Mesmo com extremo cuidado no corte e polimento das mesmas, não foi possível a obtenção de fatias uniformes, sem trincas e sem defeitos superficiais (crateras). Esta fragmentação foi um obstáculo constante para a correta visualização das microestruturas nas várias amostras de BaYF dopadas. O corte das fatias para análise por MEV foi feito com cortadora com uma serra circular de lâmina de diamante. O polimento foi realizado mediante uso de lixas de carbeto de silício de até 3μm.

As micrografias obtidas para a região inicial e final do lingote de BaYF:Nd são mostradas na **Figura 4.12**. Sua superfície pode ser vista integralmente na fig. 4.10(a) e em detalhe ampliado na Fig. 4.11(b), onde pode ser observada a precipitação (em pequenas regiões) de uma segunda fase. De acordo com os valores relativos das proporções de Ba/Y obtidos por EDS a região cinza escuro é formada pela fase BaYF dopada com Nd e a região cinza claro é formada por um precipitado de $Ba_4Y_3F_{17}$:Nd. Este resultado é concordante com os dados obtidos por DRX.

As mesmas fases foram identificadas na região final do lingote de BaYF:Nd (**Figura** 4.12(c) e (d)); entretanto com proporções e microestrutura diferenciadas em relação a região inicial. Observa-se claramente uma estrutura eutética, formada por BaYF:Nd (região cinza escuro) e $Ba_4Y_3F_{17}$:Nd (região cinza claro) em acordo com os

diagramas de fases das figuras (3.2) e (4.7). Os resultados estão também de acordo com os dados observados na DRX.

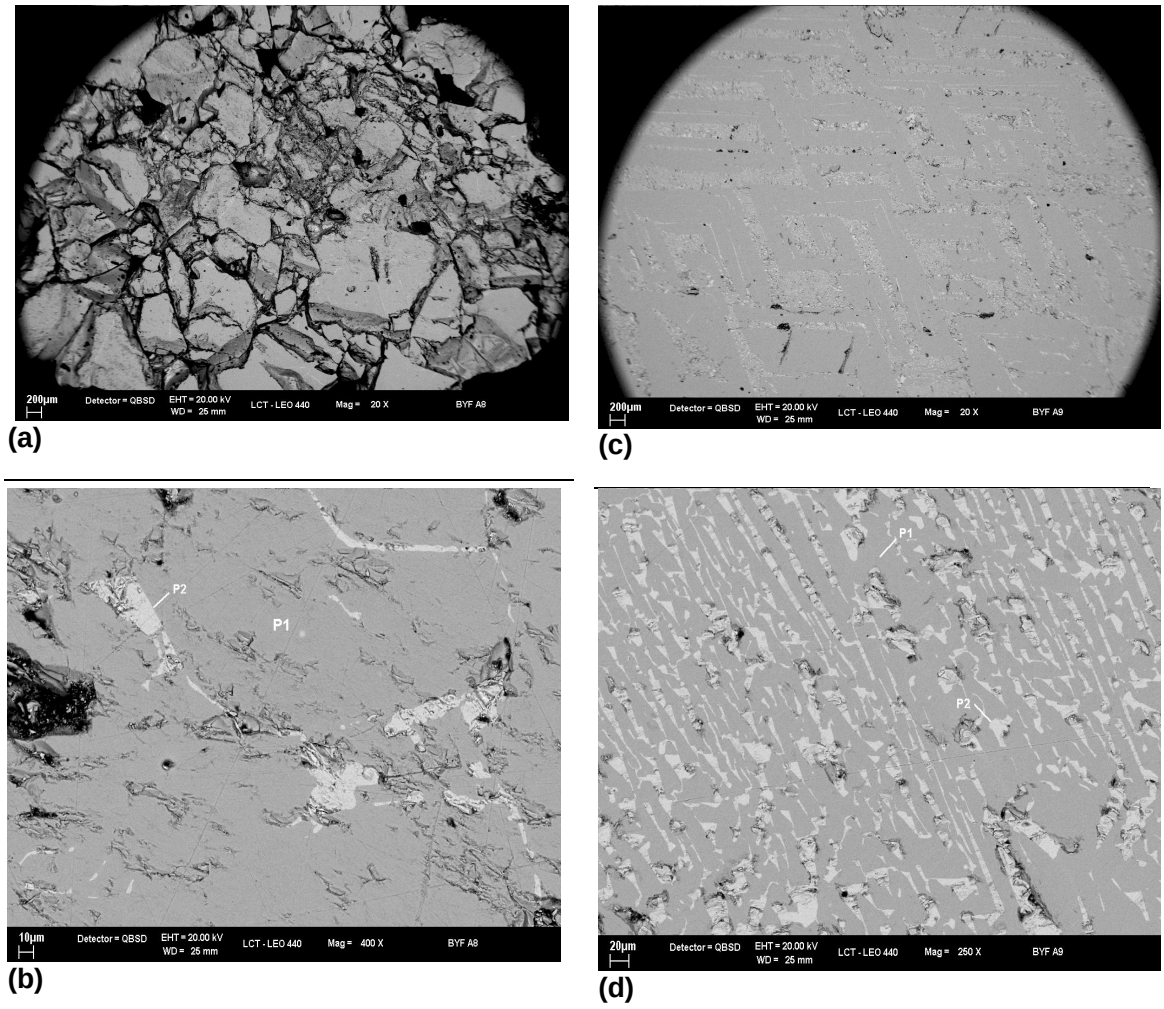


Figura 4. 12 - Micrografias da região: (a) inicial da do lingote de BYF:Nd (FZ); (b) detalhe do mesmo; (c) final do mesmo lingote e (d) detalhe do mesmo.

TABELA 4. 13 – Concentração de Nd e possíveis composições determinados por EDS das fases observadas nos pontos P1 e P2 indicados nas micrografias correspondentes (Fig.4.12).

BaYF:Nd			
Amostra BaYF:Nd	**Y (%)**	**Nd (%)**	**fase estimada**
Região inicial (P1)	1,93	0,016	BaY_2F_8:Nd
(P2)	2,79	0,073	$Ba_4Y_3F_{17}$:Nd
Região final (P1)	1,89	0,038	BaY_2F_8:Nd
(P2)	2,71	0,096	$Ba_4Y_3F_{17}$:Nd

A TABELA 4.7 mostra as concentrações de Y e Nd, em diferentes regiões das amostras. Observa-se um desvio na concentração esperada para a fase BaYF:Nd em relação a concentração nominal de 0,02 mol de Nd e 1,98 mol de Y. Nota-se também que ocorre um acúmulo de dopante no final do lingote e uma maior incorporação de Nd na fase $Ba_4Y_{3(1-y)}Nd_{3y}F_{17}$.

A distribuição de Nd ao longo do lingote foi analisada também através de medidas de EDX. Observou-se uma grande variação nos valores medidos; acredita-se que este resultado é decorrente da presença de micro-segregações e a dificuldade em separar as contribuições do bário (componente principal) e do Nd (dopante) em decorrência da sobreposição das linhas de maior intensidade de fluorescência destes íons. Apesar destes problemas, foi feita uma estimativa do coeficiente de segregação do Nd na matriz BaYF ($k=0.37 \pm 0,06$). O resultado é apresentado na **Figura** 4.13. As regiões iniciais e finais do lingote foram desprezadas para o cálculo do coeficiente de segregação sendo considerada apenas a região monocristalina.

Nas medidas de EDX foi possível observar no final do lingote um aumento significativo na concentração de Nd. Este aumento é esperado, visto que no final do

lingote há um acúmulo de impurezas devido ao processo de fusão zonal e ao coeficiente de segregação do Nd ser menor que a unidade nesta matriz.

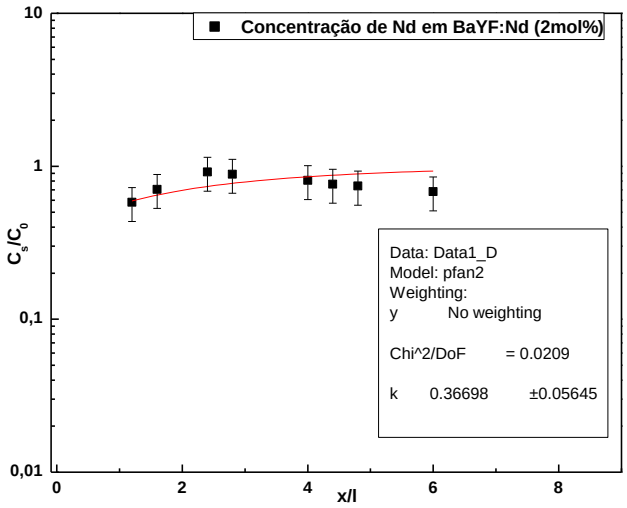


Figura 4. 13 - Ajuste pela equação de Pfann da concentração relativa ($C_{crista}l/C_{inicial}$) de dopante ao longo do lingote. A curva cheia representa a curva teórica gerada no cálculo do coeficiente de segregação.

Uma lâmina do meio do lingote, com espessura de 2mm e faces paralelas polidas, foi utilizada para caracterização óptica. O espectro de absorção no IV (FTIR) e na região do visível são apresentados nas **Figuras** 4.14 e 4.15. Foram identificadas as bandas de absorção características do Nd neste cristal, a partir dos níveis de energia deste íon, para diferentes monocristais, já reportados na literatura. De acordo com Librantz *et al.* [25], os multipletos do íon Nd^{3+} no cristal de BaYF tem o mesmo número de linhas que o íon Nd^{3+} no cristal de YLF, pois o momento angular total (J) semi-inteiro abre no mesmo número de estados nas simetrias C_2 e S_4, o que demonstra que o Nd é incorporado com valência (3+) no BaYF.

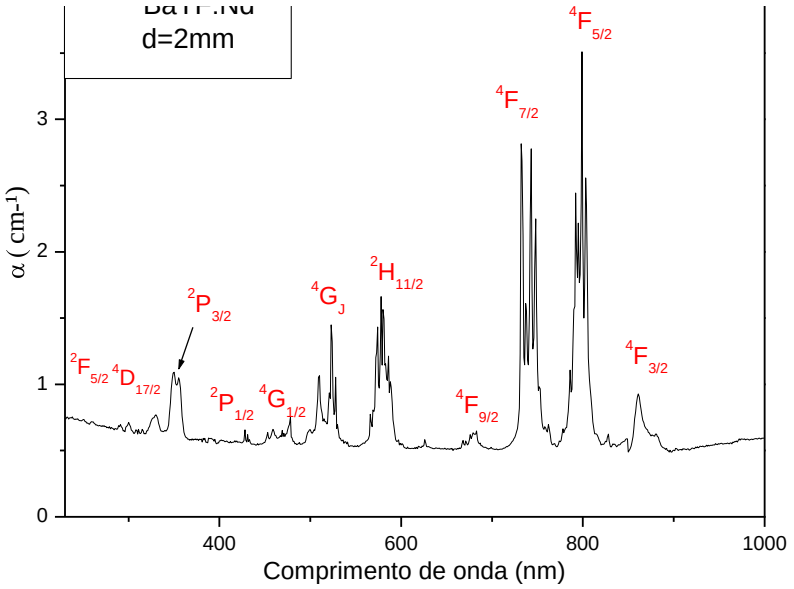


Figura 4. 14 – Espectro de absorção no VIS do BaYF:Nd (FZ).

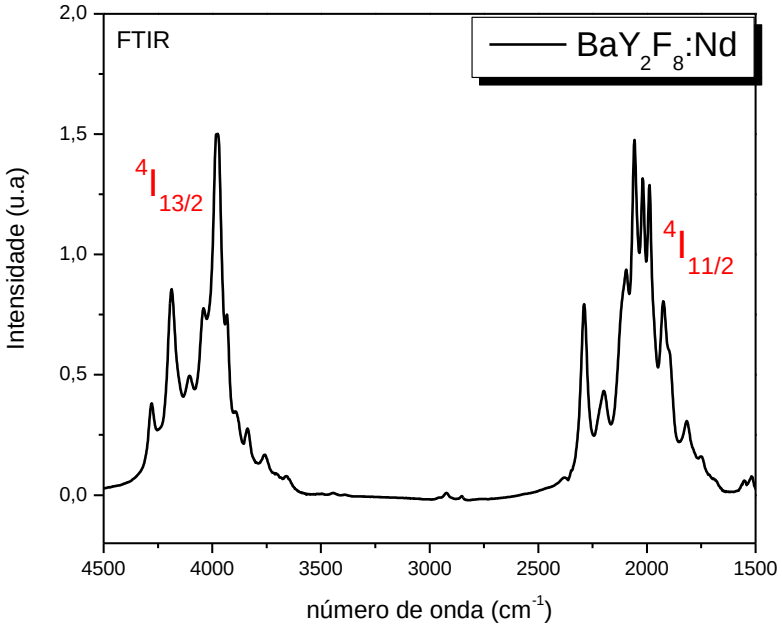
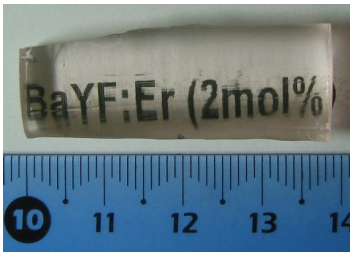


Figura 4. 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho do BaYF:Nd (FZ).

4.2.3 Crescimento e caracterização do BaYF: Er

A **Figura** 4.16 apresenta as regiões inicial, central e final de um lingote de BaYF:Er, crescido com concentração nominal de 2mol%, em navícula de grafite por FZ. Os lingotes de BaYF:Er apresentaram comportamento semelhante aos materiais anteriores, ou seja, uma região central monocristalina transparente e regiões policristalinas nas extremidades. É importante salientar, entretanto, que a região monocristalina da barra não apresentou a presença de centros de micro-segregação, como no caso dos cristais dopados com Nd. Devido ao seu menor raio iônico o Er provavelmente é incorporado substitucionalmente ao Y mais facilmente do que o íon de Nd. Foi obtido um cristal de aproximadamente 4 cm de comprimento, livre de trincas, inclusões e bolhas, como pode ser observado na **Figura** 4.16b.

(a)



(b)

(c)

Figura 4. 16 - BaYF dopado com 2mol% de Er após FZ: (a) inicio do lingote; (b) meio do lingote (cristal de BaYF:Nd) (c) final do lingote.

Com o intuito de identificar as fases presentes nas extremidades dos lingotes foram cortadas e polidas fatias, no início e no final do lingote, para análise por MEV. As micrografias obtidas são apresentadas na **Figura** 4.17. As amostras apresentam novamente muitas irregularidades e trincas, decorrentes do processo de corte e polimento; entretanto, pequenas regiões puderam ser investigadas em maior detalhe. Na região inicial observou-se praticamente uma fase única (BaYF:Er), ocorrendo apenas micro-precipitados de uma segunda fase, os quais só puderam ser visualizados com uma grande ampliação, conforme indicado no ponto P2 da **figura** 4.17.(b). De acordo com as medidas de EDS os micro-precipitados foram identificados como $Ba_4Y_3F_{17}$.

Na região final do lingote observaram-se novamente duas regiões de diferente coloração; sendo a fase cinza claro identificada como BaYF:Er e a região em cinza escuro é identificada como YF_3.

A concentração molar foi estimada para o Er em relação ao Y de acordo com as fases encontradas (TABELA 4.8). Na fase BaYF observou-se uma incorporação de dopante mais uniforme e com valores mais próximos a concentração nominal (2mol%).

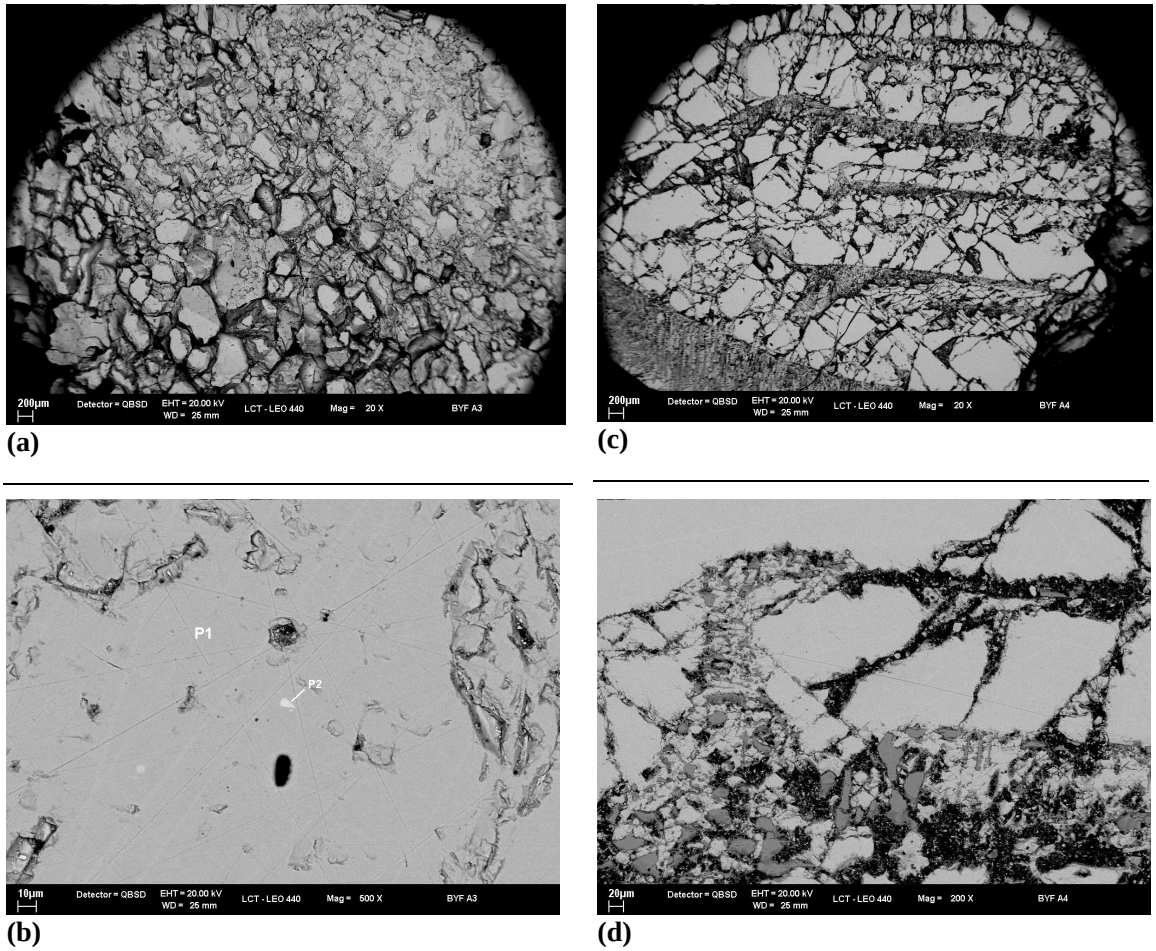


Figura 4.17: Micrografias do lingote de BaYF:Er da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma.

TABELA 4.8 - Concentração de Er e possíveis composições determinadas por EDS, das fases observadas nos pontos P1 e P2 indicados nas micrografias correspondentes (Fig.4.17).

BaYF:Er (FZ)			
Amostra BaYF:Nd	**Y(%)**	**Er(%)**	**fase estimada**
Região inicial (P1)	1,904	0,028	BaY_2F_8
(P2)	2,944	xxxxx	$Ba_4Y_3F_{17}$
Região final (P1)	1,919	0,019	$BaY_{2-2y}Nd_{2y}F_8$
(P2)	0,978	0,022	$Y_{1-y}Er_xF_3$

A distribuição de Er ao longo do lingote foi obtida através de medidas de EDX (Figura 4.18). Nota-se uma distribuição aproximadamente uniforme de dopante. A partir dos pontos experimentais da região cristalina (BaYF:Er), o coeficiente de segregação do Er na matriz BaYF foi estimado em k = 0,56 ($\pm$0,09).

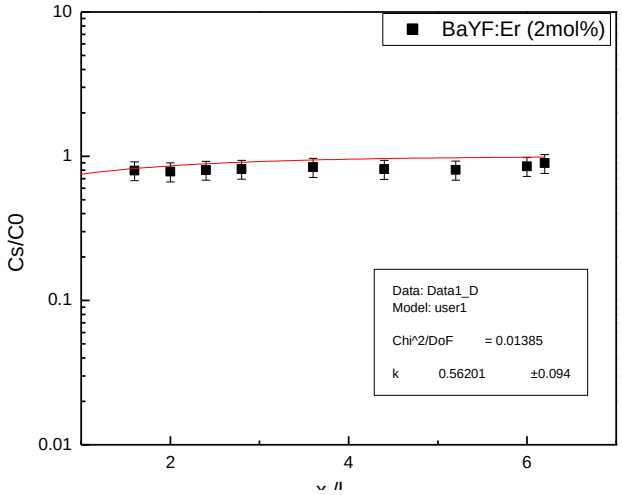


Figura 4. 18 - Ajuste pela equação de Pfann da concentração relativa ($C_{cristal}/C_{inicial}$) de dopante ao longo do lingote. A curva cheia representa a curva teórica gerada no cálculo do coeficiente de segregação do Er no cristal.

Os espectros de absorção do cristal BaYF:Er (FZ) na região IV e visível são apresentados na **Figura** 4.19. Para o Érbio, existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e outra em 1550nm ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$); ambas puderam ser identificadas evidenciando a incorporação do Er^{3+} na matriz BaYF.

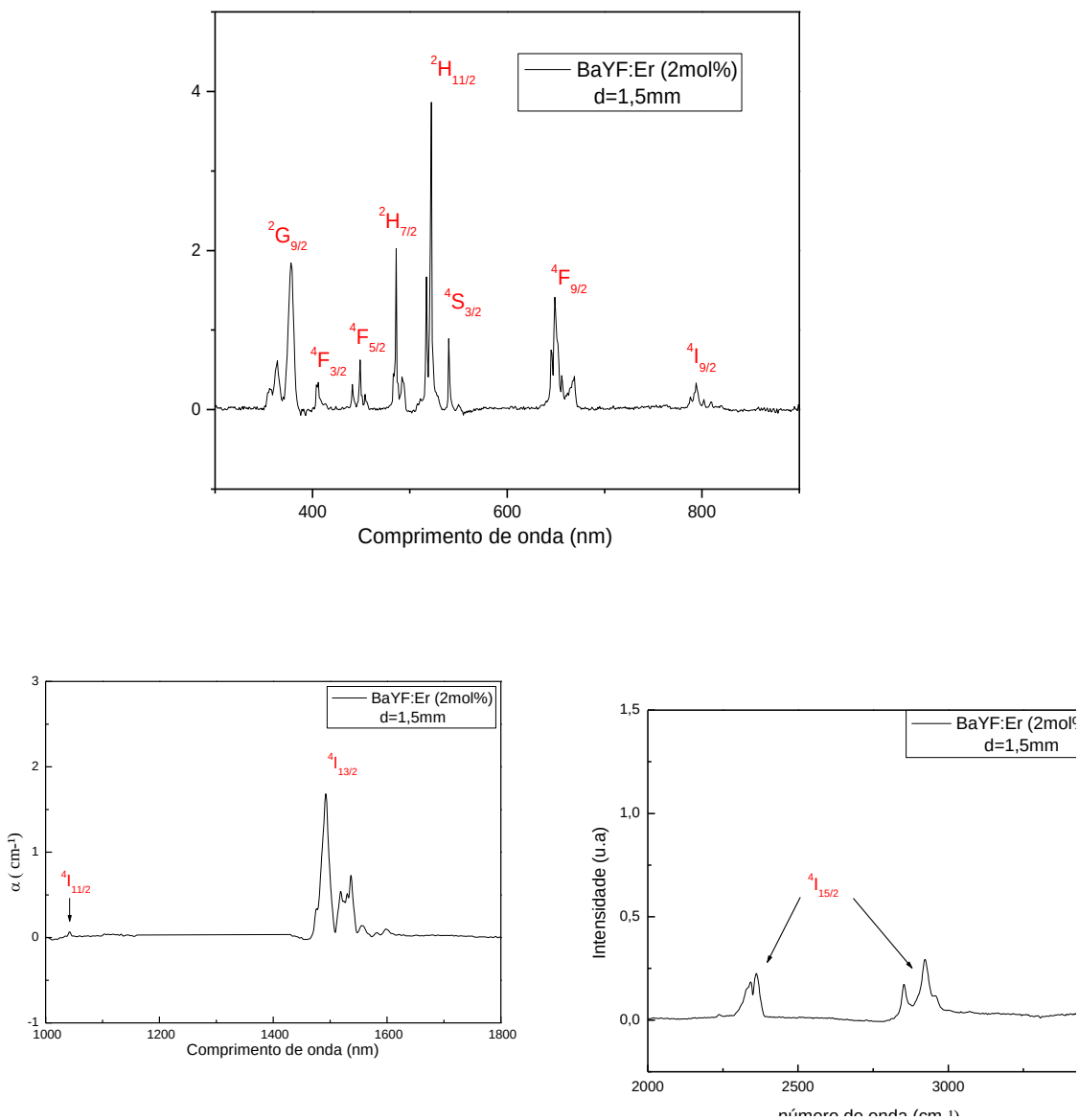


Figura 4.19 - Espectros de absorção no visível e infravermelho do BaYF:Er (FZ).

4.2.4 Crescimento e caracterização do BaYF:Tb

Os lingotes de BaYF:Tb crescidos por FZ com concentração nominal de 2 mol%, apresentaram comportamento diverso dos crescimentos anteriores. Conforme pode ser observado na **Figura** 4.20, ocorreu apenas a formação de uma região

monocristalina transparente e uma região opaca na extremidade final da barra, característica de uma fusão congruente (a região trincada no centro do lingote é devida a uma falha no motor de translação durante a experiência). O lingote apresentou poucas trincas devido ao resfriamento lento da amostra (24°C/h); cabe mencionar também que a mesma apresentou uma linha de crescimento na parte superior indicando uma provável orientação da frente de crescimento. A parte cristalina também não apresentou centros de espalhamento.

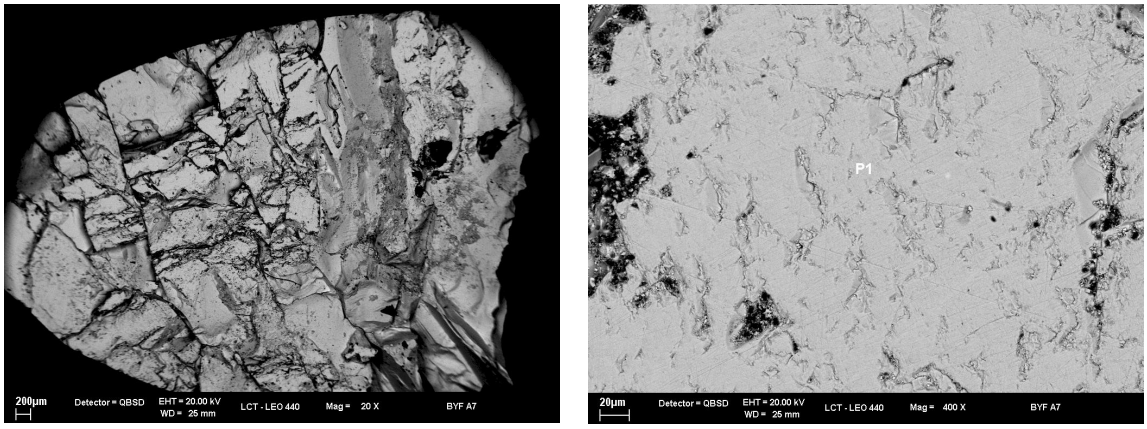
Figura 4.20 – Lingote de BaYF:Tb (2mol%) após FZ sob fluxo de HF.

A TABELA 4.9 mostra os parâmetros de refinamento obtidos na análise por Rietveld de uma amostra retirada da região transparente do lingote. Conforme esperado, obteve-se neste caso uma fase única caracterizada como o composto BaYF:Tb.

TABELA 4.9 - Parâmetros refinados para o cristal de BaY_2F_8 :Tb (FZ).

BaY_2F_8 : Tb (FZ)	
Grupo espacial	C2/m
Parâmetros de rede (Å)	a= 6,9716±0,0001 b= 10,4998±0,0002 c= 4,2565±0,00008 β= 99,6893° V = 307,13 ± 0,01
R_P (%)	7,81
R_{WP} (%)	11,45
R_{EXP} (%)	6,25
S	1,67

Neste caso apenas uma fatia da região final foi analisada por MEV, visto que no restante do lingote formou-se uma fase única (BaYF:Tb). As micrografias obtidas são apresentadas na **Figura** 4.21. Apesar das irregularidades da superfície desta amostra observou-se a formação de uma fase única cuja composição corresponde a BaYF:Tb (Tabela 4.10).



(a) (b)

Figura 4.21 - Micrografias do lingote de BaYF:Tb da região (a) final do lingote e (b) detalhe do mesmo.

TABELA 4.10- Concentração de Tb e fases observadas no ponto P1 indicado na micrografia.

BaYF:Tb			
Amostra BaYF:Tb	**Y(%)**	**Tb(%)**	**fase estimada**
Região final (P1)	1,89	0,037	BaYF:Tb

TABELA 4. 11- Parâmetros refinados para o final do lingote de BaY_2F_8 :Tb (FZ)

BaYF:Tb(final)	
	BaY_2F_8
Grupo espacial	C2/m
Parâmetros de rede (Å)	a= 6.9823 ± 0.0004 b= 10.5164 ± 0.0006 c= 4.2630 ± 0.0002 β= 99.6970 ± 0.0005 V= 308.55 ± 0.03
Fração em massa (%)	100
R_P (%)	7,69
R_{WP} (%)	10,05
R_{EXP} (%)	7,31
S	1,37

Apesar de não ser observada mudança na composição, comparando-se os resultado de DRX obtidos para o BaYF:Tb (FZ) e o BaYF:Tb (final lingote) observa-se um acréscimo no volume da celular unitária, resultante da segregação do dopante para o final do lingote, evidenciado também nas medidas de EDS acoplado ao MEV.

A **Figura** 4.22 mostra o espectro de absorção na região do visível/UV; é possível identificar uma banda de absorção referente a transição do estado fundamental $^7F_6$ para os níveis $^5H_5$ e $^5I_5$ [66]. Não foram observadas transições para o Tb^{3+} na região do IV.

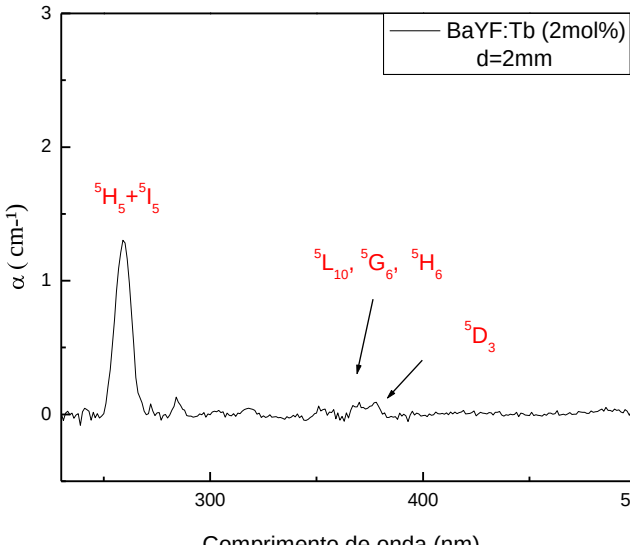


Figura 4.22 - Espectro de absorção no VIS do BaYF:Tb (FZ).

A concentração de dopante foi medida ao longo da barra a cada 1cm sendo observada uma distribuição uniforme. O coeficiente de segregação do Tb no cristal BaYF foi estimado como k=0,90 ± 0,03. Houve uma maior incorporação de Tb^{3+} na matriz BaYF (comparativamente aos íons de Nd^{3+} e Er^{3+}), a qual também contribuiu na formação da fase estequiométrica ao longo do lingote.

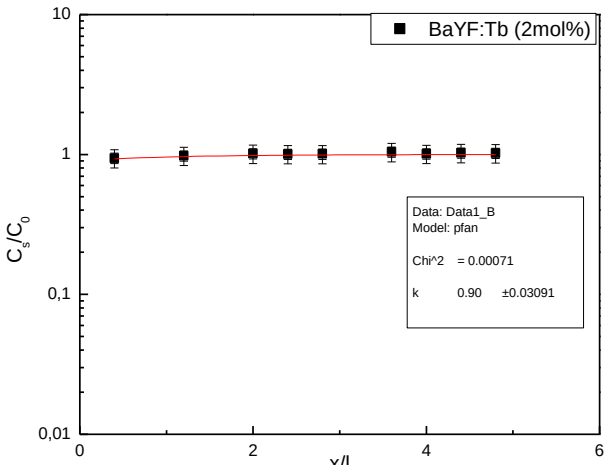


Figura 4. 23 - Ajuste pela equação de Pfann da concentração relativa ($C_{cristal}/C_{inicial}$) de dopante ao longo do lingote. A curva cheia representa a curva teórica gerada no cálculo do coeficiente de segregação.

4.2.5 Crescimento e caracterização do BaYF: Pr

O lingote de BaYF:Pr com concentração nominal de 2 mol%, obtido por FZ é mostrado na **Figura** 4.24. O mesmo tem comportamento na fusão similar ao já observado para o BaYF dopado com Nd^{3+} e Er^{3+}, ou seja, a formação de três regiões distintas: a primeira região policristalina, a região central transparente e monocristalina (mas com evidente segregação) e uma região final opaca.

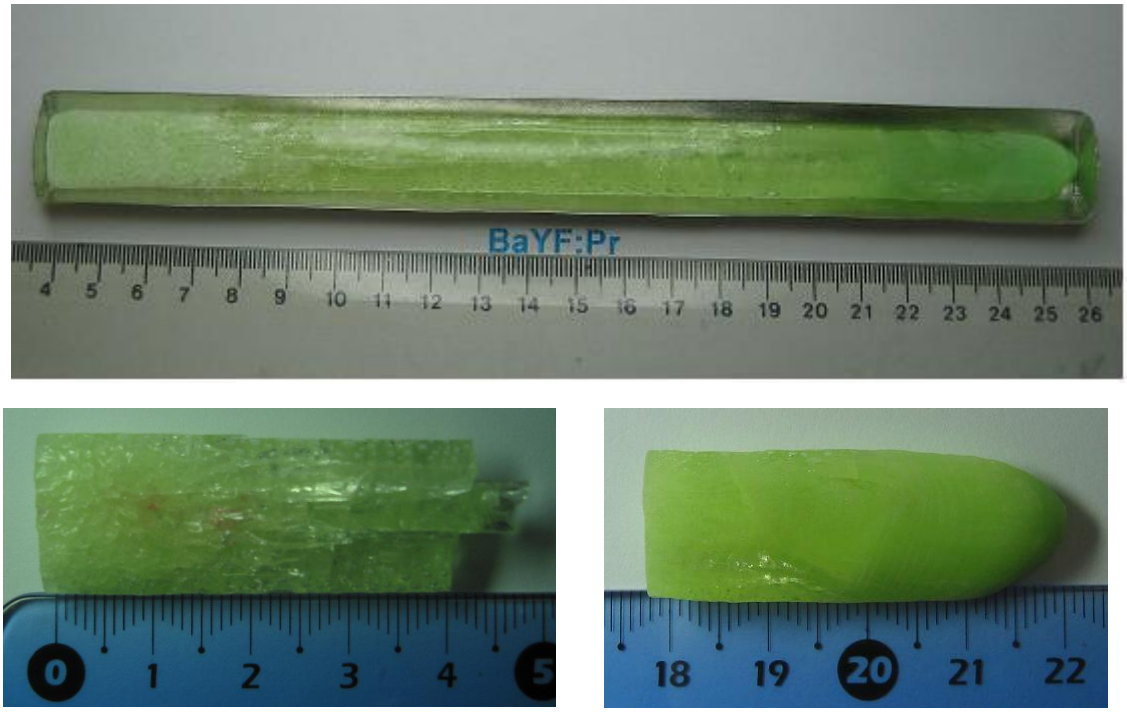


Figura 4.24 - BaYF dopado com 2mol% de Pr após FZ: (a) inicio do lingote; (b) meio do lingote (cristal de BaYF:Pr) (c) final do lingote.

Foram realizadas medidas preliminares de concentração de Pr nesta matriz por EDX, contudo devido a superposição de linhas de fluorescência (banda L_α= 5,00 keV do Pr; banda L_β = 5,14 keV do Ba) obteve-se um perfil de concentração irregular ao longo do lingote (**Figura** 4.25). Apesar de ter havido o cuidado de escolher-se regiões com menor concentração de defeitos, para determinação da concentração de Pr por

EDX, a presença de segregação no cristal pode também ter contribuído para os resultados observados. Em vista destes problemas não foi possível estimar o coeficiente de segregação do Pr nesta matriz.

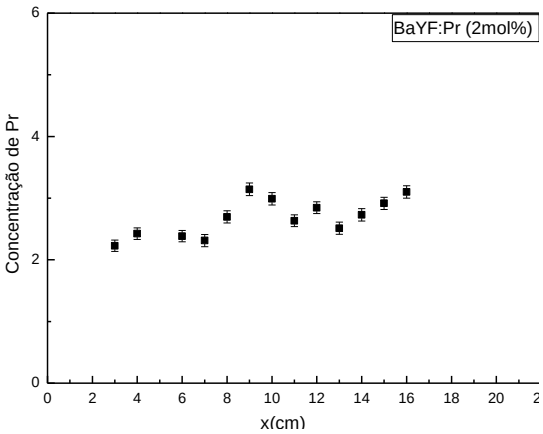


Figura 4. 25 - Distribuição de Pr ao longo do lingote de BaYF:Pr (FZ) com regiões de segregação.

Uma amostra da região transparente foi triturada e analisada na forma de pó, por difração de nêutrons, no Centro de Pesquisas do Reator IEA-R1 no IPEN. A **Figura** 4.26 mostra o difratograma experimental e o teórico obtido pelo método de Rietveld. Na Tabela 4.12 são apresentados os parâmetros do refinamento; apesar dos defeitos observados foi identificada uma fase única (BaYF:Pr).

TABELA 4. 12- Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para cristal de BaY_2F_8:Pr (FZ).

BaYF:Pr(cristal) FZ	
	BaY_2F_8: Pr
Grupo espacial	C2/m
Parâmetros de rede (Å)	a= 6.9848 ± 0,0003 b= 10.5187 ± 0.0004 c= 4.2627 ± 0.0002 β= 99.703 ± 0.0005 V= 308.71 ±0.03
Fração em massa (%)	100
R_P (%)	7,91
R_{WP} (%)	10,20
R_{EXP} (%)	7,09
S	2.03

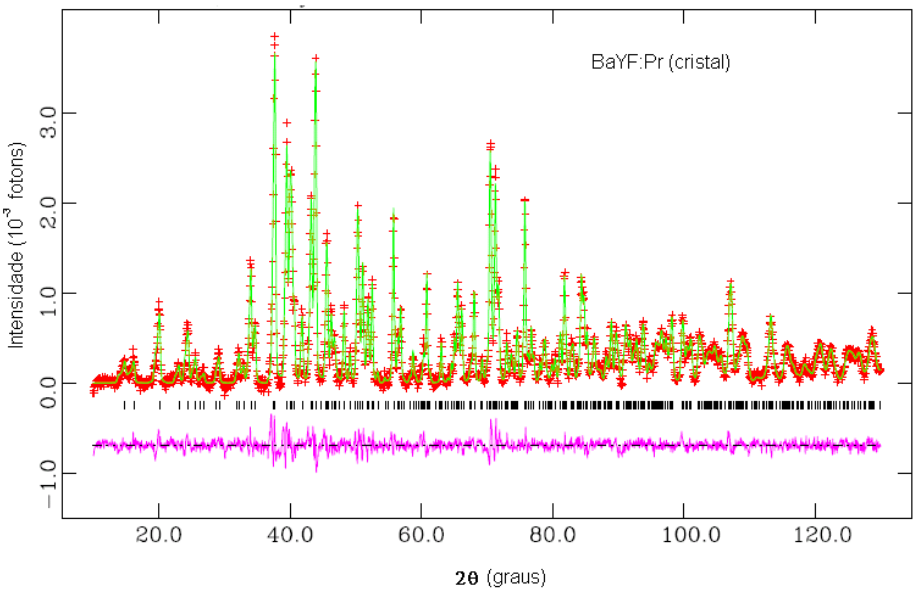


Figura 4.26- Análise de difração de nêutrons pelo método de Rietveld do cristal BaYF:Pr(FZ). A linha cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental.

De forma análoga aos cristais anteriores, amostras das extremidades dos lingotes foram cortadas e polidas para análise por MEV. As micrografias obtidas são apresentadas na **Figura** 4.27. O comportamento do lingote de BaYF:Pr na região inicial é muito semelhante ao observado para o BaYF:Nd. Foram identificadas: uma fase principal (BaYF) e pequenos precipitados ($Ba_4Y_3F_{17}$:Pr) (TABELA 4.13). Considerando-se a proximidade dos raios iônicos e propriedades do Nd^{3+} e do Pr^{3+} ($r_{Nd(III)}$ = 1,249Å; $r_{Pr(III)}$ =1,266Å), esta similaridade de comportamento já era esperada. O Pr não foi detectado na medida de EDS da fase BaYF, entretanto, neste caso acreditamos ser devido ao efeito de superposição com a banda do Ba.

Na região final do lingote observaram-se três regiões de diferente coloração. De acordo com os resultados de EDS, os pontos P1 e P2 foram atribuídos respectivamente as fases BaYF:Pr (região cinza escuro) e $Ba_4Y_3F_{17}$:Pr (região cinza claro). A fase relativa ao ponto P3 (região semi-escura), não pode ser identificada.

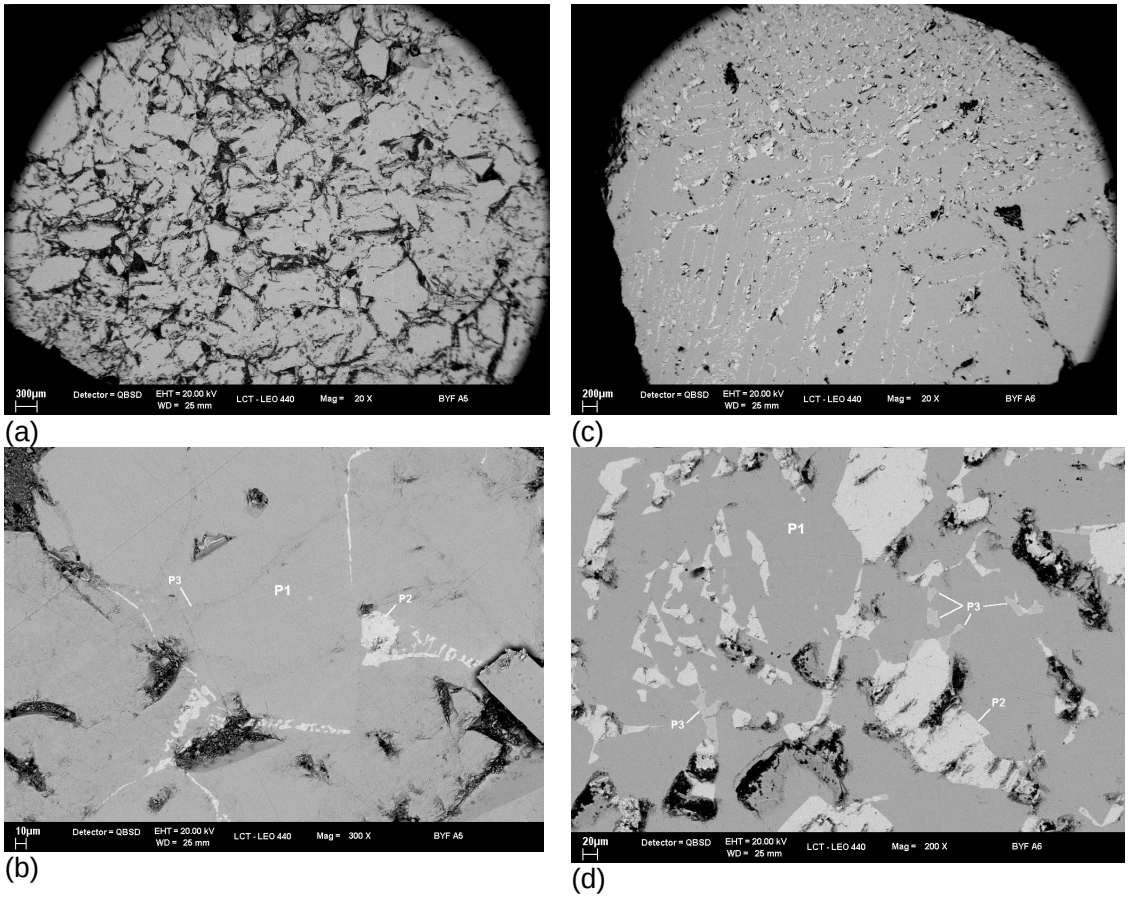


Figura 4.27: Micrografias do lingote de BaYF:Pr da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma.

Tabela 4.13 - Concentração de Pr e fases observadas nos pontos P1 e P2, indicados nas micrografias da Figura 4.26.

BaYF:Pr			
Amostra BaYF:Pr	**Y(%)**	**Pr(%)**	**Fase identificada**
Região inicial (P1)	1,96	xxxxx	BaYF
(P2)	2,61	0,14	$Ba_4Y_3F_{17}$:Pr
Região final (P1)	1,90	0,07	BaYF:Pr
(P2)	2,71	0,11	$Ba_4Y_3F_{17}$:Pr

Os resultados de EDS foram confirmados por DRX conforme resultados apresentados na TABELA 4.14. Como exemplo, são apresentados na Figura 4.28, os

difratogramas com as curvas teóricas e experimentais de DRX, obtidas pelo método de Rietveld para as amostras da região inicial e final do lingote de BaYF:Pr.

TABELA 4. 14 - Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para regiões inicial e final de BaY_2F_8 :Pr (FZ).

BaYF:Pr(início)		
	BaY_2F_8 : Pr	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo espacial	C2/m	R-3
Parâmetros de rede (Ă)	a= 6.9833 ± 0.0004 b= 10.5180 ± 0.0006 c= 4.2628 ± 0.0002 β= 99.7006 ± 0.0005 V= 308.628 ± 0.031	a= 11.094 ± 0.001 c= 20.420 ± 0.003 V= 2176.5 ± 0.5
Fração em massa (%)	97,91%	2,09%
R_P (%)	7,91	
R_{WP} (%)	10,20	
R_{EXP} (%)	7,09	
S	1,43	

BaYF:Pr (fim)		
	BaY_2F_8 : Pr	**$Ba_4Y_3F_{17}$**
Grupo espacial	C2/m	R-3
Parâmetros de rede (Ă)	a= 6.9911 ± 0.0005 b= 10.5295 ± 0.0008 c= 4.2670 ± 0.0003 β= 99.7205 ± 0.0006 V= 309.69± 0.04	a= 11.0835 ± 0.0009 c= 20.3916 ± 0.002 V= 2169.4 ± 0.3
Fração em massa (%)	78,52	21,48
R_P (%)	7,61	
R_{WP} (%)	10,04	
R_{EXP} (%)	7,47	
S	1,33	

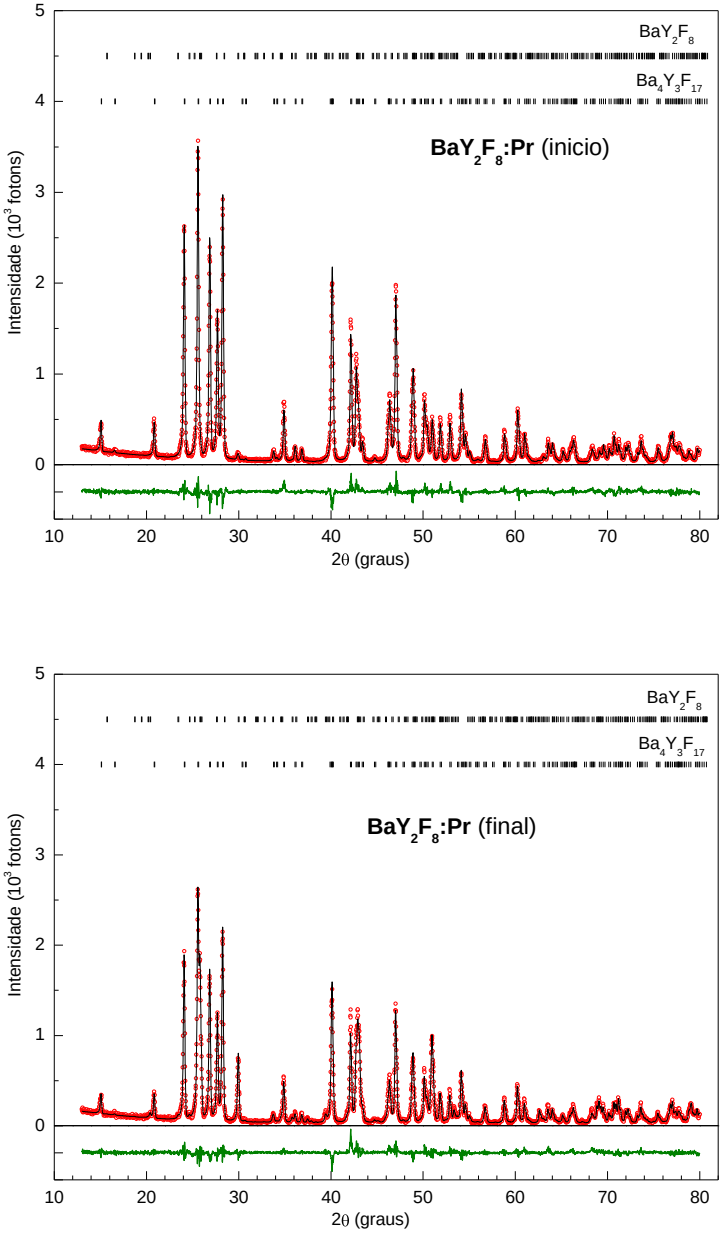


Figura 4. 28- Análise DRX pelo método de Rietveld do inicio e fim do lingote de BaYF:Pr (FZ). A linha cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental.

Comparando-se os parâmetros de rede da fase BaYF:Pr, no inicio e no final do lingote, nota-se um aumento no volume da célula unitária na região final indicando segregação do material no final do lingote. As regiões de segregação observadas no cristal podem ser devidas ao acumulo do dopante na interface sólido-líquido durante o

processo de crescimento, devido a sua não incorporação na rede cristalina em crescimento. No final do lingote foi detectada a presença de dopante nas duas fases, entretanto, a concentração de Pr é maior na fase $Ba_3Y_4F_{17}$.

Uma lâmina do meio do lingote, com espessura de 2mm e faces paralelas polidas, foi utilizada para caracterização óptica. Os espectros de absorção no IV e na região do visível são apresentados na **Figura** 4.29. Foram identificadas as bandas de absorção características do Pr neste cristal, a partir de dados já reportados na literatura. As absorções ópticas do Pr^{3+} são efetuadas a partir do estado fundamental $^3H_4$.

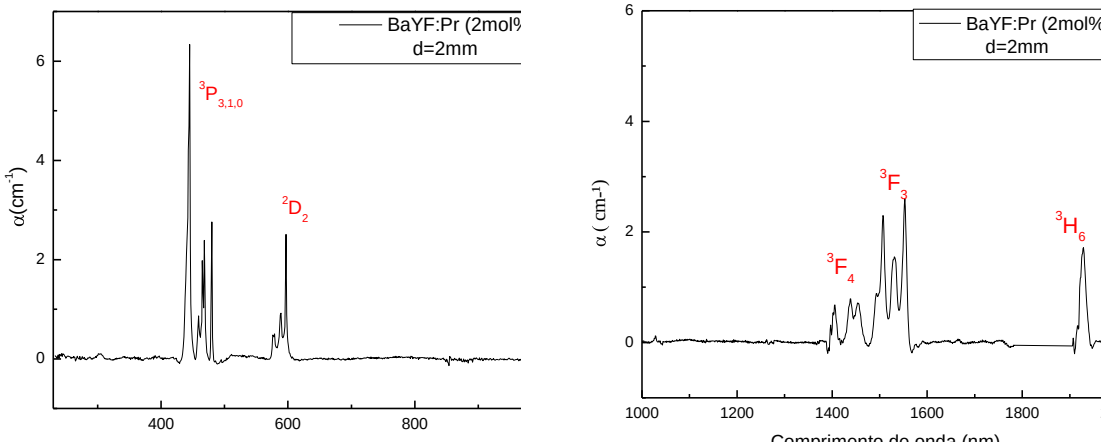


Figura 4.29 - Espectros de absorção no VIS do BaYF:Pr.

4.2.6 Crescimento e caracterização do BaYF: Nd:Dy

A fim de estudar processos de transferência de energia entre íons terras-raras nesta matriz realizou-se também experiências para obtenção de cristais de BaYF co-dopados. Devido as propriedades ópticas do íon Nd^{3+}, e a ausência de estudos sobre a interação Nd-Dy, trabalhou-se inicialmente no estudo do processo de crescimento de cristais de BaYF co-dopados com estes dois íons lantanídeos.

A experiência inicial de crescimento do BaYF co-dopado com concentrações nominais de 1,0 mol% de Nd e 1,2 mol% de Dy é apresentada na **Figura** 4.30 (a). Observa-se um lingote com 60% de material quase cristalino e a extremidade final (40% restante) formada por um material semi-opaco. Na região cristalina foi ainda observada uma forte segregação dos componentes.

Para minimizar os problemas observados, experiências subseqüentes foram realizadas com concentrações menores, da ordem de 0,8 mol% de Nd e 1,0mol% de Dy, e também menor quantidade de material na navícula. A velocidade de translação da zona quente foi mantida na faixa de 3,0 a 3,5 mm/h. Conforme pode ser observado na **Figura** 4.30(b) obteve-se a formação de uma extensa região cristalina com micro-segregação em algumas regiões. É interessante notar que o comportamento na fusão diferiu um pouco do observado nos lingotes simplesmente dopados com Nd. A região final com fase diferenciada é bem reduzida. A **Figura** 4.30 (c) mostra o lingote de BaYF:Nd:Dy crescido em condições semelhantes ao cristal anterior, mas em navícula de grafite, ocorrendo a extinção de bolhas na superfície e redução considerável da micro-segregação. Entretanto, mesmo com resfriamento lento ocorreram a formação de trincas em toda sua extensão.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.30 - BaYF co-dopado com Nd: Dy após o FZ com concetrações nominais de: (a) 1,0mol% de Nd e 1,2 mol% de Dy; (crescida em navícula de Pt); (b) 0,8 mol% de Nd e 1,0mol% de Dy (crescida em navícula de Pt) e (c) 0,8 mol% de Nd e 1,0mol% de Dy (crescida em navícula de grafite).

A análise da distribuição de dopantes ao longo dos lingotes revelou os mesmos problemas já observados para os cristais simplesmente dopados com Nd. As concentrações medidas envolveram um grande desvio em relação às concentrações nominais devido, em grande parte, a interferência da fluorescência do Ba não sendo possível obter-se informações confiáveis sobre a distribuição de dopantes no lingote de FZ.

A **Figura** 4.31 apresenta as micrografias obtidas para amostras retiradas das extremidades de um lingote de BaYF:Nd:Dy. A adição de Dy não modificou as fases

formadas comparativamente ao observado em cristais de BaYF:Nd (FZ); entretanto, a incorporação dos dopantes ocorreu preferencialmente para cada fase, sendo observada a formação de uma fase principal (BaYF:Dy) e precipitados ($Ba_4Y_3F_{17}$:Nd). Contudo, deve-se considerar que este efeito pode ser devido a dificuldade de separação das bandas relativas ao Nd e ao Ba.

Na região final do lingote ocorreram problemas no polimento da amostra, entretanto, foi possível observar uma pequena região com a clara formação de um eutético, constituído de BaYF:Nd:Dy + $Ba_4Y_3F_{17}$:Nd:Dy. A Tabela 4.15 apresenta as concentrações do Y e de cada dopante nas fases determinadas por EDS.

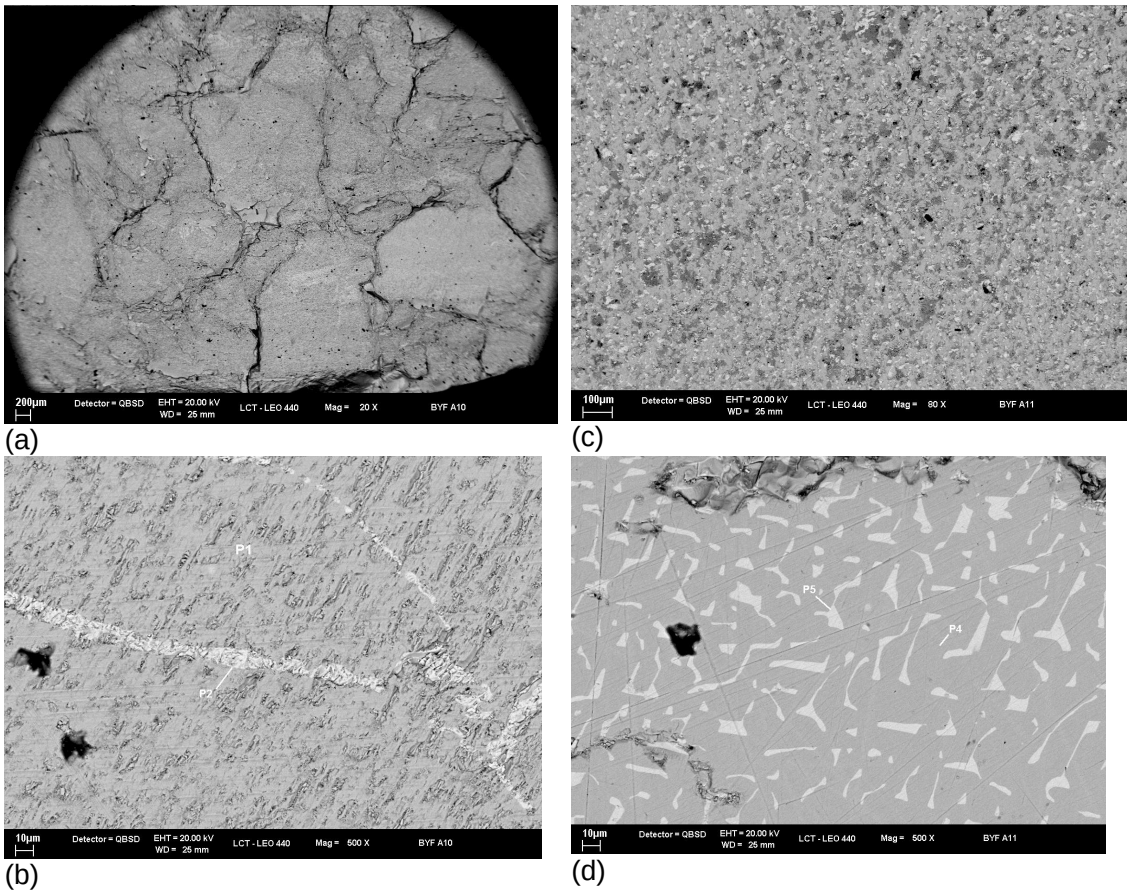


Figura 4.31 - Micrografias do lingote de BaYF:Nd:Dy da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma.

Tabela 4.15 - Resultados de EDS dos elementos presentes nas amostras.

BaYF:Nd:Dy				
Amostra BaYF:Nd:Dy	**Y(%)**	**Nd(%)**	**Dy(%)**	**fase estimada**
Região inicial (P1)	1,62	xxxxxx	0,01	BaYF:Dy
(P2)	2,85	0,041	xxxxx	$Ba_4Y_3F_{17}$:Nd
Região final (P4)	1,93	0,015	0,01	BaYF:Nd:Dy
(P5)	2,86	0,042	0,02	$Ba_4Y_3F_{17}$:Nd:Dy

O espectro de absorção ótica na região do visível no BaYF:Nd:Dy (0,8:1,0) obtido a temperatura ambiente (300K) é mostrado na **Figura** 4.32. Além das bandas já observadas no cristal de BaYF:Nd, tem-se também as bandas devido às transições dos íons Dy^{3+}, confirmando a incorporação de ambos os dopantes na matriz cristalina . A banda em torno de 920nm é atribuída à transição $^6H_{15/2}\rightarrow{}^6F_{7/2}$ e a banda em torno de 1090nm, à transição $^6H_{15/2}\rightarrow{}^6F_{9/2},{}^6H_{7/2}$.

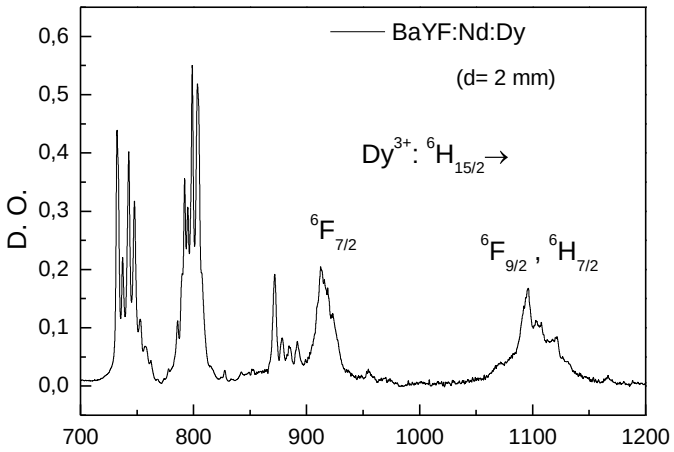


Figura 4. 32 - Espectro de absorção óptica do BaYF:Nd:Dy

Recentemente foram investigados os processos de excitação multifotônica do íon de neodímio (3+) no BaYF para a geração de fluorescência VUV (110-200nm), proveniente das configurações $4f^25d$ do Nd^{3+} [44]. O processo de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} é resultante de três absorções seqüenciais de fótons com energia na região espectral do visível, ou seja, com comprimento de onda de 516nm, mais precisamente contidos em duas bandas de excitação no azul e no verde. Esta excitação seqüencial dos estados mais altos do Nd^{3+} só é possível devido à existência de bandas de absorção dos níveis intermediários que se superpõem na mesma região espectral. Esta condição especial é existente somente para o íon de Nd^{3+} entre todos os íons lantanídeos, pelo menos na região espectral do visível.

A nível de comparação será usado o espectro de emissão obtido por Librantz [44]; este espectro (Figura 4.33), foi obtido por excitação de 3 fótons de comprimento de onda de 517nm com 10mJ por pulso de 4ns em alto vácuo (1×10^{-5} Torr).

A figura 4.34 (a) mostra os espectros de emissão do cristal de BaYF:Nd:Dy, excitado por 3 fótons (emissão rápida) e a figura 4.34 (b) mostra o espectro de emissão por 2 fótons de 516nm. Devido ao fato das medidas terem sido feitas sob atmosfera (ar) e não sob vácuo, observa-se grande atenuação nas emissões comparativamente ao espectro da Fig. 4.33. Contudo, não foi observada alteração significativa nas transições devido à adição do Dy. Foi observado um deslocamento da banda de emissão em 185nm para 200nm, mas este efeito é certamente devido ao efeito de absorção do oxigênio da atmosfera.

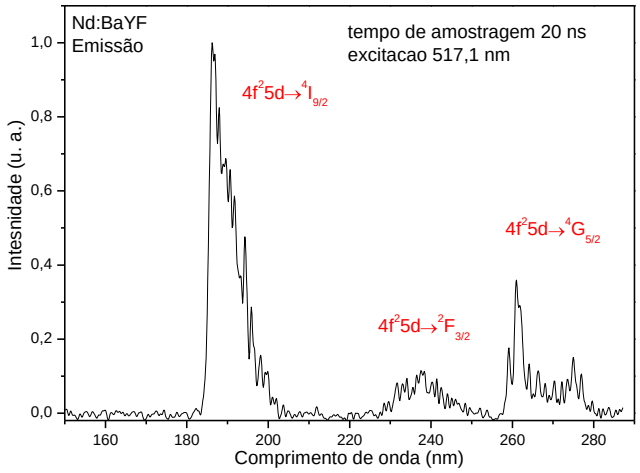


Figura 4. 33- Espectro de emissão do Nd^{3+} na região do UV (rápida) no cristal de BaYF:Nd a T=300K sob alto vácuo (1 x 10 $^{-5}$ Torr)[25].

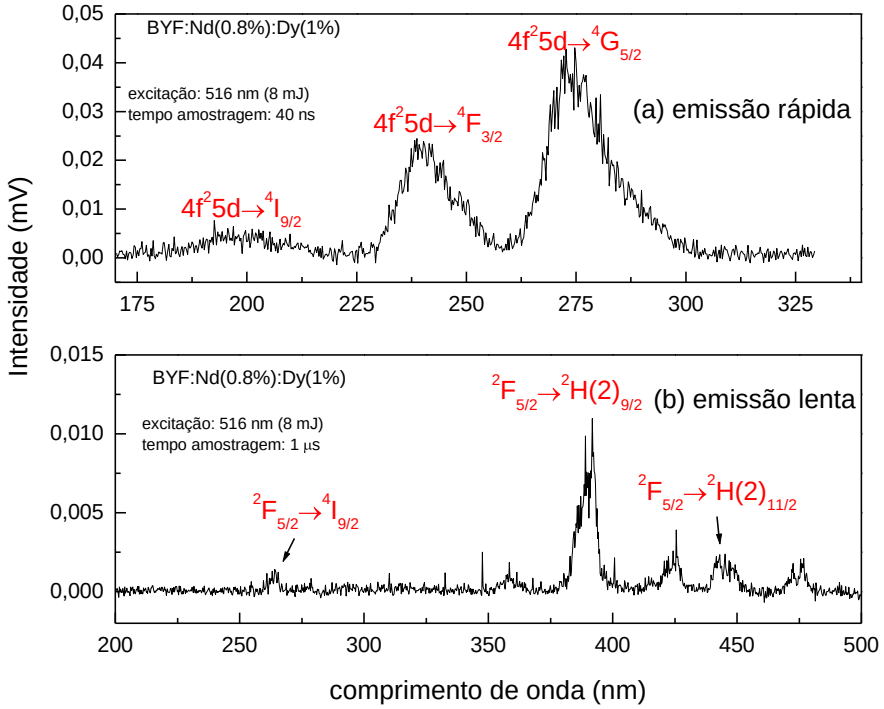
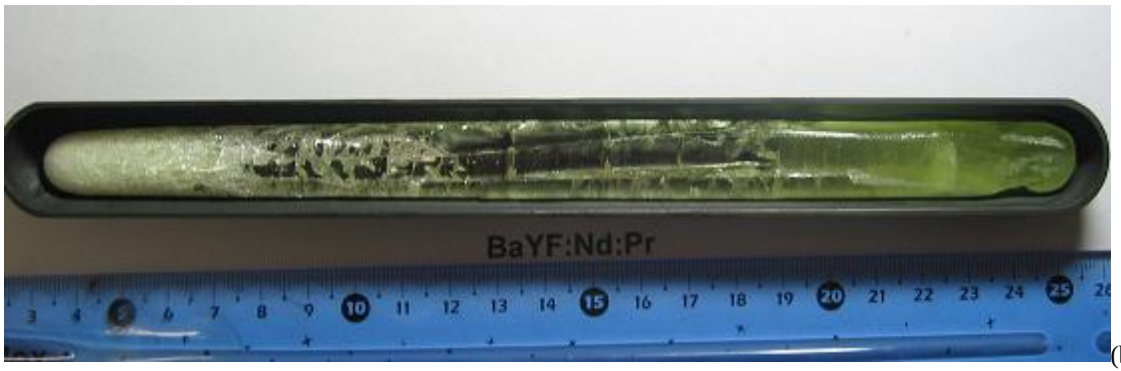


Figura 4. 34 - Espectro de emissão do BaYF:Nd:Dy a T=300K ao ar.

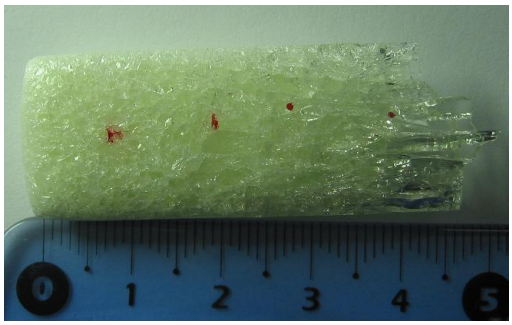
4.2.7 Crescimento e caracterização do BaYF: Nd:Pr

Dois lingotes de BaYF:Nd:Pr com concentração nominal de 0,8 mol% de Nd e 0,7 mol% de Pr, obtido por FZ, em navículas de Pt (a) e G(b), respectivamente, são mostrados na **Figura** 4.35. O mesmo tem comportamento na fusão similar ao observado para o BaYF:Nd:Dy, apresentando a primeira região policristalina, e uma extensa região transparente e monocristalina, seguida de uma pequena região final levemente opaca.

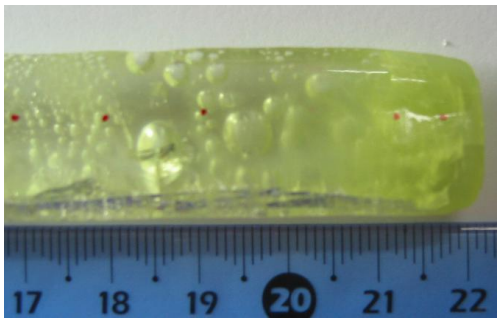
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. 35 - BaYF:Nd:Pr após FZ: (a) lingote obtido em navícula de Pt; (b) lingote obtido em navícula de G; (c) inicio do lingote Pt; (d) final do lingote Pt.

Uma amostra da região transparente foi pulverizada e analisada por difração de nêutrons no Centro de Pesquisa do Reator IEA-R1 no IPEN. A **Figura** 4.36 mostra o difratograma experimental e teórico obtido pelo método de Rietveld. Foi identificada a fase única BaYF co-dopada com Nd e Pr. Os parâmetros do ajuste são apresentados na Tabela 4.16.

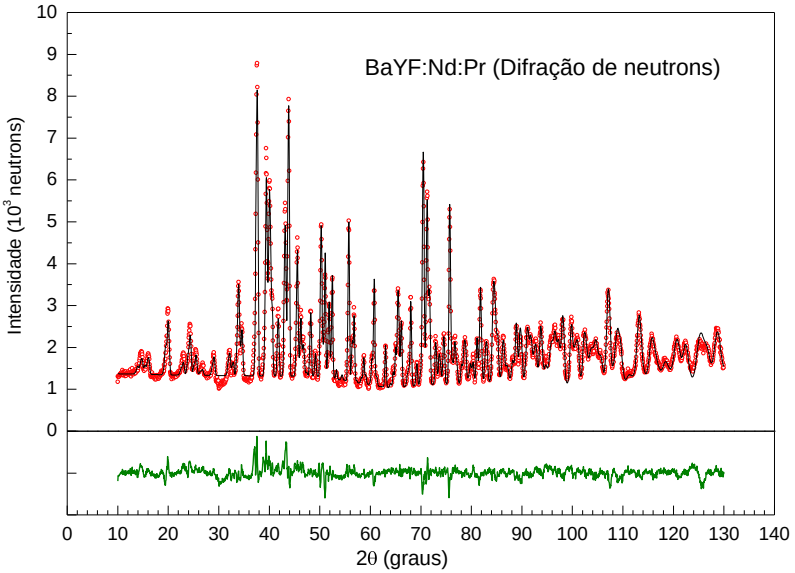


Figura 4. 36- Análise de difração de nêutrons pelo método de Rietveld de cristal (FZ) de BaYF:Nd:Pr. A linha-cheia representa o ajuste teórico, a linha pontilhada representa a curva experimental.

TABELA 4. 16- Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para cristal de BYF:Nd:Pr (FZ).

BaYF:Nd:Pr(cristal) FZ	
	BaY_2F_8: Nd: Pr
Grupo espacial	C2/m
Parâmetros de rede (Å)	a= 6.9827 ±0.0002 b= 10.5164 ±0.0003 c= 4.2624 ±0.0001 β= 99.696 ± 0.002 V= 308.53 ± 0.02
Fração em massa (%)	100
R_P (%)	0.03
R_{WP} (%)	0.04
R_{EXP} (%)	0.03
S	3.47

A **Figura** 4.37 apresenta as micrografias obtidas para amostras das extremidades de um lingote de BaYF:Nd:Pr. Na região inicial observa-se praticamente uma fase única (BaYF), sem incorporação de dopantes de acordo com os resultados de EDS (Tabela 4.16), e micro-segregações de $Ba_4Y_3F_{17}$:Nd:Pr.

Na região final do lingote observa-se novamente a formação de uma fase eutética, entretanto, não foi possível determinar as composições das 2 fases presentes nesta amostra, mas acreditamos ter ocorrido a formação das fases BaYF e $Ba_4Y_3F_{17}$ como observado nas amostras anteriores.

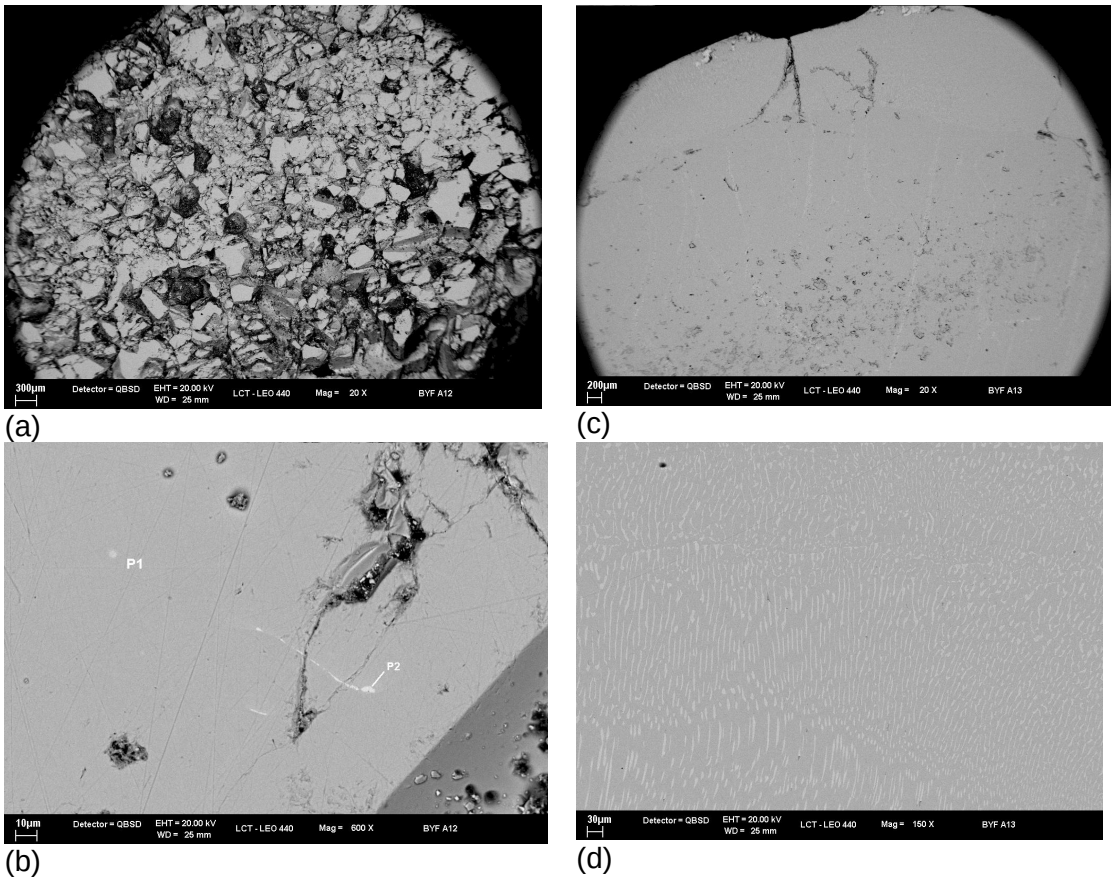


Figura 4. 37 - Micrografias do lingote de BaYF:Nd:Pr da região: (a) inicial da barra e (b) detalhe da mesma; (c) final da barra e (d) detalhe da mesma.

Tabela 4.17 - Concentração de Nd:Pr e fases observadas no pontos P1 e P2 indicados nas micrografias da Figura 4.37.

Amostra BaYF:Nd:Pr	Y(%)	Nd(%)	Pr(%)	fase estimada
Região inicial (P1)	1,94	xxxxx	xxxxx	BaYF
(P2)	2,49	0,14	0,83	$Ba_4Y_3F_{17}$:Nd:Pr
Região final (P1)	1,85	0,04	0,03	BaYF:Nd:Pr
(P2)	xxxx	xxxx	xxxxx	xxxx

As distribuições dos dopantes ao longo do lingote de BaYF:Nd:Pr, determinadas por EDX a cada 1cm, são apresentadas na **Figura** 4.38. A distribuição de Nd mostrou-se mais aleatória do que a de Pr (aparentemente uniforme), contudo é preciso mencionar que ambos sofrem a interferência da fluorescência próxima do Ba, elemento constituinte da matriz, existindo um erro experimental grande considerando-se as concentrações nominais de partida de 0,8 mol% de Nd e 0,7 mol% de Pr.

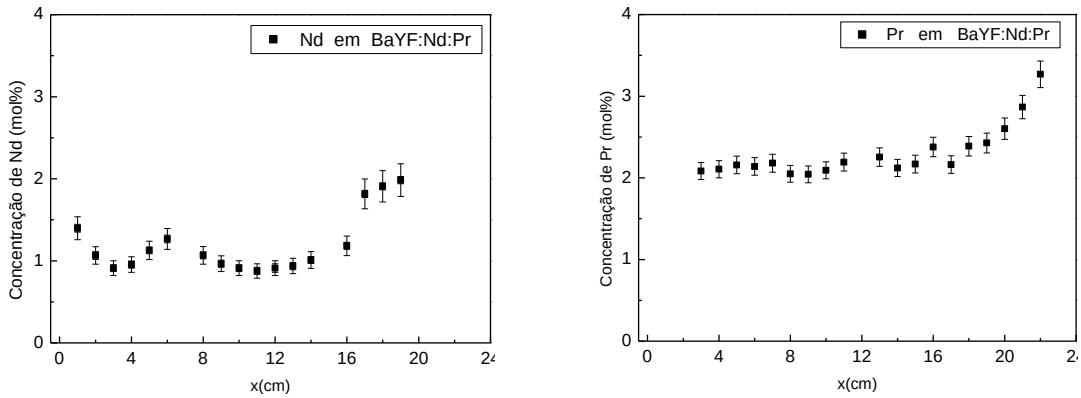


Figura 4. 38 - Curvas de distribuição de dopantes no cristal BaYF:Nd:Pr

O espectro de absorção ótica na região do visível no BaYF:Nd:Pr obtido a temperatura ambiente (300K) pode ser observados na **Figura** 4.39. Além das bandas já observadas no cristal de BaYF:Nd (**Figura**s 4.14 e 4.15), tem-se adicionalmente as

bandas características das transições do íon Pr^{3+} (Figura 4.29) confirmando a incorporação de ambos os dopantes na matriz cristalina.

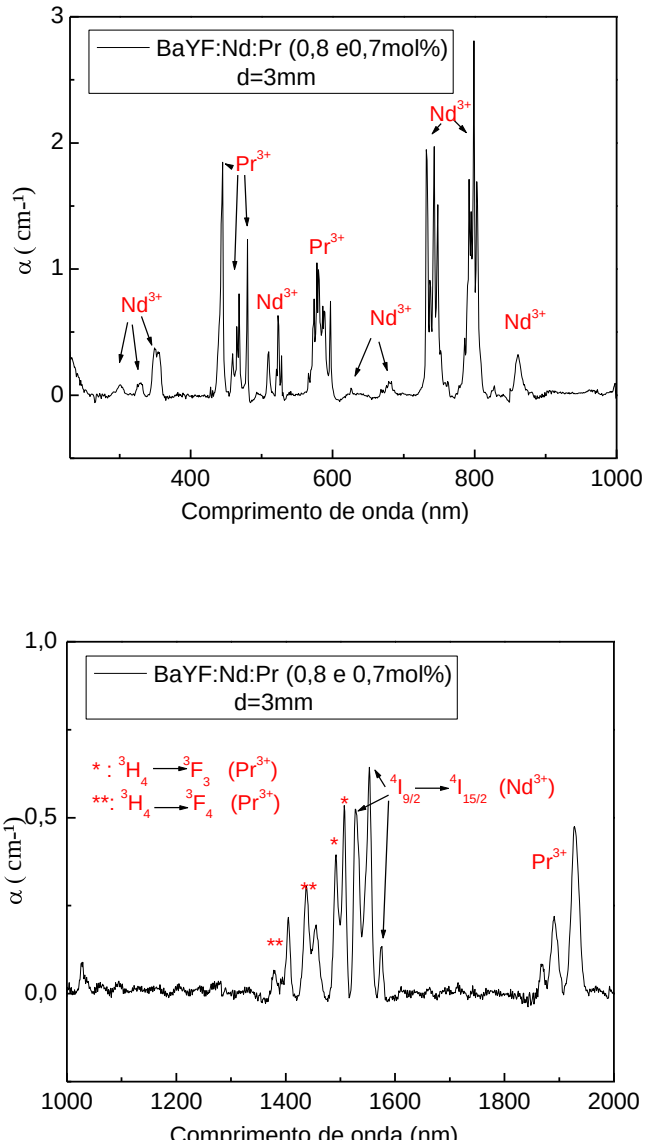


Figura 4.39 - Espectros de absorção no VIS do BaYF:Nd: Pr.

A figura 4.40 mostra o espectro de emissão (por 3 fótons de 516nm) do cristal de BaYF co-dopado com Nd^{3+} e Pr^{3+}, e para comparação do cristal de BaYF co-dopado com Nd^{3+} e Dy^{3+} já apresentado no item anterior. Pode-se observar que no

cristal co-dopado Nd:Pr, a banda referente à transição da camada $4f^25d$ para o estado fundamental do Nd foi extinta. Esta emissão é visível no espectro de emissão do BaYF dopado com Nd e co-dopado com Nd e Dy. Este fato evidencia a existência de um processo de transferência de energia entre os íons Pr^{3+} e Nd^{3+}, ou seja, é possível a ocorrência de um processo de conversão ascendente por transferência de energia cooperativa (ETU). Para correta identificação das bandas de emissão são necessários estudos espectroscópicos mais detalhados deste material. Bem como a investigação da emissão na região de 175-300nm sob alto vácuo para a eliminação do efeito de absorção pelo oxigênio da atmosfera, podendo assim medir as bandas com maior precisão.

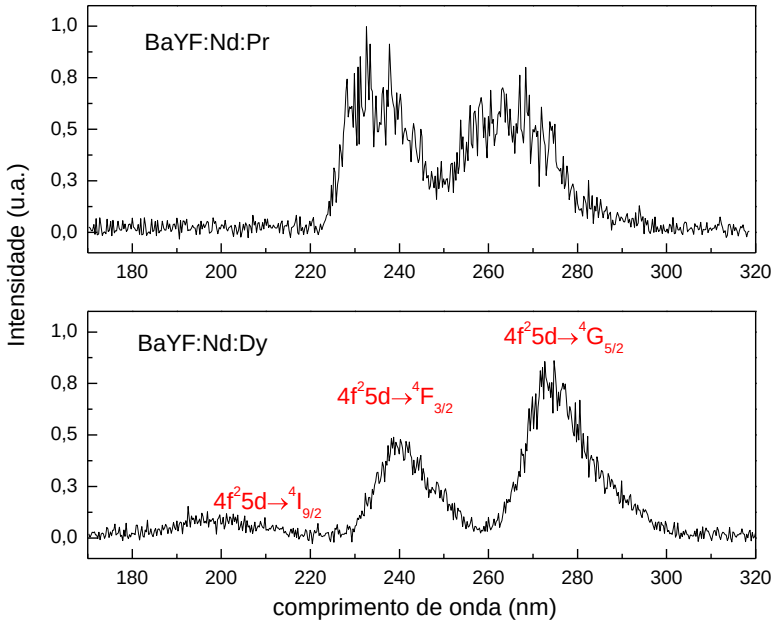


Figura 4.40 - Espectro de emissão do BaYF:Nd: Pr e BaYF:Nd:Dy

4.3. Avaliação do crescimento de fibras monocristalinas de BaYF

Procuramos neste estudo avaliar a possibilidade de crescimento de fibras monocristalinas de BaYF dopadas com íons Ln^{3+} pelo método de micro-pulling down. Até o presente são poucos os trabalhos dedicados ao crescimento de fibras monocristalinas de materiais fluoretos, em parte, devido à necessidade de rígido controle da atmosfera de crescimento, para evitar contaminações do material por umidade e oxigênio. Em particular, os fluoretos de lantanídeos são bastante susceptíveis à contaminação por oxigênio resultando na formação de fases com segregação de oxifluoretos.

Até o presente, foi encontrado na literatura apenas um trabalho relatando a preparação de fibras monocristalinas de BaYF:Yb:Tm. Neste estudo foi utilizado o método de LHPG (laser heated pedestal growth), sendo os resultados pouco satisfatórios, ou seja, os autores reportam a obtenção de fibras com baixa uniformidade, inclusões e trincas [16]. Neste estudo é mencionado também que o crescimento a partir de sementes orientadas no eixo-b, em câmara de crescimento sob vácuo, apresentaram os melhores resultados.

Foram realizados vários experimentos de puxamento de fibras monocristalinas a partir dos cristais obtidos por FZ de BaYF puro e BaYF:Tb. A escolha do BaYF:Tb deveu-se ao seu comportamento na fusão observado no processo de FZ.

Foram testadas duas configurações de μ-PD, uma com aquecimento Indutivo e a segunda com aquecimento Resistivo. No sistema indutivo foram utilizadas diferentes atmosferas de crescimento: Argônio puro, mistura Ar e CF_4 (reativa) e vácuo. Foram utilizados também cadinhos de Pr com diferentes formatos e diâmetros de capilar. Entretanto, não tivemos sucesso em obter uma configuração térmica (gradiente de temperatura na interface sólido-líquido), adequada para o puxamento de destes materiais em forma de fibras.

No sistema resistivo onde é possível um melhor controle do gradiente de temperatura, devido a possibilidade de ajuste por meio de dois diferentes componentes ("a*fter-heater*" e cadinho) foi possível obter-se a cristalização do BaYF na forma de fibras. A **Figura** 4.41 mostra uma fibra de BaYF:Tb obtida sob atmosfera mista de Ar e CF_4. A mesma mostra-se com diâmetro constante e translúcida, mas acredita-se que somente a superfície esteja opaca, devido a ataques na superfície em função da atmosfera de crescimento.

Figura 4. 41-. Fibra monocristalina de BaYF:Tb.

Estudos adicionais são necessários para melhorar a qualidade da fibra obtida. A aparência translúcida provavelmente esta relacionada à contaminação por umidade e/ou oxigênio presentes no ambiente de crescimento. Para este crescimento foi realizado tratamento prévio a vácuo do sistema, mas o mesmo pode não ter sido suficiente para eliminação de oxigênio e/ou umidade presentes na câmara de crescimento e componentes. De forma similar, a composição utilizada na atmosfera reativa (mistura Ar+ CF_4) pode não ter sido adequada para evitar a contaminação do liquido em fusão.

Capítulo 5 - Conclusões

Para estudos espectroscópicos e testes de ação laser são necessárias amostras de pequenas dimensões e boa qualidade óptica. Trabalhos da literatura relatam brevemente o crescimento de cristais de BaY_2F_8 pelo método de puxamento Czochralski. Comparativamente a este método, o processo de crescimento por fusão zonal (FZ) mostrou-se como uma opção, para a obtenção destes cristais em pequenas dimensões; sendo este método mais simples, e em termos de equipamento mais rápido e de menor custo. Além disto, a FZ possibilita a obtenção de cristais de alta pureza devido à característica própria desta técnica para purificação de materiais e ao uso de atmosfera fluorinante altamente eficiente (HF) sem danos ao aparato de crescimento.

O crescimento de cristais de BaY_2F_8 puros e dopados com Nd^{3+}, Er^{3+}, Tb^{3+} e Pr^{3+}, mostrou-se viável pelo método de fusão zonal, sendo crescidas amostras de pequenas dimensões e qualidade óptica e estrutural adequadas para realização de estudos espectroscópicos. Os parâmetros de crescimento foram estabelecidos como Tsp =1070°C, velocidade de translação da zona quente de 2,7mm/h, atmosfera reativa mista de HF/Ar e resfriamento lento com taxas da ordem de 25°C/h. Foi possível ainda verificar que cristais de melhor qualidade (sem bolhas) foram crescidos em navículas de grafite.

Observamos ainda no crescimento de cristais de BaY_2F_8 com diferentes dopantes, que o comportamento na fusão é dependente do dopante utilizado. No caso do Nd^{3+}, Er^{3+} e Pr^{3+}, independentemente da velocidade de crescimento utilizada, foram obtidos lingotes, com três regiões de fases distintas, ocorrendo a formação da fase monoclínica na região central. No caso do material dopado com Tb^{3+} observamos apenas a fase monocristalina, transparente e uma pequena região final com

segregação de impurezas conforme esperado para um material de fusão congruente. Considerando-se os estudos recentes do diagrama de fases do BaYF por Nakamura *et al.*, podemos concluir que a incorporação de pequena quantidade de dopante no BaYF é suficiente para alterar seu comportamento na fusão, deslocando o equilíbrio na direção do eutético rico em BaF_2, favorecendo a formação da fase $Ba_4Y_3F_{17}$, no caso da adição de Nd, Pr e Dy; ou deslocando o equilíbrio para a formação do composto estequiométrico no caso da adição de Tb..

Observou-se ainda que, no caso dos íons dopantes Nd^{3+} e Pr^{3+}, dependendo da velocidade utilizada tem-se a formação de centros de segregação. Acreditamos que este efeito esteja relacionado à baixa incorporação destes íons no BaYF. Devido a não incorporação destes dopantes no cristal, provavelmente ocorre o acumulo destas impurezas na interface sólido-liquido, quando são utilizadas velocidades de crescimento que não favorecem a difusão necessária destas no liquido em fusão. Observou-se também que a dificuldade de incorporação do dopante aumenta proporcionalmente ao aumento do raio iônico do mesmo. Em vista do menor raio iônico do Tb^{3+}, em relação aos íons de Pr^{3+} e Nd^{3+}, o mesmo é mais facilmente incorporado à rede cristalina do BaY_2F_8 permitindo o crescimento de cristais com melhor qualidade óptica. A dopagem com Pr^{3+} e Nd^{3+}, resultou também em distorções em pequenas regiões na rede cristalina, sendo constatado um aumento no volume da cela unitária nos cristais dopados com estes íons; no caso da dopagem com o íon Tb^{3+} observou redução no volume da cela unitária.

Similarmente, a caracterização morfológica dos lingotes obtidos por fusão por zona evidenciou que a morfologia é afetada por: dopante utilizado, velocidade de crescimento e ainda navícula utilizada no processo de crescimento. Em alguns casos observou-se a inexistência de defeitos macroscópicos (bolhas) bem como defeitos microscópicos (centros de espalhamento) em cristais crescidos em navículas de grafite. Esta dependência do material da navícula com a qualidade do cristal crescido

esta certamente relacionada a diferenças no processo de transferência de calor na interface sólido-liquido devido à diferença de condutividade térmica entre o grafite (em torno de 0,04W/cm°C) e a platina (em torno de 0,72W/cm°C). O calor na navícula de grafite é conduzido para o material sem que ocorra um superaquecimento na superfície de contato, já no caso da navícula de platina, com condutividade térmica maior pode ocorrer uma rápida transferência de calor na região de contato com o material dando origem a formação de vapor que fica aprisionado na superfície do cristal formando bolhas.

Os cristais co-dopados (BaYF:Nd:Dy e BaYF:Nd:Pr) foram crescidos com concentrações inferiores aos cristais simplesmente dopados (Nd=0,8mol%; Dy=1,0 mol% e Pr =0,7mol%), pois observou-se na maioria dos casos de dopagem com íons maiores, como o neodímio e o praseodímio, que a incorporação no cristais era mais difícil do que no caso de íons menores como o térbio. Em particular, para os cristais co-dopados observou-se que o uso da navícula de grafite foi fundamental para obtenção de cristais com melhor qualidade. O espectro de absorção permitiu identificar os níveis de energia característicos dos íons de terras-raras TR^{3+} em todos os casos. O cristal de BaYF:Nd:Pr apresentou evidencias de conversão ascendente por transferência de energia cooperativa (ETU).

Finalizando foram feitos estudos de crescimento de fibras monocristalinas de BaYF, que demonstraram ser possível obter fibras puras e dopadas com Tb se as condições experimentais forem adequadas. Entretanto, as mesmas apresentaram-se translúcidas, e às vezes opacas, mas com diâmetro constante. Acredita-se que este defeito seja devido a contaminação presente no sistema, visto que a atmosfera de crescimento ainda não pode ser adequadamente controlada, como no caso do cristal volumétrico.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

[1] SOBOLEV, B.P. *Chemical aspects of crystal growth of multicomponent fluoride materials from the melt*. **Crystallography Reports**, v. 47, p. 63-75, 2002.

[2] MAIMAN, T.H. *Stimulated optical radiation in ruby*. ***Nature***, v. 187, p. 493-494, 1960.

[3] SOROKIN, P.P.; STEVENSON, M.J. *Stimulated infrared emission from trivalent Uranium.* **Phys. Rev. Lett.**, v. 5, p. 557-559, 1960.

[4] KOECHNER, W. **Solid-State Laser Engineering**, Springer Series I, Optical Science, Springer-Verlag, NY, 1976.

[5] KAMINSKII, A.A.; BUTASHIN, A.V.; HULLIGER, J.; EGGER, BAGAYEV, S.N.; EICHLER, H.J.; FINDEISEN,J.; LIU, B.; TAUBER, U.; PEUSER, P.; SULYANOV, S.N. *New anisotropic rare earth fluorides BaR_2F_8 (R = Y, Dy–Lu): growth and characterization.* ***Journal of Alloys and Compounds*****,** v. 275–277, p. 442–446, 1998.

[6] RUDOLPH, P.; FUKUDA, T. *Fiber crystal growth from the melt*. **Cryst. Res. Technol**., v. 34 (1), p. 3-40, 1999.

[7] GUGGENHEIM, H.J.; JOHNSON, L.F. *New fluoride compounds for efficient infrared-to-visible conversion*. ***Appl. Phys. Lett***., v. 15, p. 51-52, 1969.

[8] JOHNSON, L. F.; GUGGENHEIM, H. J. *New laser lines in visible from Er^{3+} ions in BaY_2F_8*. ***Appl. Phys. Lett***., v. 20, p. 474, 1972.

[9] JOHNSON, L. F.; GUGGENHEIM, H. J. *Laser emission at 3 microns from Dy^{3+} in BaY_2F_8*. ***Appl. Phys. Lett***., *v. 23, p.* 96-98, 1973.

[10] JOHNSON, L.F.; GUGGENHEIM, H.J. *Electronic-terminated and phonon-terminated laser-emission from Ho^{3+} in BaY_2F_8*. ***IEEE J. Quantum Elect.*** **QE10**, v. 4, p. 442-449, 1974.

[11] JOHNSON, L.F., GUGGENHEMI, H.J. *Infrared – pumped visible lasers*, ***Appl. Phys. Lett.***, v. 19, p. 44, 1971.

[12] GUILBERT. L.H.; GESLAND, J. Y., BULOU, A.; RETOUX, E. R. *Structure and raman spectroscopy of Czochraslki grown barium yttrium and barium ytterbium fluoride crystals.* ***Mat. Res. Bull***. v. 28, p. 923-930, 1993.

[13] TKACHENKO, N. L.; SVANTER, M.; SOBOLEV, B. P. *Phase diagram of the system BaF_2-YF_3.* **Inorg. Mater**. (USSR) (Engl. Transl.), v. 13 (5), p. 693-6, 1977.

[14] OWEN, J. J.; CHEETLAM, A. K.;.NIGHMAN, N. A. *Modified Bridgman growth of oriented Er-doped and Tm-doped $BaY_{2-x}Yb_xF_8$ crystals for upconversion visible laser operation*. ***J. Opt. Soc. Am. B***, v. 11(5), p. 919-922, 1994.

[15] SOBOLEV, B. P.; TKACHENKO, N. L. *Phase diagram of the BaF_2-(Y,Ln)F_3 systems*. ***J. Less Common Met.***, v. 85, p. 155-170.1982.

[16] JARMAN, H. R.; WALLENBERG, A. J. ; THRASH,R. J., *Growth and fabrication of single crystl Yb:Tm:BaY_2F_8 fibres for upconvertion visible laser operation.* ***Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng****.,* v.1863, p. 106, 1993.

[17] EICHLER , H. J.; FINDEISEN, J.; LIU, B.; KAMINSKII, A. A. ; BUTACHIN, A. V. ; PAUSER, P., *Highly efficient diode-pumped 3 µm Er^{3+}:BaY_2F_8 laser*, ***IEEE J. Sel. Top. Quant. Elect.,*** v. 3, p. 90-94, 1997.

[18] WITTWER, S.; POLLNAU, M.; SPRING, R.; LUTHY, W.; WEBER, W. P.; MACFARLENE, R. A.; HARDER, C.; MEIER, H. P. *Performance of a diode pumped BaY_2F_8:Er (7,5 at%) laser at 2,8mµ*. ***Opt. Comm***., v. 132, p.107-110, 1996.

[19] MACFARLANE, R.A. *Upconversion laser in BaY_2F_8:Er pumped by ground-state and excited-state absorption.* ***J. Opt. Soc.Am***. **B**, v. 11, p. 871-880, 1994.

[20] SANI, E.; TONCELLI, A.; TONELLI, M. *Effect of Cerium codoping on Er: BaY_2F_8 crystals*. ***Opt. Express***, v. 13 (22), p. 8980-8992, 2005.

[21] TOCCAFONDO, V.; CERQUEIRA, A.; S. JR, FARALLI,S.; SANI, E.; TONCELLI, A.; TONELLI, M.; DIPASQUALE, D. *Er^{3+} doped BaY_2F_8 crystal waveguides for broad band optical amplification at 1,5µm*. ***J. Appl. Phys.,*** v.101, p. 023104, 2007.

[22] MARONI, P.; PALATELLA, L.; TONCELLI, A.; TONELLI, M., *Fluoride crystals: 2 micron Ho^{3+} Laser emission and energy transfer mechanisms in Er^{3+}.* ***J. Crystal Growth,*** v. 229, p. 497–500, 2001.

[23] PARISI, D.; TONCELLI, A.; TONELLI, M.; CAVALLI, E.; BOVERO, E.; BELLETTI, A. *Optical spectroscopy of BaY_2F_8:Dy^{3+}*, **J. Phys. Condens. Matter**., v. 17, p. 2783-2790, 2005.

[24] TONCELLI, A.; TONELLI,M.; CASSANHO, A.; JENSSEN, H. P., *Spectroscopy and dynamic measurements of a Tm,Dy:BaY_2F_8 crystal,* ***J. Luminescence***, v. 82, p. 29, 1999.

[25] LIBRANTZ, A. F. H.; GOMES, L.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; BRITO, G. E., *Luminescence study of the $4f^25d$ configuration of Nd^{3+} in $LiYF_4$, $LiLuF_4$ and BaY_2F_8 crystals*", ***J. Lumin.***, v. 121, p. 137-148, 2006.

[26] KAMINSKII, A. A.; SOBOLEV, B. N. *Monoclinic fluoride BaY_2F_8-Nd^{3+}- A new low threshold inorganic laser material.* ***Inorg. Mat.,*** v. 19, p. 1718-1721, 1983.

[27] GUY, S.; JOUBERT, M. F. ; JACQUIER, B. ; BOUAZAOUI, M., *Excited-state absorption in BaY_2F_8:Nd^{3+}*. **Phys. Rev. B,** v. 47 (17), p. 11001-11006, 1993.

[28] SANI, E.; TONCELLI, A.; TONELLI, M.; AGNESI, A.; GUADALINI, A.; REALI, G., *Spectroscopic analysis and diode-pumped laser results of Nd^{3+}:BaY_2F_8***. *IEEE J. Quantum Electron***., v.39(8), p. 971-978, 2003.

[29] PFANN, W. G., *Principles of Zone Melting,* ***J. Metals***, p. 747-753, July 1952.

[30] ROSENBERGER, F., **Fundamentals of Crystal Growth I**, Springer Verlag, (1979).

[31] TILLER, W. A. ***The science of crystallization , macroscopic phenomena and defect generation****,* Cambridge University Press, (1992) cap. 3..

[32] HURLE, D.T. J. ***Crystal Pulling from the melt***, Springer Verlag (1993).

[33] EPELBAUM, B. M., ***Pratice of Micro-Pulling-Down Growth, In: Fiber crystal Growth from the melt.*** FUKUDA, T.; UDA, S., (eds) *Advances in Materials Reseach*, v. 6, cap. 4, 2004.

[34] SUREK, T., *Theory of shape stability in crystal growth from the melt*. **J. Appl. Phys**. v. 47 (10), p. 4384-4393, 1976.

[35] TATARCHENKO, V. A. *Capillary shaping in crystal growth from melts I. Theory,* ***J. Crystal Growth*****,** v. 37, p. 272-284, 1977.

[36] RUDOLPH, P.; YOSHIKAWA, A.; FUKUDA, T., *Studies on Meniscus and Diameter Stability during the Growth of Fiber Crystals by the Micro-Pulling-Down Method,* ***Jpn. J. Appl. Phys.***, v. 39, p. 5966-5969, 2000.

[37] QUIRINO**,** M. G. **Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb^{3+}.** 2003. Dissertação (Mestrado) – UFJF.

[38] JUDD, B. R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. **Phys. Rev**., v. 127, p. 750-761, 1962.

[39] OFELT, G. S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, **J. Chem. Phys.**, v. 37, p. 511-520, 1962.

[40] CARNALLL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K. ; RANA, R. S. *A systematic analisis of the spectra of the Lanthanides doped into single crystal LaF_3,* ***Argonne National Laboratory, Report, ANL*** 88/8, 1988.

[41] CORE, G. E. B.; LI, H.; MARCINIAK, B., *Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution*, **Coord. Chem. Rev**., v. 99, p. 55-87, 1990.

[42] JACKSON, R. A., VALERIO M. E. G., COUTO DOS SANTOS, M. A. , AMARAL, J. *B. Computer modelling of the optical behaviour of rare earth dopants in BaY_2F_8*, **Phys. Stat. Sol.(c)**, v. 2 (1) p. 476-480, 2005.

[43] AUZEL, F. E., *Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer***. *Proc. IEEE*,** v. 61(6)**,** p. 758-786, 1973.

[44] LIBRANTZ, A. F. H. **Investigação dos processos de excitação multifotônica da configuração $4f^2$-5d nos cristais de $LiYF_4$ e BaY_2F_8 dopados com neodímio trivalente.** 2004. Tese (Doutorado). IPEN-USP.

[45] KOECHNER, W., ***Solid State Laser Engineering***, 5º ed. Berlin, Springer, (1999).

[46] KAMINSKII, A. A., *New room-temperature diode-laser-pumped efficient quasicw and cw single-mode laser based on monoclinic BaYF :Nd crystal*, ***Phys. Stat. Sol. (a)***,.v. 137. pp. K61–K63, 1993.

[47] IPPOLITOV, E. G., MAKLACHKO, A. G., IZV. AKAD. NAUK *Phase diagram of the condensed state of BaF_2-YF_3 ,USSR, Neorg. Matter***,** v. 6 (1) 146 (1970); ***Inorg. Matter.*** **(USSR) (Engl. Transl.)**, v. 6 (1), p. 124, 1975.

[48] NAKAMURA, G. H. G. **Análise térmica e relações de fases no sistema BaF_2 - YF_3**. 2008. Dissertação (Mestrado) – IPEN /USP.

[49] SYLVIA E. MCLAIN, S. E.; BENMORE, C. J.; SIEWENIE, J. E.; URQUIDI, J.; TURNER, J. F. C., *Structure of Liquid Hydrogen Fluoride,* ***Angewandte Chemie*****, International Edition**, v. 43, p. 1952-55, 2004.

[50] ZALKIN A.; TEMPLETON, E. D. H., *The Crystal Structures of YF_3 and Related Compounds*. **J. Am. Chem. Soc**., v. 75 (10), p. 2453-2458, 1953.

[51] BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P., *Fluoride Bulk Crystals Growth* In**:** ***Encyclopedia of Materials: Science and Technology*****.** R.W., FLEMINGS M.C., ILSCHNER B., KRAMER E.J., MAHAJAN S, BUSCHOW K.H.J., CAHN, (eds.), Elsevier Science Ltd., Pergamon (2001), p. 3200-3205.

[52] ROSENBERGER, F. **Purification of alkali halides.:** ***Ultrapurity methods and techniques****, M. Zeitf*, R. Speights (eds). Dekker, New York, p. 3-69 , 1972.

[53] GRANEC, J.; LOZANO, L., ***Preparative methods Inorganics Solid Fluorite-Chemistry and Physics***, P. Hazenmuller (ed), cap. 2, Academic Press Inc. (1985)

[54] GUGGENHEIM, H. J., *The Crystal Structures of YF_3 and Related Compounds***, *J. Applied Physics***, v. 34, p. 2482-2485, 1963.

[55] PASTOR, R. C.; ARITA, K., *Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere. Part II,* ***Mater. Res. Bull****., v.* 11, p. 1037-1042, 1976.

[56] PASTOR, R. C.; ROBINSON, M.; BRAUNSTAIN, M., *Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere. Part IV*, ***Mater. Res. Bull****., v*. 15, p. 469-475, 1980.

[57] SANTO, A.M.E., **Síntese e purificação de fluoretos para o crescimento de matrizes laser ativas**. 1997. Dissertação (Mestrado) . IPEN-USP.

[58] KAWAZOL, Y.; WASEDA, Y., ***Structure and Properties of Aperiodic Materials*****.** Spring Verlag, Berlin-Heidelberg, p 207, 2003.

[59] LIN, Q.; GUET, J. M., *Characterization of Coals and Macerals by X-ray Diffraction***.** ***Fuel*****,** v. 69, p. 821-825, 1990.

[60] CULLITY, B. D., DENNIS, B. ***Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Ed*****.** U.S.: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.

[61] YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O., **User´s Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns** (Georgia Institute of Technology, Atlanta., 1999).

[62] PARENTE, C. B. R., MAZZOCCHI, V. L., Difração de nêutrons e suas aplicações. In: ZAMBONI, C. B. (Coord.). **Fundamentos da Física de Nêutrons.** São Paulo, SP.: Ed. Livraria da Física, 2007, v. 1, p. 103-123.

[63] YOUNG, R. A. ***The Rietveld Method***. New York, NY: Oxford University Press, 2002.

[64] SANTO, A. M. E.; MORATO, S. P. ; BALDOCHI, S. L. , *Ni^{2+} distribution in $BaLiF_3$ crystals prepared by the zone-melting technique*, ***J. Crystal Growth***, v. 203, p. 156-162, 1999.

[65] BALDOCHI, S. L.; CRUZ, S. F. A. ; NAKAMURA, G. H. G. ; MAZZOCCHI, V. L. ; PARENTE, C. B. R ; VALERIO, M. E. G.; D. KLIMM. *Synthesis and growth of doped rare-earth BaY_2F_8 single crystals for laser applications*. *Proceedings of Fifth International Conference on Solid State Crystals & Eight Polish Conference on Crystal Growth. 20-24 May, 2007. Zakopane, Poland),* **(http://science24.com/paper/9695).**

[66] MELLO, A. C. S. ***Caracterização Óptica e Estrutural do BaY_2F_8 puro e dopado com Terras-raras visando aplicação em Detectores de Radiação e Cintiladores***. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe.