AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$
CODOPADAS COM Yb^{3+} E Er^{3+} PARA ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS**

Rafael Lima Denaldi

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INVESTIGAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$
CODOPADAS COM Yb^{3+} E Er^{3+} PARA ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS**

Rafael Lima Denaldi

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi**

Versão Corrigida

**São Paulo
2018**

**Dedico este trabalho ao meu avô Luiz Denaldi, *in memorian*,
por todos os ensinamentos.**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha orientadora, Dra. Sonia Bladochi, pelos anos de aprendizado, convivência, exemplo e broncas. Tudo isso me ajudou a ser uma pessoa melhor.

Agradeço também:

A minha família pela confiança e apoio, mesmo sabendo da difícil situação da ciência brasileira.

A todos meus amigos, com ou sem ligação com a área acadêmica, que me ajudaram de alguma forma.

Ao meu namorado, Helder Vilela, pelo amor e suporte nestes anos todos.

Ao IPEN e à USP pela oportunidade e apoio durante o mestrado.

Aos pesquisadores do Centro de Laser e Aplicações do IPEN (CLA-IPEN), Dr. Wagner Rossi e Dr. Ricardo Samad, pelo auxílio na furação e corte a laser, respectivamente, de chapas e capilares de platina.

A Dra. Ana Maria do Espírito Santo, da UNIFESP do campus de São José dos Campos, pelo auxílio com as análises de EDX e MEV. Além das dicas sobre o processo *micro pulling down*.

A Dra. Vera Mazzocchi, do Laboratório de Difractometria de Nêutrons do IPEN, pelo auxílio nas análises das difrações de raios X através do método de Rietveld.

Ao Dr. Laercio Gomes pelas análises espectroscópicas.

Ao Msc. Rafael Garcia do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear do IPEN (CCN-IPEN), pelas medidas de difração de raios X.

À CAPES pela bolsa, que me permitiu dedicação exclusiva ao mestrado com alguma tranquilidade.

Vulnerant omnes, ultima necat

Provérbio latino

Resumo

DENALDI, Rafael L. **Investigação do crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ codopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} para estudos espectroscópicos.** 2018. 72 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho foi estudado o crescimento de fibras da matriz $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (LLW) pura e co-dopada com íons Yb^{3+} e Er^{3+} via *micro pulling-down*. Foram crescidas fibras homogêneas e transparentes de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ com teor de dopante de 2, 5, 7, 10 e 15 mol% de Yb^{3+} , todas co-dopadas com teor de 0,5 mol% de Er^{3+} , com 1mm de diâmetro e até 22 mm de comprimento. Partindo-se da dopagem de 20 mol% não foi possível o crescimento de fibras com a mesma qualidade das demais, ocorrendo segregação e, possivelmente, formação de fase secundária. A temperatura de fusão dos compostos diminui com a adição de Yb^{3+} , indo de 1020°C para o LLW puro, para 991°C com dopagem de 20 mol%. Para a análise de espectroscopia de emissão, as fibras foram excitadas com laser na região do infravermelho em 972 nm, sendo observada a emissão dos íons Er^{3+} via conversão ascendente. Foram observadas emissões referentes às transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (centroide em 550 nm), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (527 nm) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (653 nm); sendo a primeira a mais intensa. A eficiência de emissão aumentou de ~7% para a fibra pura, para 36% na fibra com 15 mol% de Yb^{3+} . Foi encontrado que, para a maior intensidade de emissão, a quantidade ideal de Yb^{3+} deve ser de 11,5 mol%.

Palavras-chave: fibras monocristalinas, tungstatos duplos, *micro pulling-down*.

Abstract

DENALDI, Rafael L. **Growth study of Yb³⁺ and Er³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ single crystal fibers for spectroscopic characterization**. 2018. 72 p. Dissertation (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

In the current work, was studied the growth of pure and Yb³⁺ and Er³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ (LLW) by micro pulling-down technique. Were grown homogeneous and transparent fibers of Yb³⁺:Er³⁺:LiLa(WO₄)₂ with a dopant content of 2, 5, 7, 10 and 15 mol% of Yb³⁺, all co-doped with 0.5 mol% Er³⁺, 1 mm diameter and up to 22 mm length. It was not possible grow fibers with 20 mol% of Yb³⁺ due segregation and, possibly, formation of secondary phases. Noticed the melting temperature of the doped compounds decreases with the addition of Yb³⁺, from 1020 °C (pure LLW) to 991 °C (20 mol% Yb-doped). For emission studies, the fibers were excited in the infrared region at 972 nm and up conversion emission of Er³⁺ ions was registered. Emissions referring to transitions ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (centroid at 550 nm), ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (527 nm) and ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (653 nm) were observed; the first one being the most intense. Emission efficiency increased from ~ 7% in pure fiber to 36% in doped fiber with 15 mol% of Yb³⁺. It was found that, for the highest emission intensity, the ideal amount of Yb³⁺ should be 11.5 mol%.

Key words: single crystal fibers, double tungstes, *micro pulling-down*.

Lista de tabelas

Tabela 1 - Dados sobre parâmetros de rede e densidade da matriz LLW e do dopante LYbW.	22
Tabela 2 - Fornecedores comerciais e grau de pureza dos reagentes utilizados.	33
Tabela 3 - Fases e suas proporções identificadas na amostra de sintetizada de LLW puro. Fichas utilizadas: ICSD 184015 ($\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$) e 1897 ($\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$).	41
Tabela 4 - Temperatura <i>onset</i> da curva de DTA (pico III) em função do aumento da quantidade de Yb na composição $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$	43
Tabela 5 - Fases e parâmetros cristalográficos obtidos por difração de raios X e analisado método de Rietveld de amostras de $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$	46
Tabela 6 - Parâmetros de rede da fase $\text{LiLa}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ identificados nas amostras 10:90, 15:85, 20:80 (LYbW:LLW), obtidos por difração de raios X e analisado método de Rietveld.	49
Tabela 7 - Concentrações médias de La, Yb e Er em fibras de LLW:Yb:Er obtidas por EDS acopladas a um MEV.....	56
Tabela 8 - Linhas de emissão de raios X (transição L), em KeV, para os elementos Er e Yb.....	57
Tabela 9 - Parâmetros de luminescência ajustados para o transiente de luminescência do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para fibras monocristalinas de $\text{Yb}(x\%):\text{Er}(0.5\%):\text{LLW}$	58

Lista de figuras

Figura 1 - Ilustração da estrutura cristalina do LLW.....	21
Figura 2 - Diagrama pseudobinário $(1-x)\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (x)\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ onde é possível notar a formação da solução sólida LLW no intervalo $0,46 \leq x \leq 0,52$	23
Figura 3 - Representação esquemática dos dois tipos de aquecimento do sistema μ -PD: (a) resistivo e (b) indutivo.....	25
Figura 4 - Representação da dependência do diâmetro da fibra, em função da temperatura, para materiais com molhamento diferentes.	27
Figura 5 - Representação ilustrativa dos parâmetros de crescimento na interface sólido-líquido durante o crescimento de fibras pelo método μ -PD.	30
Figura 6 - Perfil da temperatura dentro do forno utilizado para as sínteses do material de partida para os crescimentos de fibras monocristalinas.....	31
Figura 7 - Fotografia da câmara de crescimento do forno de μ -PD resistivo utilizado neste estudo. A imagem mostra as câmeras de monitoramento (A e B) e o pirômetro óptico (C).	34
Figura 8 - Fotografia do cadinho de platina feito manualmente para uso no forno de μ -PD resistivo.....	35
Figura 9 - Fotografia de amostras de LLW:Yb preparadas para serem analisadas por MEV.	37
Figura 10 - Difratoograma de raios X do LLW puro sintetizado por reação do estado sólido e analisado pelo método de Rietveld.	40
Figura 11 - Difratoograma de raios X do LYbW puro sintetizado por reação do estado sólido e analisado pelo método de Rietveld.	41

Figura 12 - Curvas DTA de aquecimento para amostras de $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, no intervalo de $0 \leq x \leq 0,20$.	42
Figura 13 - Curvas DTA de resfriamento para amostras de $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, no intervalo de $0 \leq x \leq 0,20$.	44
Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra 10 LYbW - 90 LLW no modo SE (elétrons secundários) e modo BS (elétrons retroespalhados) no detalhe inferior direito.	45
Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra 15 LYbW - 85 LLW no modo SE (elétrons secundários) e modo BS (elétrons retroespalhados) no detalhe inferior direito.	45
Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra 20 LYbW - 80 LLW no modo SE (elétrons secundários) e modo BS (elétrons retroespalhados) no detalhe inferior direito.	46
Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra 10 LYbW - 90 LLW analisado pelo método de Rietveld.	47
Figura 18 - Difratoograma de raios X da amostra 15 LYbW - 85 LLW analisado pelo método de Rietveld.	47
Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra 20 LYbW - 80 LLW analisado pelo método de Rietveld.	48
Figura 20 - Difratoograma de raios X da amostra de LLW sintetizado com 5 mol% Yb^{3+} e 0,5 mol% Er^{3+} e analisado pelo método de Rietveld.	50
Figura 21 - Fotografia do sistema μ -PD durante o crescimento de fibra de LLW pura. Nota-se a região de formação de fase opaca.	51

Figura 22 - Fotografia de fibra de LLW pura crescida com semente do mesmo material. É possível notar facetas na fibra, indicadas pelas setas.	51
Figura 23 - Fotografia das fibras de LLW dopadas com (a) 2 mol%, (b) 5 mol%, (c) 7 mol% e (d) 15 mol% de LYbW. Todas codopadas com 0,5 mol% de Er.....	52
Figura 24 - Difratoograma de raios X e análise pelo método de Rietveld de fibra de composição $\text{LiLa}_{0,925}\text{Yb}_{0,07}\text{Er}_{0,005}(\text{WO}_4)_2$	53
Figura 25 - Difratoograma de raios X e análise pelo método de Rietveld de fibra de composição $\text{LiLa}_{0,795}\text{Yb}_{0,200}\text{Er}_{0,005}(\text{WO}_4)_2$	54
Figura 26 - Gráfico da distribuição do teor de dopantes Yb e Er (em %massa) proporcionalmente em relação a distribuição de La ao longo das fibras crescidas.	55
Figura 27 - Transientes da luminescência do nível $^4\text{S}_{3/2}$ (conversão ascendente) medido a 550 nm para fibras $\text{Yb}(x):\text{Er}(0.5\%):\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, com $x = 2, 5, 10$ e 15 mol%, após excitação em 972 nm, 10 mJ e 35 MW.cm^{-2} por pulso. O tempo de subida t_2 indica o tempo da conversão ascendente e o tempo t_1 indica a meia vida do nível $^4\text{S}_{3/2}$	58
Figura 28 - Espectro de emissão por conversão ascendente das fibras $\text{Yb}(x\%):\text{Er}(0,5\%):\text{LLW}$	59
Figura 29 - Fotografia do sistema experimental utilizado para espectroscopia de emissão, onde (a) laser IV usado para excitação e (b) fibra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} emitindo luz na região espectral verde.	60
Figura 30 - Gráfico da eficiência de luminescência em função da concentração de íons Yb^{3+}	61
Figura 31 - Gráfico de emissão em 552 nm referente à transição do nível $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da concentração de Yb^{3+}	61

Lista de abreviaturas

μ -PD - Micro puxamento invertido (do inglês *micro pulling-down*)

Cz - Czochralski

DRX - Difração de Raios X

DTA - Análise Térmica Diferencial (do inglês *Differential Thermal Analysis*)

ESA - Absorção do Estado Excitado (do inglês *Excited State Absorption*)

IV - Infravermelho

KYW - $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$

LErW - $\text{LiEr}(\text{WO}_4)_2$

LLW - $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$

LYbW - $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NGW - $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$

NLW - $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

TG - Termogravimetria

TGG - $\text{Tb}_3\text{GaP}_{12}$

TSSG - (do inglês *top seeded solution growth*)

YAG - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

YVO - YVO_4

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 Tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras.....	16
2.2 Técnica micro pulling-down para o crescimento de cristais.....	19
3 MATERIAIS.....	21
3.1 Tungstatos duplos	21
4 MÉTODOS	24
4.1 Síntese por reação do estado sólido	24
4.2 Crescimento de fibras através da técnica micro-pulling down	24
4.2.1 Fundamentos teóricos para o crescimento de cristais pela técnica micro pulling-down.....	26
4.2.1.1 Molhamento entre líquido, cristal e o cadinho	26
4.2.1.2 Balanço de massa	27
4.2.1.3 Conservação de energia	28
4.2.1.4 Forma do menisco	28
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
5.1 Síntese via reação do estado sólido (RES)	31
5.2 Crescimento de fibras através do método micro pulling-down	33
5.3 Caracterização dos materiais	36
5.3.1 Difractometria de raios X (DRX)	36
5.3.2 Microscopia óptica (MO)	36
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
5.3.4 Análise térmica diferencial (DTA).....	38
5.3.5 Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX)	38

5.3.6 Espectroscopia de emissão	39
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1 Síntese do LLW e LYbW	40
6.2 Efeito da incorporação de Yb no LLW	42
6.3 Crescimento das fibras	49
6.4 Espectroscopia de emissão	57
7 CONCLUSÃO	62
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

Desde a demonstração do funcionamento do primeiro laser, posto em prática por Theodore Maiman em julho de 1960 e desenvolvido a partir de uma matriz de Al_2O_3 sintético dopado com cromo (rubi) [1], estes dispositivos têm sido estudados e aplicados em diversas áreas como indústria, medicina, eletrônicos e dispositivos militares. Além do desenvolvimento do sistema laser como um todo, os materiais usados como fonte para a emissão da luz, os materiais laser ativos, também passaram por contínuos estudos e melhorias a fim de aumentar sua eficiência de emissão e reduzir custos de fabricação.

Um grande problema na engenharia de lasers, que utilizam materiais volumétricos, está relacionado à dissipação do calor. Devido às suas dimensões macroscópicas, o material volumétrico não troca calor com tanta eficiência quanto, por exemplo, uma fibra.

Devido sua alta razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro), o calor gerado pelo bombeamento pode ser retirado com maior eficiência das fibras, resultando em maior potência e eficiência do laser. Uma segunda característica das fibras é sua alta perfeição cristalina, mesmo comparada com cristais volumétricos do mesmo material, somada às suas pequenas dimensões. Isto faz com que o fluxo de calor seja quase uniaxial durante o crescimento, favorecendo a minimização de defeitos que são refletidos na elevada resistência mecânica das fibras [2, 3, 4].

Outra vantagem no uso de fibras em relação aos materiais volumétricos é o processo de fabricação. Para o crescimento de materiais volumétricos por métodos tradicionais como, por exemplo, o crescimento pela técnica Czochralski, são necessárias grandes quantidades de materiais de partida e longos períodos de crescimento, além de processos de corte para a obtenção do cristal no formato desejado. Os crescimentos das fibras consomem consideravelmente menor quantidade de materiais de partida, menor tempo de crescimento e já são cristalizadas no formato e dimensões para sua utilização, seja para estudos de suas propriedades ou para sua aplicação como meio laser ativo.

A matriz estudada neste trabalho foi o tungstato duplo de lítio e lantânio, ou $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, o qual doravante será descrito de forma simplificada como **LLW**.

Este material cristaliza-se na fase tetragonal da *scheelita* (CaWO_4), sendo uniaxial. Isto significa que, a direção de propagação da luz tem um único sentido (paralelo ao eixo cristalográfico c), fazendo com que o efeito de lente térmica seja minimizado.

O LLW apresenta temperatura de fusão em torno de $1065\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 6]. Esta temperatura é menor do que a de outros tungstatos ($1100\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$) [7] e do que outros óxidos geralmente usados como materiais laser ativos como o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [8] e YVO (YVO_4) [9], que possuem temperaturas de fusão acima de $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura de fusão mais baixa impacta positivamente na sua obtenção, tornando a mesma mais viável economicamente.

Os íons escolhidos para dopagem e codopagem da matriz LLW foram, respectivamente, o Yb^{3+} e o Er^{3+} . Estes íons foram adicionados a fim de verificar a ocorrência de conversão ascendente nesta matriz. A conversão ascendente é o processo pelo qual ocorre emissão de fótons de maior de energia do que os fótons de excitação.

A emissão por conversão ascendente, com íons Yb^{3+} como sensibilizadores e íons Er^{3+} como ativadores, já foi reportada na literatura, tanto para materiais cristalinos [10, 11, 12] como para materiais amorfos [13, 14]. O íon Yb^{3+} possui apenas dois níveis de energia, o nível do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ e o excitado $^2\text{F}_{5/2}$ e, ainda, alta seção de choque em torno de 980 nm na região espectral do infravermelho (IV), ou seja, é facilmente excitado utilizando lasers de diodo comerciais de baixo custo [15]. Ainda, o Yb^{3+} possui tempo de vida longo do nível excitado ($^2\text{F}_{5/2}$), entre $0,5$ e 2 ms , permitindo um armazenamento eficiente de energia [16].

Lasers de conversão ascendente baseados em cristais dopados com íons terras raras trivalentes e emissão na região espectral do visível (do verde ao azul), são raros. A investigação de novos materiais é importante para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido.

Apesar de vários materiais dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} terem apresentado intensa luminescência por conversão ascendente no espectro visível, poucos deles apresentaram operação laser eficiente. Desta forma, a investigação de novos materiais, suas características espectroscópicas e viabilidade de fabricação são necessárias para o desenvolvimento de lasers mais eficientes. Neste trabalho

foi realizado o estudo do crescimento e caracterização espectroscópica de fibras de LLW codopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} visando a caracterização de propriedades óticas, para aplicações futuras em sistemas laser.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi o estudo do processo de obtenção (síntese e crescimento) de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (LLW) codopadas com íons terras raras (Yb^{3+} e Er^{3+}) visando a caracterização de suas propriedades óticas. Para atingir esta meta foram investigados: a) síntese da matriz $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ (LLW) e seus dopantes, $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ (LYbW) e $\text{LiEr}(\text{WO}_4)_2$ (LErW); b) o processo de crescimento de fibras monocristalinas de LLW com diferentes concentrações de dopantes através do método de *micro pulling-down* (μ -PD); c) emissão das fibras sob excitação na região do infravermelho (IV) e d) análise da influência das diferentes concentrações de dopantes no processo de crescimento e nas propriedades óticas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras

Os tungstatos duplos, assim como os molibdatos duplos, fazem parte de um amplo grupo de compostos que podem ser representados por $ALn(XO_4)_2$, onde $A = \text{Li-Cs, Ag, Tl}^+$; $Ln = \text{lantanídeos, Y, Bi, In, Sc, Ga, Fe, Cr}$; $X = \text{W, Mo}$ [17]. Estes materiais são interessantes como matrizes laser ativas por apresentarem estabilidade química e física ao ar, alta incorporação de íons terras raras e, no caso do LLW, em particular aqui estudado, por não apresentar transições de fase de seu líquido, podendo ser crescido por métodos a partir da fusão [18, 19, 20].

A utilização de tungstatos como meios laser ativos é investigada desde os primeiros anos de descobrimento do laser. Emissão induzida em estudos dos materiais $\text{NaGd(WO}_4)_2$ (**NGW**) e $\text{NaLa(WO}_4)_2$ (**NLW**) dopados com Nd^{3+} foram demonstradas já na década de 60 [21, 22]. Posteriormente diversos compostos da família $ALn(XO_4)_2$ onde $A = \text{Li, Na, K}$; $Ln = \text{lantanídeos}$ e $X = \text{W ou Mo}$; foram estudados tanto em relação a seus processos de crescimento como de suas propriedades quando dopados com diferentes íons de terras raras para aplicações óticas.

Uma revisão ampla sobre esta família de materiais para aplicações óticas pode ser encontrada na referência [23]. No presente trabalho serão revisadas apenas as publicações mais relevantes sobre compostos tungstatos duplos a base de lítio e lantânio: $\text{LiLa(WO}_4)_2$, preferencialmente na forma de fibras.

Klevtsov *et al.* [24] obtiveram diversos cristais de $\text{LiLn(WO}_4)_2$ utilizando técnicas de solução e a partir da fusão, como a técnica Czochralski. Os autores relataram que para o crescimento de monocristais são necessárias diversas informações físico-químicas e cristalográficas como, por exemplo, solubilidade, temperatura de fusão, tipo de fusão, estrutura cristalina, transição polimórfica entre outros. Sendo esta a motivação de seus estudos pois, até então, não existiam tais dados para tungstatos (e molibdatos) duplos de metais alcalinos dopados com todos os elementos da série dos lantanídeos. Este estudo fornece

informações importantes sobre a estrutura cristalográfica dos diferentes cristais de $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$, onde Ln = íons lantanídeos, com exceção do íon Cério.

O crescimento do cristal LLW na forma de fibras monocristalinas foi relatado pela primeira vez por Moraes [23]. Foram crescidas fibras monocristalinas puras e simplesmente dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} , pelo método de *micro pulling down*, no modo resistivo, sendo obtidas fibras de até 30 mm de comprimento e diâmetros de 0,8-1,2 mm. A análise das mesmas por difração de raios X (na forma de pó) evidenciou a presença de aproximadamente 100% da fase LLW, sendo observadas diferenças de intensidade e reflexões adicionais na análise pelo método de Rietveld dos difratogramas indicando a presença de fases secundárias de forma minoritária.

Baldochi *et al.* [25] relataram o crescimento de fibras monocristalinas de LLW dopadas com Nd^{3+} . Fibras homogêneas e cristalinas foram obtidas com comprimentos de 30 mm e diâmetro de 0,8 mm. As fibras foram crescidas com velocidade de puxamento de 0,06 mm/h, sendo relatado que taxas maiores resultavam na formação de defeitos e segregações. O espectro de absorção não-polarizado obtido das fibras crescidas evidenciou as transições $4f_n-4f_n$ do Nd^{3+} similar aos cristais volumétricos.

Moraes *et al.* [26] propôs, a partir do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$, um diagrama de fases para o sistema pseudobinário $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9-\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, que inclui a cristalização da fase $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. Foi verificado que, para a composição $(x)\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7-(1-x)\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, a solução sólida formada pela fase LLW é homogênea no intervalo de $0,48 \leq x \leq 0,55$. A partir deste estudo, fibras transparentes e sem defeitos foram obtidas, dependendo da concentração utilizada. Em relação aos dopantes notou-se que o Yb^{3+} aumenta a característica de fusão congruente do LLW.

Moraes *et al.* [27] relataram o crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$. As fibras foram dopadas de $x = 0,005$ a $x = 1$. Uma semente de LLW foi usada para o puxamento das fibras dopadas com velocidade de 0,06 a 0,18 mm/min em atmosfera ambiente. Foram obtidas fibras transparentes com diâmetro de ~ 8 mm e comprimentos de até 40 mm. Notou-se que, para concentrações maiores do que 3 mol% de Eu^{3+} , a velocidade de puxamento pôde ser aumentada sem diminuição da qualidade das fibras. Amaral *et al.* realizaram

uma simulação computacional para obter os parâmetros de rede deste mesmo material [28]. De posse dessas informações foi construído o difratograma e comparado com dados experimentais. Os resultados tiveram boa correspondência em relação aos parâmetros de rede e da quantidade máxima de dopante de 20 mol%.

O primeiro estudo sobre a matriz LLW:Yb³⁺:Er³⁺ foi reportado por Huang *et al.* [29]. Os autores observaram uma emissão forte de conversão ascendente em 562 nm, sob excitação em 976 nm, em cristais volumétricos crescidos pelo método Czochralski, e classificaram este material como forte candidato ao desenvolvimento de sistemas laser com emissão no verde. Entretanto, não foi estudada a influência de diferentes concentrações dos dopantes na eficiência do processo de conversão ascendente.

Compostos desta família de materiais co-dopados com íons terras raras devido as suas propriedades luminescentes também já foram estudados para outras aplicações além de matrizes laser.

Glorieux *et al.* [30] reportaram emissão na região espectral do vermelho que, posteriormente, ao ser adicionada outra fonte de luz na região do verde e azul, poderia gerar luz branca. Essa fonte de luz branca seria aplicada em iluminação LED.

Yu *et al.* [31] reportaram conversão ascendente de nanopartículas de NGW dopadas com Er³⁺ e Yb³⁺. O NGW possui a mesma estrutura tetragonal e grupo espacial (*I*4_{1/a}) da scheelita. As amostras foram preparadas via processo hidrotermal e sintetizadas em diferentes temperaturas. O material foi dopado com 1 mol% de Er³⁺ e teve a quantidade de Yb³⁺ variada. Nenhuma fase diferente do NGW foi identificada após a dopagem. As nanopartículas apresentaram tamanhos médios que variaram de 50 a 84 nm, para temperaturas de sinterização de 873 K e 1273 K, respectivamente. As nanopartículas foram excitadas em 975 nm, emitindo, via conversão ascendente, na região espectral do verde e, em menor intensidade, na região espectral do vermelho. As transições observadas foram ²H_{11/2} (520, 524 e 530 nm), ⁴S_{3/2} (544 e 552 nm), e ⁴F_{9/2} (656 e 670 nm), todas em direção ao nível fundamental ⁴I_{15/2}. Notou-se que quanto maior o tamanho das nanopartículas, ou seja, maior a temperatura de sinterização, maior foi a intensidade de emissão. Relacionando a intensidade de emissão com a

concentração de íons Yb^{3+} , o material apresenta máximo com 20 mol%, diminuindo com concentrações maiores.

2.2 Técnica micro pulling-down para o crescimento de cristais

A técnica de puxamento de fibras *micro pulling-down* (μ -PD) ou micro puxamento invertido foi desenvolvida em 1992, no *Institute for Materials Research* da Universidade de Tohoku, no Japão. Inicialmente foi usada como uma alternativa ao método Cz para crescimento de diferentes materiais óxidos e semicondutores. No caso do LiNbO_3 , por exemplo, útil para aplicações eletro-ópticas, sabe-se que o principal problema deste material é o dano ótico, influenciado pelo efeito fotorefrativo o qual é sensível a composição. Cristais homogêneos de LiNbO_3 podem ser obtidos a partir de composições quase estequiométricas, entretanto, os mesmos não são crescidos facilmente por Cz com concentrações maiores que 48,6 mol% de LiO devido a efeitos de segregação. O crescimento na forma de fibras possibilitou superar este problema [32].

Já foi reportado que a distribuição/segregação de dopantes é com frequência diferenciada no processo de crescimento de fibras monocristalinas quando comparada ao crescimento a partir da fusão de materiais volumétricos [33]. No caso de utilização de mais de um íon na dopagem, ou de altas concentrações, este fator pode ser importante na qualidade final do cristal.

Simulações numéricas do crescimento de fibras de safira dopadas com titânio foi realizada recentemente [34]. Para altas taxas de puxamento, foi verificado que a transferência de massa ocorre por convecção e, ainda sob altas taxas de crescimento, a distribuição de titânio ao longo da fibra é constante. Os autores utilizaram o software COMSOL [35] que apresenta a vantagem de simular simultaneamente diversos parâmetros do crescimento. Isto, na prática, fornece informações úteis para que os parâmetros ideais de crescimento sejam obtidos mais rapidamente.

A avaliação da distribuição de dopantes em fibras de Ce:YAG foi reportada por Zeng *et al.*, utilizando método numérico [36]. Os autores reportaram que a

teoria BPS, desenvolvida para explicar a distribuição de solvente em cristais crescidos a partir da fusão [37], não justifica a não homogeneidade radial dos solutos (dopantes) nos cristais. Isto porque a teoria BPS ignora a convergência do líquido para o capilar e seu fluxo através deste. O trabalho conclui que, com a adição de capilares, a distribuição radial de dopantes é mais homogênea.

Yokota *et al.* [38] reportaram recentemente um estudo para verificar na prática se o aumento do número de capilares melhora a distribuição de dopantes na direção radial das fibras. No trabalho é feito uma comparação entre o crescimento de YAG, dopado de 2 a 5 mol% de Ce, utilizando dois cadinhos, um com somente um capilar e outro com cinco capilares. Os resultados obtidos indicam que, a uma distância de 20 mm do início do crescimento, as fibras obtidas com o cadinho com cinco capilares apresentaram uma melhor distribuição radial do dopante. Ou seja, o aumento do número de capilares é uma maneira de melhorar a distribuição de dopantes na fibra.

O estudo da distribuição de dopantes em fibras também foi reportado por Sugiyama *et al.* [39]. Neste trabalho foram crescidas fibra de granada de alumínio e lutécio dopadas com Nd, Ho, Er e Tm. Notou-se que as concentrações dos íons Nd^{3+} e Ho^{3+} foram maiores nas bordas das fibras, apresentando perfil de concentração côncavo ($k_0 < 1$). Já a concentração dos íons Er^{3+} e Tm^{3+} apresentaram distribuição homogênea e perfil de distribuição plano ($k_0 \sim 1$). O coeficiente de distribuição, k_0 , indica como está a distribuição dos dopantes na matriz. Quanto mais próximo da unidade mais homogênea é essa distribuição. Os autores sugerem que o raio iônico tenha influenciado na distribuição dos dopantes. Ou seja, Er^{3+} e Tm^{3+} com k_0 próximos da unidade (possuem raios iônicos mais próximos do Lu^{3+}) e os íons Ho^{3+} e Nd^{3+} com k_0 menor e muito menor, respectivamente, do que a unidade (possuem raios iônicos maiores do que o Lu^{3+}).

3 MATERIAIS

3.1 Tungstatos duplos

O LLW, assim como muitos dos compostos do grupo $Al_n(XO_4)_2$, apresenta estrutura tetragonal da scheelita ($CaWO_4$) e pertence ao grupo espacial $I4_{1/a}$ [40].

No LLW, em relação ao $CaWO_4$, o íon Ca^{2+} é substituído pelo par Li^+La^{3+} , com distribuição aleatória destes íons [41]. A **Figura 1** representa a estrutura cristalina da matriz LLW.

Figura 1 - Ilustração da estrutura cristalina do LLW.

Fonte: Referência [42].

No trabalho de Klevtsov [5], cristais de $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ (exceto Ce) foram preparados para análises cristalográficas e térmicas. Estes compostos apresentam aumento de temperatura de fusão de 1040 °C para 1130 °C, do La ao Gd, e diminui até chegar a 970 °C, do Tb ao Lu.

Os tungstatos duplos podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, como tetragonal, ortorrômbica, monoclínica e triclínica, dependendo da relação entre os raios iônicos de A^+ e Ln^{3+} [43]. Sendo que, quando aquecidos, há uma maior tendência à transformação para a estrutura tetragonal em detrimento da triclínica [44].

Os compostos formados pelos lantanídeos da série do La ao Ho apresentam estrutura tetragonal da scheelita. Da série do Er ao Lu os compostos são monoclínicos. Sendo que transição polimórfica ocorre com os elementos Ho, Dy e Tb.

Em relação ao LLW, o LYbW e o LErW apresentam um maior parâmetro de rede **a** e menor parâmetro de rede **c** (**Tabela 1**). A leve distorção do ângulo β faz com que estes dois sejam classificados como monoclínicos, diferentemente da estrutura tetragonal do LLW. Esta diferença permite uma identificação clara destes compostos por difração de raios X.

Tabela 1 - Dados sobre parâmetros de rede e densidade da matriz LLW e do dopante LYbW.

Composto	Parâmetros de rede				Estrutura	Densidade (g.cm^{-3})
	a	b	c	β (°)		
LiLa(WO₄)₂	5,31	-	11,49	90	Tetragonal	6,57
LiYb(WO₄)₂	9,89	5,77	4,98	93,4	Monoclínica	7,91

Fonte: Referência [5].

É conhecido o fato de que um excesso de lítio é necessário para que fibras de LLW possam ser crescidas a partir do líquido em fusão [26]. De acordo com diagrama de fases apresentado na **Figura 2**, observa-se a cristalização da solução sólida LLW homogênea para $0,46 \leq x \leq 0,52$ considerando-se a relação $(1-x) \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (x)\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Figura 2 - Diagrama pseudobinário $(1-x)\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 - (x)\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ onde é possível notar a formação da solução sólida LLW no intervalo $0,46 \leq x \leq 0,52$.

Fonte: Referência [26].

4 MÉTODOS

4.1 Síntese por reação do estado sólido

A síntese dos tungstatos duplos usados neste trabalho, assim como a maioria das sínteses encontradas na literatura envolvendo o crescimento de fibras, foram realizadas por reação do estado sólido (RES). Esta síntese ocorre com a mistura dos óxidos e carbonatos precursores com posterior submissão a temperatura elevada, já que sólidos geralmente não reagem entre si em temperatura ambiente. A temperatura elevada fornece energia necessária para a difusão em estado sólido possibilitando que as reações químicas ocorram [45].

Esta síntese é a mais utilizada por não precisar de arranjos experimentais complexos (equipamentos de baixo custo). O próprio forno utilizado neste trabalho foi desenvolvido e fabricado no Laboratório de Crescimento de Cristais do CLA-IPEN. As desvantagens desta técnica em alguns casos são: a necessidade de temperaturas elevadas, baixo grau de homogeneidade final, perda de material durante a mistura dos precursores e liberação de compostos gasosos que podem prejudicar a estequiometria.

4.2 Crescimento de fibras através da técnica micro-pulling down

Esta técnica consiste basicamente em fundir o material em um cadinho (*main heater*) e, através de um capilar posicionado em sua parte inferior, realizar o toque de uma semente com o material líquido. A superfície mais fria da semente induz a cristalização do líquido e, após essa cristalização inicial, é realizado o puxamento constante e controlado. Há, ainda, uma bobina (*after heater*), localizada na região do capilar para auxiliar na formação de um gradiente de temperatura que favoreça o crescimento das fibras. O toque da semente com o líquido forma um menisco. Este menisco formado é um dos parâmetros de controle para a obtenção de um crescimento estável utilizando a translação do μ -PD, juntamente com o balanço de massa e energia.

Com a técnica μ -PD é possível realizar o crescimento de fibras de 100 a 1200 μm de diâmetro sob altas taxas de puxamento (da ordem de mm/min). Estes parâmetros variam de acordo com o material a ser crescido, material do cadinho e o modo de aquecimento do sistema.

O aquecimento do sistema μ -PD pode ocorrer de duas formas (**Figura 3**), a saber, modo resistivo: a passagem de uma corrente elétrica aquece o cadinho por efeito Joule até que o material seja fundido; e modo indutivo: onde uma corrente elétrica é induzida no cadinho através de rádio frequência. Através deste último modo de aquecimento é possível realizar o crescimento de fibras de materiais com elevadas temperaturas de fusão.

Figura 3 - Representação esquemática dos dois tipos de aquecimento do sistema μ -PD: (a) resistivo e (b) indutivo.

Fonte: Referência [23].

4.2.1 Fundamentos teóricos para o crescimento de cristais pela técnica micro pulling-down

4.2.1.1 Molhamento entre líquido, cristal e o cadinho

Considera-se que o líquido molha completamente o cristal se ϕ for equivalente ao ângulo do menisco ϕ_0 . Quando o molhamento completo ocorre o ângulo efetivo de contato é nulo, e o líquido avança sobre o cristal por uma curta distância.

Entretanto, o molhamento completo não ocorre com todos os líquidos. Desta forma, a interface líquido-gás forma um ângulo com a interface cristal-gás. Assim, o valor de ϕ_0 não será nulo e assumirá um valor que dependerá somente das propriedades termodinâmicas das fases envolvidas.

Para que ocorra molhamento incompleto, as tensões superficiais envolvidas devem seguir a relação mostrada na **Equação 4-1**.

$$\gamma_{SG} < \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \quad (4-1)$$

onde γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} são as tensões superficiais das interfaces sólido-gás ambiente, sólido-líquido e líquido-gás ambiente, respectivamente.

Outro fator importante para o crescimento de fibras a partir da fusão em moldes é o molhamento entre o material fundido e o material do cadinho (**Figura 4**). Para o caso de líquidos que não apresentam molhamento com o material do cadinho, o controle do diâmetro da fibra é feito pelo aumento da potência do equipamento. Ou seja, o diâmetro da fibra diminui com o aumento da temperatura. Porém, no caso do molhamento completo entre líquido e material do cadinho, o aumento da temperatura causa um aumento da zona fundida. Isto faz com que o diâmetro da fibra e a transferência de calor do líquido aumente. Isto pode ser evitado realizando o mínimo de superaquecimento possível do líquido.

As fibras crescidas neste trabalho apresentaram o perfil de molhamento incompleto.

Figura 4 - Representação da dependência do diâmetro da fibra, em função da temperatura, para materiais com molhamento diferentes.

Fonte: Referência [47].

4.2.1.2 Balanço de massa

Para que o diâmetro da fibra seja estável, a altura e o volume do menisco devem permanecer constantes durante todo o processo. E, para tanto, a conservação de massa é fundamental. Para que isso ocorra, e considerando nula a diferença entre as densidades do cristal e do líquido, a relação da **Equação 4-2** deve ser mantida; deve haver uma proporcionalidade entre o diâmetro do cristal (D) e a velocidade de crescimento deste (v) com o diâmetro do capilar (D_{cap}) e fluxo do líquido em seu interior (v_{cap}) [48].

$$D^2v^2 = D_{cap}^2v_{cap} \quad (4-2)$$

Através da **Equação 4-2** é possível notar que, qualquer variação da velocidade de crescimento da fibra irá influenciar no seu diâmetro. Porém, variações propositas podem ser realizadas para se obter uma distribuição mais interessante de dopantes.

4.2.1.3 Conservação de energia

A velocidade de crescimento, v , da fibra é limitada pelo balanço de calor na interface de cristalização do líquido. Como mostrada na **Equação 4-3**.

$$v = \frac{1}{\rho_s \Delta H_f} (k_s G_s - k_L G_L) \quad (4-3)$$

onde ρ_s é a densidade do cristal; ΔH_f é o calor latente de cristalização; k_s e k_L são as condutividades térmicas, respectivamente, das fases sólida e líquida; G_L e G_s são os gradientes longitudinais de temperatura nas fases líquida e sólida, respectivamente.

Devido ao alto gradiente térmico na interface sólido-líquido, o calor latente de cristalização é muito pequeno. Isto permite que altas velocidades de crescimento sejam obtidas com este método. Nota-se também que a velocidade de crescimento depende somente de fatores termodinâmicos.

4.2.1.4 Forma do menisco

A fixação, ou ancoramento, do menisco é essencial para a manutenção do diâmetro da fibra. Isto é feito com a correta fixação do menisco formado no capilar

e seu equilíbrio com a gravidade. A **Equação 4-4** mostra os parâmetros envolvidos na alteração do menisco [49].

$$\frac{dR}{dt} = v \operatorname{tg}(\delta\phi) = \left(v_c - \frac{dh}{dt} \right) \operatorname{tg}(\delta\phi) \neq 0 \quad (4-4)$$

onde v e v_c são as velocidades de puxamento e de cristalização, respectivamente; dh/dt é a velocidade de deslocamento da interface líquido-sólido em relação ao cadinho, e $\delta\phi = \phi - \phi_0$ é a variação do ângulo de crescimento.

Com um crescimento em estado estacionário o diâmetro da fibra é constante, ou seja, a relação $dh/dt = 0$ e a **Equação 4-4** pode ser reescrita como:

$$\frac{dR}{dt} = v_c \operatorname{tg}(\delta\phi) \quad 4-5$$

De acordo com a **Equação 4-5** é possível notar o motivo de, com o método μ -PD, é possível o puxamento com velocidade constante de fibras com vários centímetros de comprimento e diâmetro estável. A condição para que isto ocorra depende, basicamente, da manutenção do ângulo de crescimento.

A **Equação 4-6** mostra a relação entre os principais parâmetros envolvidos na técnica μ -PD como a altura do menisco h_m , o raio R da fibra e o raio R_{cap} do capilar [49].

$$h_m = R \cdot \cos\phi \cdot \left[\cosh^{-1} \left(\frac{R_{cap}}{R \cdot \cos\phi} \right) - \cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cos\phi} \right) \right] \quad (4-6)$$

Rudolph *et al.* [49] demonstraram empiricamente que a relação descrita na **Equação 4-7** é válida para o crescimento de fibras. Também foi observado uma boa concordância entre as **Equações 4-6** e **4-7**.

$$0,5 D_{cap} < D < D_{cap} \quad (4-7)$$

onde D_{cap} o diâmetro do capilar e D o diâmetro da fibra.

A representação da variação da altura do menisco pode ser observada na **Figura 5**. Se a velocidade de crescimento for aumentada, o ângulo de molhamento aumentará, indo em direção à região instável. Isto levará a uma variação da altura do menisco, fazendo com que o diâmetro da fibra seja alterado e, caso não seja corrigido, poderá ocorrer o destacamento da fibra.

Figura 5 - Representação ilustrativa dos parâmetros de crescimento na interface sólido-líquido durante o crescimento de fibras pelo método μ -PD.

Fonte: Referência [49].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Síntese via reação do estado sólido (RES)

Para a síntese dos compostos deste estudo utilizou-se o método por reação do estado sólido. Como dito anteriormente, é o processo normalmente aplicado na preparação dos compostos base para o crescimento de fibras de óxidos à partir da fusão.

Para as experiências de síntese foi utilizado forno resistivo tubular, de confecção própria do laboratório, operado com controlador de temperatura programável (Eurotherm modelo 2416). Antes do início das sínteses, a distribuição de temperatura longitudinal no interior do forno foi medida com auxílio de um termopar tipo K externo. O forno é aberto em ambas extremidades, mas foi fechado em uma delas com lã de rocha para isolamento térmico. Na **Figura 6** é mostrada a curva de distribuição de calor obtida; a região compreendida entre 18 e 22 cm é aproximadamente isotérmica, sendo, portanto, escolhida para o posicionamento das barquinhas de platina de 4cm de comprimento com o material.

Figura 6 - Perfil da temperatura dentro do forno utilizado para as sínteses do material de partida para os crescimentos de fibras monocristalinas.

Fonte: Autor da dissertação.

Os compostos utilizados nas sínteses da matriz LLW, puro e dopado, foram: Li_2O_3 , WO_3 e Li_2CO_3 . Os fornecedores comerciais e o grau de pureza de cada reagente encontram-se na TABELA 2. A obtenção dos compostos é descrita pelas seguintes equações:

Quantidades adequadas de cada composto foram pesadas em uma balança (Shimadzu modelo Libror L-160DTP) e misturadas com pistilo em almofariz por 20 minutos. O material foi acondicionado em uma barquinha de platina que, por sua vez, foi inserida no forno. O tratamento térmico aplicado foi baseado em trabalho da literatura de Huang *et al.* [40], ou seja, aquecimento em uma única etapa a 50 °C/h até 780 °C em atmosfera ambiente, onde o material permaneceu por 48 h seguido de resfriamento inercial.

Tabela 2 - Fornecedores comerciais e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fornecedor	Pureza (%)
Li_2CO_3	Oregon Labware	99,99
WO_3	Alfa Aesar	99,998
La_2O_3	Alfa Aesar	99,99
Yb_2O_3	Aldrich	99,9
Er_2O_3	Aldrich	99,99

Fonte: Autor da dissertação.

5.2 Crescimento de fibras através do método micro pulling-down

Para o crescimento das fibras foi utilizado o forno de μ -PD com aquecimento resistivo fabricado pela empresa LinnTherm (modificado). Uma fotografia da câmara de crescimento é apresentada na **Figura 7**. Nesta imagem é possível identificar alguns dos equipamentos usados para o monitoramento do processo de crescimento: A) câmera CCD modelo XC-ST50 da SONY, acoplada a um vídeo-microscópio de inspeção, da *INFINITY Photo-Optical Company*, modelo InfiniVar CFM-2TM, usada para visualizar o cadinho e todo o *after-heater*; B) câmera modelo CV-S3200 da JAI, com filtro para o infravermelho e lente objetiva Edmund MMS OBJ-11, usado para visualizar o capilar em grande aumento permitindo focar o contato da semente com o líquido do capilar; e C) pirômetro óptico da *Impac*, modelo Infratherm ISQ 5-TV, usado para referência de temperatura nos processos de crescimentos; o mesmo opera na faixa de 800 a 2500 °C.

Figura 7 - Fotografia da câmara de crescimento do forno de μ -PD resistivo utilizado neste estudo. A imagem mostra as câmeras de monitoramento (A e B) e o pirômetro óptico (C).

Fonte: Autor da dissertação.

Todos estes dispositivos foram conectados à um monitor Sony, modelo PVM-14L5, para monitoramento *in-situ* dos crescimentos. Para o registro de imagens, os dispositivos foram conectados a um PC através de dispositivo de captura da Pinnacle. Os crescimentos foram realizados sempre em uma cúpula de quartzo, usada por segurança e, se necessário, para o controle da atmosfera. Os cadinhos para fusão do material de partida foram feitos manualmente. Para a sua confecção, um retângulo de 10x7 mm foi recortado de uma placa de platina com espessura de 0,9 mm. Para encaixe do capilar foi feito um furo com o auxílio de uma agulha na região central deste retângulo. Em seguida o capilar com comprimento de ~3 mm, cortado com bisturi de um tubo de platina (diâmetro externo de 1,2 mm e interno de 1 mm), tem uma de suas extremidades dobradas e, é apoiado no cadinho. A solda do capilar no cadinho é feita pelo aquecimento do conjunto cadinho-capilar por 30 minutos a 1500 °C, no próprio forno de μ -PD.

Além deste processo convencional, também foram utilizados processos a laser para corte das lâminas e solda dos capilares, realizados em conjunto com os pesquisadores do CLA Dr. Ricardo Samad e Dr. Wagner Rossi, respectivamente.

Os dois métodos de solda apresentaram resultados satisfatórios, porém, devido à complexidade dos processos a laser, a grande maioria dos cadinhos foram soldados no próprio equipamento μ -PD. A **Figura 8** mostra um cadinho pronto para ser usado.

Figura 8 - Fotografia do cadinho de platina feito manualmente para uso no forno de μ -PD resistivo.

Fonte: Autor da dissertação.

Devido às pequenas dimensões e fragilidade destes materiais, a confecção dos conjuntos cadinho-capilar é bastante delicada e trabalhosa, mas extremamente importante pois defeitos neste conjunto podem interferir na qualidade da fibra no processo de crescimento.

5.3 Caracterização dos materiais

5.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Para determinação das fases formadas nos materiais de partida utilizados nos processos de crescimento de fibras monocristalinas e nas diferentes amostras preparadas para estudo das composições com dopantes foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) do pó. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CCN) do IPEN. O equipamento usado foi um difratômetro Bruker D8 Advance 3 kW, com potência no tubo de 40 kV e 30 mA. Para a obtenção dos dados foi adotada a seguinte configuração: fendas antiespalhamento e divergente de 1,0 mm e fenda de recepção de 0,4 mm, 2Θ de 10 a 100°, 10 segundos por passo de 0,02 graus. A análise dos difratogramas obtidos foi realizada utilizando-se o método de Rietveld, sendo estes estudos realizados em cooperação com a Dra. Vera Lucia Mazzocchi, do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq) do IPEN.

5.3.2 Microscopia óptica (MO)

Para análise qualitativa das fibras recém-crescidas utilizou-se um microscópio Leica, modelo DM-LP, com lentes de aumento de 5 a 100 vezes. Esta análise permitia a observação de: defeitos superficiais, formação de centros de segregação, uniformidade do diâmetro e formato das fibras obtidas. A partir desta análise eram também separadas e preparadas as sementes utilizadas nas experiências posteriores de crescimento.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi um Microscópio de bancada da HITACHI, modelo TM3000 com tensão de aceleração de 5 ou 15 kV, fonte de tungstênio, ampliação de 15 a 30000 x e com módulo EDS integrado. Este modelo permite a análise de amostras não condutoras sem o recobrimento de carbono ou metal.

O MEV foi utilizado tanto para análise de características das fibras crescidas como para análise dos compostos preparados com diferentes concentrações de Yb. Para este último, foram preparadas especificamente amostras de LLW dopadas com 10, 15 e 20 mol% de Yb^{3+} . Os componentes pesados na estequiometria apropriada foram depositados em cadinhos de platina de 7 x 3 mm. Os materiais foram aquecidos no forno de μ -PD e mantidos à 1200°C por 5 minutos para homogeneização. Este tempo não foi maior para evitar possível evaporação dos compostos e desvio estequiométrico. A seguir, a temperatura foi diminuída manualmente de forma gradual; este procedimento teve como objetivo a formação de fases em equilíbrio. Estas amostras foram embutidas em resina polimérica, cortadas transversalmente (**Figura 9**) e polidas com álcool usando lixas de granulometria 2000 e 4000.

Figura 9 - Fotografia de amostras de LLW:Yb preparadas para serem analisadas por MEV.

Fonte: Autor da dissertação.

5.3.4 Análise térmica diferencial (DTA)

O objetivo desta análise foi determinar a influência dos dopantes em diferentes composições no comportamento de fusão do LLW:Yb a ser utilizado no processo de crescimento das fibras co-dopadas. Através deste estudo foi possível fazer um levantamento de uma região parcial do diagrama de fases do sistema binário LLW-LYbW e obter informações para o processo de crescimento de fibras de LLW:Yb. Nestas análises foram adicionadas à matriz LLW quantidades variadas de LYbW para, desta forma, obter-se diferentes concentrações de dopagem. As quantidades foram calculadas para obtenção de uma massa final entre 40 e 50 mg. Em todas as análises foram realizadas duas corridas sequenciais. A primeira, mais rápida a 10 °C/min, para que houvesse uma homogeneização do material. A segunda, a etapa analisada de fato, teve aquecimento de 500 a 1250 °C a 5 °C/min.

As curvas de resfriamento entre 1250 e 500 °C também foram analisadas com a mesma taxa. Os experimentos foram realizados utilizando o equipamento SDT2960 da TA *Instruments*, do Laboratório de Crescimento de Cristais do CLA. Utilizou-se em todas as medidas fluxo de oxigênio de 100 cm³/min e cadinhos de platina.

5.3.5 Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX)

Análises de fluorescência de raios X foram realizados para verificar a distribuição da quantidade de dopantes ao longo das fibras. As análises foram realizadas pela Dra. Ana Maria do Espírito Santo, da UNIFESP de São José dos Campos. O equipamento utilizado foi um μ EDX 1300 da Shimadzu Inc., com tubo de Rh, feixe focalizável com diâmetro de 50 μ m, tensão de 50 kV, corrente de 100 μ A e tempo de 100 segundos por medida.

5.3.6 Espectroscopia de emissão

Propriedades luminescentes das fibras crescidas foram analisadas a fim de se obter informações sobre a emissão do Er^{3+} (Yb^{3+}) por conversão ascendente. As fibras estudadas foram as dopadas com 2, 5, 7, 10 e 15 mol% de Yb, sendo a quantidade de 0,5 mol% de Er^{3+} fixa para todas as fibras. A excitação seletiva do nível energético $^2\text{F}_{5/2}$ (972 nm) do Yb^{3+} e dos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ (972 e 1550 nm, respectivamente) do Er^{3+} foi realizada. As características de decaimento dos estados excitados do Er^{3+} foram medidas usando um laser de excitação pulsado (10 mJ, 4ns, 10 Hz) a partir de um oscilador óptico paramétrico variável bombeado por um laser segundo harmônico Q-switched Nd:YAG.

Para detectar a luminescência IV foi usado um detector InSb (Judson modelo J-10 D refrigerado a 77 K) juntamente com um pré-amplificador rápido, com resposta de aproximadamente 0,5 μs , e analisado com um osciloscópio digital 200 MHz (Tektronix TDS 410). Já para detectar a luminescência na região do IV próximo e do visível foi usado um fotomultiplicador (EMI) com sensibilidade do catodo do tipo S-1 (PMT EMI refrigerado a -20 °C) com resposta de 10 ns.

O sistema foi montado de forma que o laser incidisse de forma oblíqua nas fibras. Desta forma perdas relacionadas às reflexões puderam ser minimizadas. Este estudo foi realizado em colaboração com o Dr. Laércio Gomes do CLA.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese do LLW e LYbW

A **Figura 10** apresenta o difratograma experimental de raios X e o difratograma calculado a partir da análise de Rietveld, para uma amostra de LLW sintetizada neste estudo. A **Tabela 3** mostra as fases identificadas e sua proporção. Foram identificadas, além do LLW, as fases $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, as quais de acordo com o diagrama pseudobinário mostrada na **Figura 2** podem ser consideradas como precursores do LLW. A presença da fase $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, mesmo em pequena quantidade (3,5%) indica que a síntese não foi total pois parte dos precursores não reagiu para formação do LLW. A presença da fase $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ decorre da presença de Li em excesso na composição, necessária à cristalização, sendo sua detecção já esperada do LLW. Este resultado é, portanto, satisfatório em relação a composição final da síntese para utilização deste composto como material de partida para crescimento das fibras monocristalinas.

Figura 10 - Difratograma de raios X do LLW puro sintetizado por reação do estado sólido e analisado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 3 - Fases e suas proporções identificadas na amostra de sintetizada de LLW puro.

Fichas utilizadas: ICSD 184015 ($\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$) e 1897 ($\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$).

Fase	$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
Quantidade (%)	83,5	16,5

Fonte: Autor da dissertação.

Observa-se, no difratograma, a diferença (linha verde), entre os resultados calculado e experimental, divergência em relação a intensidade de alguns picos. Este efeito pode decorrer da preparação da amostra para obtenção da medida de DRX, mas o mesmo não evidencia a presença de uma terceira fase. Portanto, o resultado é satisfatório em relação a composição final da síntese para uso como material de partida no crescimento de fibras de LLW.

Procedimento análogo foi realizado para a caracterização do composto LYbW sintetizado nas mesmas condições do LLW. A análise dos difratogramas evidenciou a presença de fase única, $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ (ficha ICSD 261838), mostrado na **Figura 11**. Novamente, apesar de serem observadas diferenças de intensidade não há indicação da presença de outras fases sendo, portanto, o material sintetizado adequado à preparação das amostras dopadas com Yb.

Figura 11 - Difratograma de raios X do LYbW puro sintetizado por reação do estado sólido e analisado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autor da dissertação.

Foram testadas a presença das seguintes fases: $\text{LiYb(WO}_4)_2$, $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , LiYbO_2 , Li_2O , Yb_2O_3 e WO_3 . A análise dos dados evidenciou a presença de fase única, $\text{LiYb(WO}_4)_2$ (ficha ICSD 261838). Novamente, apesar de serem observadas diferenças de intensidade não há indicação da presença de outras fases sendo, portanto, o material sintetizado adequado à preparação das amostras dopadas com Yb.

O segundo dopante Er, foi adicionado, quando necessário, na síntese do composto LLW conforme a **Equação 5.3**. Pelo fato da concentração ser sempre 0,5 mol%, a sua variação não é detectada por difração de raios X.

6.2 Efeito da incorporação de Yb no LLW

Para estudo do comportamento na fusão da matriz LLW quando dopada com altas concentrações de Yb^{3+} foram conduzidos ensaios de análise térmica em amostras de $(x) \text{LiYb(WO}_4)_2 - (1-x) \text{LiLa(WO}_4)_2$, no intervalo de composição de $0 \leq x \leq 0,20$. A **Figura 12** apresenta as curvas DTA de aquecimento destas amostras.

Figura 12 - Curvas DTA de aquecimento para amostras de $(x)\text{LiYb(WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa(WO}_4)_2$, no intervalo de $0 \leq x \leq 0,20$.

Fonte: Autor da dissertação.

Para $x = 0$, ou seja, para o composto LLW puro, observam-se três picos endotérmicos atribuídos de acordo com a literatura à: (i) pico I, com temperatura onset em 668°C, reação eutética do sistema $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$; (ii) pico II, com temperatura onset em 721°C, eutético formado entre o $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$; e (iii) pico III, decomposição peritética do $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. O pico I permanece aproximadamente constante no intervalo de composição de $0 \leq x \leq 0,15$. É impossível diferenciar claramente a área do pico II neste mesmo intervalo de composições. Observa-se que a temperatura onset do pico III decresce com a adição de Yb^{3+} (**Tabela 4**), ou seja, valores crescentes de x . Ainda para $x = 0,20$ observa-se o alargamento e quase desaparecimento deste pico indicando a redução da fase LLW. Observa-se a formação de um novo pico em 712 °C para $x = 0,20$ (pico IV), podendo indicar a formação de nova fase eutetóide.

Tabela 4 - Temperatura onset da curva de DTA (pico III) em função do aumento da quantidade de Yb na composição $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

(x)	Temperatura de onset (°C)
0	1020,9
0,02	1020,9
0,05	1014,8
0,07	1013,5
0,10	1010,0
0,15	997,3
0,20	991,5

Fonte: Autor da dissertação.

A **Figura 13** mostra as curvas de resfriamento de DTA para o mesmo intervalo de composições. Observa-se um pico exotérmico em ~1010 °C, para $x=0$ atribuído a cristalização do LLW. Os mesmos mantem-se constante em todo o intervalo de composições, com ligeira alteração da temperatura, sendo observado

seu alargamento e redução apenas para $x = 0,20$. Estes resultados sugerem que o crescimento de fibras dopadas com até 20 mol% de Yb deve ser viável.

Figura 13 - Curvas DTA de resfriamento para amostras de $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$, no intervalo de $0 \leq x \leq 0,20$.

Fonte: Autor da dissertação.

Para melhor compreensão destes resultados foram analisadas por MEV três amostras com composições: 10 LYbW - 90 LLW; 15 LYbW - 85 LLW e 20 LYbW - 80 LLW, fundidas e resfriadas lentamente. Imagens de microscopia eletrônica obtidas para as três composições são mostradas nas Figura 14,

Figura 15 e Figura 16. De modo geral pode-se notar grande homogeneidade nas imagens; os contrastes observados devem-se a morfologia das amostras, (como melhor observado no modo SE – elétrons secundários), não sendo possível neste ensaio de microscopia eletrônica obter informações sobre diferenças de composição conforme esperado. Um dos fatores que pode ter contribuído para este resultado é a similaridade dos componentes químicos das fases formadas.

Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra 10 LYbW - 90 LLW no modo SE (elétrons secundários) e modo BS (elétrons retroespalhados) no detalhe inferior direito.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra 15 LYbW - 85 LLW no modo SE (elétrons secundários) e modo BS (elétrons retroespalhados) no detalhe inferior direito.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra 20 LYbW - 80 LLW no modo SE (elétrons secundários) e modo BS (elétrons retroespalhados) no detalhe inferior direito.

Fonte: Autor da dissertação.

As **Figura 17**, **Figura 18** e **Figura 19** mostram os difratogramas e análise pelo método de Rietveld das mesmas amostras utilizadas para obtenção das fotomicrografias. A **Tabela 5** mostra as proporções das fases encontradas.

Tabela 5 - Fases e parâmetros cristalográficos obtidos por difração de raios X e analisado método de Rietveld de amostras de $(x)\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2 - (1-x)\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$.

Fases indexadas					
LYbW:LLW	$\text{LiLa}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ ICSD - 184015	Li_2WO_4 ICSD - 10479	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ICSD - 1897	$\text{LiYb}(\text{WO}_3)_4$ ICSD - 459852	X^2
10:90	83,4%	2,5%	12,3%	1,8%	3,5
15:85	87,3%	2,4%	10,3%	-	3,7
20:80	85,6%	2,3%	-	12,1%	3,5

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra 10 LYbW - 90 LLW analisado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 18 - Difratoograma de raios X da amostra 15 LYbW - 85 LLW analisado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra 20 LYbW - 80 LLW analisado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autor da dissertação.

Em todas as amostras observou-se a presença das fases $\text{LiLa}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ (LLYbW), Li_2WO_4 e $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, o que está de acordo com os resultados observados nos ensaios de análise térmica (**Figura 12**). A presença do Yb na fase $\text{LiLa}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ foi inferida pela variação observada nos parâmetros de rede do composto (**Tabela 6**), mais claramente observado pela redução do volume da cela unitária. As reduções observadas eram esperadas já que o Yb possui raio iônico menor do que o La induzindo uma contração da cela unitária. Efeito semelhante foi observado no $\text{LiLa}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ [28].

Entretanto, nossa hipótese é que a miscibilidade entre os compostos $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ é limitada, ocorrendo a formação de uma solução sólida com a estrutura similar do LLW apenas até a proporção de 15 mol% de Yb na matriz LLW.

Tabela 6 - Parâmetros de rede da fase $\text{LiLa}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ identificados nas amostras 10:90, 15:85, 20:80 (LYbW:LLW), obtidos por difração de raios X e analisado método de Rietveld.

LYbW:LLW	Parâmetros de rede		
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
10:90	5,306(31)	11,557(32)	325,418 ± 0,019
15:85	5,302(17)	11,553(76)	324,810 ± 0,016
20:80	5,281(84)	11,496(31)	320,722 ± 0,016

Fonte: Autor da dissertação.

Apenas na amostra 10:90 (**Tabela 6**) observou-se a formação de uma quarta fase, identificada como $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_3$ cuja formação pode ter sido favorecida por alguma condição particular durante o resfriamento desta amostra, pois a mesma não foi observada em outras amostras deste conjunto ou mesmo em outras amostras posteriormente sintetizadas.

6.3 Crescimento das fibras

Para o crescimento de fibras monocristalinas foram sintetizadas, como material de partida, amostras do composto LLW dopadas com 2, 5, 7, 10, 15 e 20 mol% de Yb^{3+} e, adicionalmente, co-dopadas com 0,5 mol% de Er^{3+} . Estes materiais foram previamente caracterizados por DRX para confirmação da composição.

Figura 20 - Difratoograma de raios X da amostra de LLW sintetizado com 5 mol% Yb³⁺ e 0,5 mol% Er³⁺ e analisado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autor da dissertação.

Durante os primeiros crescimentos de LLW puro, as fibras passavam de transparentes a opacas e esbranquiçadas, logo após a passagem pela primeira espira do *after heater* (**Figura 21**). Ajustes foram realizados até que as condições para formação de um gradiente favorável à formação da solução sólida LLW fossem obtidas. Estas condições foram: diâmetro interno do *after heater* de 10 mm, 4 espiras com espaçamento de 1 mm e distância entre capilar e *after heater* de 1 mm. Estes parâmetros, determinados empiricamente, foram utilizados tanto para o crescimento de fibras de LLW puras quanto para as dopadas.

Figura 21 - Fotografia do sistema μ -PD durante o crescimento de fibra de LLW pura. Nota-se a região de formação de fase opaca.

Fonte: Autor da dissertação.

Com os parâmetros ajustados foram crescidas fibras com diâmetro estável com 1 mm de diâmetro e até 22 mm de comprimento. As mesmas apresentaram, no geral, boa transparência e ausência de defeitos superficiais. Algumas apresentaram facetas bem definidas como mostrado na **Figura 22**.

Figura 22 - Fotografia de fibra de LLW pura crescida com semente do mesmo material. É possível notar facetas na fibra, indicadas pelas setas.

Fonte: Autor da dissertação.

A **Figura 23** mostra algumas das fibras crescidas. Nota-se para todas as composições fibras homogêneas, com boa transparência e ausência de defeitos adequadas para estudos espectroscópicos. As fibras com 5 mol% de Yb não puderam ser crescidas com comprimentos similares as demais. Nestes crescimentos a altura do menisco não se manteve estável por muito tempo, impossibilitando o crescimento de fibras com mais de 8 mm de comprimento. Pode ter ocorrido alguma deficiência na síntese com desvio da estequiometria adequada. Em relação às demais concentrações estudadas observou-se, na caracterização por DRX, a presença de fase Li_2WO_4 em maior percentual do que o esperado (**Figuras 17-19**). A presença desta fase pode ser a causa do problema observado.

Figura 23 - Fotografia das fibras de LLW dopadas com (a) 2 mol%, (b) 5 mol%, (c) 7 mol% e (d) 15 mol% de LYbW. Todas codopadas com 0,5 mol% de Er.

Fonte: Autor da dissertação.

As **Figura 24** e **Figura 25** mostram a caracterização por difração de raios X de duas fibras, dopadas com 7mol% Yb^{3+} e 0,5mol% de Er^{3+} e 20mol% Yb^{3+} e 0,5mol% de Er^{3+} . A primeira caracteriza-se pela presença de fase única de $\text{LiLa}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$. Resultados análogos foram observados para as fibras de 2, 5, 10 e 15 mol%.

Figura 24 - Difratoograma de raios X e análise pelo método de Rietveld de fibra de composição $\text{LiLa}_{0,925}\text{Yb}_{0,07}\text{Er}_{0,005}(\text{WO}_4)_2$.

Fonte: Autor da dissertação.

As fibras dopadas com 20 mol% de Yb não apresentaram estabilidade suficiente para que fosse realizado o crescimento. Durante o processo foi possível notar a nucleação de aglomerados de uma fase esbranquiçada. Estes aglomerados foram se depositando de maneira aleatória, impossibilitando o crescimento das fibras. Considerando-se os resultados na análise térmica este efeito já era esperado. A DRX evidencia a formação de fases secundárias, a qual não puderam ser identificadas (detalhe da **Figura 25**).

Figura 25 - Difratoograma de raios X e análise pelo método de Rietveld de fibra de composição $\text{LiLa}_{0,795}\text{Yb}_{0,200}\text{Er}_{0,005}(\text{WO}_4)_2$.

Fonte: Autor da dissertação.

Medidas de EDX foram realizadas nas fibras dopadas com 2 e 10 mol% de Yb^{3+} , e co-dopadas com 0,5 mol% de Er^{3+} para determinar a distribuição do dopante ao longo das fibras.

A proporção de Li e O não foram consideradas pois estes elementos não são detectados com precisão na técnica de EDX. Desta forma, optou-se por fixar as proporções de Li e W_2O_8 , e medir as proporções de La, Yb e Er que devem compartilhar o mesmo sítio na estrutura cristalina do LLW.

A **Figura 26** mostra a distribuição observada ao longo destas duas fibras para estes átomos. A **Tabela 7** apresenta as proporções atômicas esperadas e as médias das medidas obtidas ao longo das fibras dopadas com 2mol%Yb:0,5mol%Er e 10mol%Yb:0,5mol%Er.

Figura 26 - Gráfico da distribuição do teor de dopantes Yb e Er (em %massa) proporcionalmente em relação a distribuição de La ao longo das fibras crescidas.

Fonte: Autor da dissertação.

Foram considerados apenas os valores nas regiões centrais das fibras para evitar que variações de diâmetro e/ou efeitos decorrentes do começo ou fim do processo de cristalização interferissem nas medidas. Nota-se uma distribuição praticamente uniforme dos dopantes não ocorrendo segregação ao longo do crescimento.

Embora o EDX possa ser usado para determinar quais elementos químicos estão presentes e estimar sua abundância relativa, a acurácia de uma análise quantitativa é afetada por vários fatores, como sobreposição de picos de emissão, efeitos de absorção relativos a natureza da amostra entre outros. Observa-se nos dados apresentados na **Tabela 7** uma grande discordância nos resultados teóricos e experimentais das fibras caracterizadas o que indica que a análise quantitativa pode não ser confiável. Os átomos de Er e Yb têm linhas de emissão que se superpõem (**Tabela 8**), isto dificulta quantificar as proporções de cada átomo por esta técnica.

Tabela 7 - Concentrações médias de La, Yb e Er em fibras de LLW:Yb:Er obtidas por EDS acopladas a um MEV.

	Átomos/mol	Teórico (%massa)	Medido (%massa)
LiLa_{0,975}Yb_{0,02}Er_{0,005}(WO₄)₂	La (0,975)	21,09	20,49
	Yb (0,02)	0,54	1,13
	Er (0,005)	0,13	0,003
LiLa_{0,895}Yb_{0,10}Er_{0,005}(WO₄)₂	La (0,895)	19,27	20,54
	Yb (0,10)	2,68	1,27
	Er (0,005)	0,13	0,28

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 8 - Linhas de emissão de raios X (transição L), em KeV, para os elementos Er e Yb.

Número	Elemento	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\gamma 1}$
68	Er	6,9487	6,9050	7,8109	8,1890	9,0890
70	Yb	7,4156	7,3673	8,4018	8,7588	9,7801

Fonte: Autor da dissertação.

6.4 Espectroscopia de emissão

A análise do processo de conversão ascendente foi realizada com a emissão em 550 nm do nível $^4S_{3/2}$ do Er^{3+} produzido pela excitação em 972 nm do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} . A **Figura 27** mostra o tempo de transição medido para as fibras $Yb(x):Er(0.5\%):LiLa(WO_4)_2$ com $x = 2, 5, 10$ e 15 mol% após excitação laser com intensidade de 35 MW.cm^{-2} .

Observa-se na **Figura 27** que o processo ESA ocorre para amostras co-dopadas com concentrações de itérbio menores que 10 mol%, ou seja, quando a amplitude do sinal ESA é maior do que zero ($A_{ESA} > 0$). Para o ajuste experimental dos valores apresentados na **Tabela 9** utilizou-se uma função que descreve precisamente o transiente de luminescência, dado pela **Equação 6-1**, utilizada na referência [51].

$$I(t) = A_{ESA} \exp(-\gamma_1 \sqrt{t} - t/t_1) + A_{Up} [\exp(-\gamma_1 \sqrt{t} - t/t_1) - \exp(-t/t_2)] \quad 6-1$$

onde A_{ESA} é a amplitude do sinal de luminescência devido a absorção ESA e A_{Up} é a amplitude do sinal referente a contribuição da conversão ascendente. O parâmetro ajustado t_2 é o tempo característico de conversão ascendente e, γ_1 e t_1 são os parâmetros ajustados para o decaimento da luminescência do nível $^4S_{3/2}$.

A contribuição de processos via ESA para conversão ascendente é em torno de 60% para fibra dopada com 2 mol%, diminuindo para 20% na fibra dopada com 5 mol%. Para as demais fibras essa contribuição é desprezível. Isto porque o tempo de conversão ascendente t_2 permanece constante em 11 μs para intensidades variando de 28 MW.cm^{-2} para 64 MW.cm^{-2} .

Tabela 9 - Parâmetros de luminescência ajustados para o transiente de luminescência do nível $^4S_{3/2}$ para fibras monocristalinas de Yb(x%):Er(0.5%):LLW

[Yb] (mol%)	A_{ESA}	A_{Up}	t_1 (μs)	t_2 (μs)	R^2	f_{ESA}	η
0	1	0	39	*	0,999	1	7
2	0,690	0,484	113,5	4	0,998	0,6	20
5	0,265	1,03	137,5	10	0,998	0,2	30
7	0	1	170	11,8	0,997	0	31
10	0	1	178	11	0,997	0	32
15	0	1	198	11	0,999	0	36

* O tempo de subida da luminescência foi seguido por um pulso de excitação laser como esperado para processos ESA. A meia vida radiativa do nível $^4S_{3/2}$ foi $\tau_R = 556 \mu s$.

Fonte: Referência [52].

Figura 27 - Transientes da luminescência do nível $^4S_{3/2}$ (conversão ascendente) medido a 550 nm para fibras Yb(x):Er(0.5%):LiLa(WO₄)₂, com x = 2, 5, 10 e 15 mol%, após excitação em 972 nm, 10 mJ e 35 MW.cm⁻² por pulso. O tempo de subida t_2 indica o tempo da conversão ascendente e o tempo t_1 indica a meia vida do nível $^4S_{3/2}$.

Fonte: Referência [52].

O espectro luminescente medido foi induzido por transferência de energia por conversão ascendente, onde dois íons de Er^{3+} excitados interagiram para promover a população do nível superior $^2\text{H}_{11/2}$ que decai para o nível luminescente $^4\text{S}_{3/2}$. O espectro da emissão, excitado por laser em 972 nm, das fibras é mostrado na **Figura 28**. As principais emissões por conversão ascendente foram devido às transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (centroide em 550 nm), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (527 nm) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (653 nm).

Figura 28 - Espectro de emissão por conversão ascendente das fibras $\text{Yb}(x\%):\text{Er}(0,5\%):\text{LLW}$.

Fonte: Referência [52].

A eficiência de emissão na região do verde (do nível $^4\text{S}_{3/2}$) aumentou de 7% (para 0 mol% de Yb^{3+}) para 36% (para 15 mol% de Yb^{3+}). Este efeito deve estar relacionado à supressão de relaxação multifônons nos sítios de Er^{3+} devido a alta densidade de estados excitados dos íons Yb^{3+} nas fibras. Na **Figura 29** é possível notar, durante as análises espectroscópicas, a emissão na região do verde de uma das fibras crescidas com 10 mol% de Yb^{3+} .

Figura 29 - Fotografia do sistema experimental utilizado para espectroscopia de emissão, onde (a) laser IV usado para excitação e (b) fibra dopada com 10 mol% de Yb³⁺ emitindo luz na região espectral verde.

Fonte: Autor da dissertação.

No trabalho de Huang *et al.* [19] também foram realizados estudos espectroscópicos com o mesmo material, porém, crescido através do método Czochralski e com concentração diferente, Yb(5,98%):Er(0,65%):LiLa(WO₄)₂. Foi usado um laser de diodo para excitação em 976 nm obtendo-se forte emissão em 562 nm. As transições ocorridas foram as mesmas observadas neste trabalho e outros parâmetros, como taxas de transições radiativas e valores de meia vida do Er³⁺, foram bastante compatíveis. Em [29] ainda foram reportadas, em relação ao íon Er³⁺, as transições $^4I_{11/12} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (799,5 nm) e $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (488 nm), sendo esta última muito fraca.

Na **Figura 30** é mostrado que a eficiência da luminescência aumenta em função da concentração de íons Yb³⁺. Porém, como mostrado na **Figura 31**, onde a intensidade foi dividida pela concentração de Yb³⁺ e plotada em função desta mesma concentração, a emissão é otimizada quando a concentração de Yb³⁺ é de 11,5 mol%.

Figura 30 - Gráfico da eficiência de luminescência em função da concentração de íons Yb^{3+} .

Fonte: Referência [52].

Figura 31 - Gráfico de emissão em 552 nm referente à transição do nível $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da concentração de Yb^{3+} .

Fonte: Referência [52].

7 CONCLUSÃO

Foi possível realizar a síntese do composto LLW puro e dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} , por reação do estado sólido, sendo obtidos resultados satisfatórios para a preparação do material de partida para o crescimento das fibras monocristalinas a partir da fusão. Na síntese dos materiais dopados notou-se, na análise por DRX, a presença de picos que não puderam ser identificados, os quais podem ser decorrentes de algum contaminante do sistema utilizado ou proveniente dos compostos comerciais. Entretanto, a presença destas fases minoritárias não afetou o processo de crescimento das fibras.

A análise térmica do LLW sintetizados com diferentes adições de Yb^{3+} mostrou que a temperatura de fusão do LLW diminui com a dopagem variando de 1020 °C (LLW puro) à 991,4 °C (para dopagem com 20 mol%). Além disso, as medidas indicaram a possível formação de novo evento térmico para concentrações elevadas, indicando possível mudança de fase, o que explica a impossibilidade de obtenção de fibras uniformes com concentrações maiores do que 15mol% de Yb^{3+} . As micrografias por MEV não permitiram a identificação das fases determinadas na análise de difração de raios X, mas este resultado pode ser decorrente de inadequação no modo de preparação das amostras, não invalidando os dados obtidos por difração.

As informações obtidas na caracterização por DRX e por análise térmica permitiram o ajuste dos parâmetros de crescimento por *micro-pulling down* de fibras monocristalinas de LLW puras e co-dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} . Foram obtidas fibras com diâmetro constante de 1 mm e comprimento de até 22 mm, transparentes e homogêneas na faixa de concentrações de 2 a 15 mol%. Foi possível utilizar uma velocidade média de puxamento de 0,15 mm/min (9 mm/h), o que possibilitou o crescimento das fibras no espaço de algumas horas.

As fibras crescidas foram analisadas por espectroscopia de emissão evidenciando as características do processo de conversão ascendente neste material. As fibras excitadas na região do IV apresentaram maior emissão na região do verde (552 nm). Notou-se um aumento da eficiência da emissão com o aumento de Yb^{3+} , chegando a 36% para 15 mol% de Yb^{3+} . Apesar de a eficiência aumentar com a

quantidade de íons Yb^{3+} , a melhor relação entre intensidade de emissão por quantidade de dopante foi determinada como 11,5 mol%.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, vol. 187, pp. 493-494, 1960. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/187493a0>.
- 2 - LABELLE; H. E., MLAVSKY, A. I. Growth of Sapphire Filaments from the Melt. **Nature**, v. 216, p. 574–575, 1967
- 3 - LABELLE; H. E., MLAVSKY, A. I. Growth of Continuous Whiskers from the Melt. In: Whisker Technology, ed. A P. Levitt (John Wiley, New York 1970) p. 121.
- 4 - LABELLE; H. E., MLAVSKY, A. I. Growth of controlled profile crystals from the melt: Part I - Sapphire filaments. **Materials Research Bulletin**, vol. 6, n. 7, p. 571-579, 1971.
- 5 - KLEVTSOV, P. V.; KOZEEVA, L. P. Preparation and polymorphism of crystals or rare earth and yttrium lithium tungstates. **Sov. Phys. Crystallogr.**, v. 15, n. 1, p. 44-47, 1970.
- 6 - TRUNOV, V. K.; EVDOKIMOV, A. A. Double tungstates of lithium and rare earth elements. **Sov. Phys. Crystallogr.**, v. 19, n. 5, p. 616-617, 1975.
- 7 - MAIER, A. A.; PROVOTOROV, M. V.; BALASHOV, V. A. Double Molybdates and Tungstates of the Rare Earth and Alkali Metals. **Russian Chemical Reviews**, vol. 42, n. 10, p. 822-833, 1973.
- 8 - BELOUET, C. About the crystalline perfection of Nd-doped YAG single crystals. **Journal of Crystal Growth**, vol. 15, n. 3, p. 188-194, 1972.
- 9 - YOUNG, M. Y.; CHANI, V. I.; SHIMAMURA, K.; INABA, K.; FUKUDA, T. Growth of vanadium garnet fiber crystals and variations of lattice parameter. **Journal of Crystal Growth**, vol. 177, n. 1–2, p. 74-78, 1997.

10 - Vorona, I. O.; Yavetskiy, R. P.; Dobrotvorskaya, M. V.; Doroshenko, A. G.; Parkhomenko, S. V.; Tolmachev, A. V.; Kosyanov, D. Y.; Gheorghe, L.; Gheorghe, C.; Hau, S.; Enculescu, M. 1532 nm sensitized luminescence and up-conversion in Yb,Er:YAG transparent ceramics. **Optical Materials**, vol. 77, p. 221-225, 2018.

11 - Porosnicu, I.; Avram, D.; Cojocaru, B.; Florea, M.; Tiseanu, C. Up-conversion luminescence of Er(Yb)-CeO₂: Status and new results. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 711, n. 15, p. 627-636, 2017.

12 - GUNASEELAN, M.; YAMINI, S.; KUMAR, G. A.; SENTHILSELVAN, J. Highly efficient upconversion luminescence in hexagonal NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals synthesized by a novel reverse microemulsion method. **Optical Materials**, vol. 75, p. 174-186, 2018.

13 - SOUSA, D. F.; SAMPAIO, J. A.; NUNES, L. A. O.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M. Energy transfer and the 2.8 μm emission of Er³⁺- and Yb³⁺-doped low silica content calcium aluminate glasses. **Physical Review B**, vol. 62, n. 5, p. 3176-3180, 2000.

14 - PISARSKI, W. A.; JANEKA, J.; PISARSKAA, J.; LISIECKI, R.; RYBA-ROMANOWSKI, W. Influence of temperature on up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ doubly doped lead-free fluorogermanate glasses for optical sensing. **Sensors and Actuators B**, vol. 253, p. 85-91, 2017.

15 - TERRA, I. A. A. **Investigação espectroscópica e estudos dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺**. Tese de Doutorado. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) IFSC-USP, São Paulo.

16 - QUIRINO, W.G.; BELL, M.J.V.; OLIVEIRA, S.L.; NUNES, L.A.O. Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb³⁺ doped glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 351, p. 2042–2046, 2005.

- 17 - POSTEMA, J. M.; FU, W. T.; IJDO, D. J. W. Crystal structure of LiLnW_2O_8 (Ln: lanthanides and Y): An X-ray powder diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 8, p. 2004-2008, 2011.
- 18 - HUANG, X.; FANG, Q.; YU, Q.; LÜ, X.; ZHANG, L.; LIN, Z.; WANG, G. Thermal and polarized spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, p. 321-326, 2009.
- 19 - X. HUANG, X.; LIN, Z.; HU, Z.; ZHANG, L.; TSUBOI, T.; WANG, G. Growth and spectral characterization of $\text{Yb}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. **Optical Materials**, v. 29, p. 403-406, 2006.
- 20 - HUANG, X.; LIN, Z.; ZHA, Z.; ZHANG, L.; HUANG, J.; WANG, G. Growth, structure and spectroscopic characterizations of Nd^{3+} -doped $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 269, p. 401-407, 2004.
- 21 - Peterson, G. E.; Bridenbaugh, P. M. Laser oscillation at $1.06 \mu\text{m}$ in the series $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5-x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$. **Applied Physics Letters**, vol. 4, n. 10, p. 173, 1964.
- 22 - FEDULOV, S. A.; TATAROV, Z. I.; SHKLOBER, L. P.; SERGEEVA, N. I.; ANTONOV, G. N.; GUREVICH, M. Z. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, vol. 2, p. 1905, 1966.
- 23- DE MORAES, J. R. **Fibras monocristalinas de tungstatos duplos de metais alcalinos e terras raras: Um estudo de crescimento através da técnica micro-pulling-down**. Dissertação de Mestrado. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) USP-IPEN, São Paulo.
- 24- KLEVTSOV, P.V.; KOZEEVA, C.P.; KLEVTSOVA, R.F.; NOVGORODTSEVA, N.A. Preparation and Properties of Crystals of the $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ Double Tungstates

for Ln = Rare Earth, Y, or Fe. In: SHEFTAL, N.N.; GIVARGIZOV, E.I. (eds.) **РОСТ КРИСТАЛЛОВ/Rost Kristallov/Growth of Crystals**. Springer, 1975.

25 - BALDOCHI, S.L.; SILVA, F.R.; DE MORAES, J.R.; JAKUTIS, J.; WETTER, N.U.; SANTO, A.M.E. Synthesis and growth of materials for solid state lasers: Nd:YLF and Nd:LLW single crystal fibers. **Journal of Crystal Growth**, vol. 317, n. 1, p. 4-7, 2011.

26 - DE MORAES, J. R., KLIMM, D., MAZZOCCHI, V. L., PARENTE, C. B. R., GANSCHOW, S., BALDOCHI, S. L. Thermal Analysis and Phase Relations in the Pseudobinary System $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9\text{--Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$. **Crystal Growth & Design**, vol. 14, n. 11, p. 5593-5598, 2014.

27 - DE MORAES, J. R.; BALDOCHI, S. L.; SOARES, L. R. L.; MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C. B. R.; COURROL, L. C. Growth, structural and optical characterizations of $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ single-crystalline fibers by the micro-pulling-down method. **Materials Research Bulletin**, vol. 47, p. 744-749, 2012.

28 - AMARAL, J. B.; DE MORAES, J. R.; BALDOCHI, S. L.; JACKSON, R. A.; VALERIO, M. E. G. Computer modelling of undoped and Eu^{3+} -doped $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$. **Physica Status Solidi C**, vol. 10, n. 2, p. 165-167, 2013.

29 - HUANG, X. Y.; LIN, B.; ZHANG, L. Z.; WANG, G. F. Spectroscopic characteristics of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. **Materials Research Innovations**, vol. 12, n. 2, p. 94-97, 2008.

30 - GLORIEUX, B; VÉRONIQUE, J; APHECEIXBORDE, A.; GARCIA, A. Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: Illustration on $\text{ALn}(\text{MO}_4)_2$ compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). **Solid State Sciences**, vol. 13, n. 2, p. 460-467, 2011

- 31 - YU, X.; GAO, M.; LI, J.; DUAN, L.; CAO, N.; JIANG, Z.; HAO, A.; ZHAO, P.; FAN, J. Near infrared to visible upconversion emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ nanoparticles obtained by hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, vol. 154, p. 111-115, 2014.
- 32 - YOON, D.; FUKUDA, T. Characterization of LiNbO_3 micro single crystals grown by the micro-pulling-down method, **Journal of Crystal Growth**, Volume 144, Issues 3–4, 2 dezembro 1994, páginas 201-206.
- 33 - RUDOLPH, P. What Do We Want With Fiber Crystals? An Introductory Overview. In: FUKUDA, T., RUDOLPH, P., UDA, S. (eds.) **Advances in Materials Research: Fiber Crystal Growth from the Melt**, vol 6, p. 1. Springer, Berlin, Heidelberg.
- 34 - WENJIA, S.; DUFFAR, T; NEHARI, A; KONONETS, V.; LEBBOU, K. Modeling of dopant segregation in sapphire single crystal fibre growth by Micro-Pulling-Down method. **Journal of Crystal Growth**, vol. 474, p. 43-49, 2017.
- 35 - <https://www.comsol.com/> - acessado em 20/04/2018 às 10:00.
- 36 - ZENG, Z; QIAO, L.; LIU, Y; YOKOTA, Y; KAWAZOE, Y.; YOSHIKAWA, A. Numerical study on the radial dopant distribution in micro-pulling-down crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, vol. 434, n. 15, p. 110-115, 2016.
- 37 - BURTON, J. A.; PRIM, R. C.; SLICHTER, W. P. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 21, n. 11, p. 1987-1991, 1953.
- 38 - YOKOTA, Y.; KUDO, T.; CHANI, V.; OHASHI, Y.; KUROSAWA, S.; KAMADA, K.; ZENG, Z.; KAWAZOE, Y.; YOSHIKAWA, A. Improvement of dopant distribution in radial direction of single crystals grown by micro-pulling-down method. **Journal of Crystal Growth**, vol. 474, n. 15, p. 178-182, 2017.

- 39 - SUGIYAMA, M.; YOKOTA, Y.; FUJIMOTO, Y.; YANAGIDA, T.; FUTAMI, Y.; KUROSAWA, S.; YOSHIKAWA, A. Dopant segregation in rare earth doped lutetium aluminum garnet single crystals grown by the micro-pulling down method. **Journal of Crystal Growth**, vol. 352, n. 1, p. 110-114, 2012.
- 40 - HUANG, X.; FANG, Q.; YU, Q.; LÜ, X.; ZHANG, L.; LIN, Z.; WANG, G. Thermal and polarized spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, p. 321-326, 2009.
- 41 - Zharikov, E. V.; ZALDO, C.; DÍAZ, F. Double Tungstate and Molybdate Crystals for Laser and Nonlinear Optical Applications. **MRS Bulletin**, v. 34, p. 271-276, 2009.
- 42 - VORON'KO, Y. K.; ZHARIKOV, E. V.; LIS, D. A.; SOBOL, A. A.; SUBBOTIN, K. A.; USHAKOV, S. N.; SHUKSHIN, V. E.; DRÖGE, S. Growth and Luminescent Properties of $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$ Crystals. **Inorganic Materials**, vol. 39, n. 12, p. 1308-1314, 2003.
- 43 - CASCALES, C.; MÉNDEZ BLAS, A.; RICO, M.; VOLKOV, V.; ZALDO, C. The optical spectroscopy of lanthanides R^{3+} in $\text{ABi}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Li, Na}$; $\text{X} = \text{Mo, W}$) and $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder. **Optical Materials**, vol. 27, n. 11, p. 1672-1680, 2005.
- 44 - KLEVTSOVA, R. F.; KHARCHENKO, L. Y.; BORISOV, S. V.; EFREMOV, V. A.; KLEVTSOV, P. V. Triclinic modification of lithium-rare earth tungstates $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$, where Ln is La-Sm. **Krystallografya**, vol. 24, p. 446-454, 1979.
- 45 - WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New Delhi: John Wiley & Sons Ltd., 1984. p. 734.
- 46 - HURLE, D. T. J., COCKRAYNE, B. Czochralski Growth. In: **Handbook of Crystal Growth - Bulk Crystal Growth**, HURLE, D. T. J. (ed.), North-Holland, Netherlands, vol. 2a, cap. 3, 1994.

47 - CHANI, V. I. Cap. 5 - Crystal-Chemistry and Fiber Crystal Growth of Optical Oxide Materials. In: FUKUDA, T., RUDOLPH, P., UDA, S. (eds.) **Advances in Materials Research: Fiber Crystal Growth from the Melt**. New York, Springer, 2004, p. 135.

48 - UDA, S. Cap. 2 - Fundamentals of Growth Dynamics of the IJ-Pulling Down Method . In: FUKUDA, T., RUDOLPH, P., UDA, S. (eds.) **Advances in Materials Research: Fiber Crystal Growth from the Melt**. New York, Springer, p. 48.

49 - RUDOLPH, Peter; YOSHIKAWA, Akira; FUKUDA, Tsuguo. Studies on Meniscus and Diameter Stability during the Growth of Fiber Crystals by the Micro-Pulling-Down Method. **Japanese Journal of Applied Physics**, vol 39, n. 10, p. 5966-5969, 2000.

50 - X-Ray Wavelengths", **Review of Modern Physics**, (January 1967) pp. 86-99.

51 - DA VILA, L.D.; GOMES, L. ; TARELHO, L. V. G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Mechanism of the Yb–Er energy transfer in fluorozirconate glass. **Journal of Applied Physics**, vol. 93, n. 7, p. 3873, 2003.

52 - GOMES, L.; DENALDI, R. L.; DE MORAES, J. R.; BALDOCHI, S. L. The luminescence parameters of Yb³⁺:Er³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ single crystal grown in the form of fiber for up-conversion green emission. **Journal of Luminescence**, vol. 187, p. 479-485, 2017.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**