INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CRESCIMENTO DE FIBRAS DE MOLIBDATO DUPLO DE LÍTIO E LANTÂNIO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA DE ALTO VÁCUO PARA MICRO PULLING-DOWN

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

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

Orientadora:
Dr ª. *Sonia Licia Baldochi*

SÃO PAULO

2013

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CRESCIMENTO DE FIBRAS DE MOLIBDATO DUPLO DE LÍTIO E LANTÂNIO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA DE ALTO VÁCUO PARA MICRO PULLING-DOWN

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

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

Orientadora:
Dr ª. *Sonia Licia Baldochi*

SÃO PAULO

2013

Aos meus pais, Geni e José, às minhas irmãs, Fabiana e Fernanda, minha esposa Maria e minha filha Francielle pela dedicação e amor.

If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Sonia Licia Baldochi pela orientação competente e dedicada. Pelo incentivo, exigência que tornaram este trabalho possível.

Ao Dr. Armando Mirage do Laboratório de Desenvolvimento de Lâmpadas de Catodo Oco do CLA – IPEN, pelo e apoio e colaboração imprescindível para a conclusão do trabalho.

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

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

À Dra. Izilda Márcia Ranieri pelo apoio recebido durante a realização deste trabalho no Laboratório de Crescimento de Cristais e pelas sugestões e comentários pertinentes, e esclarecimentos oportunos.

À Dra. Ana Maria do Espírito Santo, da Universidade Federal de São Paulo e ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP, pelas análises de micro-EDX.

À Sra. Solange Mitani, Sr. Tort, Sr. Marcos, Sr. Paulinho, Sr. Braga pelo apoio técnico de infraestrutura.

À Dona Marta pela simpatia e alegria de todos os dias.

Aos alunos do grupo de crescimento de cristais, Gerson Nakamura, Jair de Moraes, Ivanildo Antonio, e Horácio Marconi, pela convivência harmoniosa, amizade e companheirismo nestes quatro anos de trabalho.

Aos alunos do CLA e do IPEN: Thiago Cordeiro, Fábio Lopes, Renata da Costa, Heveline Vieira, Leandro Matiolli e pela amizade, apoio e discussões, sempre produtivas.

Aos amigos da época graduação no Instituto de Física da USP: Felisberto Alves, Ivanildo Antonio, Renata da Costa, e, que me acompanharam nos difíceis anos da graduação.

Aos meus pais José e Geni, minhas Irmãs Fabiana e Fernanda, Maria pelo carinho e amor que me fizeram prosseguir nos momentos mais difíceis, meus primos Anderson e Jefferson pela paciência e amizade durante todos esses anos meus amigos Welington e Ademir Martins pelas conversas e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq e pela concessão de bolsa e pelo auxílio financeiro para a execução desse trabalho.

CRESCIMENTO DE FIBRAS DE MOLIBDATO DUPLO DE LÍTIO E LANTÂNIO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA DE ALTO VÁCUO PARA MICRO PULLING-DOWN

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

RESUMO

Neste trabalho, foi investigado o processo de crescimento de fibras monocristalinas (**FMc**) para aplicação em sistemas laser. Para o aperfeiçoamento na fabricação de FMc de fluoretos, foi projetada e construída uma nova câmara de crescimento para um forno comercial de *micro-pulling down* (**µ-PD**), permitindo um rígido controle da atmosfera de processamento, (sob vácuo, fluxo e atmosferas estáticas). Paralelamente, foi investigado o processo de crescimento de FMc de molibdatos duplos de terras raras, sendo crescidas e caracterizadas fibras puras e dopadas com Nd^{3+} do composto $LiLa(MoO_4)_2$ (**LLM**) com concentrações na faixa de 0,5 a 10mol%.

A câmara de crescimento projetada para o controle de atmosfera foi avaliada em diversas condições de operação. Em particular, a mesma foi testada com o puxamento de fibras de LiF, sob atmosfera de CF_4, para observação da sua eficiência no controle da atmosfera de crescimento.

Foram obtidas FMc de LLM, homogêneas e transparentes; nas fibras puras foi observada a presença de facetas, entretanto, a adequação dos parâmetros de crescimento e a adição de dopantes permitiu a redução significativa destes defeitos. A difração de raios-x mostrou a cristalização no grupo espacial $I4_1/a$; medidas de tomografia por coerência ótica permitiram a detecção de centros de espalhamento em regiões onde ocorreram instabilidades no processo de crescimento. Foi possível observar que o coeficiente de segregação do íon Nd^{3+} é próximo à unidade nesta matriz. O ganho potencial para ação laser foi determinado utilizando-se uma solução numérica das equações de taxa do sistema em 805nm e regime CW. O ganho máximo da emissão laser em 1,064 µm foi previsto para a dopagem de 5% mol Nd^{3+}.

SINGLE CRYSTAL FIBERS GROWTH OF DOUBLE LITHIUM, LANTANIUM MOLYBDATE AND ADJUSTMENT OF A MICRO-PULLING DOWN FURNACE FOR HIGH VACUUM SETUP

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

ABSTRACT

In this work we investigated crystal growth procedures aiming the development of single crystal fiber (**SCF**) for laser applications. For quality optimization in the fabrication of fluorides SCF a new growth chamber for a micro-pulling down furnace (**μ-PD**) was constructed targeting the fiber's fabrication with strict atmosphere control (high vacuum, gas flux and static atmospheres). Simultaneously, the SCF growth process of rare earth double molybdates was studied. The growth of pure and Nd^{3+}-doped SCF of $LiLa(MoO_4)_2$ (**LLM**) was studied in the range of 0,5 - 10mol% doping.

The designed furnace growth chamber with controlled atmosphere was successfully constructed and tested under different conditions. Specially, it was tested with the growth of LiF SFC under CF_4 atmosphere showing the expected results.

Transparent and homogeneous SCF of Nd:LLM were grown. In the pure fibers was observed facets formation, however, these defects were minimized after tuning of the growth parameters and additionally with the fibers doping. X-ray analysis showed the crystallization of a single phase (space group $I4_1/a$); the optical coherence tomography showed the presence of scattering centers only in regions were some growth stability occurred due to the manual process control. The measured Nd^{3+} distribution showed uniform incorporation, indicative of a segregation coefficient close to unity in LLM. The potential laser gain of the system was determined using a numerical solution of the rate equations system for the 805nm, CW pumping regime, showing the maximum laser emission gain at 1.064 μm for a Nd^{3+}-doping of 5mol%.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. OBJETIVOS 5

2. REVISÃO DA LITERATURA 6

2.1. CRESCIMENTO DE FIBRAS PELO MÉTODO DE MICRO PULLING-DOWN 6
2.2. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATOS DUPLOS DE TERRAS RARAS 10
2.3. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE FLUORETOS DOPADOS COM TERRAS RARAS 13

3. MATERIAIS 17

3.1. MOLIBDATOS DUPLOS DOPADOS COM TERRAS RARAS: $LiLa(MoO_4)_2$:TR 17
3.2. HALETOS ALCALINOS: LIF 22

4. MÉTODOS 25

4.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS ÓXIDOS A PARTIR DE REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO 25
4.2. PUXAMENTO DE FIBRAS PELA TÉCNICA DE MICRO-PULLING DOWN (μ-PD) 25
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 30
4.3.1. Microscopia Ótica 30
4.3.2. Analise térmica 30
4.3.3. Difração de Raios-X e Método de Rietveld 31
4.3.4. Tomografia por Coerência Ótica (OCT) 34
4.3.5. Espectroscopia 35
4.3.6. Caracterização da concentração de dopante por Fluorescência de raios-X 36

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 37

5.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS 37
5.2. MÉTODO DE MICRO PULLING-DOWN (μ-PD) 38
5.2.1. Preparação de Cadinhos 38
5.2.2. Crescimento das fibras 38
5.3. CARACTERIZAÇÃO 39
5.3.1. Microscopia Ótica 39
5.3.2. Analise térmica (DTA/TG) 40
5.3.3. Difração de raios-X 40
5.3.4. Tomografia por Coerência Ótica (OCT) 41
5.3.5. Espectroscopia Absorção, Emissão e medidas de Tempo de vida 41
5.3.6. Caracterização da concentração de dopante por Fluorescência de raios-X 44

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS 46

6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA. 46
6.2. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS PURAS E DOPADAS. 47
6.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 55
6.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO, EMISSÃO E MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA 64
6.5. PROJETO DA CÂMARA DE CRESCIMENTO DO FORNO DE μ-PD 77
6.6. TESTES DA NOVA CÂMERA DE CRESCIMENTO PARA FIBRAS DE FLUORETOS 82

7. CONCLUSÕES 85

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 ESQUEMA DO DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA Li_2MoO_4-$La_2(MoO_4)_3$, COM A FASE $LiLa(MoO_4)_3$ [54]. 18

FIGURA 4.1 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM SISTEMA DE MICRO-PULLING DOWN NOS MODOS: (A) RESISTIVO, E (B) INDUTIVO. 26

FIGURA 4.2. ESQUEMA DE REPRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CRESCIMENTO NA INTERFACE DURANTE O PROCESSO DE PUXAMENTO DE FIBRAS PELO MÉTODO *μ-PD.* 29

FIGURA 4.3. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE OCT [73]. 35

FIGURA 5.1 FOTOGRAFIA ILUSTRATIVA DA MONTAGEM PARA MEDIDA DE EMISSÃO DE FIBRAS $LiLa(MoO_4)_2$ DOPADAS COM ND. A) MONTAGEM COMPLETA, B) DETALHE NO SUPORTE DE FIBRAS. 43

FIGURA 5.2 ESQUEMA ILUSTRATIVO DO SUPORTE PARA MICRO-FLUORESCÊNCIA. 45

FIGURA 6.1 FOTOGRAFIA DO COMPOSTO $LiLa(MoO_4)_2$ SINTETIZADO POR REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO EM NAVÍCULAS DE PLATINA. 46

FIGURA 6.2 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO COMPOSTO $LiLa(MoO_4)_2$ SINTETIZADO POR REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO. 47

FIGURA 6.3. FOTOGRAFIA DE FIBRAS MONOCRISTALINAS PURAS DE $LiLa(MoO_4)_2$ CRESCIDAS EM CADINHOS COM: (A) CAPILAR DE 0,8 MM; (B) CAPILAR DE 1,2 MM. 48

FIGURA 6.4. FOTOGRAFIA DO CADINHO E *AFTER-HEATER* (A) ANTES DO INICIO DO PROCESSO DE CRESCIMENTO E; (B) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DO MENISCO (INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO) DURANTE O CRESCIMENTO. 49

FIGURA 6.5. FOTOGRAFIA (A) DO CRESCIMENTO DE FIBRAS A PARTIR DE UM MENISCO GRANDE (H~0,5MM); (B) DO CRESCIMENTO DE FIBRAS A PARTIR DE UM MENISCO PEQUENO (H~0,1MM). 50

FIGURA 6.6. FOTOGRAFIA DE DOIS PROCESSOS DE CRESCIMENTO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS ONDE SE OBSERVAM MENISCOS NO INTERVALO DE ESTABILIDADE: (A) FIBRA $LiLa(MoO_4)_2$ E (B) FIBRA DOPADA COM 2 MOL% DE ND. 52

FIGURA 6.7. FOTOGRAFIA DE FIBRAS DE $LiLa(MoO_4)_2$ DOPADAS COM Nd^{3+} EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES: A) 1 MOL%, B) 2 MOL% E C) 5 MOL%. 53

FIGURA 6.8. GRÁFICO DAS CURVAS DE DTA DE FIBRAS DE $LiLa(MoO_4)_2$:Nd^{3+} COM TEMPERATURAS DE *ONSET* E DE PICO PARA CADA CONCENTRAÇÃO. 54

FIGURA 6.9. PERFIS ÓTICOS E FOTOGRAFIAS DA REGIÃO CARACTERIZADA POR OCT: (A) REGIÃO SEM DEFEITOS INTERNOS; (B) REGIÃO DE VARIAÇÃO DE DIÂMETRO POR INSTABILIDADE; (C) VARIAÇÃO NO DIÂMETRO NO FINAL DO CRESCIMENTO; (D) INSTABILIDADE INICIAL NO TOQUE DA SEMENTE. 56

FIGURA 6.10. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X COM O REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD DOS DADOS DE FIBRA DE MONOCRISTALINA DE $LiLa(MoO_4)_2$. OS DADOS EXPERIMENTAIS SÃO DESCRITOS PELOS CÍRCULOS VERMELHOS, O REFINAMENTO PELA LINHA PRETA E A DIFERENÇA ENTRE AMBOS PELA LINHA VERDE. OS PARÂMETROS DE REFINAMENTO ESTÃO LISTADOS NA TABELA III. 59

FIGURA 6.11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X COM O REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD DOS DADOS DE FIBRA DE MONOCRISTALINA DE $LiLa(MoO_4)_2$:ND. OS DADOS EXPERIMENTAIS SÃO DESCRITOS PELOS CÍRCULOS VERMELHOS, O REFINAMENTO PELA LINHA PRETA E A DIFERENÇA ENTRE AMBOS PELA LINHA VERDE. OS PARÂMETROS DE REFINAMENTO ESTÃO LISTADOS NA TABELA IV. 59

FIGURA 6.12. GRÁFICOS (A) DE ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E; (B) DE DISTRIBUIÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR EXPERIMENTAIS, MEDIDOS COM RELAÇÃO POSIÇÃO E, COMPARADOS A VALORES NOMINAIS. AS LINHAS HORIZONTAIS REPRESENTAM OS VALORES NOMINAIS PARA AS AMOSTRAS DE DIFERENTES DOPAGENS. 62

FIGURA 6.13. GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO EXPERIMENTAL DAS FRAÇÕES MOLARES DO LA MEDIDOS COM RELAÇÃO A POSIÇÃO, E COMPARADOS A VALORES TEÓRICOS. 63

FIGURA 6.14. GRÁFICO DE COMPARAÇÃO DA MEDIA DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM VALORES TEÓRICOS DE FIBRAS DE $LiLa(MoO_4)_2$:Nd^{3+} QUANTO A CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE ND. 64

FIGURA 6.15. GRÁFICO DOS ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FIBRAS DE $LiLa(MoO_4)_2$:Nd^{3+} (0-10MOL%) EM T =300K; (B) ESPECTRO LUMINESCENTE DEPOIS DE UM PULSO DE 4NS EXCITADO EM 791NM EM FIBRA DE $LiLa(MoO_4)_2$: Nd^{3+} (2 E 5 MOL%) EM T=300K. 66

FIGURA 6.16. GRÁFICOS DO (A) TEMPO DE DECAIMENTO LUMINESCENTE MEDIDO PARA O NÍVEL $^4F_{3/2}$ EM 1064NM (LINHA PRETA) SOB EXCITAÇÃO DE UM LASER PULSADO EM 875NM PARA [Nd^{3+}] = 0,5, 1, 2 E 5 MOL%; (B) TEMPO DE VIDA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Nd^{3+} ONDE τ_R E W_{NR} SÃO NEGLIGENCIADOS. 67

FIGURA 6.17. GRÁFICO DO (A) ESPECTRO DE EMISSÃO MEDIDO PARA TRANSIÇÃO $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ DEPOIS DE EXCITAÇÃO EM 791NM PARA [Nd^{3+}] =2MOL%. ZPL É A MENOR LINHA DE EMISSÃO DE ZERO FÔNON EM 911,1NM E O CALCULO DE BANDA LATERAL DE FÔNON ÚNICO EM 954,8 NM. (B) DETALHE DA MEDIDA DE E CALCULO DE BANDA LATERAL DE FÔNON ÚNICO PARA COMPARAÇÃO. UM FÔNON LOCAL DE 505cm^{-1} (LINHA CHEIA) FOI ENCONTRADO NO ACOPLAMENTO DE TRANSIÇÃO ÓTICA. 71

FIGURA 6.18. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE NÍVEIS DE ENERGIA USADO PARA CRISTAL DE $LiLa(MoO_4)_2$: Nd^{3+}. ANALISE PARA BOMBEAMENTO CONTÍNUO EM 808 NM (FLECHAS ASCENDENTES CHEIAS); N_1 E N_5 SÃO POPULAÇÕES DE Nd^{3+} QUE SÃO RELEVANTES PARA AS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE TAXA. TRANSIÇÕES RADIATIVAS CORRESPONDEM: *A* = 1330 NM (β_{53} = 0.082), *B* = 1070 NM (β_{52} = 0.420), *C* = 867 NM (β_{51}= 0.493). 73

FIGURA 6.19. GRÁFICO DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DA POPULAÇÃO (N_5) DO NÍVEL $^4F_{3/2}$ PARA TAXA DE BOMBEAMENTO FIXA DE 800 s^{-1} OBTIDA A PARTIR DE SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE TAXA PARA SISTEMA CW BOMBEADO EM 805 NM PARA [Nd^{3+}] =1,2 E 5MOL%. O ESTADO DE EQUILÍBRIO (OU POPULAÇÃO DE EQUILÍBRIO) FOI OBTIDO PAR UM TEMPO MENOR QUE 1MS. 75

FIGURA 6.20. GRÁFICO DA INVERSÃO DE POPULAÇÃO CALCULADA USANDO-SE AS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE TAXA COMO A FUNÇÃO DA TAXA E DO BOMBEAMENTO CW (EM 805NM) PARA [Nd^{3+}] = 0.5, 1, 2 E 5 MOL%. 75

FIGURA 1.1. GRÁFICO DA INVERSÃO DE POPULAÇÃO CALCULADA PARA UMA TAXA DE BOMBEAMENTO FIXA DE 800S-1 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ND3+. OS CÍRCULOS SÓLIDOS REPRESENTAM OS RESULTADOS DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA APLICADOS PARA OS CRISTAIS DE LILA(MOO4)2 E OS CÍRCULOS FECHADOS REPRESENTAM O RESULTADO A PARTIR DE UM CRISTAL HIPOTÉTICO DOPADO COM ND3+. A MAIOR INVERSÃO DE POPULAÇÃO É ENCONTRADA PARA CONCENTRAÇÃO ENTRE 5-9MOL% DE ND3+. CONTUDO A MELHOR CONCENTRAÇÃO DEVE SER CONSIDERADA A DE 5MOL% POIS É O MENOR VALOR DENTRO DA FAIXA DE MAXIMIZAÇÃO.....76

FIGURA 6.22. ESQUEMA DO PROJETO TÉCNICO DA CÂMARA DE CRESCIMENTO DESENHADA PARA ACOPLAMENTO A FORNO DE μ-PD..... 78

FIGURA 6.23.ESQUEMA DE VISUALIZAÇÕES DO PROJETO DA CÂMARA DE VÁCUO: A-D) VISUALIZAÇÕES FRONTAIS DA CÂMARA DE VÁCUO COM GIRO DE 90° ENTRE AS IMAGENS; E) VISUALIZAÇÃO DA PARTE SUPERIOR INTERNA DA CÂMARA DE VÁCUO COM HALETAS DE REFRIGERAÇÃO ; F) VISUALIZAÇÃO DA PARTE INFERIOR DA CÂMARA DE CRESCIMENTO(OU BASE DA CÂMARA); G) VISTA SUPERIOR DA PARTE SUPERIOR DA CÂMARA. 80

FIGURA 6.24. ESQUEMA DO PROJETO TÉCNICO DOS CONECTORES DE CORRENTE PARA FORNO RESISTIVO DE μ-PD. . 81

FIGURA 6.25. FOTOGRAFIAS DA NOVA CÂMARA DE CRESCIMENTO DE FIBRAS DE FLUORETOS DO FORNO DE MICRO-PULLING DOWN COM DETALHE: (A) DA BASE DO FORNO E CONEXÕES DE VÁCUO; (B) HASTES DE PASSAGEM DE CORRENTE PARA AQUECIMENTO DO CADINHO E "AFTER-HEATER"; E C) VISTA FRONTAL DA CÂMARA..... 83

FIGURA 6.26. GRÁFICO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FIBRAS DE LIF CRESCIDAS AO AR E EM ATMOSFERA CONTROLADA. 84

LISTA DE TABELAS

TABELA I PARÂMETROS DE CRESCIMENTO OTIMIZADOS DE FIBRAS PURAS DE LILA$(MoO_4)_2$ 51

TABELA II VALORES DE TEMPERATURAS DE ONSET E TEMPERATURAS DE PICO DE FUSÃO DAS MEDIDAS DE DTA DE FIBRAS DE LILA(MOO4)2:ND3+. 55

TABELA III RESULTADOS DE REFINAMENTO POR RIETVELD DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE LILA$(MoO_4)_2$ PURAS 58

TABELA IV. RESULTADOS DE REFINAMENTO POR RIETVELD DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE LILA$(MoO_4)_2$ DOPADAS COM ND^{3+} 60

TABELA V. PARÂMETROS DE REDE REFINADOS PARA AMOSTRAS DE LILA$(MoO_4)_2$:ND. 61

TABELA VI. TEMPO DE DECAIMENTO LUMINESCENTE MEDIDO DO NÍVEL 4F3/2 DA FIBRA MONOCRISTALINA DE LILA(MOO4)2: ND EM T=300K.....68

TABELA VII – VALORES EXPERIMENTAIS (τ5) E CALCULADOS DE TEMPO DE VIDA INTRÍNSECO (τI) E RADIATIVO (τR), RAMIFICAÇÕES LUMINESCENTES (β51, β52, β53), TAXAS DE DECAIMENTO MULTIFONON (WNR), E WCR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ND3+ EM FIBRAS DE LILA(MOO4)2. 69

1.Introdução

A seleção do material adequado dentre os diversos disponíveis para uma aplicação específica gera várias questões durante o desenvolvimento de novos dispositivos. Existem vários critérios nos quais a escolha pode ser baseada; entretanto, as propriedades dos materiais selecionados devem constituir o critério prioritário, uma vez que estas definirão se o material tem ou não as condições necessárias para uma determinada aplicação. Somente em raras ocasiões um material possuirá uma combinação máxima ou ideal de propriedades. Em situações práticas, pode ser necessário ponderar sobre a influência de uma característica positiva ou negativa na eficiência geral; ou seja, um compromisso razoável entre duas ou mais propriedades deverá ser encontrado nestes casos [1].

Com relação à produção de cristais, existem também inúmeras técnicas de crescimento que podem ser escolhidas de acordo com a aplicação e as propriedades desejadas. No crescimento de cristais volumétricos para pesquisa ou indústria, podemos citar as técnicas de Czochralski, Bridgman, Fusão Zonal, Zona flutuante, Solução, dentre outras. Os cristais crescidos por estas técnicas exigem a manipulação (corte, lapidação e polimento), antes de seu uso prático, envolvendo um custo alto e acarretando maior tempo na preparação de um dispositivo, além de aumentar a possibilidade de ocorrência de defeitos internos e externos nos cristais processados. Consequentemente, métodos de crescimento de cristais com formatos e dimensões controlados (*Shaped Crystal*s - SC) [2] são altamente desejados. Tais processos começaram a ser investigados na década de 1950; desde então, centenas de patentes e artigos relacionados com SC têm sido publicados, evidenciando o grande esforço por parte dos crescedores de cristais para desenvolver e aprimorar técnicas onde o cristal é crescido com formato e dimensões similares as necessárias para sua aplicação. Dentre estas técnicas destaca-se a técnica de crescimento *Edge defined film fed growth* (EDFG) [2, 3] e, no caso específico de cristais no formato de fibras, as técnicas de: *Laser Heated Pedestal Growth* (LHPG) [4] e *Micro Pulling-Down* (μ-PD) [5].

A pesquisa de crescimento de cristais na forma de fibras, ou as chamadas *fibras monocristalinas,* evoluiu rapidamente nas últimas décadas. De acordo com levantamento

reportado por Chani [6], no período de 1994 a 2006, foram instalados cerca de 30 novos equipamentos de μ-PD, tanto em institutos de pesquisa, como em laboratórios de indústrias, o que comprova o sucesso desta recente tecnologia em pesquisa básica de materiais e seu potencial para aplicações em diversos dispositivos.

Uma das principais vantagens no uso de monocristais na forma de fibra é a rapidez do processo de crescimento, pois as fibras são preparadas em processos 60 vezes mais rápidos que os métodos convencionais de preparação de monocristais volumétricos (*bulk crystals*). O método μ-PD, em particular, permite o crescimento de fibras monocristalinas entre 5 a 12h, pois sua velocidade de crescimento é normalmente muito alta (0,05-20mm/min), quando comparada com as taxas aplicadas nos processos de crescimento de cristais volumétricos (1-10 mm/h ou ~ 0,01-0,1mm/min). Além disso, utiliza-se uma pequena quantidade de matéria prima, tipicamente da ordem de 0,5g. Neste contexto, as pequenas dimensões, o baixo custo, e a forma geométrica tornam as fibras atraentes para utilização em aplicações diversas, tais como: guias de onda, dispositivos geradores de segundo harmônico, lasers compactos de estado sólido, dispositivos eletrônicos e acusto-óticos diversos, além de pesquisa sistemática de novos materiais. Contudo, como esta técnica é relativamente recente, quando comparada com outras técnicas de crescimento, ainda é extensa a investigação dos processos de crescimento relativos aos diferentes tipos de compostos.

Neste projeto foi dada atenção especial à investigação do processo de crescimento, na forma de fibras, de dois tipos de materiais para aplicações em sistemas laser de estado sólido compactos: fluoretos e molibdatos duplos de terras raras.

Dentre as diversas matrizes existentes os cristais de molibdatos duplos, com fórmula geral $ATr(MoO_4)_2$ (A=Li, Na ou K; Tr = terra rara ou Bi), são atrativos como matrizes laser ativas em virtude de sua excelente durabilidade em atmosfera ambiente, alta aceitação de íons terras raras e largas bandas de absorção e emissão destes elementos nestas matrizes [7]. O espectro de absorção e emissão destes cristais dopados com íons terras raras é, geralmente, alargado não homogeneamente, sendo particularmente vantajosos para o desenvolvimento de lasers sintonizáveis e de pulsos ultracurtos.

Cristais fluoretos também apresentam propriedades interessantes para aplicações em sistemas lasers e aplicações óticas em geral, tais como: larga faixa de transparência ótica e alta estabilidade química, sendo constante o esforço para a identificação e desenvolvimento de materiais fluoretos, simples e complexos, que possam atender às demandas técnicas desta área de aplicação. Porém estes materiais apresentam dificuldades inerentes à sua manipulação, fazendo com que poucos grupos no mundo estejam capacitados para a obtenção dos mesmos. Devido à alta reatividade dos fluoretos, é necessário um rígido controle da atmosfera durante o seu crescimento. Além de cuidados com a manutenção da pureza dos materiais; mesmo pequenas quantidades de contaminantes, à base de água e/ou oxigênio, podem prejudicar a qualidade destes cristais para utilização em sistemas óticos.

Estudos realizados no IPEN a partir de 2004 mostraram sucesso no procedimento de puxamento de fibras de fluoretos pelo método de μ-PD [8,9]. Este desenvolvimento foi possível pela combinação adequada dos vários parâmetros experimentais e amplo trabalho de caracterização das fibras obtidas. Embora tenha sido obtida ação laser a partir das fibras desenvolvidas [10], as mesmas não apresentaram ainda, todas as características necessárias para obtenção de ação laser com alta eficiência, sendo indicado para tal, o aperfeiçoamento do processo.

Para aprimorar a qualidade ótica das fibras monocristalinas de fluoretos, torna-se necessário obter um controle apropriado de composição e de incorporação/distribuição de impurezas, além de elevada transparência e homogeneidade (núcleo e superfície). Para tal é imprescindível o controle restrito da atmosfera de crescimento, pois conforme acima mencionado, a atmosfera (vácuo ou fluxo) exerce grande influência na qualidade ótica de fluoretos simples, bem como pode afetar o comportamento na fusão de fluoretos mais complexos (ternários) [11]. No caso particular de crescimento de fibras por μ-PD, a atmosfera de crescimento é importante também devido aos efeitos de capilaridade, influenciando na uniformidade do diâmetro e, consequentemente, na qualidade estrutural (defeitos) das fibras obtidas [12]. Dentro deste contexto, parte deste estudo propôs-se à execução do projeto e da construção de uma nova câmara de crescimento de fibras de fluoretos do sistema μ-PD, no laboratório de crescimento de cristais do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN.

No caso de compostos a base de oxigênio, a atmosfera de crescimento exerce menor influência sobre a qualidade das fibras crescidas, sendo os crescimentos, em geral, realizados em atmosferas abertas (ou ambiente), permitindo maior flexibilidade para a investigação dos processos de crescimento. Deve-se ressaltar, entretanto, que o controle de atmosfera pode ser necessário em alguns casos de crescimento de materiais óxidos, devido a processos de oxidação e redução, ocorrem mudanças de valência deste íon, que resultam em alterações das propriedades óticas dos cristais crescidos [13].

A outra etapa deste estudo consistiu na investigação do processo de crescimento de fibras de molibdatos duplos de lítio e lantânio ($LiLa(MoO_4)_2$), puras e dopadas com Nd^{3+}, para caracterização de suas propriedades óticas e estruturais, visando aplicações futuras em sistemas laser compactos.

O desenvolvimento de fibras monocristalinas pela técnica de μ-PD é relativamente novo e as investigações para aperfeiçoamento de ambos os materiais estudados (instrumentação para fluoretos e processos para molibdatos) caracterizam-se como contribuições inéditas e originais em crescimento de cristais. Em 2010, o laboratório de crescimento de cristais do CLA–IPEN obteve, pela primeira vez, ação laser em fibras de fluoretos [10], e esperamos a partir da instrumentação aqui desenvolvida ampliar a faixa de fluoretos laser ativos, a partir dos quais poderemos demonstrar a ação laser, de forma inédita, em fibras monocristalinas. Analogamente, não existem até o presente, trabalhos publicados sobre ação laser em fibras monocristalinas de molibdatos de terras raras. Ainda, são poucos os estudos sobre a ação laser destes materiais na forma volumétrica, sendo o estudo aqui proposto do processo de fabricação destes cristais, o primeiro passo para o desenvolvimento de lasers compactos a partir destas matrizes.

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste projeto consiste na investigação dos processos de crescimento, na forma de fibras monocristalinas, de dois tipos de materiais laser ativos: fluoretos e molibdatos duplos de terras raras, ambos para aplicações em sistemas laser compactos. No caso dos materiais fluoretos, o estudo teve como meta a otimização de instrumentação para o controle estrito da atmosfera de crescimento. No caso do molibdato duplo de terras raras a base de Lítio e Lantânio, o estudo teve como meta o desenvolvimento do processo de crescimento, propriamente dito, e caracterização para aplicações óticas.

Para o aperfeiçoamento da qualidade ótica de fibras monocristalinas de fluoretos, e consequentemente, aumento da eficiência dos lasers em estudo no CLA, teve-se como meta o projeto e construção de uma nova câmara de crescimento de um forno de μ-PD comercial, que possibilitasse a operação em vácuo, fluxo e/ou atmosferas estáticas de gases reativos, ou seja, um sistema multifuncional que permitisse rígido controle da atmosfera de crescimento de fibras de fluoretos.

Para o estudo da potencialidade de ação laser nos molibdatos duplos de terras raras, teve-se como objetivo a determinação dos parâmetros ótimos de crescimento de fibras homogêneas e de boa qualidade ótica, através da caracterização da influência das condições de crescimento na uniformidade de diâmetro, formação de defeitos e distribuição de dopantes, bem como, variações de suas propriedades óticas e estruturais após dopagem da matriz em diferentes concentrações.

2.Revisão da Literatura

2.1. Crescimento de fibras pelo método de micro pulling-down

Em geral, entende-se por fibra qualquer material de forma alongada e com diâmetro da ordem de micrometros a nanômetros [14]. Os processos de crescimento de fibras monocristalinas apresentam algumas vantagens em relação ao crescimento de cristais volumétricos; por exemplo: em razão do pequeno diâmetro do cristal e do fluxo de calor quase-uniaxial, a densidade de discordâncias é efetivamente reduzida ou até mesmo eliminada. As primeiras fibras monocristalinas foram crescidas em 1971 pelo método de EDFG *(Edge-Defined Film Fed Growth)* [3]. Nos anos 1980-90, dois novos métodos foram desenvolvidos para o crescimento de fibras monocristalinas: crescimento pedestal por fusão a Laser (*Laser Heated Pedestal Growth - LHPG*) [4, 15, 16] e o método conhecido como *Micro-Pulling Down* (μ-PD) [5]. O primeiro é muito utilizado no crescimento de fibras de óxidos com alto ponto de fusão, o segundo é mais apropriado para materiais com pontos de fusão da ordem de 1000-1200ºC.

O método de *μ-PD* é relativamente recente, quando comparado a outras técnicas de crescimento a partir da fusão; entretanto, sua popularidade cresceu rapidamente a partir de sua divulgação. O desenvolvimento do método teve início em 1994, no *Institute for Materials Research* – IMR da Universidade de Tohoku, Japão, por Yoon e Fukuda[5].

O primeiro material a ser estudado pela técnica de *μ-PD* foi o $LiNbO_3$, um dos materiais mais utilizados para aplicações óticas não-lineares, em virtude do seu alto coeficiente ótico não-linear combinado com suas favoráveis propriedades físicas. Geralmente, defeitos como discordâncias e contornos de sub-grão são observados nos monocristais volumétricos crescidos pelo método Czochralski. Todavia, Yoon e Fukuda [5], descreveram, a partir do uso de um sistema de *μ-PD* com aquecimento resistivo, o crescimento de fibras monocristalinas de $LiNbO_3$ com até 0,5mm de diâmetro livres de

discordâncias, evidenciando o potencial desta técnica para obtenção de materiais com características diferenciadas.

Posteriormente, mas ainda no mesmo ano, Yoon e colaboradores [17, 18] publicaram outros trabalhos utilizando o método de *μ-PD*, como o crescimento de niobato de potássio e lítio ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ ou KLN). Este material é utilizado para aplicações óticas não-lineares graças à sua notável estabilidade quando exposto às radiações laser intensas e seus excelentes coeficientes eletro-óticos não-lineares. A qualidade cristalina e estrutural de monocristais de KLN obtidos pelos métodos Kyropoulos e Czochralski é muito baixa. Isto acontece por causa da segregação na interface sólido-líquido e das trincas induzidas pelas mudanças das características estruturais e composicionais, ao longo do eixo de crescimento. A uniformidade de monocristais de KLN pode ser consideravelmente melhorada pelo uso do método de *μ-PD*. Segundo os autores, as fibras de KLN obtidas por *μ-PD* apresentaram-se homogêneas e livres de trincas, independentemente da composição do líquido ou direção de crescimento. As fibras mostraram excelente viabilidade e estabilidade contra choques mecânicos. As mesmas revelaram-se adequadas para geração de segundo harmônico no azul pela conversão ascendente, quando bombeados por laser de Ti:safira e laser de diodos.

Uma das características do método de *μ-PD* é sua versatilidade. Logo nos anos seguintes à sua criação, o método de *μ-PD* sofreu várias adaptações para melhor atender as especificações dos materiais pesquisados. Schäfer [19] e Koh [20] e colaboradores em 1996, utilizaram o sistema de *μ-PD* no modo de aquecimento indutivo, com cadinhos de grafite, para realizar um estudo sobre o transporte de soluto durante o crescimento de fibras de silício-germânio (Si_xGe_{1-x}). O método de *μ-PD* também foi adaptado para o puxamento de fibras compostas. Epelbaum e colaboradores [21] obtiveram sucesso no crescimento de fibras revestidas *in-situ*, com a utilização de cadinhos com dois capilares sobrepostos. Os autores relataram a obtenção de fibras de $LiNbO_3$ com diâmetro de 0,7 mm, recobertas com uma camada de MgO com 40-60 μm de espessura.

Chani *et al.* [22], em 1998, realizaram o crescimento de fibras monocristalinas de óxidos de alto ponto de fusão (1830 ± 10 °C) utilizando cadinho e aquecedores secundários de irídio (Ir). Epelbaum *et al.* [23], investigaram ainda a influência da taxa de puxamento sobre a estrutura de compostos eutéticos de altas temperaturas. Os autores obtiveram uma

excelente reprodutibilidade da microestrutura de escrita chinesa nas fibras crescidas com altas taxas de solidificação. Utilizando-se cadinhos de irídio, foi possível o crescimento de fibras de ($Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$) com até 20 micrometros de diâmetro.

Em 2006, Sato [24] publicou um estudo onde examinou diversas condições para o crescimento de cristais de safira em vários formatos, como bastões com secções quadradas, placas e tubos. A caracterização parcial das fibras demonstrou que as placas crescidas pelo método de *μ-PD* tem qualidade similar a outras obtidas pelo método EDFG. Fukuda [25] publicou o crescimento de multi-cristais, ou seja, o crescimento simultâneo de vários cristais com a mesma navícula, para aplicações industriais. Ele demonstrou este resultado na obtenção de cristais de óxidos de alumínio e lutécio dopados com praseodímio ($Lu_3Al_5O_{12}$:Pr).

O método de *μ-PD* também se mostrou particularmente útil na fabricação de materiais com aplicação direta em dispositivos fotônicos como lasers. A obtenção de fibras de materiais laser ativos pelo método de *μ-PD* é realizada com sucesso desde 1996, sendo o $Y_3Al_5O_{12}$:Nd (YAG:Nd) um dos materiais mais estudados. Este cristal é um importante meio laser ativo, para geração de radiação na região do infravermelho em 1,06 micrometros. Chani *et. al*. [22] reportaram o primeiro crescimento de fibras de YAG:Nd, com 550 mm de comprimento e diâmetro entre 0,5 e 2,0 mm, pelo método de *μ-PD*. Por causa das altas taxas de crescimento e das pequenas dimensões físicas no crescimento de fibras monocristalinas, observou-se uma incorporação de dopantes diferenciada. Foi obtida uma distribuição uniforme de Nd^{3+} ao longo das fibras crescidas (taxa de puxamento de 5 mm/min), sendo o coeficiente de distribuição efetivo *(k)* do Nd^{3+}, nestas fibras, estimado em 0,8. O valor de *k* do Nd^{3+} em cristais volumétricos de YAG crescidos pela técnica Czochralski é de, no máximo, 0,2 [26].

Mais recentemente, Lebbou *et al.* [27] descreveram a geração de emissão laser a partir de fibras de YAG:Nd crescidas pelo método de *μ-PD* com aquecimento indutivo. As fibras apresentavam diâmetros entre 0,5-1,5 mm, ~970 mm de comprimento e baixa dopagem de Nd^{3+} (da ordem de 0,2 at%). Os autores reportaram resultados otimizados de ação laser tanto para bombeamento no modo contínuo (CW) como em *Q-switched*. O crescimento de fibras de YAG dopadas com outros elementos terras raras também é relatado na literatura. Fibras de YAG:Yb foram obtidas; entretanto, apesar de uma incorporação uniforme de dopante (coeficiente de distribuição estimado em 0,95), as fibras

apresentaram baixa transmitância quando comparadas com cristais crescidos pelo método Czochralski [27]. O crescimento de fibras de YAG dopadas com Er foi reportado em 2005, objetivando sua aplicação como meio laser ativo. Fibras com diâmetro de 0,8 a 1 mm e até 500 mm de comprimento foram crescidas com uma taxa de puxamento de 30mm/h, sendo observada uma distribuição uniforme do dopante ao longo das mesmas [28].

Maier *et al*. [29], reportaram o efeito da segregação de dopantes em fibras crescidas por *μ-PD* em cristais de YAG:Nd, $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr (GGG:Cr) e GGG:Yb. A distribuição radial nas fibras foi medida experimentalmente, sendo observado que a mesma é modulada de acordo com a forma da interface de crescimento. Nos materiais analisados observou-se que o transporte de massa é predominantemente difuso. Os autores concluem que os perfis, de distribuição radial e axial dos dopantes em soluções sólidas, obtidas por μ-PD, são fortemente influenciados pelo coeficiente de distribuição, a geometria do cadinho, o tamanho do menisco e as propriedades do líquido em fusão. A estabilidade dimensional das fibras, crescidas pelo método de *μ-PD,* depende também fortemente de fatores geométricos do cadinho e do menisco formado na interface sólido-líquido. Epelbaum e Hofman [30] reportaram uma análise da influência destes fatores sobre a formação de facetas durante o crescimento de fibras de $LiNbO_3$, concluindo que o ancoramento do menisco sobre uma superfície perfeitamente delimitada, é um dos fatores importantes para a eliminação destes defeitos.

Conforme já mencionado na introdução deste trabalho, dentre as diversas matrizes laser existentes, os cristais de tungstatos e molibdatos duplos, com formula geral $ATr(WO_4)_2$ ou $ATr(MoO_4)_2$ (A= metal alcalino; Tr = La, Y, Gd, etc.) respectivamente, são atrativos como matrizes laser ativas devido à sua excelente durabilidade em atmosfera ambiente, a grande aceitação de íons terras raras e as largas bandas de absorção e emissão deste elementos nestas matrizes [7].

Ainda não existem, na literatura, trabalhos sobre o crescimento de fibras monocristalinas de molibdatos duplos dopados com elementos terras raras. Entretanto, os trabalhos publicados até o momento com cristais volumétricos destas matrizes, indicam que a combinação das características destes materiais com as vantagens de sua aplicação na forma de fibra, podem trazer resultados interessantes para seu emprego em sistemas laser compactos.

Estudos realizados desde 2004 mostraram também ser possível o puxamento de fibras de fluoretos laser ativos pelo método de μ-PD [8,9]. Entretanto, apesar da obtenção de ação laser ter sido demonstrada em fluoretos e óxidos [10, 27], o desenvolvimento de dispositivos compactos laser de alta eficiência ainda requer o aperfeiçoamento da qualidade ótica das fibras crescidas.

Nos itens a seguir é descrito o estado da arte para o crescimento destas duas famílias de materiais para aplicação como matriz laser ativa.

2.2. Crescimento e caracterização de molibdatos duplos de terras raras

A literatura relata a obtenção de ação laser em cristais diversos de molibdatos e tungstatos duplos dopados com terras raras, tais como: $LiLa(WO_4)$, $LaNa(WO_4)_2$, $LaNa(MoO_4)_2$, $PrNa(MoO_4)_2$, $TbNa(MoO_4)_2$, $TbNa(MoO_4)_2$, $GdNa(MoO_4)_2$, $GdLi(MoO_4)_2$, $KY(MoO_4)_2$ e $KY(WO_4)_2$ contendo Nd^{3+}. A transparência destes cristais se estende em uma larga faixa de comprimento de onda (0,4-5μm) e os mesmos apresentam uma alta condutividade térmica (22 $mWcm^{-1}C^{-1}$ para $LaNa(MoO_4)_2$), um baixo limiar laser (5,5J para $LaNa(MoO_4)_2$ dopado com Nd^{3+}) e a possibilidade, em várias matrizes, de incorporação de qualquer concentração de íons ativos [31].

Os molibdatos duplos a base de potássio e íons terras raras, de formula geral $KTr(MoO_4)_2$, são reportados como matrizes potenciais para lasers de estado sólido, existindo alguns estudos espectroscópicos destes materiais. Contudo, várias dessas matrizes não podem ser crescidas por métodos a partir da fusão, pois elas sofrem, geralmente, transições de fase abaixo do seu ponto de fusão [7]. Cavalli e colaboradores [32] relatam a obtenção de cristais de $KLa(MoO_4)_2:Pr^{3+}$, com dopagem de 0,36 e 5 mol%, através do método de crescimento por fluxo. A análise do espectro de emissão, para a faixa de 10-600 K, mostrou que a emissão do nível $^1D_2$ se manteve praticamente constante enquanto que no nível $^3P_0$ ocorreu um decréscimo considerável de intensidade em função da temperatura. Foi observada ainda a ausência de processos transferência de carga inter-valência (transferência de elétrons entre dois sítios metálicos diferindo apenas no estado de oxidação).

Ye e colaboradores [33], reportaram também o crescimento da matriz $KLa(MoO_4)_2$ (KLM) com dopagem de 5% em massa de Nd^{3+}, mas através do método Czochralski. Os autores realizaram testes de ação laser em regime CW, à temperatura ambiente, no comprimento de onda de 1061 nm. Para comparação das propriedades laser, utilizaram um cristal de YAG:Nd com 1,1 mol% de dopagem e dimensões semelhantes ao KLM:Nd. A potencia máxima de saída observada para o cristal de KLM:Nd foi de 302mW, com uma potência de bombeio de 1310mW, enquanto no YAG:Nd foi de 392mW em potência de bombeio de 1170mW.

Guo e colaboradores [34], em 2008, cresceram cristais de $NaLa(MoO_4)_2:Pr^{3+}$ (NLM:Pr) através do método Czochralski, sempre com pequenas trincas na parte inferior. Foram feitas medidas do coeficiente de expansão térmica que comprovam grande anisotropia térmica, o que explica a formação de trincas durante o processo de resfriamento. As medidas de concentração, realizadas através da técnica de ICP, indicaram uma concentração real de 2,3% em massa de dopante na matriz. Considerando-se que a concentração do material de partida foi de 2% em massa, os autores sugerem que o coeficiente de segregação do Pr^{3+} para este material é superior à unidade, sendo possível, portanto, uma alta incorporação do dopante. A caracterização espectroscópica indicou que o NLM:Pr apresenta potencial para meio laser ativo na região do visível.

Voron'Ko *et al*. [35], obtiveram cristais de $NaLa(MoO_4)_2:Tm^{3+}$ (NLM:Tm) pelo método Czochralski. A fim de evitar o aparecimento de trincas devido ao *stress* térmico, o cristal foi resfriado utilizando-se uma taxa de -20°C/h. Na caracterização espectroscópica, os autores relatam que o tempo de vida do estado excitado $^3F_4$ do Tm^{3+} é uma ordem de magnitude menor que o tempo de vida correspondente nos cristais tradicionalmente usados como meios laser ativos, como o YAG:Tm e o YLF:Tm.

Conforme já mencionado, até o presente, não existem na literatura artigos sobre o crescimento de fibras monocristalinas de molibdatos duplos de terras raras, e/ou de sua aplicação como lasers de fibras. Entretanto, existem relatos do crescimento de fibras de tungstatos duplos de terras raras, uma família de materiais com características semelhantes à família dos molibdatos.

Karek e colaboradores [36], descrevem o crescimento de fibras monocristalinas de $NaBi(WO_4)_2$ puras e dopadas com Yb^{3+} (NBW:Yb), com concentrações de 0,1; 0,5; 1; 5;

10 e 30 mol%, em um sistema µ-PD com ajuste automático de potencia para controle de diâmetro. Os autores reportam comportamento congruente na fusão do material à temperatura de 935°C. O crescimento estável de fibras de NBW:Yb foi possível quando o material de partida se encontrava homogêneo e monofásico. O crescimento de fibras dopadas com Yb^{3+}, sem defeitos macroscópicos, como trincas e segregações, foi possível apenas para concentrações de até 0,5mol%.

Terada e colaboradores [37], em 1998, descreveram o puxamento de fibras de $Na(TR)(WO_4)_2$ onde TR = Y, Gd pelo método de *µ-PD* no modo resistivo. Fibras puras e dopadas com Nd^{3+} foram crescidas em concentrações de 1 a 100 mol%. Os autores observaram uma grande facilidade de incorporação do dopante na matriz. O coeficiente de absorção máximo observado para a fibra de $NaGd(WO_4)_2:Nd^{3+}$, com dopagem de 3% em massa, na polarização sigma, foi de 18,1cm^{-1} em 804 nm.

Moraes e colaboradores [38], em 2010, obtiveram fibras de $NaLa(WO_4)_2$: Nd^{3+} (NLW:Nd) com boa qualidade ótica através da técnica de *µ-PD.* Neste trabalho, os autores avaliaram as variações nos parâmetros de rede da matriz através da incorporação de Nd^{3+}. Além disso, foi realizada a comparação do crescimento de fibras monocristalinas nos dois modos de aquecimento: indutivo e resistivo. Em particular, o modo resistivo apresentou melhores resultados devido à possibilidade de maior controle do gradiente térmico próximo à interface de crescimento. Em outro estudo, Moraes e colaboradores [39], em 2012, relatam o crescimento de fibras de $LiLa_{(1-x)}Eu_x(WO_4)_2$ com x = 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 e 1,0, com comprimento médio de 20-40mm visando o estudo de propriedades espectroscópicas desta matriz. Observou-se que a taxa de puxamento das fibras depende da natureza do dopante. Estudos de espectroscopia de emissão nas fibras obtidas evidenciaram ainda que a emissão no vermelho devido à transição $^3D_0$ -$^7F_2$, sob excitação em 395 nm, apresenta *quenching* em torno de 20mol% de Eu^{3+}.

2.3. Crescimento e caracterização de Fibras de fluoretos dopados com terras raras

Devido as suas propriedades óticas, os fluoretos constituem uma família de materiais de grande importância para a utilização em sistemas laser. Todavia, em geral, a preparação de monocristais fluoretos, simples ou multi-componentes, é complexa devido a uma característica particular: a sua alta atividade química. O comportamento agressivo dos fluoretos, fundidos ou na forma de vapores, estabelece a necessidade do uso de sistemas de síntese e crescimento adequados, bem como a adoção de normas de segurança para manuseio destes compostos [11]. Adicionalmente, a pirohidrólise (reação com vapor de água a altas temperaturas) dos fluoretos no estado sólido durante o aquecimento e no líquido em fusão, não somente muda a composição química como também pode alterar as propriedades do produto formado [40]. Devido às dificuldades inerentes de manipulação de compostos fluoretos, poucos grupos de pesquisa no mundo têm se dedicado ao crescimento destes materiais.

O crescimento de fibras de fluoreto de lítio (LiF) pelo método de *μ-PD* foi relatado na literatura, pela primeira vez, por Santo *et al.* [8] em 2004. Os autores adaptaram, nos laboratórios de crescimento do CLA, um sistema comercial de *μ-PD* para o crescimento de fibras de fluoretos. A câmara de crescimento composta por uma cúpula de quartzo, foi tratada a pressão de 10^{-3} torr (vácuo mecânico) e, posteriormente preenchida com Argônio ultra-puro. O processo de crescimento foi realizado sob fluxo constante de ~20l/h. Foi utilizado o modo resistivo, sendo obtidas fibras de LiF transparentes e uniformes com diâmetros de 0,5-0,8mm e até 100 mm de comprimento. Yoshikawa *et al.* [41], descreve neste mesmo ano, o crescimento de fibras de PrF_3 puras e dopadas com Ce. O crescimento foi realizado utilizando-se um sistema *μ-PD* no modo indutivo, sendo obtidos micro cristais na forma de fibras com 3 mm de diâmetro e comprimentos entre 15 a 50mm. Em ambos os casos, o processo de crescimento foi realizado em uma atmosfera controlada, em sistemas previamente tratados a vácuo. Satonaga e colaboradores [42], utilizando a técnica de μ-PD no modo indutivo, relataram, mais recentemente, o crescimento de micro cristais de PrF_3, com secções circulares (3 mm de diâmetro e 35mm comprimento), quadradas (4x4x40 mm), e na forma de placas (1x10x20 mm). As fibras obtidas não apresentavam

inclusões ou trincas. Por processo semelhante, os autores descrevem também a preparação de micro cristais de CaF_2 e BaF_2.

Em 2005 Santo, *et al.* [9], reportaram o primeiro trabalho sobre o crescimento de fibras de $LiYF_4$ puras através do sistema de *μ-PD*. Foram crescidas fibras monocristalinas com diâmetros de 0,7-0,8 mm com até 60 mm de comprimento. Os autores descreveram a influência da atmosfera reativa (CF_4) e da composição inicial do composto no processo de crescimento. Devido a leve incongruência deste composto, acentuada em presença de traços de umidade e oxigênio, fibras uniformes e transparentes foram obtidas a partir de um líquido rico em LiF (5mol%). Durante o crescimento notou-se um transiente inicial de composição até se atingir a fase estequiométrica. Antes deste período, um único estudo de crescimento de fibras de fluoretos foi reportado por Shaw e Chang em 1991 [43], relatando a pesquisa de fibras monocristalinas de $LiYF_4$ dopadas com terras-raras pelo método de LHPG. Neste estudo, a principal dificuldade enfrentada pelos autores foi a preparação de pedestais homogêneos com alta grau de pureza e o controle da atmosfera de crescimento. Os materiais de partida para os pedestais foram preparados por hidrofluorinação a partir dos respectivos óxidos.

Em 2006, Santo *et al.* [44] reportaram o crescimento de fibras de $LiYF_4$ dopadas com Nd^{3+}. Foi investigada a incorporação de dopante e propriedades óticas das fibras crescidas. O coeficiente de segregação do Nd^{3+} foi estimado em 0,58. Este valor é relativamente superior ao determinado para a mesma impureza em cristais de $LiYF_4$ crescidos pelo método Czochralski (k = 0,33). Este efeito já havia sido anteriormente observado em fibras monocristalinas e cristais de YAG:Nd [22]. A caracterização espectroscópica (emissão e absorção) evidenciou uma diminuição no tempo de vida luminescente de aproximadamente 17% para as amostras dopadas com 1,7 mol% de Neodímio.

Em 2004, Ito [45] reportou, em sua tese de Doutorado, o crescimento de fibras de fluoretos diversos, através de um sistema de LHPG modificado para permitir tratamento da atmosfera antes do processo de crescimento. Foram realizadas experiências de crescimento de fibras de CaF_2, KY_3F_{10} e de $LiYF_4$ (YLF), todas dopadas com Yb em várias concentrações. As fibras apresentaram irregularidade no diâmetro, sendo utilizadas apenas regiões pequenas com diâmetros constantes para a caracterização espectroscópica. O crescimento de fibras de $LiYF_4$ também é relatado para comprimentos de 10-15 mm, contudo, tem-se a formação de inclusões brancas logo após esse comprimento ser atingido.

Nenhuma publicação em periódico indexado internacional foi encontrada sobre os estudos deste autor.

Kim e colaboradores [46], em 2007, relatam o crescimento de fibras de KY_3F_{10} (KYF) simplesmente dopadas com Pr^{3+}, e co-dopadas com Yb^{3+}, visando a realização de estudos espectroscópicos para caracterização da eficiência de processos de transferência de energia.

Simura e colaboradores [47], em 2006, estudaram a formação de soluções sólidas no sistema GdF_3-YbF_3 através do processo de µ-PD. Foi obtida uma fibra de composição $Gd_{0,75}Yb_{0,25}F_3$ dopada com 1% de Pr. Observou-se, nas experiências realizadas, que com o aumento de Yb na matriz o eixo c aumenta enquanto os eixos a e b diminuem. O tempo de fluorescência da emissão $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, em 1030nm, para o Yb em cristais volumétricos é de 2,2ms; para a fibra observou-se uma significante diminuição desse tempo (0,008 ms).

O crescimento de fibras de $BaLiF_3$ (BLF) puras e dopadas com Nd^{3+} foram reportados por Silva e colaboradores [48], em 2006, e Moraes e colaboradores [49], em 2007, utilizando um sistema de *µ-PD* no modo resistivo. Os autores tiveram sucesso no crescimento de fibras puras de BLF em atmosfera mista ($Ar+CF_4$), porém as fibras dopadas com Nd apresentaram problemas de segregação. No mesmo período, Cruz [50] estudou o crescimento de fibras monocristalinas de BaY_2F_8 pela técnica de *µ-PD*, mas devido a problemas de molhamento e capilaridade, não foi possível estabelecer condições estáveis durante o processo de crescimento, sendo necessários estudos adicionais em relação ao crescimento deste material na forma de fibras monocristalinas.

Silva, em 2008, relatou também o crescimento de fibras monocristalinas de $LiYF_4$ dopadas com Er^{3+} ou Nd^{3+} pelo método *µ-PD* no modo resistivo [51]. Neste trabalho foi desenvolvida nova metodologia de confecção de cadinhos, aumentando a reprodutibilidade do processo. A câmara de crescimento, composta por uma cúpula de quartzo, também foi modificada no acoplamento ao sistema de puxamento para obtenção de vácuo da ordem de 10^{-5}mbar. Devido ao tratamento térmico do sistema sob alto vácuo, antes da fusão do material, não foram observados transientes iniciais, como relatados em trabalhos anteriores, no processo de puxamento das fibras de $LiYF_4$. Foram crescidas fibras de $LiYF_4$:Nd^{3+}com concentrações de 0,5, 1 e 1,5 mol% e fibras de $LiYF_4$:Er^{3+} com 1, 10, 20 mol %, com diâmetros da ordem de 0,7 mm e comprimentos de até 120mm. Devido a

problemas mecânicos do sistema, o ancoramento das fibras, ou seja, o equilíbrio na interface sólido-liquido, mostrou-se de difícil controle, sendo necessárias várias correções nos parâmetros de crescimento para estabilização da interface sólido-líquido, resultando na formação de defeitos, principalmente na superfície ao longo das fibras.

Jakutis Neto [52], em 2008, relatou ação laser em fibras de $LiYF_4:Nd^{3+}$ obtidas por *μ-PD*. Foi realizado o bombeamento através de um diodo em 806nm, sendo possível obter um potência pico de 300 mW com uma eficiência de 12%. Quando considerado a fração de potência absorvida pelo modo laser a eficiência atinge o valor de 37%, sendo este valor próximo do alcançado pelo laser, de $LiYF_4:Nd^{3+}$ de cristal volumétrico (53%). Entretanto, a qualidade ótica das fibras precisava ser aprimorada para melhorar a eficiência da ação laser.

3. Materiais

3.1. Molibdatos duplos dopados com terras raras: $LiLa(MoO_4)_2$:Tr

Os molibdatos duplos de terra rara com formula geral A $Tr(MoO_4)_2$ (A= Li^+, Na^+, K^+; Tr = La^{3+} ao Lu^{3+}) além de potenciais matrizes laser são reportados na literatura também para outras aplicações, como por exemplo, cintiladores e diodos de luz branca (LEDs). Estes materiais apresentam, em geral, a estrutura tipo scheelita do $CaWO_4$ e muitos deles são caracterizados pela desordem estrutural, envolvendo a aleatoriedade dos íons Tr^{3+} e A^+ na matriz cristalina. A desordem é aparentemente maior com a proximidade do raio iônico desses dois íons. Isto é revelado pelo padrão de birrefringência e ampliação das bandas de absorção vibracional, luminescência e ressonância paramagnética[31].

Kozhevnikova e colaboradores [53], em artigo publicado em 2011, salientam o interesse cientifico em materiais do tipo scheelita devido a propriedades únicas como: alta estabilidade química e térmica, baixa expansão térmica e alta condutividade iônica. Os autores relatam que materiais molibdatos com estrutura tipo scheelita são também promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos diversos, baterias e sensores, devido à alta mobilidade de cátions como lítio e sódio.

O $LiLa(MoO_4)_2$ (LLM) é um dos elementos da família $ATr(MoO_4)_2$, apresentando estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/a$. Os parâmetros da cela unitária são a=5,20 Å e c= 11,32 Å. De acordo com o diagrama de fases do sistema Li_2MoO_4-$La_2(MoO_4)_3$ [54], o composto $LiLa(MoO_4)_2$ tem baixo ponto de fusão (em torno de 1000°C) e não apresenta nenhuma transição de fase destrutiva, podendo ser crescido por técnicas a partir da fusão em grandes dimensões. No diagrama apresentado na figura 3.1, podemos observar a presença de dois compostos intermediários sendo eles: o molibdato duplo $LiLa(MoO_4)_2$ (1:1) com uma larga faixa de composição indo de 48 a 78mol% de $La_2(MoO_4)_3$ e o composto $LiLa_5(MoO_4)_8$ (1:5), com faixa de composição de 80 a 85 mol% de $La_2(MoO_4)_3$ de estrutura monoclínica. Todavia, outros trabalhos da literatura sobre

crescimento ou caracterização do LLM, mencionam um ponto de fusão menor, para este composto, em torno de 930°C [55, 56, 57, 58].

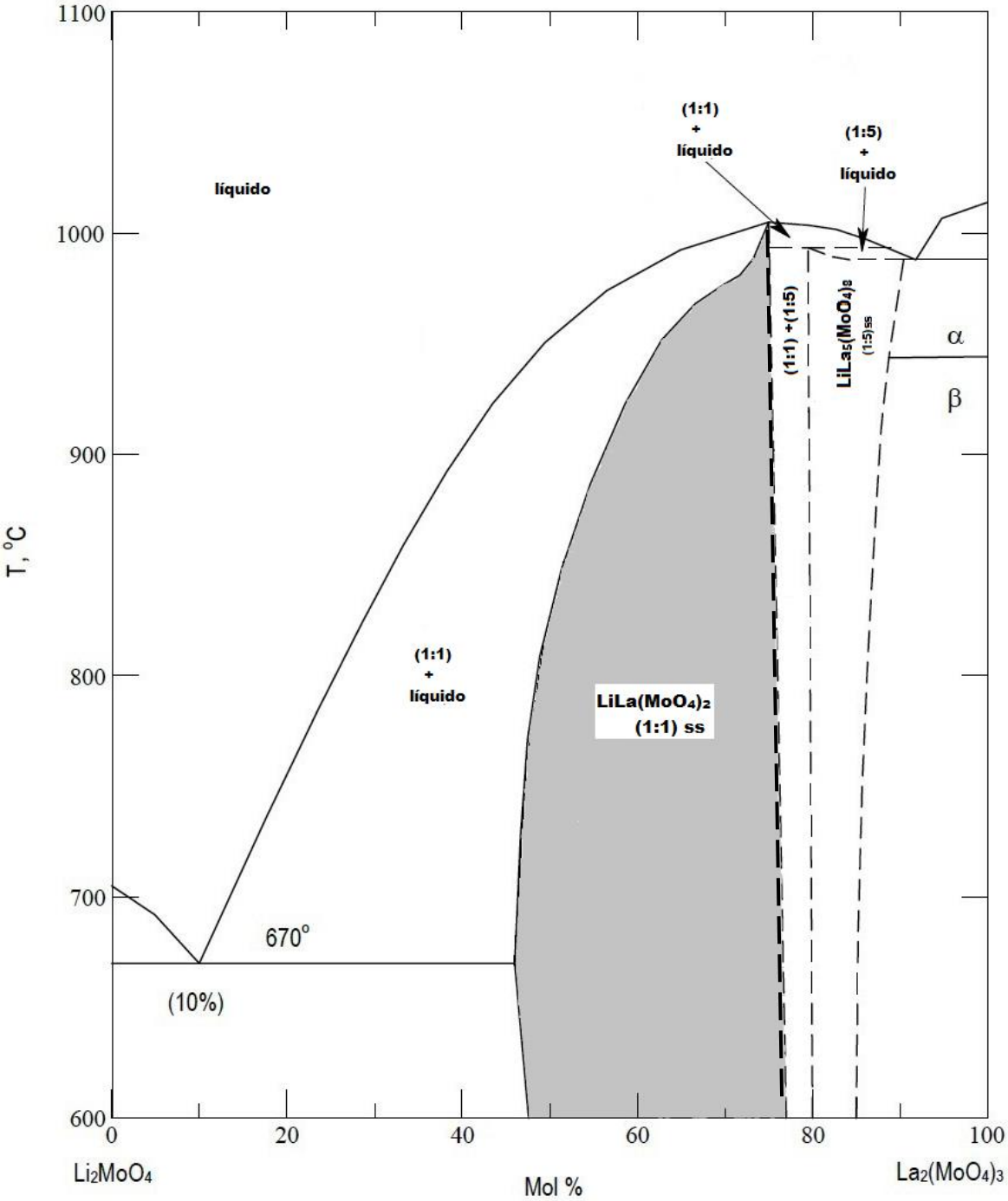


Figura 3.1 Esquema do diagrama de fase do sistema Li_2MoO_4-$La_2(MoO_4)_3$, com a fase $LiLa(MoO_4)_3$ [54].

Kaminskii e colaboradores [55], em 1996, avaliaram inicialmente a utilização de $LiLa(MoO_4)_2$ como matriz laser ativa quando dopado com Nd^{3+}. Por espectroscopia de emissão estimulada a 77 e 300 K, os autores observaram uma transição entre os níveis $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em 1,06 μm. Posteriormente, em 2007, Huang e colaboradores [59], em caracterização mais detalhada sobre a matriz $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ observaram por espectroscopia de absorção a ocorrência de forte polarização. A relação entre as intensidades das polarizações π/σ chegou a 2:1 em torno do comprimento de onda de 805nm, com uma largura a meia altura de 9 mm. Os autores ressaltam que uma banda de absorção tão larga é ideal para o bombeamento por laser de diodo de AlGaAs (808nm). A secção de choque de absorção foi determinada para concentração de 2,48mol% de Nd^{3+} na matriz, sendo os valores para as polarizações π e σ iguais a $9{,}52 \times 10^{-20}$ cm^2 e $4{,}46 \times 10^{-20}$ cm^2, respectivamente. Neste mesmo trabalho, foi medido também o tempo de vida fluorescente de 151 μs e eficiência quântica de 97,3% para a emissão 1,06 μm. A caracterização laser foi realizada utilizando uma cavidade resonante com estrutura *flat-flat* e o bombeamento por uma lâmpada flash de xênon. A potência máxima por pulso de 74,4mJ foi obtida com um espelho de transmitância de 43% em 1,06 μm. A eficiência total e por passo foram de 0,39% e 0,46%, respectivamente. Nos comparativos feitos pelos autores estes valores foram maiores que os outros materiais dopados com Nd^{3+}. Desta forma, os autores concluíram que o $LiLa(MoO_4)_2$ é uma matriz com alta eficiência quântica em comparação à outras matrizes de molibdatos e tungstatos dopadas com Nd^{3+}.

Huang e colaboradores [56], ainda em 2007, realizaram o crescimento e caracterização de cristais de $LiLa(MoO_4)_2:Yb^{3+}$ pelo método Czochralski. Os autores avaliaram, através da coloração do cristal, que este apresentava a formação de centros de cor devido à deficiência de oxigênio durante o crescimento. Por este motivo, realizaram um tratamento térmico ao ar, à temperatura de 800°C por 48h, e verificaram visualmente o desaparecimento da coloração dos cristais, deduzindo ter ocorrido a destruição dos centros de cor. A dopagem nominal do material foi de 10,5 mol%; todavia, através da técnica de ICP-AES, os autores observaram uma concentração media de 6,70 mol%, correspondendo a um coeficiente de segregação do Yb^{3+} nessa matriz de 0,64, ou seja, uma concentração de íons de Yb^{3+} de $4{,}03 \times 10^{-20}$ cm^3. O espectro de absorção polarizado do cristal de $LiLa(MoO_4)_2:Yb^{3+}$ apresentou dois picos intensos, que correspondem a transições dos níveis $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, centrados em 934 e 977 nm. A banda de absorção mais intensa em

977 nm apresentou uma largura à meia altura de 29 nm para ambas as polarizações π e σ. Os valores de secção de choque de absorção calculados foram de 1,93x10^{-20} cm^2 e 1,56x10^{-20} cm^2 para as polarizações π e σ, respectivamente. O espectro de emissão polarizado deste material mostrou uma ampla banda de emissão de 920 a 1100 nm, com uma largura a meia altura de 58 nm. As diferenças de intensidades de emissão polarizadas foram mais visíveis do que na absorção, e a razão entre as intensidades nas polarizações π e σ foi de 2:1. O tempo de vida fluorescente foi determinado igual a 636 µs, utilizando um espectrômetro com laser pulsado em 977 nm, e o tempo de vida radiativo foi calculado como sendo 391 µs.

Huang e colaboradores [7] em 2009, realizaram o crescimento e a caracterização espectroscópica do cristal $LiLa(MoO_4)_2:Er^{3+}$, com dopagem nominal de 5 mol%. Por meio da técnica de ICP-AES, os autores determinaram uma concentração média de 4,98 mol% em massa, correspondendo a um coeficiente de segregação próximo à unidade, (k = 0,98), ou seja, uma concentração de íons de Er^{3+} de 2,94x10^{-20} cm^3. Foi determinada também a dureza do material, igual a 371,2 VDH, ou aproximadamente 5 na escala Mohs, o que permite que o material seja mais facilmente polido. O calor específico encontrado foi de 0,41 a 0,67 Jg^{-1}K^{-1}, em uma faixa de temperatura de 50 a 450°C. A medida do calor específico foi efetuada porque a mesma influencia o limiar de dano do cristal. Por exemplo, para uma quantidade de energia constante absorvida pela matriz, um calor específico maior representa um menor aumento de temperatura, desta forma, um menor dano na matriz e um maior limiar de dano laser. O valor de fator de qualidade espectroscópica, $X = \Omega_4/\Omega_6$, calculado para esse cristal, foi de 1,27, o que fica no intervalo de 0,22-1,50. Este é um valor similar a outros molibdatos e tungstatos e muito mais alto que o valor do $YAG:Er^{3+}$ (0,3), indicando ser este um material promissor para utilização como meio laser ativo. Quanto à caracterização espectroscópica, os autores observaram emissão na região do verde, 520-560nm, e na região de 1,45-1,70 µm *(safe-eye light)*, sob excitação de 804 e 976 nm com um laser de titânio-safira em regime CW. A máxima seção de choque de emissão e o tempo de vida fluorescente medidos para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ são 0,53x10^{-20} cm^{-2} e 7,20 ms, respectivamente.

O íon Er^{3+} tem duas bandas de absorção principais em torno 800 e 970nm, as quais coincidem com o laser de diodo comercial de AlGaAs e InGaAs, respectivamente. Porém, para essa última banda a seção de choque de absorção é relativamente pequena, quando

comparada com a do Yb^{3+}. Desta forma o Yb^{3+} pode ser utilizado como sensitizador para aumentar a absorção de energia pelos íons de Er^{+3}, pois a banda de absorção do Yb^{3+} é excitada no nível $^2F_{5/2}$, que coincide com o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+}. Huang e colaboradores [60] cresceram cristais de $LiLa(MoO_4)_2$: Er^{3+}: Yb^{3+} com dopagens de 2,48 e 2,51 mol%, respectivamente, através do método Czochralski. A banda de emissão de 1485 a 1650 nm, correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, apresentou secção de choque de emissão de $0{,}94 \times 10^{-20}$ cm^2 e $0{,}65 \times 10^{-20}$ cm^2 para as polarizações π e σ, com pico em torno 1538nm. Estes valores são relativamente altos quando comparados com outros molibdatos e tungstatos dopados com Er^{3+}. O aumento da concentração de Yb^{3+} no cristal codopado com Er^{3+}, aumenta a taxa de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+}, aumentando consequentemente a população nos níveis laser, resultando desta forma maiores intensidades da emissão na região do vermelho e verde.

Laser de estado sólido na região de 2µm é de grande interesse para diversas aplicações, tais como sensoriamento remoto (LIDAR) e aplicações médicas. A principal transição de bombeamento para lasers operando em torno de 2µm é $^3H_6 \rightarrow {}^3I_4$, observada em matrizes dopadas com Tm^{3+}. Em 2009, Wei e colaboradores [57] obtiveram cristais de $LiLa(MoO_4)_2$:Tm^{3+}, sendo realizado um estudo detalhado das propriedades espectroscópicas deste cristal, incluindo espectros de absorção e emissão polarizados. A dopagem nominal do material foi de 5,2 mol%, todavia, através da técnica de ICP-AES os autores observaram uma concentração media de 2,4 mol%, correspondendo a um coeficiente de segregação do Tm^{3+} nessa matriz de 0,46, ou seja, a uma concentração de íons de Tm^{3+} de 1,41 $\times 10^{-20}$ cm^3. O pico de absorção foi observado em 795nm sendo que a secção de choque de absorção para as polarizações σ e π foram calculadas como $4{,}04 \times 10^{-20}$ cm^2 e $1{,}53 \times 10^{-20}$ cm^2, respectivamente. Para a maior secção de choque de absorção os autores observaram uma largura a meia altura de 8nm. A larga banda de absorção e o alto valor de secção de choque em 795 nm indicam que este é um cristal viável para bombeamento por lasers de diodo.

Cristais de dopados com Ho^{3+} tem sido amplamente estudados para obtenção de emissão laser eficiente em 2 µm, através transição $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$. Devido à falta de bandas de absorção apropriadas para o Ho^{3+} com diodos laser comerciais, é comum a utilização de um sensitizador. Isto é feito normalmente através da codopagens da matriz com outro íon. No caso do Ho^{3+}, um sensitizador possível é o Tm^{3+} que pode ser utilizado para absorver a

energia de bombeio e depois transferir para os íons de Ho^{3+}. O Tm^{3+} pode ser excitado pelo multipleto $^3H_4$ por um diodo laser comercial de AlGaAs em 800nm. Tang e colaboradores [58] obtiveram cristais de $LiLa(MoO_4)_2$:Ho^{3+} (1,3 mol%) e $LiLa(MoO_4)_2$ Ho^{3+}:Tm^{3+}, (0,4:2,8 e 0,7:6,7 mol%). Os autores realizaram o cálculo da secção de choque de absorção e emissão. No caso do $LiLa(MoO_4)_2$:Ho^{3+} a maior secção de choque de emissão correspondente a $0{,}83 \times 10^{-20}$ cm^2 ocorre em torno de 2044 nm para as polarização σ e $1{,}75 \times 10^{-20} cm^2$ em torno 2042 nm para a polarização π. Desta forma, os autores concluem que este material não pode ser bombeado efetivamente por um laser comercial para emissão em 2 micrometros. Todavia, a emissão em 2 micrometros pode ser ampliada com o aumento da concentração de Tm^{3+}, sendo que a excitação pode ser feita no comprimento de onda de 795 nm.

Liao e colaboradores [61], prepararam $LiLa(MoO_4)_2$:Eu^{3+} na forma de pó, com diversas dopagens, através da método sol-gel. O espectro de excitação mostrou picos intensos na região de 395 nm, o que é interessante para aplicação em chips LED-UV. O espectro de emissão mostrou uma forte emissão no vermelho em torno de 616nm correspondendo a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. A concentração ideal de Eu^{3+} foi estabelecia como sendo de 55 mol% com uma eficiência quântica de 68%. Desta forma a alta intensidade de emissão a alta eficiência quântica e as coordenadas de cromaticidade aceitáveis tornam este um material com potencial para aplicação fósforo vermelho para aplicação em LEDs brancos.

3.2. Haletos Alcalinos: LiF

Na primeira metade do século 20, existiu um grande interesse comercial no desenvolvimento de cristais haletos ou halogenetos alcalinos devido à sua potencial aplicação como janelas ópticas, sua simplicidade e larga transparência espectral. Adicionalmente, estudos fundamentais de propriedades físicas nestes cristais tiveram grande importância no desenvolvimento de processos de fabricação dos mesmos. Estes materiais são exemplos únicos de sólidos iônicos, estando entre os sólidos mais simples existentes na natureza. A compreensão de suas propriedades serviu como pedra fundamental para o estudo de muitos outros cristais. Muito cedo, no desenvolvimento de pesquisa fundamental

de física de estado sólido, observou-se que o nível de impurezas nestes materiais influenciavam as propriedades físicas intrínsecas dos mesmos. Desta forma, vários métodos de purificação e crescimento começaram a ser investigados. Em 1960 com o advento dos sistemas lasers, surgiram restrições mais severas quanto à qualidade óptica e estrutural destes cristais, gerando demanda de cristais com baixa concentração de centros de espalhamento e alta perfeição cristalina. O crescimento de cristais com controle de distribuição de impurezas foi um requisito necessário no desenvolvimento de lasers de centros de cor [62]. Estes cristais tiveram papel importante na física de lasers de estado sólido, contudo já na década de 1980 outros materiais mais complexos começaram a ser desenvolvidos e o estudo destes cristais decresceu consideravelmente [11]. Apesar de sua substituição por outros materiais em muitas aplicações práticas, devido a sua simplicidade, baixo custo de preparação e baixo ponto de fusão, os halogenetos alcalinos continuam a ser um grupo extremamente útil de materiais para estudos fundamentais e testes de controle de qualidade.

Em altas temperaturas halogenetos alcalinos em geral formam óxidos, hidróxidos e carbonatos devido a reações com oxigênio, dióxido de carbono ou umidade presente na atmosfera incorporando na matriz em crescimento, por exemplo, radicais contendo oxigênio (OH^-, O_2^-, NO^-) entre outros contaminantes. Para dispositivos ópticos que requerem alta transparência óptica, como matrizes laser, impurezas substitucionais de íons OH^- ou O_2^- podem ser prejudiciais à eficiência do material. A vibração do hidrogênio no OH^- é ativa em 3 μm e do oxigênio no O_2^- e OH^- em 10μm e sua presença pode ser prejudicial em dispositivos ópticos de operação no infravermelho.

O crescimento de cristais de fluoreto de lítio de alta pureza (sem contaminação por impurezas derivadas de oxigênio) constitui desta forma um excelente controle de qualidade do procedimento adotado para purificação de um material fluoreto, bem como, da qualidade do sistema de crescimento, utilizado no desenvolvimento destes materiais em geral.

Fibras monocristalinas de Fluoreto de Lítio, crescidas por μ-PD sob atmosfera ambiente, resultam em cristais com alta contaminação [12]; já o crescimento de fibras de LiF sob fluxo de gás inerte (Argônio), resultam na incorporação de menos impurezas, comparativamente a fibras puxadas em atmosfera ambiente e, com melhor qualidade ótica, mas ainda com íons OH^- [63].

Traços de umidade presentes na câmara de crescimento reagem fortemente com o líquido em fusão e íons de hidrogênio e/ou hidroxilas são produzidos correspondendo ao produto iônico da dissociação da água. Em particular, a incorporação de íons OH^- nas fibras é favorecido pelo alto gradiente de temperatura presente na interface sólido-líquido, pela alta velocidade de puxamento utilizada no processo de μ-PD e pelo pequeno volume de material em fusão. A neutralização de impurezas de oxigênio ou íons hidroxila, pode ser realizada por meio de um pré-tratamento da câmara de crescimento a vácuo e o uso de uma atmosfera reativa (HF ou CF_4).

É importante lembrar que a tolerância ao grau de impurezas presente no material de partida ou adsorvido durante o processo de crescimento será sempre dependente da aplicação desejada para o cristal em desenvolvimento e do volume do cristal, de forma que a concentração deste tipo de impureza pode ou não ser um problema dependendo da aplicação.

4. Métodos

4.1. Síntese de compostos óxidos a partir de reação de estado sólido

Os materiais de partida para o crescimento dos cristais de molibdatos duplos são normalmente sintetizados por reações de estado sólido. Esta técnica é utilizada para a preparação de materiais multicomponentes e consiste na reação entre óxidos e/ou carbonatos, moagem, mistura e tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, próximas do ponto de fusão dos compostos. O requisito para a síntese dos materiais é que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para um produto final quimicamente homogêneo. Entretanto, as desvantagens que essa técnica possui são: a formação de fases indesejadas, devido ao desvio estequiométrico; baixa homogeneidade química e a possível presença de contaminantes inseridos durante o processo de mistura e moagem. Como vantagens, se comparada com rotas químicas, a técnica possui: baixo custo de materiais de partida, facilidade de preparo e possibilidade de preparo em larga escala [64].

4.2. Puxamento de fibras pela técnica de micro-pulling down (μ-PD)

A técnica de *μ-PD* foi descrita pela primeira vez por Yoon e Fukuda [5,65], em 1994, para o crescimento de fibras de materiais óxidos. Esta técnica consiste no puxamento de monocristais na direção vertical e sentido descendente a partir de um capilar localizado na base do cadinho. Após o escoamento do líquido pelo capilar, uma semente é colocada em contato com o mesmo formando um menisco a partir do qual é iniciado o puxamento da fibra. Este método se destaca pela possibilidade de utilização de altas velocidades de crescimento, da ordem de 0,5-20 mm/min, as quais são viáveis devido aos altos gradientes de temperatura presentes na interface sólido-líquido. Ele permite o puxamento de fibras

com diâmetros entre 100 a 1500 µm, sendo o comprimento limitado pelas características do sistema de translação de cada equipamento e também pela quantidade de material contida no cadinho. No caso do equipamento utilizado neste trabalho, é possível o puxamento de fibras de até 100 mm de comprimento e diâmetros de 0,6 a 1,2 mm (ou 600 a 1200 µm).

Dependendo do material a ser crescido e da natureza do material do cadinho, o aquecimento do sistema pode ser feito de duas maneiras (figura 4.1):

- modo resistivo: no qual o aquecimento é feito pela passagem de uma corrente elétrica aplicada diretamente no cadinho onde o material é depositado (figura 4.1a);

- modo indutivo: no qual o aquecimento do material é feito por indução, sendo mais indicado para o crescimento de compostos com alto ponto de fusão (Figura 4.1b).

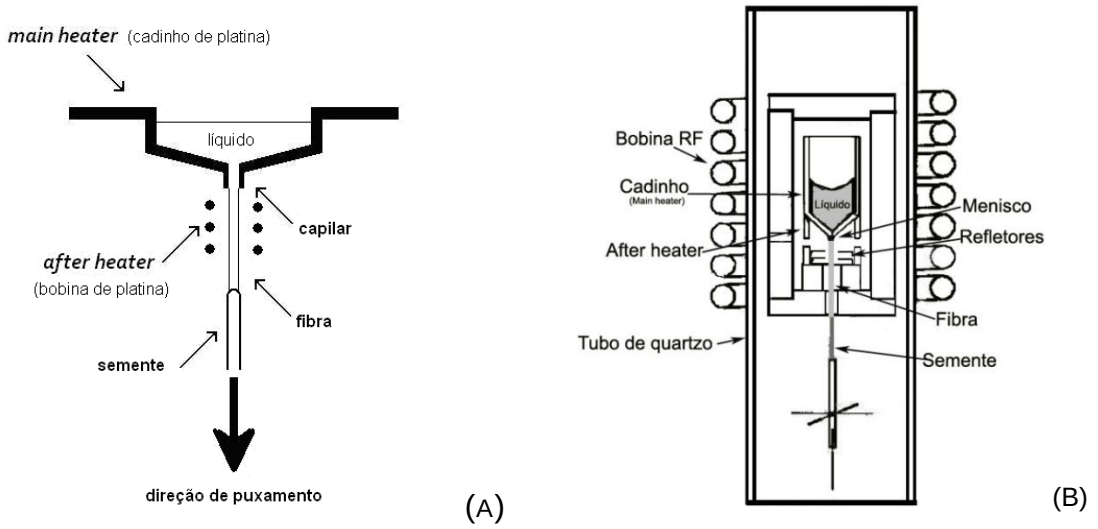


Figura 4.0.1 Diagrama esquemático de um sistema de micro-pulling down nos modos: (a) resistivo, e (b) indutivo.

A estabilidade do crescimento de uma fibra pela técnica *µ-PD* é controlada pelo efeito de capilaridade do menisco e, a geometria do capilar, deve ser devidamente analisada para que o processo de puxamento da fibra seja bem sucedido. Geralmente, a forma do menisco é conduzida pelo balanço de forças devido à tensão superficial,

viscosidade do líquido e pressões hidrostática e dinâmica. Portanto, a obtenção de fibras longas com diâmetros constantes surge como resultado do processo de estabilização no capilar [12].

As equações que descrevem o equilíbrio no processo de puxamento de fibras por *μ-PD* são descritas a seguir.

Conservação de Energia

A conservação de energia é descrita por:

$$\rho_s \Delta H V_{cris} + K_L G_L = K_S G_S \qquad (4.1)$$

onde ρ_s é a densidade do sólido, ΔH é o calor latente, V_{cris} é a velocidade de cristalização, K_L e K_S são a condutividade térmica no líquido e no sólido, respectivamente, G_L e G_S são o gradiente de temperatura no líquido e no sólido. O primeiro termo do lado esquerdo é o calor latente de cristalização, o segundo termo é o fluxo de calor do líquido em direção a interface de cristalização. O lado direito corresponde ao fluxo de calor no cristal longe da interface de crescimento. O primeiro termo do lado esquerdo é muito menor que os outros dois termos na equação 4.1. O crescimento acontece devido ao alto gradiente de temperatura na interface. Isto permite o crescimento mais rápido de uma fibra comparativamente a um cristal volumétrico. De forma análoga a outros processos de crescimento a partir da fusão, a velocidade de cristalização na técnica de *μ-PD* é limitada pelo balanço de transferência de calor e é dada pela equação 4.2:

$$v = \frac{1}{\rho_S \Delta H_f}\left(K_s G_s - K_L G_L\right) \qquad (4.2)$$

Conservação de Massa

A conservação de massa requer, quando negligenciamos a diferença entre o líquido e cristal:

$$(D_{cris})^2 v_{cris} = (D_{cap})^2 \bar{v}_{cap} \qquad (4.3)$$

onde D_{cris}, D_{cap} são o diâmetro do cristal e o diâmetro do capilar e, v_{cris} e v_{cap} são a velocidade de cristalização e a velocidade de puxamento da semente, respectivamente. Perturbações na velocidade de cristalização facilmente violariam as condições de conservação de massa acarretando em flutuações do diâmetro da fibra.

Estabilidade do menisco

Para mantermos a estabilidade da fibra durante o crescimento devemos ter:

$$\phi = \phi_0 \qquad (4.4)$$

onde ϕ é o ângulo entre o menisco e eixo de crescimento e ϕ_0 é o ângulo de molhamento. Este último é uma constante do material a qual depende da orientação cristalográfica, mas é independente dos parâmetros de crescimento, tais como: a velocidade de puxamento ou a altura da zona líquida (interface sólido-líquido). O ângulo ϕ_0 é definido pela relação de tensão superficial na interface entre o sólido, o liquido e o gás, sendo descrito por:

$$\cos(\phi_0) = (\gamma_{SG})^2 + (\gamma_{LG})^2 - \frac{(\gamma_{SL})^2}{2(\gamma_{SG})(\gamma_{LG})} \qquad (4.5)$$

onde γ_{ij} é a energia interfacial entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. Este fator é difícil de ser calculado teoricamente, sendo em geral estimado experimentalmente. Considerando-se os parâmetros representados na figura 4.2, o perfil da zona fundida *Z(r)* pode ser descrito em função do ângulo de molhamento, do raio do capilar R_1 e do raio da fibra R_2 pela equação:

$$Z(r) = R_2 \cos(\phi_0)\left[\cosh^{-1}\left(\frac{R_1}{R_2 \cos(\phi_0)}\right) - \cosh^{-1}\left(\frac{1}{\cos(\phi_0)}\right)\right] \qquad (4.6)$$

onde r é a distância radial do eixo de crescimento para $R_2 < r < R_1$. Observa-se que a estabilidade do menisco esta fortemente relacionada com a altura da zona líquida. Para obter-se o crescimento estável de uma fibra, deve-se manter a relação tridimensional desses parâmetros constante durante o puxamento (figura 4.2).

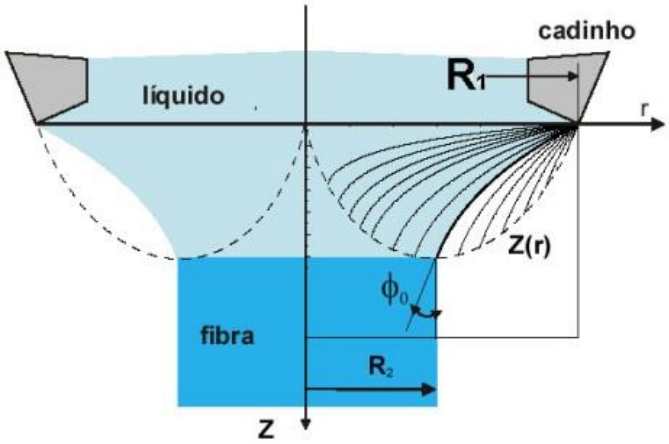


Figura 4.0.2. Esquema de representação dos parâmetros de crescimento na interface durante o processo de puxamento de fibras pelo método *μ-PD.*

Com o estabelecimento de uma velocidade de crescimento constante e assumindo-se que não ocorram variações na altura da zona líquida, o diâmetro da fibra será descrito pela equação:

$$\frac{dR}{dt} = v.tg\,\delta\phi \qquad (4.7)$$

De acordo com a equação (4.7) se durante o puxamento o ângulo de crescimento se mantiver constante e igual a ϕ_0, o diâmetro da fibra deve manter-se constante por tempo

indefinido, garantindo a estabilidade do diâmetro da fibra em crescimento. Contudo, existem sempre limitações características do processo experimental que podem limitar o comprimento das fibras ou interferir na estabilidade do diâmetro, como por exemplo, variações mecânicas do sistema de translação.

4.3. Técnicas de Caracterização

4.3.1. Microscopia Ótica

A microscopia ótica consiste na passagem de luz visível proveniente da amostra, seja de transmitida ou refletida, através de um sistema de lentes simples ou múltiplas para permitir uma visão ampliada desta. Algumas das limitações desta técnica para a caracterização de fibras monocristalinas são: a pequena profundidade do plano focal, problemas de iluminação para amostras pequenas e o limite de aumento de 2000x, devido à utilização de luz visível. Todavia, esta técnica tem grande importância para a caracterização de defeitos macroscópicos superficiais e internos (para materiais transparentes), e, além disso, é necessária para o controle dos parâmetros de crescimento *in situ*, o qual é realizado através de uma montagem ótica especialmente adaptada para o processo, acoplada a uma câmera CCD (*charge-coupled device*) para a aquisição e registro de imagens durante o crescimento.

4.3.2. Analise térmica

O método de analise diferencial de temperatura (DTA), no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista inglês, Roberts Austin (1889). Esta técnica permite a eliminação dos efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que podem mudar a temperatura da amostra. A técnica também possibilita a captação e ampliação de pequenos sinais. Por causa das aplicações predominantemente geológicas, a DTA foi desenvolvida primeiramente por ceramistas, mineralogistas, cientistas do solo e outros geologistas [66].

A técnica consiste basicamente em medir a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que seja termicamente inerte, enquanto ambos são sujeitos a um regime controlado de temperatura [67]. O DTA é um método eficiente para a observação de transições de fase ou reações químicas que envolvam absorção ou emissão de calor.

A análise termogravimétrica (TG) ou termogravimétrica é um método que define a variação da massa de uma amostra como função do tempo e da temperatura durante um regime controlado de temperatura. A TG é particularmente útil não apenas para detectar reações químicas que porventura possam ocorrer na amostra, mas também identificá-las, uma vez que oferece uma medida precisa de quaisquer mudanças em sua massa [68].

4.3.3. Difração de Raios-X e Método de Rietveld

A caracterização de materiais cristalinos por difração de raios-X consiste, essencialmente, em incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra para que os raios, refletidos pela estrutura cristalina do material, gerem efeitos de difração. A difração ocorre mediante a interferência entre ondas espalhadas elasticamente pela nuvem eletrônica de cada átomo da amostra. A lei de Bragg rege as direções de difração: $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, sendo θ o ângulo de reflexão; d a distância interplanar, λ o comprimento de onda de um fóton, e n é um número inteiro [69].

A técnica de difração de raios-X pelo método do pó (DRX) consiste em incidir um feixe monocromático de raios-X sobre uma amostra pulverizada. A lei de Bragg é satisfeita em várias direções simultaneamente, já que a amostra é composta de um número muito grande de pequenos cristais orientados, a princípio, aleatoriamente. As intensidades dos feixes difratados são mapeadas em uma faixa de ângulos por meio de um detector móvel. Dessa forma, constrói-se um difratograma, um gráfico no qual a intensidade dos feixes refletidos é colocada em função do ângulo de difração, ou outros parâmetros relacionados. A DXR é extremamente útil para identificar um material cristalino, mediante a comparação entre o seu perfil de difração e outros perfis existentes em bancos de dados. Um perfil de difração é consequência das

distâncias interplanares das várias famílias de planos da amostra, e das posições dos átomos individuais na estrutura cristalina, que são distintos, em cada material.

O método de Rietveld consiste em realizar um refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. Este método foi desenvolvido por Hugo Rietveld para utilização na caracterização de materiais cristalinos. Utilizando-se os padrões de picos de intensidade (altura, largura e posição) da difração de nêutrons ou de raios-X das amostras a estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime ao máximo do difratograma observado. O método de Rietveld utiliza uma abordagem de mínimos quadrados para refinar um perfil de linha teórica até que eles se enquadrem no perfil medido. A introdução desta técnica foi um passo significativo na análise de difração de amostras em pó, como, ao contrário de outras técnicas naquela época, ele era capaz de lidar de forma confiável com forte sobreposição de reflexões [70].

A intensidade de fótons (Y_i) em um dado ponto i do difratograma pode ser calculada através da equação abaixo:

$$Y = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi\,(2\theta_i - 2\theta_K)\;\; P_K A + y_b \qquad (4.8)$$

onde K representa os índices de Miller de uma dada reflexão de Bragg, e está relacionado com a família de planos responsável por uma dada reflexão; a intensidade é somada para vários K, porque mais do que uma reflexão pode contribuir em um mesmo ponto i. O parâmetro y_{bi} corresponde à intensidade de fundo nesse ponto; A corresponde ao fator de absorção de fótons pela amostra, P_K é uma função relacionada a orientações preferenciais dentro da amostra; Φ é a função do perfil de reflexão, ligada á direção de reflexão F_K é o fator de estrutura, e está relacionado ás posições dos átomos em cada cristal e dos elétrons em cada átomo; L_K é composto pelos fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade; s é o fator de escala, e está ligado a propriedades do feixe incidente [69, 71].

A qualidade de um ajuste pode ser avaliada através de diversos critérios numéricos [71,72], a saber, R_p, R_{wp}, R_e e S, sendo respectivamente, fator de discordância, fator de discordância ponderado, valor esperado e indicador de qualidade.

R_P, ou R do padrão é dado da equação:

$$R_P = 100 \frac{\sum |Y_i(obs) - Y_i(calc)|}{Y_i(obs)} \qquad (4.9)$$

Sendo que $Y_i(obs)$ é a intensidade observada no i-ésimo ponto, e $Y_i(calc)$ é a intensidade calculada.

R_{wP}, ou R ponderado, é dado por:

$$R_P = 100 \left\{ \frac{\sum w_i [Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2}{\sum w_i [Y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2} \qquad (4.10)$$

Sendo que w_i é um peso; o R ponderado mostra a convergência do ajuste. Se, em ajustes subsequentes este critério aumentar, isto significa que um ou mais parâmetros estão divergindo de seus valores reais; se este critério não variar, significa que o ajuste alcançou o mínimo.

R_e é o valor esperado para R_{wP} e é dado por:

$$R_e = \{(N - P) \sum w_i [Y(obs)]^2\}^{1/2} \qquad (4.11)$$

Sendo que N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros senda ajustados.

O indicador de qualidade do ajuste, ou "*Goodness-of-fit*", *S* é dado por:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \qquad (4.12)$$

Quando mais próximo da unidade for o valor de *S*, melhor o ajuste; ou seja, os vários parâmetros atingiram os valores limite para o refinamento.

4.3.4. Tomografia por Coerência Ótica (OCT)

A Tomografia por Coerência Ótica, ou OCT (*Optical Coeherence Tomography*) é uma técnica interferométrica de imagem, não invasiva, ideal para aplicações com materiais não transparentes. A mesma baseia-se na aquisição de um sinal ótico e no processamento do mesmo para montagem da imagem.

A configuração de um sistema OCT é geralmente montada com um interferômetro de Michelson, e pode ser dividido nas seguintes partes principais: fonte de luz, sistema de digitalização e detector de luz (figura 4.3). Estes itens definem quase todas as propriedades essenciais do sistema. A luz emitida a partir da fonte de luz é dividida em duas partes por um divisor de feixe, uma parte da luz é dirigida para a amostra e a outra parte para o espelho de referência; a luz retroespalhada pela amostra e a luz refletida pelo espelho são recombinadas no divisor de feixe que dá origem a um padrão de interferência que é recolhida pelo detector. O padrão de interferência irá ocorrer apenas quando a diferença de caminhos óticos entre estes dois braços são quase os mesmos [73]. Um perfil de refletividade da amostra pode ser obtido (no domínio do tempo OCT), digitalizando-se a imagem do espelho do braço de referência. As áreas da amostra que refletem a luz com maior intensidade dão origem a maior interferência do que as áreas onde é observada menor reflexão. Este perfil de refletividade, chamado de varredura-A, contém informações sobre as dimensões espaciais e localização de estruturas dentro do item de interesse. A tomografia de corte transversal (chamado de varredura -B) pode ser obtida através da combinação de uma série destas verificações na profundidade axial (varredura-A) [74].

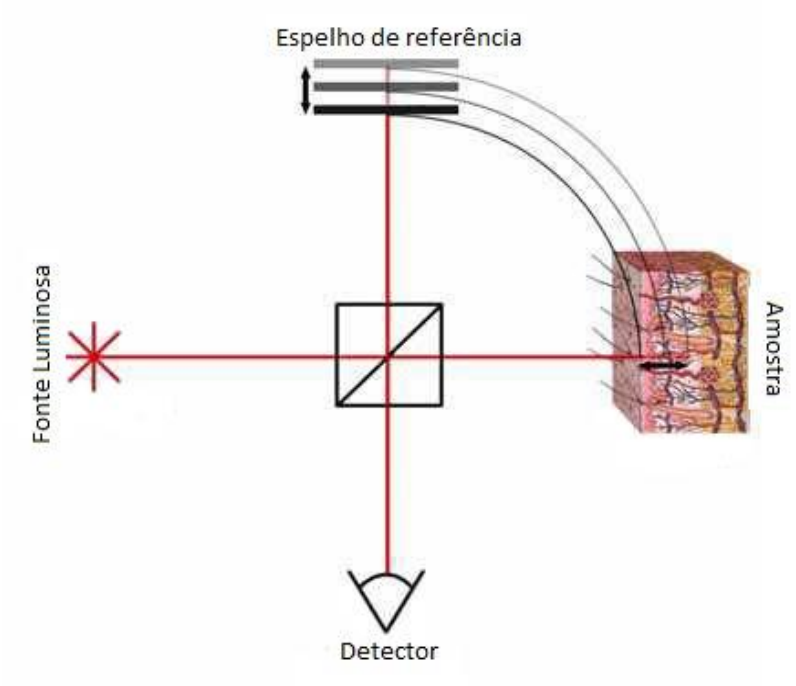


Figura 4.3 Esquema representativo da configuração do sistema de OCT [73].

A seleção de um sistema de OCT em particular depende das necessidades especificas da aplicação, pois a qualidade da imagem depende do tipo de amostra e também do design do sistema.

4.3.5. Espectroscopia

Os espectros de absorção foram registrados no intervalo de 400 a 1000nm, à temperatura ambiente, em um espectrômetro de duplo feixe automatizado da *Varian*, modelo Cary 5000, para as amostras de molibdatos duplos. Nos espectros de absorção obtidos a ordenada foi expressa em coeficiente de absorção, sendo este normalizado segundo a equação**:**

$$k = \frac{A}{(\log e)d} \qquad (4.13)$$

sendo ***A*** a absorbância e ***d*** o comprimento da amostra atravessado pelo feixe incidente. O valor de *k* permite a comparação entre as quantidades de radiação incidente e absorvida pelo dopante presente na amostra, a qual é descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-kd} \tag{4.14}$$

4.3.6. Caracterização da concentração de dopante por Fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência de raios X (*X-ray fluorescence* -XRF) pode ser utilizada para a avaliação qualitativa da composição química de vários tipos de amostras. Por ser não destrutiva, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, a mesma tem um elevado potencial de aplicação em áreas diversas.

A análise por XRF é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento, e com intensidades relacionadas com a concentração do elemento na amostra [75].

Apesar das vantagens de uso, a técnica tradicional (equipamentos comerciais) apresenta também algumas limitações, como por exemplo, no caso em que as linhas de emissão do dopante de interesse, em quantidade minoritária na amostra, são coincidentes com as linhas de emissão de um dos constituintes. Este é o caso do estudo do dopante Nd em matrizes de molibdato de lantânio aqui estudadas. Por esta razão optou-se pela realização destas medidas com radiação sincrotron, junto ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), em Campinas São Paulo, com a colaboração do Dr. Carlos A. Pérez.

É importante ressaltar que a determinação precisa da concentração do dopante em diferentes pontos de uma fibra monocristalina, por método químico, é inviável devido a suas pequenas dimensões, além de ser também necessária a destruição da amostra em estudo.

5. Procedimentos experimentais

5.1. Síntese dos materiais

A síntese dos materiais de partida foi realizada por reação no estado sólido. Este método é frequentemente descrito na literatura para preparação eficiente de molibdatos duplos de lítio e elementos terras raras [7, 56, 59]. Neste processo os materiais reagentes, óxidos e carbonatos, são inicialmente moídos e homogeneizados em um almofariz de ágata. A reação ocorre diretamente no estado sólido através da calcinação da mistura a temperaturas apropriadas. Os materiais de partida utilizados foram: $LiCO_3$, MoO_3, La_2O_3 e Nd_2O_3 com 99,99% de pureza. Os compostos de Li_2CO_3 e La_2O_3 foram submetidos a tratamento térmico antes da síntese dos materiais para eliminação de umidade adsorvida no armazenamento. Quantidades estequiométricas dos materiais foram pesadas seguindo as reações:

$$\left(\frac{1}{2}\right)\mathrm{Li_2CO_3} + \left(\frac{1}{2}\right)\mathrm{La_2O_3} + 2\,\mathrm{MoO_3} \rightarrow \mathrm{LiLa(MoO_4)_2} + \mathrm{CO_2}\uparrow \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)\mathrm{Li_2CO_3} + \left(\frac{1}{2}\right)Nd_2\mathrm{O_3} + 2\,Mo\mathrm{O_3} \rightarrow LiNd(MoO_4)_2 + CO_2\uparrow \quad (5.2)$$

Os reagentes foram aquecidos lentamente a uma taxa de 50°C por hora até a temperatura de 670°C e 700°C, para o $\mathrm{LiLa(MoO_4)_2}$ e $\mathrm{LiNd(MoO_4)_2}$, respectivamente. Os materiais foram mantidos sob aquecimento por 48hs nas temperaturas acima mencionadas, e o resfriamento ocorreu inercialmente. As reações de síntese foram todas caracterizadas por DRX, a fim de confirmar a formação das fases esperadas, e verificar a eventual formação de fases espúrias durante as reações. Para o processo de crescimento, misturas em concentrações apropriadas dos compostos $\mathrm{LiLa(MoO_4)_2}$ e $\mathrm{LiNd(MoO_4)_2}$ foram depositadas diretamente no cadinho de crescimento e homogeneizadas no processo de fusão previamente ao crescimento.

5.2. Método de micro pulling-down (μ-PD)

5.2.1. Preparação de Cadinhos

Neste trabalho foi utilizado o modo resistivo de μ-PD, o qual requer a confecção manual dos cadinhos utilizados em cada processo de crescimento. Tendo em vista as dimensões da peça e seus detalhes - diâmetros do orifício no fundo do cadinho e do capilar são da ordem de décimos de milímetros - este fato constitui, inicialmente, uma desvantagem do método resistivo devido à dificuldade de manuseio para a montagem e solda do cadinho. Contudo, a mesma confecção manual possibilita também versatilidade, rapidez e menor custo comparativamente aos cadinhos cônicos necessários no sistema indutivo. A maior flexibilidade decorre da facilidade de alteração da geometria do cadinho, a qual pode ser bastante útil para adequação de gradientes de temperatura e correção de problemas decorrentes de efeitos de capilaridade e/ou viscosidade do material, no processo de crescimento da fibra [9]. Por outro lado se o material fundido aderir ao cadinho, o mesmo pode ser descartado para restauração, sem necessidade de longos processos de tratamento químico e/ou térmico para sua reutilização.

O procedimento padrão adotado para a confecção dos cadinhos de μ-PD consiste no corte de uma fina lâmina de platina, com largura de 6 a 10 mm e comprimento, adequado para posicionamento nos conectores de corrente. Esta lâmina é perfurada no centro e o capilar (de 0,6 a 1,2 mm de diâmetro) é ajustado e prensado manualmente sobre a mesma, sendo em seguida soldado através de um equipamento de micro-solda Gruber, modelo 511A, também conhecida como solda ponto.

5.2.2. Crescimento das fibras

Para iniciar o crescimento pelo método de μ-PD é preparada uma semente, que consiste regularmente de um cristal. Posteriormente, o cadinho é posicionado ao sistema de crescimento e alinhado com a semente, de forma a minimizar a formação de defeitos durante o toque da semente e puxamento da fibra. Inicia-se então o aquecimento, até a temperatura de fusão do material e, uma vez iniciada a fusão, mantém-se a temperatura

constante até obter-se um líquido homogêneo. Só então, dá-se início ao toque da semente no líquido na parte inferior do capilar para formação do menisco. O puxamento da fibra ocorre após a estabilização da interface sólido–líquido (ou menisco), sendo realizado através do controle da potência fornecida e da velocidade de puxamento da fibra.

As primeiras sementes utilizadas foram de $LiLa(WO_2)_4$, pois não haviam cristais de $LiLa(MoO_4)_2$ disponíveis no laboratório. Este material apresenta estrutura cristalina e ponto de fusão próximo ao $LiLa(MoO_4)_2$. Posteriormente, foram utilizadas amostras de fibras de $LiLa(MoO_4)_2$ crescidas no próprio sistema de µ-PD. Durante os primeiros experimentos foi avaliada qual a melhor velocidade para o puxamento de fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ sem defeitos macroscópicos, sendo estabelecida como adequada a faixa de velocidades de 0,05 a 0,06mm/min. Nos primeiros experimentos também investigamos empiricamente algumas configurações de aquecimento, sendo variadas as dimensões e o número de espiras do *after-heater*, bem como a distância do mesmo ao capilar do cadinho. Estes parâmetros influenciam o gradiente de temperatura próximo à interface sólido–líquido, e consequentemente a estabilidade do menisco. Utilizamos inicialmente para o crescimento cadinhos com capilares de 0,8 e 1,2 mm de diâmetro, sendo obtidas fibras com 3 e 2 cm de comprimento, respectivamente. Contudo, optamos por realizar a maior parte deste estudo com os capilares de 1,2 mm, para minimizar a perda de amostras durante a manipulação e facilitar a caracterização das mesmas.

5.3. Caracterização

5.3.1. Microscopia Ótica

Todos os crescimentos foram controlados manualmente através de um sistema de visualização modular *Edmund Optics*, composto de uma câmera CCD *Jai CVS3200*, um filtro para o infravermelho, uma lente objetiva *Edmund* MMS OBJ-11. Este sistema acoplado a um microcomputador com uma placa de captura de vídeo (*Pinnacle*) permitiu também a gravação do processo de crescimento para análise futura, caso fosse necessário.

A caracterização da qualidade superficial das fibras e quanto a possível formação de defeitos foi realizada durante o crescimento e após a finalização do mesmo. Neste processo foram utilizados: um microscópio óptico da *Leica Instruments*, modelo DM-LP, com lentes de aumento de 5 à 100 vezes, filtros de regulagem de polarização e adaptador para câmera digital; um sistema de vídeo-microscópio de inspeção modelo *InfiniVar* CFM-2TM da *INFINITY Photo-Optical Company* acoplado a uma câmera CCD, e um estéreo microscópio Leica, modelo DM-LP.

5.3.2. Analise térmica (DTA/TG)

Os experimentos de analise térmica diferencial foram realizados no equipamento SDT 2960 da TA Instruments. Neste equipamento termogravimetria (TG) dinâmica é realizada simultaneamente à DTA, de modo que a cada ensaio compreendeu medições de ambos os tipos. Para os experimentos foram utilizados cadinhos de platina pura, onde a referência consistia em um cadinho vazio. Em todas as curvas a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e o gás utilizado consistia de Ar sintético (5.0 AGA) padronizado a 100ml/min. As amostras eram fragmentos das fibras com massa em torno de 25 mg e a analise da curva para o levantamento da temperatura de *onset* e de pico foi feito diretamente pelo Software Origin.

5.3.3. Difração de raios-X

A formação das fases desejadas foi verificada através de difração raios-X (DRX) das amostras pulverizadas. Foi utilizado um difratômetro "*Xpert Pro MPD*" da *Panalytcal*, do Laboratório de Raios-x, departamento de Física da Universidade do Ceará, operando em 40kV e 40mA com um catodo de Co (λK_{α}=1,7902Å) equipado com um monocromador. As amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata e peneiradas (*mesh* 325-0,04mm) para manter uma granulação homogênea e em seguida depositadas em laminas de vidro com o auxilio de silicone em pasta. Os dados foram coletados a temperatura ambiente no intervalo 2θ de 10° a 120°, com varredura em passos de 0.02°/5s. Todos os dados experimentais foram comparados com os dados disponíveis no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [76].

Analises dos difratogramas de pós, utilizando-se o método de Rietveld, de amostras preparadas a partir de fibras moídas, foram realizadas em colaboração com a Dra Vera Lucia Mazzochi, do grupo de Difração de Nêutrons do CRPq, IPEN. Foi utilizado o software GSAS (*General Structure Analysis System*) [77] e os dados padrões disponíveis no ICSD

5.3.4. Tomografia por Coerência Ótica (OCT)

Foram obtidos perfis de espalhamento ótico das fibras monocristalinas utilizando um sistema *Spectral radar OCT* padrão da *Thorlabs* com comprimento de onda central em 930nm, disponível no Laboratório de OCT do Centro de Lasers e Aplicações, IPEN. O comprimento de onda no infravermelho próximo fornece uma excelente resolução e maior profundidade de penetração. Para a análise, as fibras foram posicionadas horizontalmente em uma superfície rígida e fixas com massa de modelar a fim de manter as mesmas estáveis durante o processo. Após o ajuste da imagem, o perfil de espalhamento foi registrado juntamente com uma foto da região em contato com a ponta de prova. Posteriormente, movia-se a ponta de prova para um ponto sequente, repetindo-se o processo, de forma a percorrer todo o comprimento da fibra. Devido a limitações da montagem, a imagem do perfil de espalhamento permitiu evidenciar apenas a região superior da fibra.

5.3.5. Espectroscopia Absorção, Emissão e medidas de Tempo de vida

Amostras de fibras cristalinas, com dimensões de 5 mm em comprimento e 1,2 mm em diâmetro foram analisadas através de espectroscopia ótica. Os espectros de absorção foram obtidos em um equipamento *CARY 5000 VARIAN*. Para medidas dos espectros de emissão e de decaimento luminescente, foi utilizado um laser pulsado de Nd:YAG, *Brilhant B* da *Quantel* com gerador de segundo harmônico (GSH) e um oscilador paramétrico ótico (OPO) sintonizável de 680 a 990nm e de 1050 a 200nm da *OPOTEK*. O sinal do decaimento luminescente foi medido por tubo fotomultiplicador e um osciloscópio

digital. Os espectros de emissão foram coletados por uma fibra ótica de 100 mícrons de diâmetro, acoplada a um espectrômetro digital com CCD otimizada para a região do infravermelho próximo (720-1200nm), modelo HR 2000 (*Ocean Optics*). Todas as amostras foram previamente polidas. Os experimentos foram realizados nos laboratório de espectroscopia do CLA/IPEN em cooperação com o Dr. Laércio Gomes.

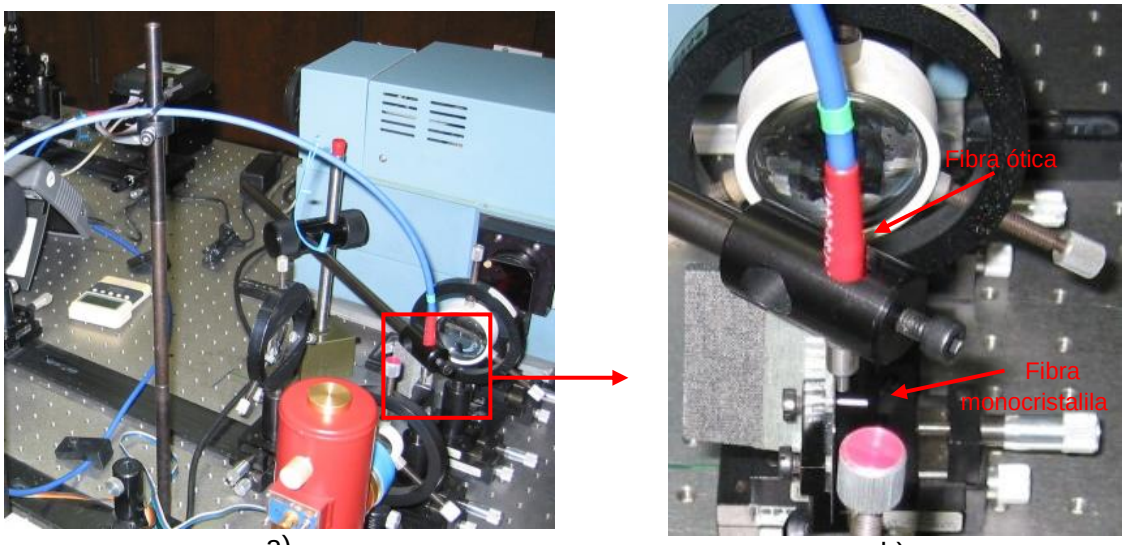
A preparação de um cristal para realização de medidas óticas requer a lapidação e polimento das amostras, e no caso de fibras monocristalinas, devido à suas reduzidas dimensões, estes procedimentos tornam-se não triviais, demandando tempo e habilidade no manuseio de equipamentos e das amostras. Para obter-se um sinal adequado nas medidas de caracterização ótica das fibras crescidas, foram cortadas amostras com 5 mm ou 10 mm de comprimento sendo as duas faces polidas. A politriz utilizada foi uma *Ultrapol End Edge* da *ULTRA TEC*, sendo esta especialmente adequada para polimento de fibras permitindo obter nas mesmas superfícies espelhadas, sem defeitos e/ou arranhões visíveis. O acompanhamento do processo é feito por meio de um microscópio óptico. Este procedimento foi realizado no laboratório de preparação de amostras do CLA-IPEN, sob coordenação do Dr. Niklaus U. Wetter.

Devido à pequena dimensão das fibras, para realização das medidas de absorção no equipamento disponível, foi fabricado um porta-amostra com dimensões adequadas para o correto posicionamento das mesmas no feixe do equipamento. Entretanto, cabe ressaltar que, o correto posicionamento que permitia a redução de ruído nas medidas só foi obtido após cuidadosa análise. Devido ao tamanho das fibras existe uma grande perda de sinal do feixe medido com relação ao feixe de referência, sendo necessário realizar a diminuição deste último de forma homogênea.

Os espectros de absorção foram realizados em um intervalo de 650 a 850 nm com passo de 0,02 nm, tempo médio de medida de 0,066s e com feixe não polarizado. Os expe rimentos foram realizados para as fibras puras e com dopagens de 0,5; 1; 2; 5 e 10 mol% de Nd^{3+}.

As medidas de espectroscopia de emissão foram realizadas em fibras de cerca de 10 mm de comprimento, a fim de diminuir as interferências nas medidas devido a fatores geométricos durante a montagem do experimento. O laser foi sintonizado em 805 nm com uma potência entre 6 a 10mJ, dependendo do sinal de resposta. A fibra foi posicionada no

mesmo porta-amostra utilizado para as medidas de absorção. Os dados foram coletados por uma fibra ótica posicionada lateralmente à fibra monocristalina e posterior ao porta-amostra (figura 5.1).



a) b)

Figura 5.1 Fotografia ilustrativa da montagem para medida de emissão de fibras $LiLa(MoO_4)_2$ dopadas com Nd. a) montagem completa, b) detalhe no suporte de fibras.

Para as medidas de tempo de vida a fibra foi posicionada em uma placa de aço inoxidável com um furo adequado a sua dimensão possibilitando o melhor encaixe possível da fibra na posição horizontal. Foi feita a excitação na direção longitudinal (direção de crescimento da fibra) e os dados foram coletados na transversal, para que o laser não danificasse o sistema de detecção da fotomultiplicadora. O laser foi sintonizado em 870 nm com uma potência entre 6 a 10 mJ, os dados foram coletados em 1064 nm.

As medidas do espectro de absorção nas fibras de LiF foram feitas perpendicularmente ao sentido de crescimento. Contudo, devido ao espalhamento da luz na superfície cilíndrica, a obtenção de um espectro acurado tornava-se inviável. Desta forma, foi necessário realizar um desbaste na superfície da fibra para torná-la plana o suficiente a fim de conseguirmos uma boa relação sinal ruído. Também foi necessária a utilização de nitrogênio como gás de purga, em fluxo constante, no espectrômetro, para minimizar os sinais de umidade e CO_2 presentes no ambiente. As medidas no infravermelho foram feitas através do modo reflexão do microscópio.

5.3.6. Caracterização da concentração de dopante por Fluorescência de raios-X

A determinação precisa da concentração do dopante em diferentes pontos de uma fibra, por método químico, normalmente utilizado em cristais macroscópicos, torna-se inviável no caso de fibras monocristalinas devido às reduzidas dimensões da amostra, além de resultar na total destruição da mesma. Desta forma, no estudo de micro-cristais (fibras) é necessária a aplicação de outra técnica para caracterização da distribuição do dopante. Em vários trabalhos, os autores utilizam para caracterização química das fibras a técnica analítica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX ou EDS).

No estudo de fibras de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$, tentativas de determinação das concentrações por micro-EDX, em equipamento convencional comercial da Shimadzu, mostraram-se pouco confiáveis, já que as linhas de fluorescência do dopante (Nd^{3+}) se sobrepõem às de íons constituintes da matriz cristalina (La^{3+}), sendo possível apenas uma análise semi-quantitativa. Por esta razão, optou-se pela realização destas medidas com um feixe monocromático Síncrotron, o qual permite sintonizar a energia incidente para não excitação de todas as bordas de absorção L do Neodímio, reduzindo assim a sobreposição dos picos de fluorescência com o constituinte da matriz (La).

Amostras de fibras cristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ com dimensões de 15 - 20 mm em comprimento, 1,0 mm em diâmetro e concentrações de 0,5, 1, 2, 5 e 10mol% de Nd, foram analisadas por micro-fluorescência de Raios-X na linha do Laboratório Nacional de Luz Síncroton - LNLS, em Campinas para determinação precisa da concentração efetiva de dopante incorporado nas fibras crescidas.

A figura 5.2 mostra um esquema do suporte das amostras da linha de micro-fluorescência disponível no LNLS [78]. A montagem consiste em um suporte com capacidade para medidas reprodutíveis e com alta resolução angular, consistindo de quatro estágios de translação mecanicamente acoplados. O uso de amostras de pequenas dimensões, como as fibras medidas ou um capilar como porta amostra, requer um alinhamento cuidadoso. Para apoiar o usuário na complicada tarefa de alinhamento, foi

criado na linha de luz padrão um pacote de software. Esta unidade permite inicialmente o ajuste ao feixe de entrada. Uma vez que o suporte está alinhado, a posição horizontal pode ser fixa e o problema é reduzido de quatro para dois graus de liberdade. Em seguida, é relativamente fácil obter uma pequena fração do feixe através da amostra. Se uma quantidade suficiente de intensidade é detectada, o ajuste fino pode ser feito automaticamente. O sinal a ser otimizado é a corrente de uma câmara de ionização por trás da amostra. A estação também inclui um microscópio óptico com zoom motorizado, e estágios X, Y, Z, θ totalmente controláveis remotamente.

Para a realização de nossas medidas, as fibras foram fixas em posição vertical no porta amostras, sendo realizado inicialmente o alinhamento do feixe e ajustes para detecção de sinal. A primeira medida foi sempre realizada no meio da fibra (em relação a seu comprimento), sendo esta estabelecida como posição x=0. Duas medidas subsequentes foram realizadas nas posições +5mm e – 5mm da posição inicial. O deslocamento ao longo da fibra em análise foi realizado automaticamente pelo sistema de translação acoplado a linha.

Os dados obtidos foram analisados pelo software *PyMCA*, disponível na rede para análises dos espectros. Tanto as medidas, como a análise dos dados, foram realizados com a colaboração do Dr. Carlos Pérez, responsável pela linha de micro fluorescência do LNLS.

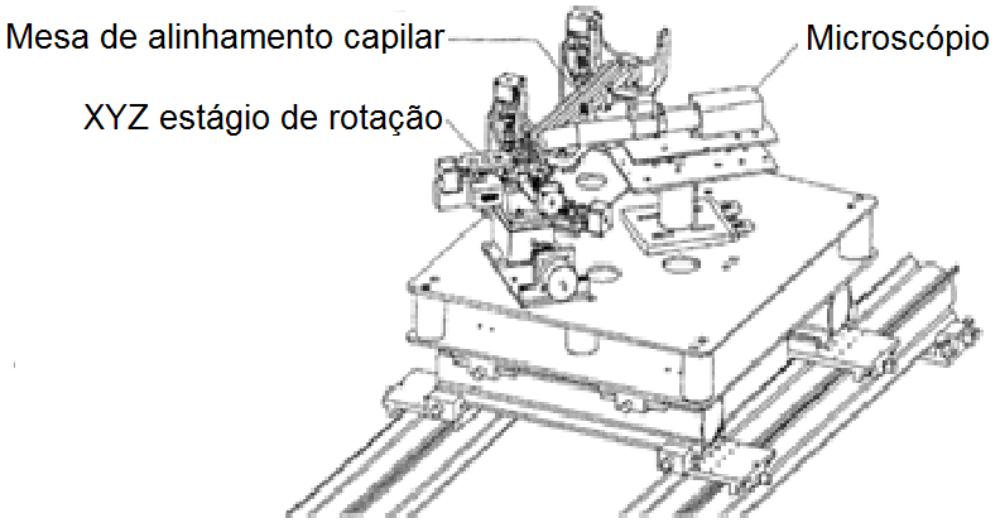


Figura 5.2 Esquema ilustrativo do suporte para micro-fluorescência.

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1. Síntese e caracterização do material de partida.

Primeiramente realizamos a síntese do composto $LiLa(MoO_4)_2$ puro (Figura 6.1), por reação de estado sólido. Foi observada a formação de material de aspecto homogêneo sem evidência de reação com o material do cadinho, não ocorrendo fusão em nenhuma região da navícula. Logo após a síntese, o material foi pulverizado/misturado em almofariz de ágata e armazenado na forma de pó. Em cada síntese realizada foi coletada uma amostra para análise por DRX, a fim de avaliar a formação da fase desejada ($LiLa(MoO_4)_2$), e/ou a possível formação de outras fases. O material restante foi reservado aos processos de crescimento de fibras monocristalinas.

Figura 6.1 Fotografia do composto $LiLa(MoO_4)_2$ sintetizado por reação de estado sólido em navículas de platina.

O difratograma experimental de DRX apresentado, na figura 6.2, mostra o padrão de difração de uma dessas sínteses, confirmando a formação da fase $LiLa(MoO_4)_2$ como fase única. Todas as amostras analisadas apresentaram resultado similar não sendo necessário, portanto, revisão do procedimento de síntese adotado para preparação dos compostos. Procedimento similar foi adotado para a síntese do composto $LiNd(MoO_4)_2$, sendo também neste caso observada a formação da fase esperada.

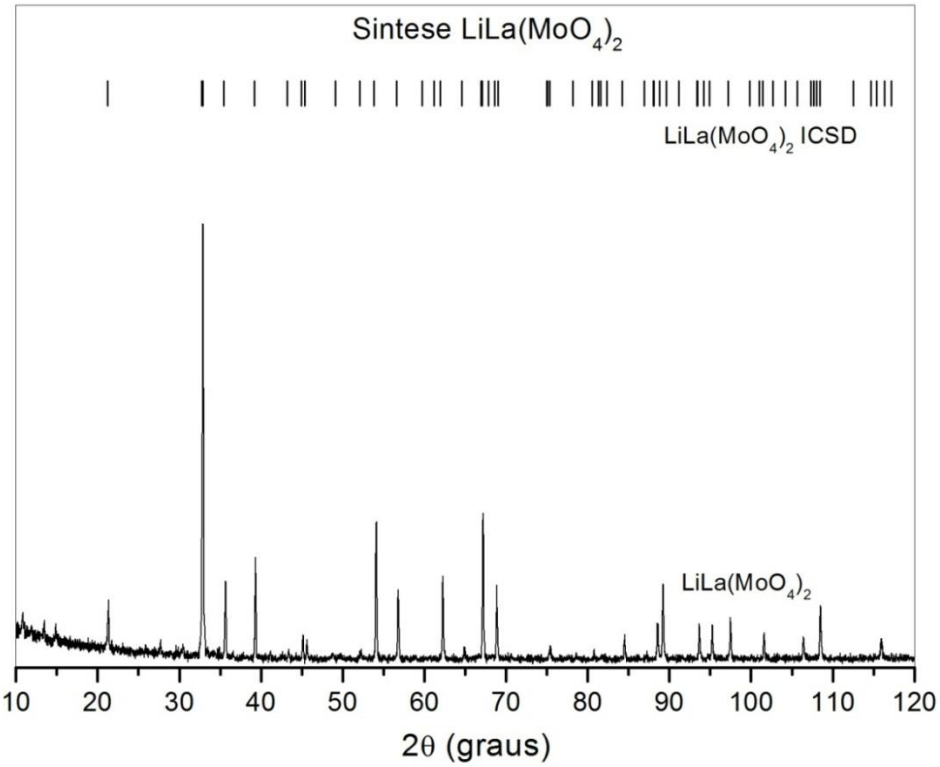


Figura 6.2 Difratograma de raios-X do composto $LiLa(MoO_4)_2$ sintetizado por reação de estado sólido.

6.2. Crescimento e caracterização de fibras puras e dopadas.

Para experiências de crescimento de fibras de $LiLa(MoO_4)_2$ puras, a partir dos materiais sintetizados, foram utilizados inicialmente cadinhos com capilares de 0,8 e 1,2 mm de diâmetro, sendo possível crescer fibras de aproximadamente 3 cm e 2 cm de comprimento, respectivamente. As fibras crescidas apresentaram diâmetros constantes em quase toda sua extensão; eram transparentes com tom levemente amarelado e com defeitos macroscópicos na superfície. Estes defeitos consistem de linhas curvas formadas com certa periodicidade em relação ao crescimento, podendo ser observados no detalhe ampliado na figura 6.3. Com base no estudo publicado por Epelbaum *et al.* [30] estes defeitos assemelham-se a formação de facetas.

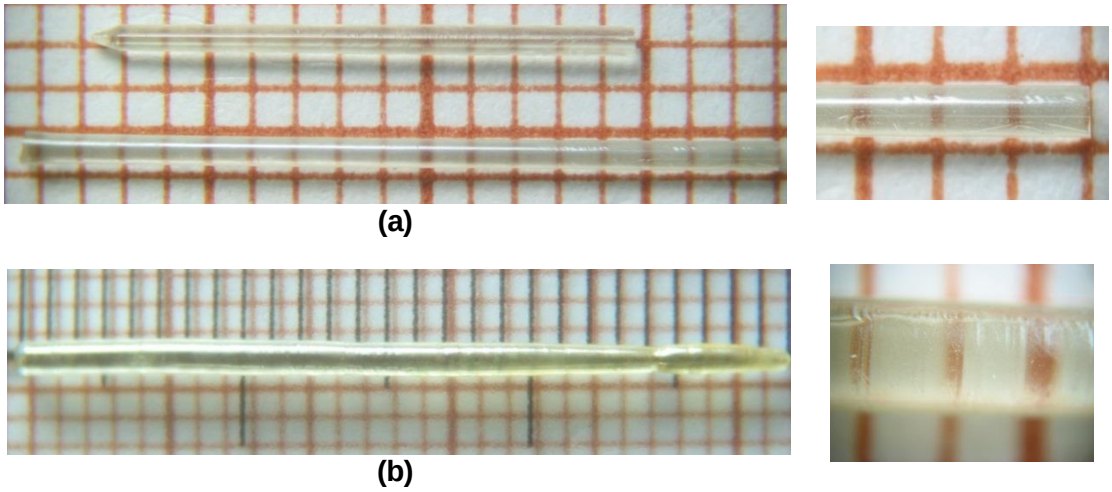
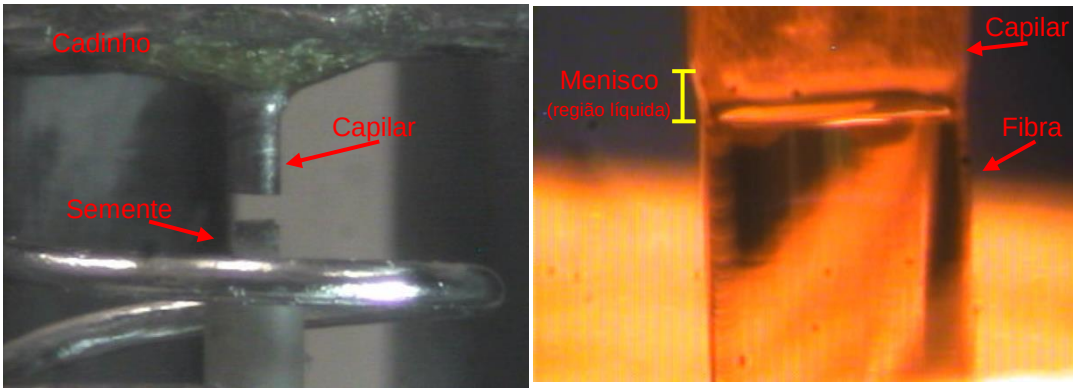


Figura 6.3. Fotografia de fibras monocristalinas puras de $LiLa(MoO_4)_2$ crescidas em cadinhos com: (a) capilar de 0,8 mm; (b) capilar de 1,2 mm.

A figura 6.4a mostra uma imagem da configuração do sistema evidenciando o capilar do cadinho através do qual é realizado o puxamento das fibras, a semente e parte da bobina secundária de aquecimento (*after-heater*). Na figura 6.4b temos a imagem ampliada do capilar/menisco/fibra (após estabilização), durante um processo de crescimento típico. É importante ressaltar que o controle do processo de crescimento é realizado pela observação contínua deste tipo de imagem, ou seja, modificações de velocidades de puxamento, potência fornecida (temperatura), e também o alinhamento da semente; quanto ocorre algum desvio durante o experimento, são ajustados durante o puxamento da fibra após observação visual do efeito (o sistema não dispõe de controle automático de diâmetro). Simultaneamente, esta imagem captada *in situ*, serve também para caracterização inicial da qualidade da fibra, em relação à formação de defeitos, durante o crescimento. Na figura 6.4b além do capilar, pode ser observado o menisco formando a região da interface sólido-líquido. Como descrito anteriormente, a geometria do menisco é um parâmetro fundamental para o controle do processo de crescimento de uma fibra monocristalina. A definição deste é dada pela altura da região líquida, ou seja, a distância entre o final do capilar e o inicio interface sólida, e o ângulo de contato ou ângulo de molhamento, no caso do crescimento estável (figura 4.2, item. 4.2). Como devido às dimensões reduzidas, o ângulo é muito difícil de ser monitorado, o parâmetro de controle visual do processo é a altura do menisco.

Dois atributos importantes para a utilização eficiente de fibras monocristalinas em sistemas óticos são: boa qualidade ótica e geometria cilíndrica uniforme, isto é, sem defeitos de superfície, uma vez que defeitos, como centros de espalhamento ou defeitos macroscópicos, podem levar a perdas óticas por dispersão da luz. Inicialmente, não foi possível obter uma região estável entre o capilar e a fibra (menisco) que permitisse o crescimento das fibras uniformes desejadas. A análise da configuração mostrou que o gradiente de temperatura possivelmente estava muito acima do ideal para o adequado controle do processo. Foi testado, então, um ajuste no arranjo experimental diminuindo-se o diâmetro da bobina abaixo do cadinho (*after heater*), bem como a distância desta ao capilar (cadinho). Esta medida visou a modificação do balanço de transferência de calor junto a interface sólido-líquido conforme descrito pela equação 4.1 no item 4.2, possibilitando melhor controle do diâmetro das fibras, bem como da altura do menisco nos experimentos posteriores.



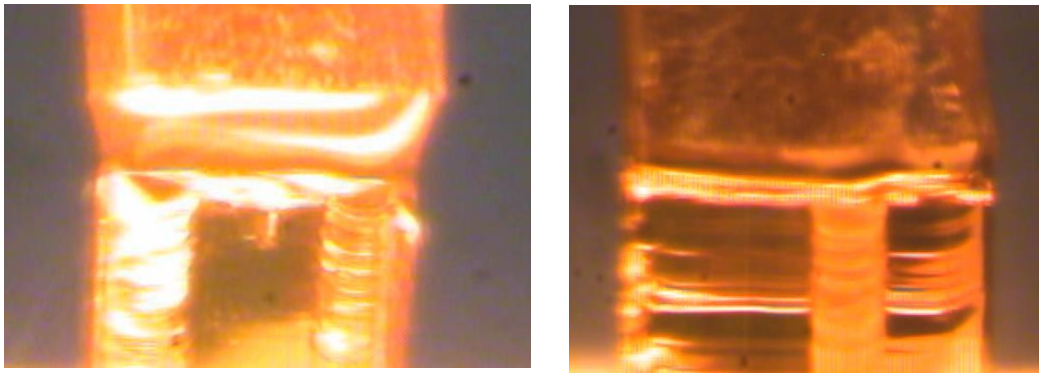
(a) (b)

Figura 6.4. Fotografia do cadinho e *after-heater* (a) antes do inicio do processo de crescimento e; (b) ampliação da região do menisco (interface sólido-líquido) durante o crescimento.

Dependendo da altura da região do menisco, observam-se situações distintas durante o processo de crescimento em vista da modificação do ângulo de contato e das condições de equilíbrio. A formação de um menisco com altura da ordem de 0,1mm resulta na formação de defeitos superficiais que envolvem toda circunferência da fibra. Neste caso a interface não se mantém estável por muito tempo durante o puxamento da fibra, chegando

a ocorrer a solidificação total da região líquida se alterações dos parâmetros de crescimento não forem realizadas. No caso oposto, onde ocorre a formação de um menisco com uma grande altura, ou seja, maior que 0,5mm, também não é obtido equilíbrio nas condições de crescimento, levando principalmente à formação de defeitos superficiais (facetas) em certas regiões da fibra. Estas duas situações são ilustradas na figura 6.5.

De acordo com o modelo proposto por Epelbaum [30, 79], para explicar o facetamento no crescimento de fibras de $LiNbO_3$, a faceta é posicionada numa região muito mais fria (*supercooled*) em relação ao resto da superfície não facetada do cristal. Isto faz com que ocorra, nesta região, um crescimento mais rápido do que na região central da fibra dando origem as facetas. Sabe-se também que o raio da faceta é dependente do ângulo entre a superfície do menisco e o plano de formação da faceta.



(a) (b)

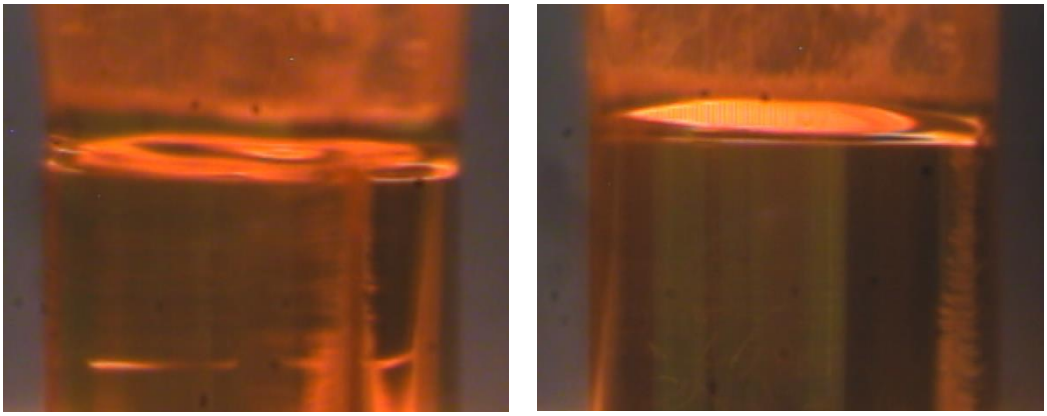
Figura 6.5. Fotografia (a) do crescimento de fibras a partir de um menisco grande (h~0,5mm); (b) do crescimento de fibras a partir de um menisco pequeno (h~0,1mm).

Essas observações experimentais estão em acordo também com a descrição do perfil do menisco, dado pela equação [4.6] (item 4.2), que relaciona a estabilidade do menisco com o ângulo de molhamento e contato, bem como aos raios da fibra e do capilar, os quais definem a altura do menisco. A figura 6.6 mostra a formação de menisco com altura intermediaria entre os extremos acima citados, para a qual se obtêm uma maior estabilidade do crescimento e a minimização da ocorrência de defeitos superficiais. Estima-se que este valor seja da ordem de 0,2 mm.

No crescimento de cristais volumétricos através da fusão, o aumento do gradiente de temperatura e a diminuição da taxa de puxamento são utilizados para reduzir ou mesmo suprimir a formação de facetas [80]. No caso do crescimento de fibras monocristalinas (ou seja, um processo controlado através da capilaridade), onde gradientes térmicos típicos já são elevados [81], problemas de facetamento também são observados com frequência. Para minimizar o efeito de facetamento durante o puxamento de fibras, publicações anteriores sugerem manter-se a altura do menisco pequena para obtenção de um crescimento mais estável [79]. Entretanto, a definição da condição ideal é sempre a que permite a obtenção de um crescimento estável por longo período de tempo. A tabela I mostra os parâmetros de crescimento de fibras puras de $LiLa(MoO_4)_2$ após a otimização do processo no sistema de μ-PD do CLA.

Tabela II Parâmetros de crescimento otimizados de fibras puras de $LiLa(MoO_4)_2$

Velocidade de puxamento	0,045mm/min (2,7mm/h)
Altura do menisco	~ 200 micrometros
Carga média	0,5 g
Dimensão do cadinho	10 mm
Diâmetro do capilar	1,2 mm
Comprimento do capilar	2,0 mm



(a) (b)

Figura 6.6. Fotografia de dois processos de crescimento de fibras monocristalinas onde se observam meniscos no intervalo de estabilidade: (a) fibra $LiLa(MoO_4)_2$ e (b) fibra dopada com 2 mol% de Nd.

No estudo de fibras dopadas observou-se, adicionalmente, uma relação entre a formação das facetas e a adição de dopante. A redução da formação de facetas foi observada em fibras dopadas mesmo com baixas concentrações de Nd^{3+} (tal como de 0,5 mol%). Para experiências realizadas com velocidades de puxamento constante ($v_{puxamento}$ = 0,045 mm/min), observou-se a redução da formação destes defeitos com o aumento da concentração do dopante. O efeito tornou-se mais visível a partir de 2 mol% de dopagem (figura 6.7b). Considerando-se que a forma do menisco é dependente de parâmetros como a tensão superficial e viscosidade, o efeito observado de redução de facetas nas fibras de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd^{3+}, devido à concentração crescente de Nd, pode ser explicado levando-se em consideração que: a inserção do dopante modifica as propriedades do líquido em fusão e, consequentemente, o equilíbrio de forças na interface. Este efeito gera uma diferente geometria para o menisco, bem como, diferentes gradientes de temperatura no líquido, desfavorecendo a formação destes defeitos.

A figura 6.7 mostra fibras dopadas obtidas com diâmetro constante e comprimento de cerca de 18 mm. As mesmas possuem uma leve coloração lilás que aumenta proporcionalmente com a concentração de Nd^{3+}. Foram crescidas fibras com concentrações nominais de 0,5; 1; 2; 5 e 10 mol% de Nd^{3+}. Apesar da configuração de crescimento semelhante utilizada no crescimento de fibras dopadas, observou-se maior estabilidade e fusão mais homogênea relativamente as fibras de $LiLa(MoO_4)_2$ puras. Foi possível reduzir significativamente os defeitos superficiais, como pode ser observado na figura 6.7, porém

até o presente momento não conseguimos eliminá-los completamente ao longo de todo o comprimento das fibras.

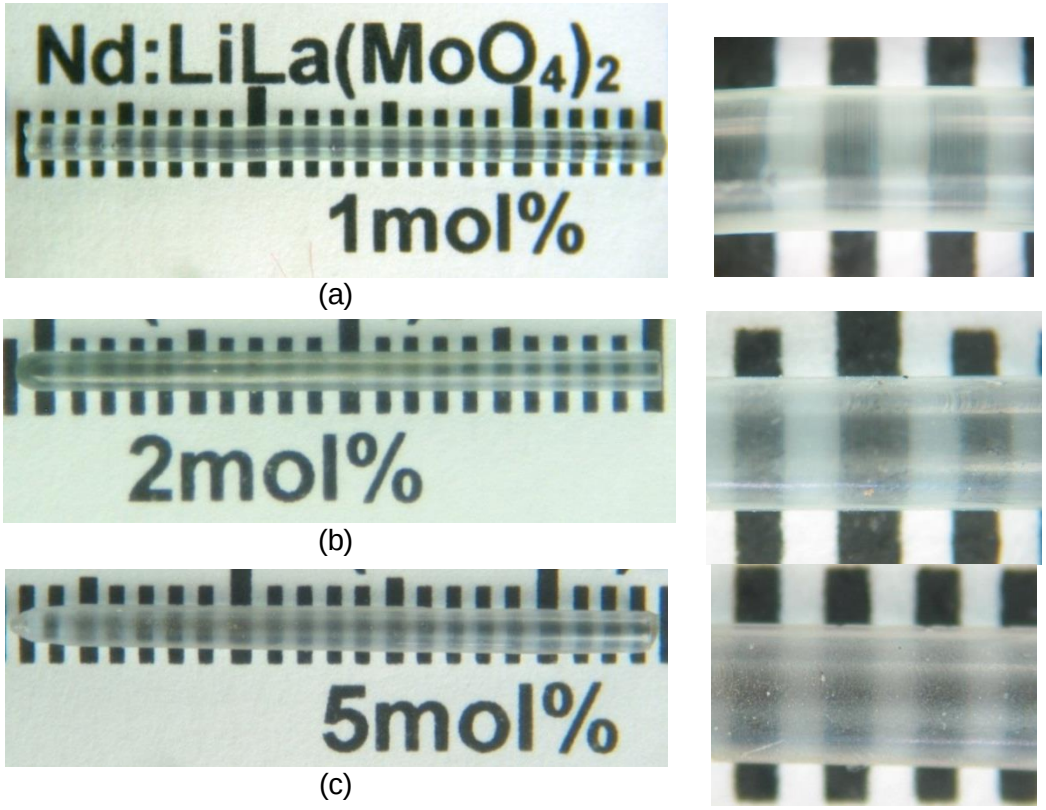


Figura 6.7. Fotografia de fibras de $LiLa(MoO_4)_2$ dopadas com Nd^{3+} em diversas concentrações: a) 1 mol%, b) 2 mol% e c) 5 mol%.

É importante salientar que optou-se, no caso de fibras dopadas, pelo crescimento de fibras de 1,2 mm de diâmetro (em detrimento a fibras de 0,8 mm), pois fibras de maiores dimensões são mais robustas e apresentam maior facilidade para manipulação nos processos de caracterização.

Foram realizadas também medidas de DTA nas fibras de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd^{3+} para verificar possíveis mudanças no comportamento de fusão destas com a adição de dopante. Podemos observar na Figura 6.8 que as fibras de $LiLa(MoO_4)_2$ apresentam um pico de fusão largo característico da fusão da solução sólida (variação de composição local), porém com a introdução de Nd^{3+} na matriz ocorre o estreitamento na base deste pico, indicando a mudança de composição na direção de uniformização para uma fase singular. Ainda com relação ao comportamento na fusão, observamos um aumento na temperatura de *onset*)

[54] com a adição de Nd^{3+} o que pode ser explicado, levando-se em conta o fato de que a temperatura de fusão do composto $LiNd(MoO_4)_2$ ($T_{fusão}$=1100°C) [54], que é utilizado para a dopagem da matriz, é maior que a do composto inicial $LiLa(MoO_4)_2$ ($T_{fusão}$=930°C) [7, 31]. Todavia, não foi possível verificar um aumento gradativo da temperatura de fusão deste material com o aumento da concentração de Nd^{3+}. Observamos que a temperatura de fusão se mantém aproximadamente constante, para todas as dopagens estudas neste trabalho. As pequenas variações da temperatura de *onset* observadas nas curvas de 1, 5, 10mol%, são muito pequenas para inferir uma mudança de comportamento real para diferentes concentrações, podendo estar relacionadas a incertezas das medidas.

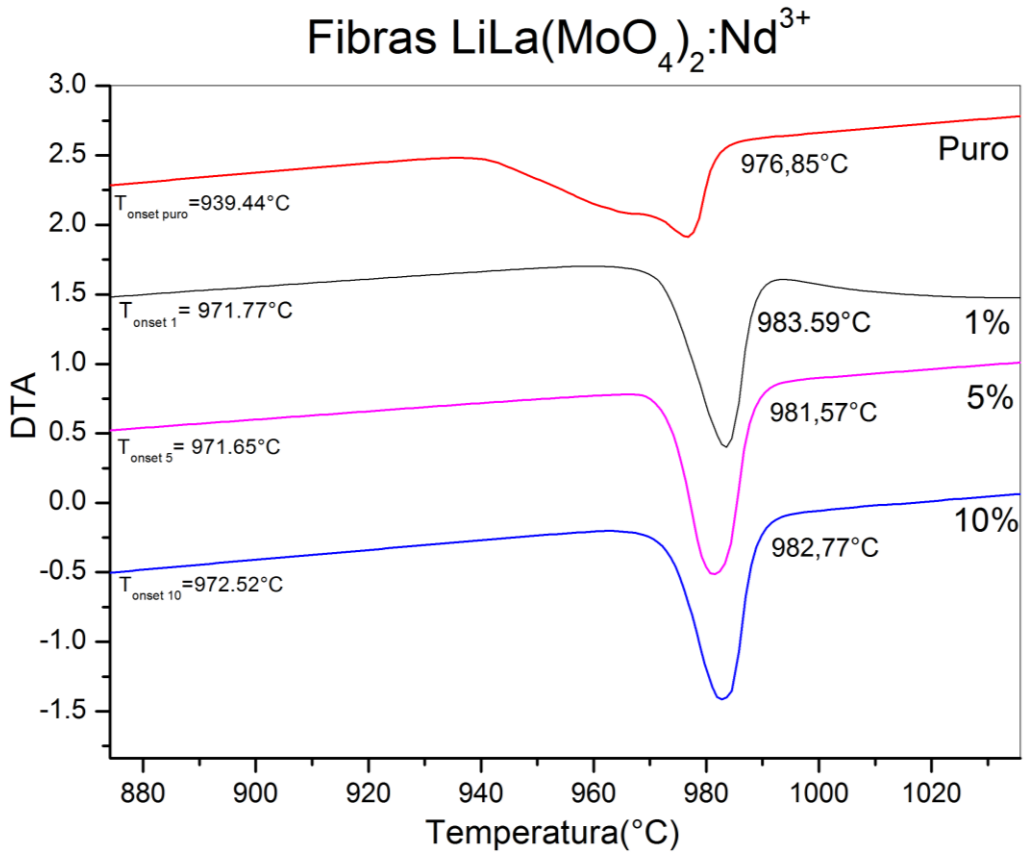


Figura 6.8. Gráfico das curvas de DTA de fibras de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ com temperaturas de *onset* e de pico para cada concentração.

As curvas de TG (realizadas simultaneamente as de DTA) da amostra pura tanto quanto as curvas das dopadas não evidenciaram perda de massa durante o aquecimento até a fusão.

Tabela II Valores de temperaturas de *onset* e temperaturas de pico de fusão das medidas de DTA de fibras de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$.

Concentração de Nd^{3+} (mol %)	Temperatura de *onset* (°C)	Temperatura de Pico (°C)
0	939,44	976,85
1	971,77	983,59
5	971,65	981,57
10	972,52	982,77

6.3. Caracterização estrutural

As fibras obtidas foram caracterizadas por OCT a fim de avaliar a formação de defeitos internos, como por exemplo, centros de espalhamento. Os perfis óticos obtidos por OCT são mostrados na Figura 6.9; a cada medida foi também registrada uma imagem da respectiva região onde foi obtido o perfil. A análise destas imagens permite observar grandes regiões sem defeitos internos (Figura 6.9a). As imagens obtidas ao longo da fibra demonstram que os centros de espalhamento (Figura 6.9b e c) aparecem sempre em associação com alguma instabilidade durante o crescimento. Uma vez que o nosso equipamento de μ-PD tem apenas controle manual, o aumento da altura do menisco (variação do raio da fibra), devido ao sobreaquecimento do líquido por variação do balanço de transferência de calor ao longo do processo é o principal agente da formação de tais defeitos internos. Este efeito pode ser observado na Figura 6.9b, onde nota-se uma variação de diâmetro durante o crescimento e a formação de diversos centros de espalhamento no perfil ótico associado a essa região. A Figura 6.9c e Figura 6.9d ilustram a formação de defeitos internos associada às instabilidades no final (redução de diâmetro) e no inicio do processo de crescimento, respectivamente. Logo após o toque da semente nos momentos iniciais do crescimento ainda não se atingiu estabilidade no processo.

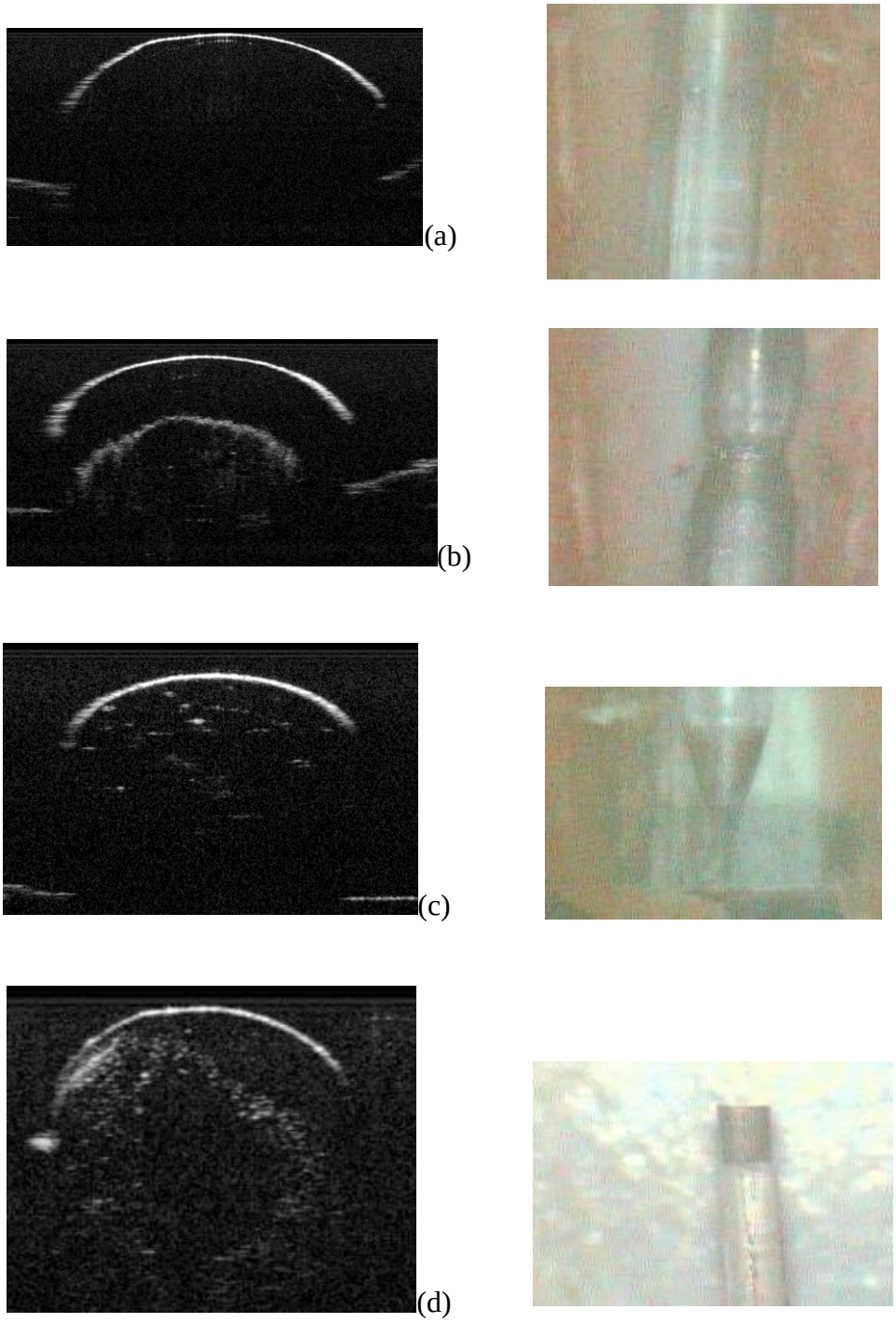


Figura 6.9. Perfis óticos e fotografias da região caracterizada por OCT: (a) região sem defeitos internos; (b) região de variação de diâmetro por instabilidade; (c) variação no diâmetro no final do crescimento; (d) instabilidade inicial no toque da semente.

A determinação da estrutura cristalina das fibras foi realizada por amostragem, uma vez que era necessária a destruição das fibras para análise por DRX. Existe uma discordância em relação aos trabalhos já publicados sobre a estrutura de cristais de

$LiLa(MoO_4)_2$. Alguns autores citam que o mesmo cristaliza-se na simetria $I4_1/a$ correspondendo a ficha ICSD cc. 261829 - $LiLa(WO_4)_2$) – onde Li e La compartilham a mesma posição 4a [82]; outros autores mencionam a cristalização no grupo $I\bar{4}$, correspondente a ficha ICSD cc. 156471, similar a estrutura do $NaGd(WO_4)_2$, onde os íons Li e La dividem diferentes posições 2d e 2b [7,61]. Outros trabalhos mencionam ainda o grupo $I4_1/a$, mas considerando que os íons Li e La não compartilham os mesmos sítios, isto é, o La ocupando uniformemente os sítios 4b e o Li uma posição especial próxima ao La [83]; estes dados foram obtidos em amostras na forma de pó por difração de nêutrons (ICSD cc. 63226- $Li_{0.3125}La_{0.5625}MoO_4$). Kolesov [84] propõe ainda uma descrição sobre a ordenação da rede para alguns molibdatos tetragonais duplos. Neste contexto, a ordenação significa uma redução da simetria pontual da rede, influenciando as propriedades óticas dos materiais. De acordo com estes trabalhos, diferentes níveis de simetria tetragonal podem ser considerados para cristal de $LiLa(MoO_4)_2$, isto é, desde a mais alta $I4_1/a$ até a menor correspondente a $I\bar{4}$.

A fim de verificar a simetria das fibras de $LiLa(MoO_4)_2$, foram inicialmente analisadas por DRX apenas as fibras puras. No refinamento da estrutura, utilizando-se o método de Rietveld, foram consideradas três possíveis estruturas reportadas em trabalhos da literatura [82,83,83]. A estrutura de cristais de $LiLa(MoO_4)_2$ citadas e nossos resultados são mostrados na tabela III, sendo *a* e *c* os parâmetros de rede da cela unitária e V o seu o volume; O^{-2} (x, y e z) as posições do átomo de oxigênio; R_P o fator de discordância, o qual descreve a variação percentual do ajuste em relação aos dados experimentais e R_{WP} o fator de discordância ponderado. Os fatores de ocupação do Li e do La foram iguais a 0,48 e 0,52, respectivamente, em acordo com os dados da literatura. Os átomos de oxigênio não preencheram completamente as posições *16f*.

Na comparação dos resultados todas apresentaram resultados compatíveis; entretanto, uma analise detalhada dos difratogramas levou-nos a definir que o melhor ajuste entre os padrões experimentais e teóricos (Figura 6.10) foi observado para a estrutura desordenada de simetria $I4_1/a$, onde Li e La partilham a mesma posição (*4a*) e, Mo e O ocupam as posições *4b* e *16f*, respectivamente. Os parâmetros estruturais neste caso apresentaram também melhor precisão.

Tabela III Resultados de Refinamento por Rietveld da difração de Raios-X das amostras de fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ puras

Estrutural/parâmetros refinados	ICSD#63226 SG no. 88 ($I4_1/a$)	Este trabalho (*1)
a (Å)	5,3350(1)	5,33545(12)
c (Å)	11,7584(3)	11,74561(50)
V ($Å^3$)	334,67	334,363(15)
$O^{-2}(1)$: x	0,14121(2)	0,1573(20)
y	0,0117(2)	0,0162(18)
z	0,2073(1)	0,20641(75)
F	1,0000	0,9608
R_P	0,04	0,12
R_{WP}		0,16
χ^2 reduzido		1,08

Estrutural/parâmetros refinados	ICSD#261829 SG no. 88	Este trabalho (*2)
a (Å)	5,32536(5)	5,335770(97)
c (Å)	11,5983(1)	11,74315(37)
V ($Å^3$)	328,93	334,333(12)
$O^{-2}(1)$: x	0,7332(11)	0,7401(15)
y	0,57734(13)	0,6111(16)
z	0,0447(5)	0,04737(73)
F	1,0000	0,8686
R_P	0,0905	0,12
R_{WP}		0,15
χ^2 reduzido		1,03

Estrutural/parâmetros refinados	ICSD#156471 SG no. 82 (I-4)	Este trabalho (*3)
a (Å)	5,2440(5)	5,33267(10)
c (Å)	11,3794(14)	11,73292(42)
V ($Å^3$)	312,93	333,655(13)
$O^{-2}(1)$: x	0,239(2)	0,221(31)
y	0,153(2)	0,284(57)
z	0,0842(16)	0,0715(92)
F	1.0000	1,0000
$O^{-2}(2)$: x	0,243(2)	0,2633(43)
y	0,346(2)	0,3300(35)
z	0,1655(16)	0,1670(16)
F	1,0000	1,0000
R_P	0,07	0,12
R_{WP}		0,15
χ^2 reduzido		1,05

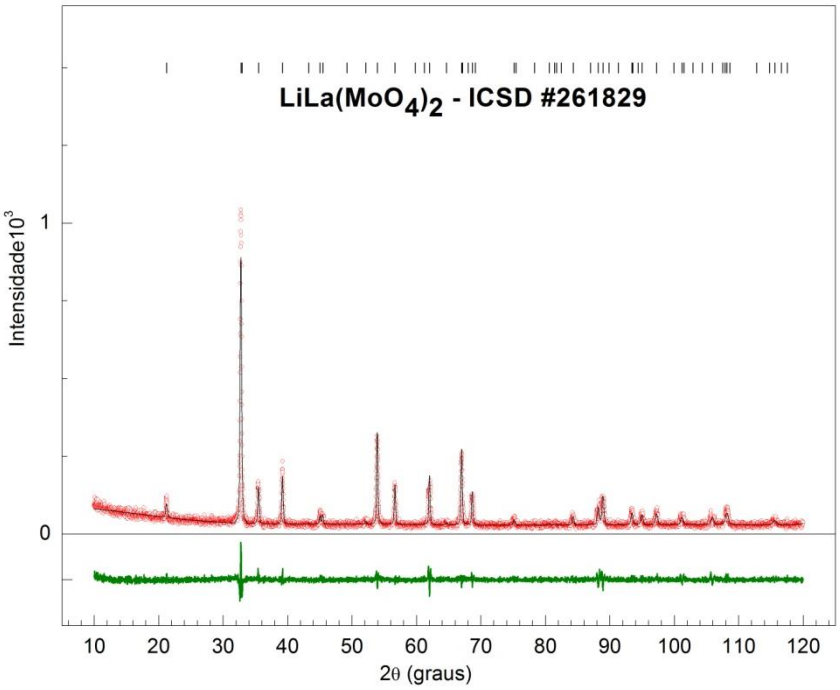


Figura 6.10. Difratograma de raios-X com o refinamento pelo método de Rietveld dos dados de fibra de monocristalina de $LiLa(MoO_4)_2$. Os dados experimentais são descritos pelos círculos vermelhos, o refinamento pela linha preta e a diferença entre ambos pela linha verde. Os parâmetros de refinamento estão listados na Tabela III.

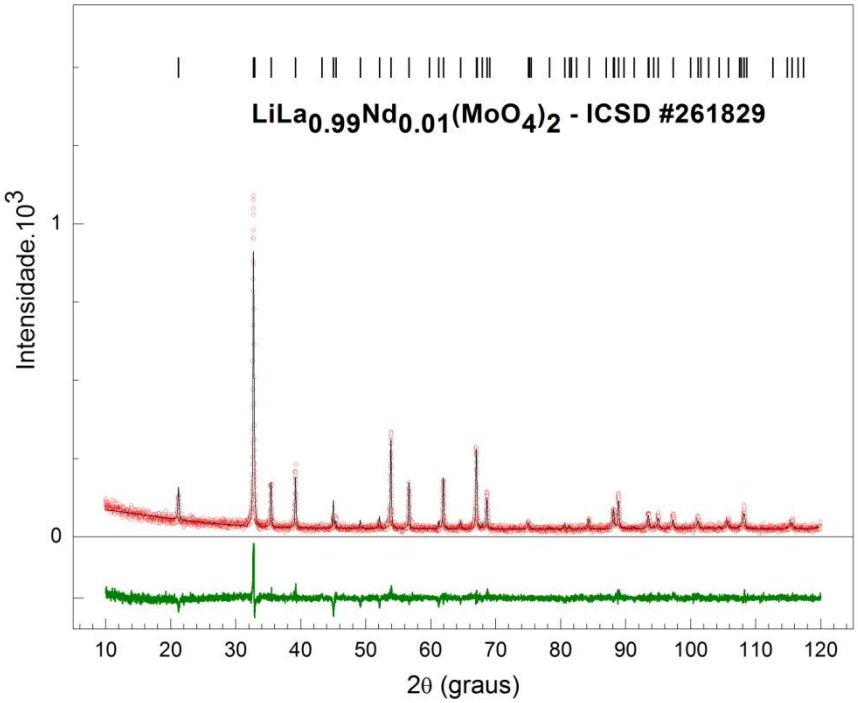


Figura 6.11. Difratograma de raios-X com o refinamento pelo método de Rietveld dos dados de fibra de monocristalina de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd. Os dados experimentais são descritos pelos círculos vermelhos, o refinamento pela linha preta e a diferença entre ambos pela linha verde. Os parâmetros de refinamento estão listados na Tabela V.

Na tabela IV são apresentados os parâmetros cristalográficos obtidos em estudo similar realizado para uma fibra de $LiLa(MoO_4)_2$ dopada com Nd^{3+} . Foi considerada a simetria $I4_1/a$, sendo a ocupação do Li, La e Nd para posição 4a mantida fixa nas proporções 0,48, 0,51 e 0,01, respectivamente. Conforme esperado, observa-se a formação de uma fase única correspondente ao composto estudado. A figura 6.11 mostra os difratogramas teórico e experimental e a diferença para a amostra dopada.

Tabela IV. Resultados de Refinamento por Rietveld da difração de Raios-X das amostras de fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ dopadas com Nd^{3+}

Estrutural/parâmetros refinados	$Nd:LiLa(MoO_4)_2$
a (Å)	5,332139(87)
c (Å)	11,75633(34)
V (Å^3)	334,253(11)
Li/La(Nd) (*4a*)	(0, 1/4, 1/8)
F	0.48 / 0.51 / 0.01
Mo (*4b*)	(1/2, 3/4, 1/8)
F	1,0
O^{-2} (*16f*): x	0,8045(22)
y	0,5062(40)
z	0,0472(10)
F	0,8861
R_P	0,13
R_{WP}	0,16
χ^2 reduzido	1,10

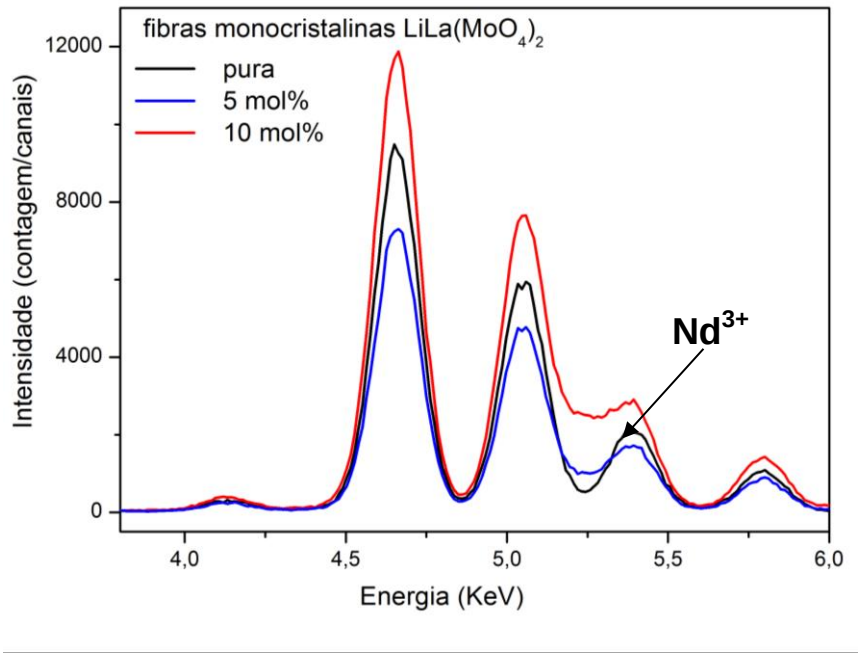
A tabela V mostra os valores obtidos para os parâmetros de rede das fibras dopadas no refinamento pelo método de Rietveld. A análise dos resultados mostra uma redução no volume da cela unitária com o aumento da incorporação de Nd^{3+}. Este fato esta dentro do esperado, uma vez que a o raio iônico do Nd^{3+} é menor que o do La^{3+}, o que pode estar associado às mudanças de comportamento relacionadas ao crescimento já descritas anteriormente.

Tabela V. Parâmetros de rede refinados para amostras de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd.

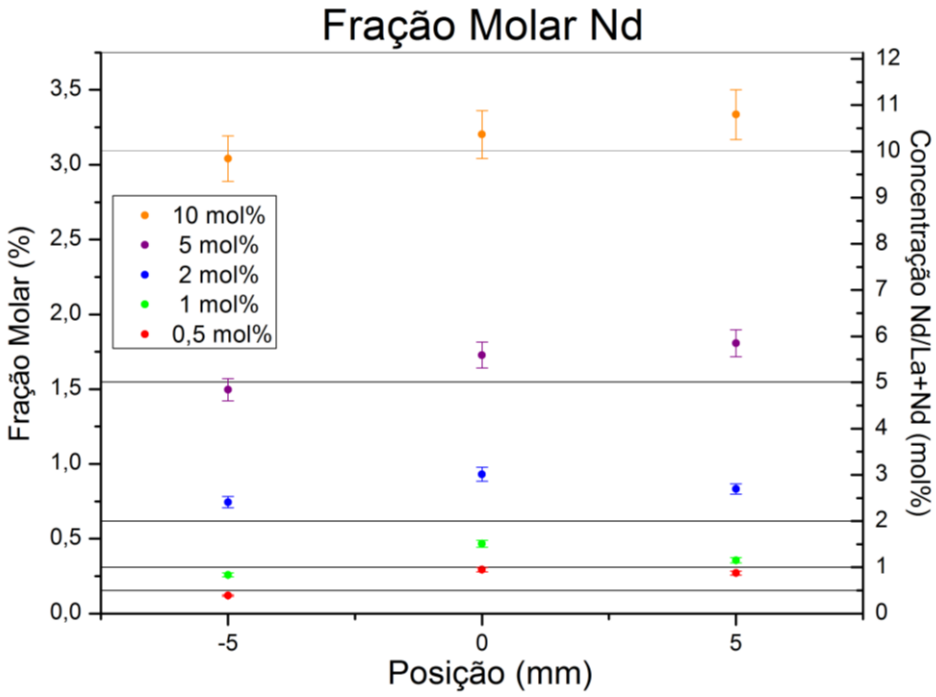
	a (Å)	*c* (Å)	V (Å^3)
Pura	5,33545(12)	11,74561(50)	334,363(15)
1%Nd	5,332139(87)	11,75633(34)	334,253(11)
5%Nd	5.32694(14)	11.74143(53)	333.179(19)

Devido à sobreposição das linhas de fluorescência do La^{3+} e do Nd^{3+}, não foi possível, com equipamentos convencionais obter dados precisos (análise quantitativa) das concentrações reais do dopante incorporado na matriz. Entretanto, testes experimentais demonstraram que o uso de feixe monocromático de luz síncroton permite sintonizar a energia incidente para não excitar todas as bordas de absorção do Lantânio e Neodimio, reduzindo desta forma a sobreposição dos picos de fluorescência dos dois elementos. Devido à alta intensidade do feixe na linha de fluorescência de raios-X do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, obteve-se dados com a precisão necessária para determinação da concentração real de dopante incorporada nas fibras monocristalinas.

A Figura 6.12(a) apresenta os espectros de fluorescência, e conforme já esperado, nas fibras com concentrações maiores, observa-se maior diferenciação entre os picos de fluorescência do Nd^{+3} e do La^{+3}, especialmente na região de 5,2 Kev onde é possível evidenciar a maior contribuição do Nd^{3+} no espectro. As medidas foram realizadas perpendicularmente ao sentido de crescimento e em três pontos distintos das fibras monocristalinas (inicio, meio e fim), sendo os valores calculados apresentados na Figura 6.12(b). Em todos os casos observa-se a incorporação de dopante próximo ao valor nominal. Porém, é possível observar também um leve aumento da incorporação de Nd^{3+} durante o crescimento, efeito este mais visível para as amostras com maior dopagem. Este fenômeno pode ser devido ao coeficiente de segregação levemente diferente da unidade, ou também devido ao fato de que o composto $LiLa(MoO_4)_2$ é uma solução sólida, existente em ampla faixa de concentrações (48-78mol% de $LiMoO_4$); caso ocorra evaporação preferencial do composto $LiMoO_4$ (de menor T_f que o $La_2(MoO_4)_3$) ter-se-á a formação de uma solução sólida com maior concentração de La^{3+}. Consequentemente, o valor de incorporação de Nd^{3+} em relação à fração molar, ou seja, com relação ao composto como um todo aumentaria levemente.



(a)



(b)

Figura 6.12. Gráficos (a) de espectro de fluorescência de raios-X em diferentes concentrações e; (b) de distribuição da fração molar experimentais, medidos com relação posição e, comparados a valores nominais. As linhas horizontais representam os valores nominais para as amostras de diferentes dopagens.

Podemos observar na Figura 6.13 que a fração molar de La^{3+} na matriz $LiLa(MoO_4)_2$ realmente está acima de 29,83%, valor este de fração molar calculada para proporção

50:50 de Li:La. Desta forma, podemos considerar que a relação de substituição de Nd/La é constante para cada concentração.

A média dos valores experimentais de incorporação de Nd^{3+} é mostrada na Figura 6.14 e é apresentada a comparação com valores nominais calculados para as diferentes concentrações de Nd. Os valores experimentais e calculados são muito próximos, evidenciando a grande aceitação deste elemento terra rara na matriz $LiLa(MoO_4)_2$. Esta concordância evidencia também que o coeficiente de segregação do Nd nesta matriz cristalina é próximo à unidade.

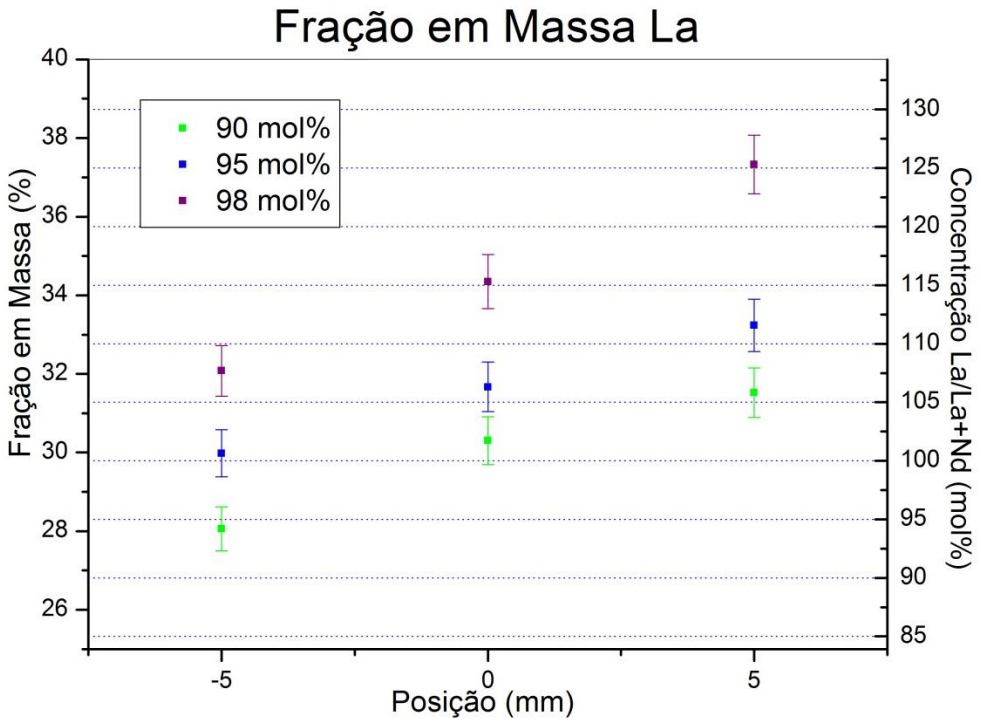


Figura 6.13. Gráfico da distribuição experimental das frações molares do La medidos com relação a posição, e comparados a valores teóricos.

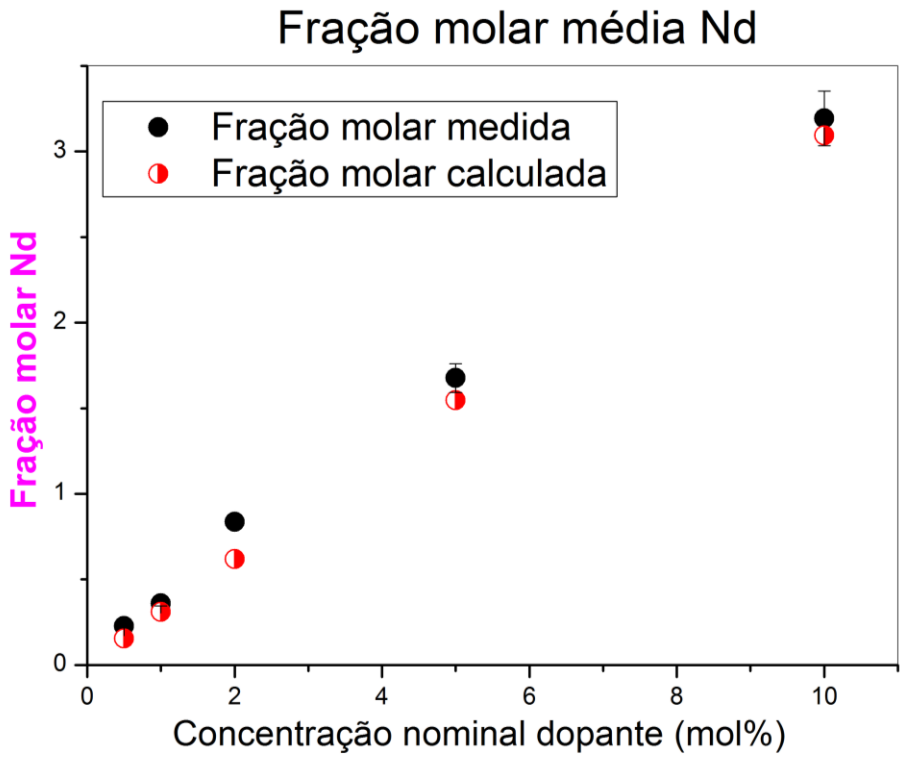


Figura 6.14. Gráfico de comparação da media dos dados experimentais com valores teóricos de fibras de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ quanto a concentração do dopante Nd.

6.4. Espectroscopia de absorção, emissão e medidas de tempo de vida

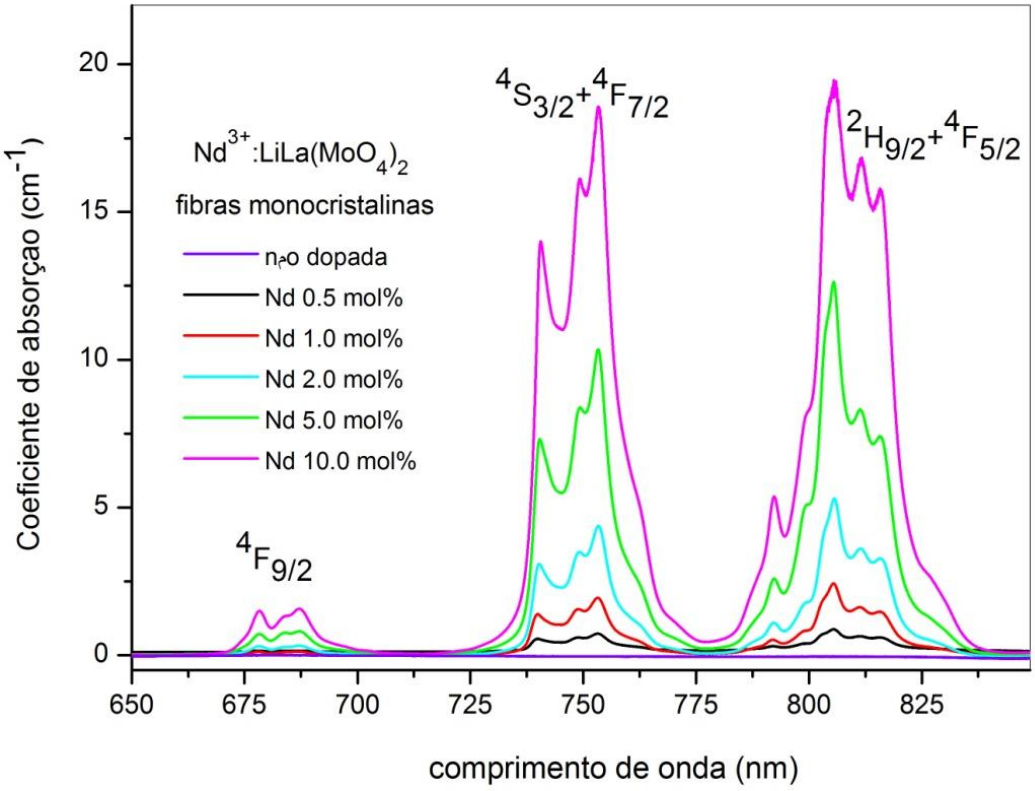
Para medidas do espectro de absorção em fibras monocristalinas foi preparado um porta-amostra adequado para facilitar o correto posicionamento das mesmas no feixe. Entretanto, cabe ressaltar, que devido ao pequeno diâmetro das fibras, houve a necessidade de se efetuar um posicionamento cuidadoso da amostra no feixe de medida a fim de minimizar os ruídos inerentes a esta medida. Cabe mencionar ainda que também devido ao ao pequeno diâmetro da fibra existe uma grande perda de sinal transmissão com relação ao sinal de referência sendo necessário a utilização de um filtro de atenuação homogênea na referencia. Os espectros de absorção foram realizados em um intervalo 650 a 850 nm com passo de 0,02 nm, tempo médio de medida de 0,066s e com feixe não polarizado. Os experimentos foram realizados para as fibras com dopagens de 0; 0,5; 1; 2; 5 e 10 mol% de Nd^{3+}. Os espectros de absorção confirmam a incorporação do Nd^{3+} nas fibras e, como esperado mostram um aumento no coeficiente de absorção com aumento da concentração de dopante.

O espectro de absorção de fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ em diferentes concentrações são mostrados na Figura 6.15, onde observa-se a existência de um pico de absorção forte próximo a 875 nm, responsável pela excitação direta do nível fluorescente $^4F_{3/2}$. Os espectros de luminescência medidos para duas concentrações são mostrados na Figura 6.15b. Os mesmos foram obtidos na região do visível ao infravermelho utilizando um espectrômetro com CCD; sendo que não observamos nenhuma luminescência na região do visível o que evidência a não ocorrência de processos de conversão ascendente luminescente (*upconversion*) sob excitação com laser pulsado em 791 nm (10 mJ). Três emissões foram observadas a 300 K utilizando-se os comprimentos de onda de 791 nm ou 875 nm para excitação das fibras de $LiLa(MoO_4)_2:Nd$: i) emissão em 1330 nm devido a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; ii) emissão em 1070 nm partir da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{11/2}$; e iii) emissão em 870 nm a partir da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Além disso, nota-se uma emissão anti-Stokes e uma Stokes (um fônon) lateral localizada perto de 812 nm e 950 nm, respectivamente conforme é mostrado na Figura 6.15b. De acordo com a nossa investigação ambas as emissões de bandas laterais têm a mesma característica de tempo de decaimento do nível $^4F_{3/2}$.

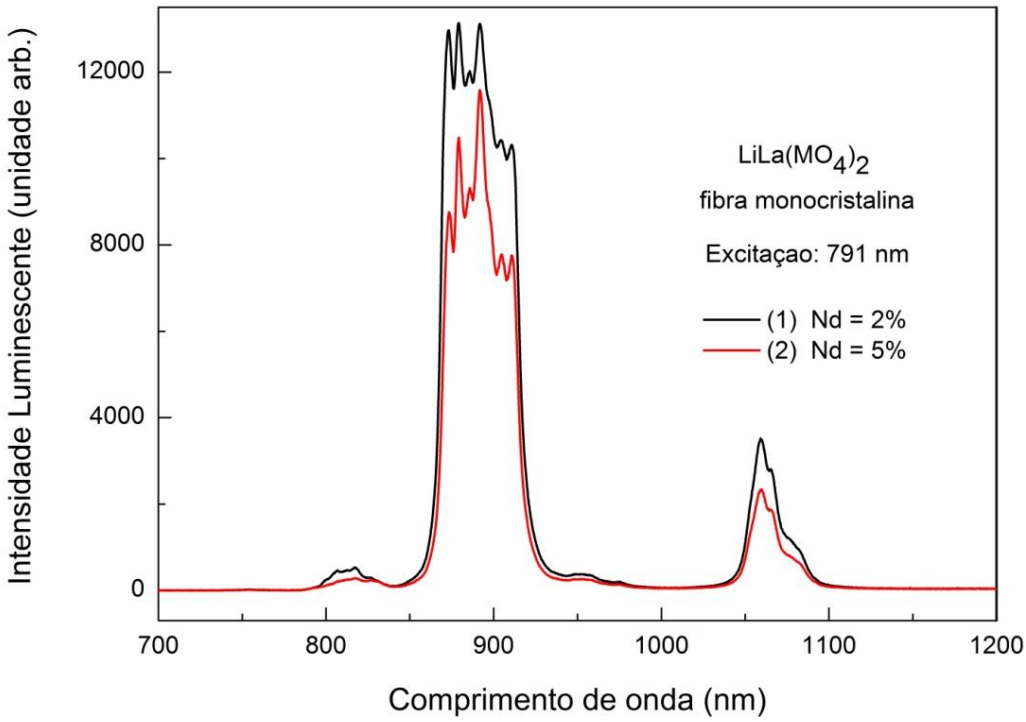
A Figura 6.16a mostra as características de decaimento da emissão em 1064 nm para as amostras dopadas com concentração $[Nd^{3+}]$ = 0,5, 1, 2, 5 e 10 mol% (linhas pretas). O decaimento luminescente foi ajustado utilizando-se o modelo de Burshtein [85].

$$I(t) = I_0 \, exp(-\gamma\sqrt{t} - t/\tau_m) \qquad (6.1)$$

Onde $\gamma(s^{-1/2})$ é o parâmetro de transferência direta de energia e τ_m é a parte exponencial do decaimento, que inclui a migração de excitação e o decaimento radiativo. O tempo de vida total (τ) é obtido por integração da equação 6.1. Os melhores ajustes são mostrados na Figura 6.16a (linhas vermelhas).



(a)



(b)

Figura 6.15. Gráfico dos espectro de absorção de fibras de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd^{3+} (0-10mol%) em T =300K; (b) Espectro Luminescente depois de um pulso de 4ns excitado em 791nm em fibra de $LiLa(MoO_4)_2$: Nd^{3+} (2 e 5 mol%) em T=300K.

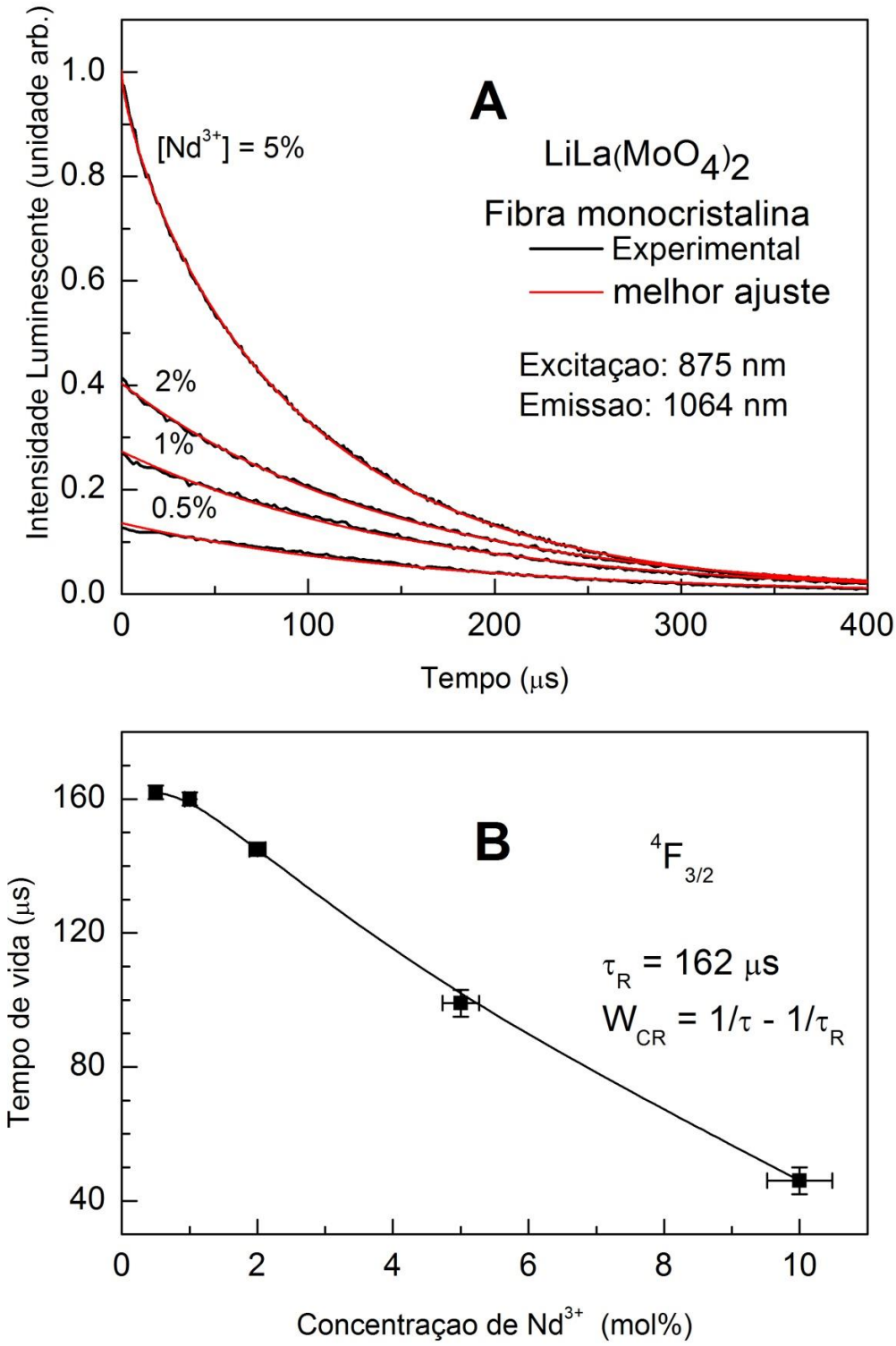


Figura 6.16. Gráficos do (a) Tempo de decaimento luminescente medido para o nível $^4F_{3/2}$ em 1064nm (linha preta) sob excitação de um laser pulsado em 875nm para [Nd^{3+}] = 0,5, 1, 2 e 5 mol%; (b) Tempo de vida em função da concentração de Nd^{3+} onde τ_R e W_{nR} são negligenciados.

Tabela VI. Tempo de decaimento luminescente medido do nível $^4F_{3/2}$ da fibra monocristalina de $LiLa(MoO_4)_2$: Nd em T=300K.

$[Nd^{3+}]$ (mol%)	Tempo de decaimento τ_5 (μs)	Eficiência luminescente η_ℓ
0.5	162	1
1	160	0.987
2	146	0.895
5	99	0.611
10	46	0.284

O tempo de decaimento de luminescência medido para o nível $^4F_{3/2}$ foi τ_5 = 162 μs (Nd = 0,5 mol%) (ver Tabela VIVI) e o tempo de vida radiativa calculada, τ_R = 151 μs [59], apresentando uma eficiência de luminescência intrínseca de 100% ou η_ℓ = 1. Para comparação, η_ℓ = 0,5 foi obtido para um cristal de $LiLa(WO_4)_2$:Nd [59]. A eficiência de luminescência, definida por $\eta_\ell = \frac{\tau_i}{\tau_R}$, foi determinada para este nível de energia. Observou-se uma diminuição da eficiência de luminescência do nível $^4F_{3/2}$ com o aumento da concentração de Nd^{3+}, como visto na Figura 6.16b. Este efeito é explicado como sendo devido a processo de relaxação cruzada (*cross-relaxation*) envolvendo os níveis $^4F_{3/2}$ e $^4I_{9/2}$ como descrito a seguir: $Nd^{3+}(^4F_{3/2}) + Nd^{3+}(^4I_{9/2})$ x $Nd^{3+}(^4I_{15/2}) + Nd^{3+}(^4I_{13/2})$. Este processo não radiativo compete com o processo de decaimento intrínseco com taxa igual a $1/\tau_{R5}$. A taxa de relaxação cruzada, W_{CR} (s^{-1}) foi obtida utilizando a relação: $W_{CR} = 1/\tau_5 - 1/\tau_{R5}$ em que τ_5 é o tempo de vida medido (experimental) e τ_{R5} é o tempo de vida radiativa igual a 160μs (valor obtido por extrapolação da curva da Figura 6.16a para [Nd] $\rightarrow$ 0). Os valores experimentais de taxas $W_{CR}(s^{-1})$ são dados na Tabela VII VII e foram plotados versus a concentração de Nd^{3+} exibindo uma lei de dependência com a potência, $W_{CR} = A[Nd]^b$ para parâmetros A = 162.94 $(mol\%)^{-1.98}$ s^{-1} e b = 1.98 (R^2 = 0.999).

Tabela VII – Valores Experimentais (τ_5) e calculados de tempo de vida intrínseco (τ_i) e radiativo (τ_R), ramificações luminescentes (β_{51}, β_{52}, β_{53}), taxas de decaimento multifonon (W_{nR}), e W_{CR} em função da concentração de Nd^{3+} em fibras de $LiLa(MoO_4)_2$.

Nível (posição energética)[b]	Tempo de vida radiativa [a]	(Tempo de decaimento total intrínseco)	Ramificações[c]	$W_{nR}(i \rightarrow j)$ (s^{-1}) [a]
$^4F_{5/2}$ ($i = 6$) (12504 cm^{-1})	-	τ_6 = 2.57 ps	-	3.9 x 10^{11}
$^4F_{3/2}$ ($i = 5$) (11534 cm^{-1})	τ_R = 162 μs	τ_5 = 162 μs (expt.)	β_{53} = 0.080 β_{52} = 0.418 β_{51} = 0.492	35
$^4I_{15/2}$ ($i = 4$) (6494 cm^{-1})	-	τ_6 = 2.4 ns	-	2.4 x 10^8
$^4I_{13/2}$ ($i = 3$) (4015 cm^{-1})	-	τ_5 = 0.3 ns	-	3.6 x 10^9
$^4I_{11/2}$ ($i = 2$) (2188 cm^{-1})	-	τ_4 = 0.3 ns	-	3.6 x 10^9
$[Nd^{3+}]$ (mol%)	τ_5 (μs) [a] (expt.)	W_{CR} (s^{-1}) [a]		
0.5	162	0		
1	160	77.1		
2	146	723.7		
5	99	3928.2		
10	46	15566.3		

[a] Valores experimentais e calculados obtidos neste trabalho.

[b] Posições de níveis de energia obtidos a partir dos espectros de absorção e de luminescência.

[c] Ramificações de Luminescência

A Figura 6.17a mostra a emissão de um fônon (*one-phonon*) da banda de emissão lateral da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, a qual indica a presença de um fônon local de 505 cm^{-1}, que pode ser considerada uma forte contribuição de um fônon para a emissão da banda lateral (SB) e talvez deva ser considerada como a responsável pela efetividade local dos fônons para decaimento não radiativos dos níveis excitados ^4F_J e ^4I_J do Nd^{3+} no cristal $LiLa(MoO_4)_2$. O fônon único da banda lateral (SB) foi calculado usando a seguinte relação derivada de [86], para um processo de fônon único (aniquilação). O perfil de linha do espectro da banda lateral é obtido pela translação do comprimento de onda de emissão da banda correspondente a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, S(λ) de acordo com a seguinte relação de comprimento de onda $\lambda_1^+ = \dfrac{1}{\dfrac{1}{\lambda} + \hbar\omega_0}$.

O fônon único da banda lateral (SB) foi calculado usando-se as equações. (6.2) e (6.3) aplicados à aniquilação de fônon único após a emissão de fótons:

$$SB = S(\lambda_1^+)\, P_1^- , \qquad (6.2)$$

$$P_1^- \cong (\bar{n})\, S_0\, exp[-2\bar{n}\, S_0] , \qquad (6.3)$$

onde $\bar{n}$ é o número de ocupação do fônon local de energia média igual a $\hbar\omega_0 = 505\, cm^{-1}$ em T = 300 K ($\bar{n} = 0.088$) e S_0 é o acoplamento elétron-fônon (S_0 = 0,31) [87]. A Figura 6.17b mostra que ambas as bandas laterais de emissão medidas e calculadas (linha tracejada) têm as posições de pico e intensidades semelhantes.

É importante o calculo da taxa de decaimento de multifônon (W_{nr}), de um nível excitado do Nd^{3+} no cristal de $LiLa(MoO_4)_2$, como o $^4F_{5/2}$, e níveis excitados inferiores, para avaliação da contribuição deste processo não radiativo para cada caso. A probabilidade de geração de múltiplos fônons (emissão de N-fônons) [59] é dado pela equação:

$$P_N^+ \cong \exp\left[-\left(2\bar{n}+1\right)S_0\right]\frac{S_0^N}{N!}\left(\bar{n}+1\right)^N \qquad (6.4)$$

onde a energia de fônon local é $\hbar\omega = 505\, cm^{-1}$, e N é o número médio de fônons criados, ou seja, $N = \Delta E / \hbar\omega$ e ΔE é o *gap* de energia para o nível inferior seguinte. As posições médias dos níveis de energia (cm^{-1}) foram obtidas a partir da análise dos espectros de absorção e emissão e são apresentados na Tabela VII.

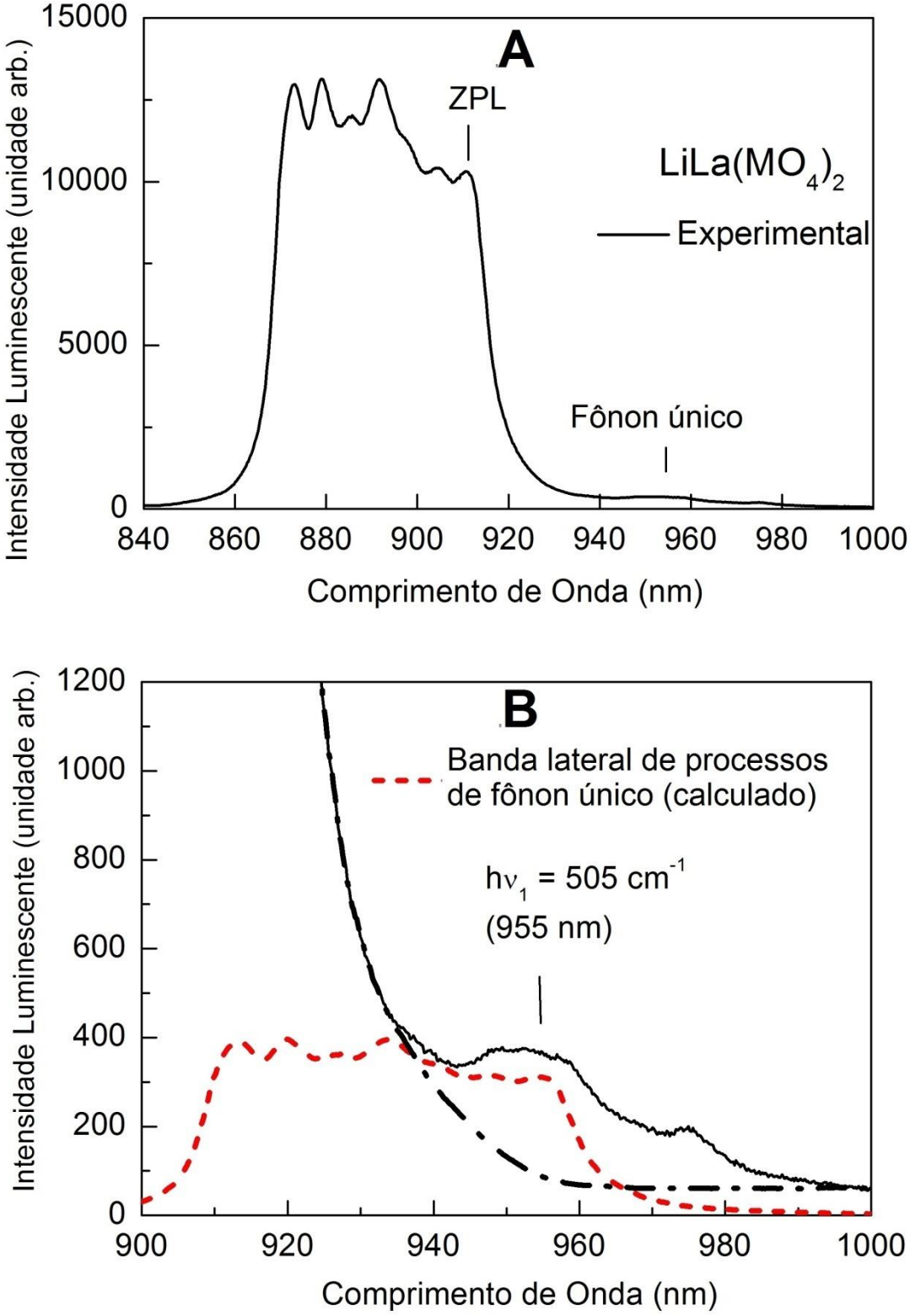


Figura 6.17. Gráfico do (a) Espectro de emissão medido para transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ depois de excitação em 791nm para [Nd^{3+}] =2mol%. ZPL é a menor linha de emissão de zero fônon em 911,1nm e o calculo de banda lateral de fônon único em 954,8 nm. (b) Detalhe da medida de e calculo de banda lateral de fônon único para comparação. Um fônon local de 505cm^{-1} (linha cheia) foi encontrado no acoplamento de transição ótica.

As taxas de decaimento multifônon foram calculadas utilizando-se a seguinte relação: $W_{nR} = W_0 \, P_N^+$, onde W_0 = 1013 s^{-1} é a emissão espontânea de fônons e P_N^+ foi calculado usando-se a equação (6.4) para N = 10. Valores calculados de W_{nr} são dados na Tabela VIIVII. Comparando-se estes resultados, conclui-se que apenas o nível excitado $^4F_{3/2}$ é fluorescente ($W_{nR} << 1/\tau_R$), e que os níveis $^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ são totalmente não radiativos.

Foi observada em estudos anteriores [59], fluorescência de conversão ascendente (*upconversion*) na região do visível devido as emissão por transição dos níveis $^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (530 nm), $^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (590 nm) e $^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 nm), e seu efeito sobre o ganho de emissão laser em 1064 nm foi avaliado em cristais de $LiYF_4$ e $GdLiF_4$ (300K) dopados Nd bombeados por um laser de diodo em regime continuo (CW), em 797 nm. Estas emissões se originam a partir de excitações de dois níveis envolvendo uma absorção de estado excitado (ESA) a partir do nível $^4F_{3/2}$ metaestável ou por um processo de transferência de energia por conversão ascendente (ETU) [88]. No entanto, tal emissão na região do visível não foi observada no presente trabalho usando-se as excitações de laser pulsado com 4 ns, 10 mJ sintonizados na: i) transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ a partir de 790 nm até 840 nm, ou ii) transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ a partir de 845 até 920 nm. Nossa conclusão é que a luminescência por conversão ascendente induzida por absorção de dois fótons (ou ESA) ou por processos de transferência de energia não radiativos (ETU) a partir do nível $^4F_{3/2}$ não estão presentes em fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ dopadas com Nd^{3+} ou a luminescência de conversão ascendente na região do visível esperada é muito fraca para ser medida. Consequentemente esses processos de conversão ascendente (ESA ou ETU) não irão introduzir perdas no ganho de emissão laser em 1064 nm neste cristal.

Foi realizada uma análise detalhada das soluções numéricas das equações de taxa do sistema $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ para descrever a operação de laser de fibra monocristalina em 1064 nm sob regime de bombeamento CW. A Figura 6.18 mostra o esquema simplificado de níveis de energia utilizado para descrever um sistema laser de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ para o bombeamento laser em regime CW do nível n_6 ($^4F_{5/2}$). Sendo n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 e n_6 as populações dos níveis de energia $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4F_{3/2}$ e $^4F_{5/2}$ do Nd^{3+}, respectivamente, e $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 = 1$. As populações n_2, n_3, n_4 e n_6, no entanto, são considerados como desprezáveis no cristal de $LiLa(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ porque observou-se

um forte decaimento não radiativo produzido pelo relaxamento multifônon. As equações de taxa para o sistema simplificado com bombeamento em 805 nm são:

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_P\, n_1 + \frac{n_5}{\tau_R} + W_{CR}\, n_5\, n_1 \quad , \qquad (6.5)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = R_P\, n_1 - \frac{n_5}{\tau_R} - W_{CR}\, n_5\, n_1 \quad , \qquad (6.6)$$

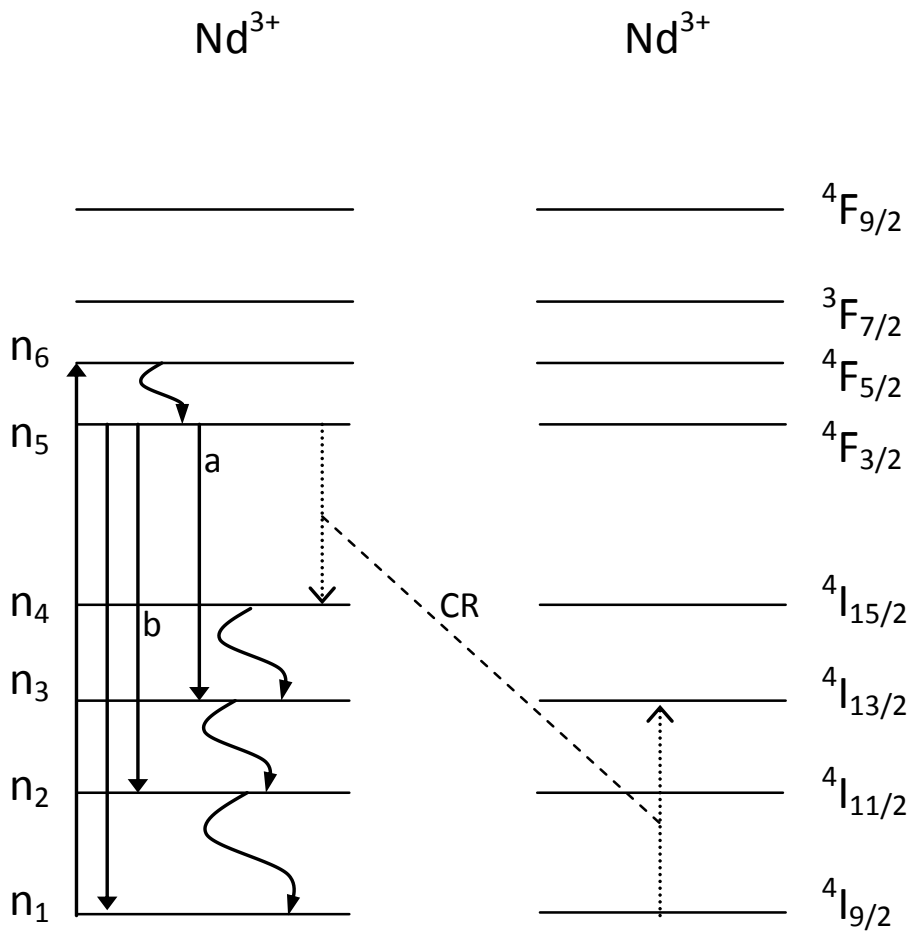


Figura 6.18. Diagrama esquemático de níveis de energia usado para cristal de $LiLa(MoO_4)_2$: Nd^{3+}. Analise para bombeamento contínuo em 808 nm (flechas ascendentes cheias); n_1 e n_5 são populações de Nd^{3+} que são relevantes para as soluções da equação de taxa. Transições radiativas correspondem: *a* = 1330 nm (β_{53} = 0.082), *b* = 1070 nm (β_{52} = 0.420), *c* = 867 nm (β_{51}= 0.493).

onde $R_P = \sigma_{16} \dfrac{I_P}{h\nu_P}$ é a taxa de bombeamento (s^{-1}),; I_P é a intensidade da luz da bombeada (W cm^{-2}) e $h\nu_P$ é a energia dos fótons da radiação de bombeamento; τ_R (160 μs) é o tempo de vida radiativa do estado excitado $^4F_{3/2}$.; σ_{16} é a secção de choque de absorção em 805 nm, igual a 9,52 x 10-20 cm^2 (polarização-π) e 4.46 x 10^{-20} cm^2 (polarização-σ) [60].

A evolução da população do estado excitado $^4F_{3/2}$ calculado (em mol%), obtida por simulação numérica das equações de taxa para [Nd^{3+}] = 1, 2 e 5 em mol%, usando uma taxa de bombeamento (R_P) de 800 s^{-1} (ou I_P = 2,074 KW cm^{-2}) é mostrada na Figura 6.19, onde se pode ver que o equilíbrio ocorre em um tempo mais curto do que 1 ms. A intensidade de bombeamento pode ser calculada usando-se a relação $I_P(W\,cm^{-2}) = \dfrac{R_P(s^{-1})\,\sigma_{Abs}(cm^2)}{h\nu_P}$ em que $h\nu_P$ é a energia de bombeamento de fótons (joules). No equilíbrio, a população n_5 (e n_2 = 0) foi obtida e a inversão de população $\Delta n = n_5 - n_2$ foi obtida para [Nd^{3+}] = 0,5, 1, 2, 5 e 10 mol%, como uma função da intensidade de bombeamento em 805 nm, estes resultados são apresentados na Figura 6.20, os quais indicam que as intensidades de limiar bombeamento são negligenciáveis. A Figura 6.21 mostra a inversão de população obtida para uma taxa fixa de bombeamento de 800 s^{-1}, em função da concentração de Nd^{3+}, onde observa-se que a maximização ocorre para uma concentração de Nd^{3+} entre 5 a 9 mol% apresentando uma pequena variação da população de apenas 4%, isto indica que a melhor concentração, nesta gama de maximização, deve ser a menor concentração, ou seja, [Nd^{3+}] = 5 mol%.

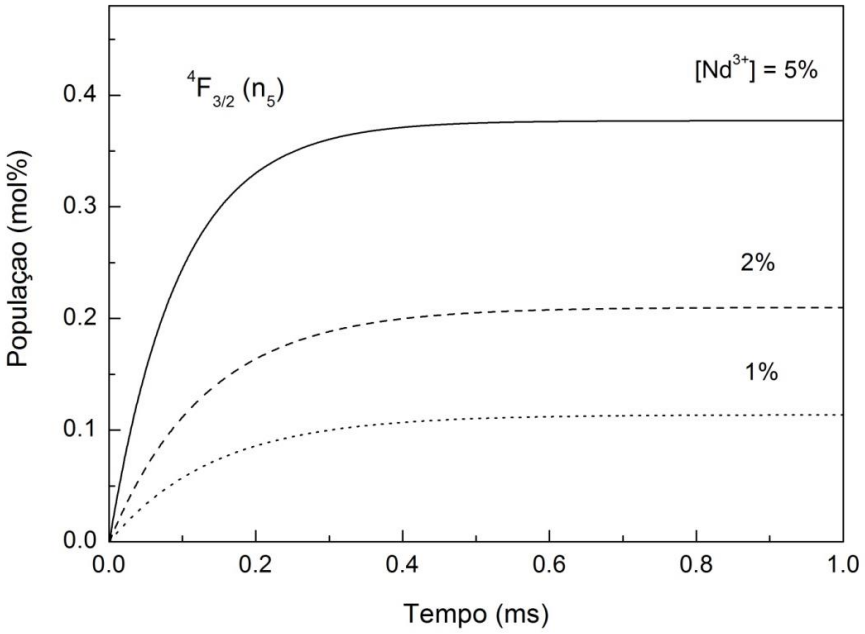


Figura 6.19. Gráfico da evolução temporal da população (n_5) do nível $^4F_{3/2}$ para taxa de bombeamento fixa de 800 s^{-1} obtida a partir de solução numérica da equação de taxa para sistema CW bombeado em 805 nm para [Nd^{3+}] =1,2 e 5mol%. O estado de equilíbrio (ou população de equilíbrio) foi obtido par um tempo menor que 1ms.

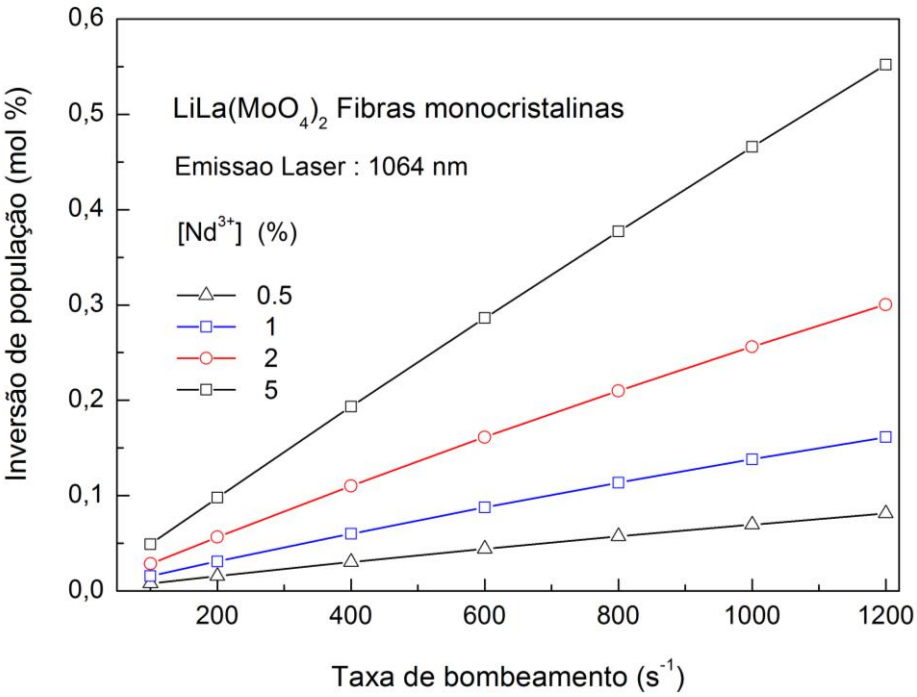


Figura 6.20. Gráfico da inversão de população calculada usando-se as soluções da equação de taxa como a função da taxa e do bombeamento CW (em 805nm) para [Nd^{3+}] = 0.5, 1, 2 e 5 mol%.

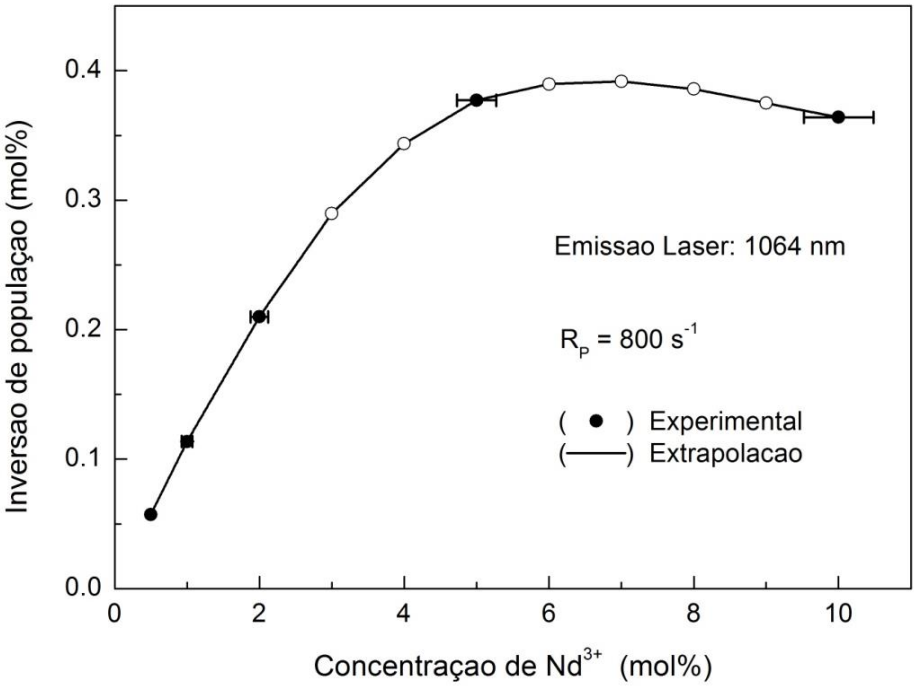


Figura 6.21. Gráfico da inversão de população calculada para uma taxa de bombeamento fixa de 800s^{-1} em função da concentração de Nd^{3+}. Os círculos sólidos representam os resultados de simulação numérica aplicados para os cristais de $LiLa(MoO_4)_2$ e os círculos fechados representam o resultado a partir de um cristal hipotético dopado com Nd^{3+}. A maior inversão de população é encontrada para concentração entre 5-9mol% de Nd^{3+}. Contudo a melhor concentração deve ser considerada a de 5mol% pois é o menor valor dentro da faixa de maximização.

6.5. Projeto da câmara de crescimento do forno de μ-PD

O projeto da nova câmera de crescimento foi desenvolvido buscando-se solucionar problemas observados na câmara existente no forno de μ-PD comercial em operação no laboratório de crescimento de cristais desde 2004. A câmara existente, confeccionada em quartzo, na parte superior e aço inox, na parte inferior, após anos de operação continua, apresentou sinais de desgaste devido à corrosão sofrida pela operação do forno sob atmosferas reativas, típica no crescimento de materiais fluoretos. Além deste problema, a mesma não foi originalmente concebida para operação em vácuo, sendo muito difícil manter a estanqueidade do sistema durante todo o processo de crescimento.

A Figura 6.22 mostra o projeto da nova câmara realizado junto à oficina do IPEN. O mesmo teve por base a experiência prévia da confecção de outros sistemas do laboratório de crescimento de cristais do CLA, bem como, a experiência com o sistema de μ-PD, com o qual estávamos trabalhando. A nova câmara de crescimento consiste em duas partes, a parte superior, que tem por finalidade o isolamento térmico e a visualização do experimento e, a parte inferior (ou base), onde estão conectados os sensores de controle de atmosfera, entrada e saída de gases, conectores de corrente, além do acoplamento com o sistema de movimentação da haste de puxamento e a sustentação do sistema. O novo equipamento foi projetado completamente em aço inox, a fim de assegurar-se maior resistência e durabilidade em contato com materiais corrosivos (fluoretos em fusão e/ou gases reativos utilizados como atmosferas de crescimento).

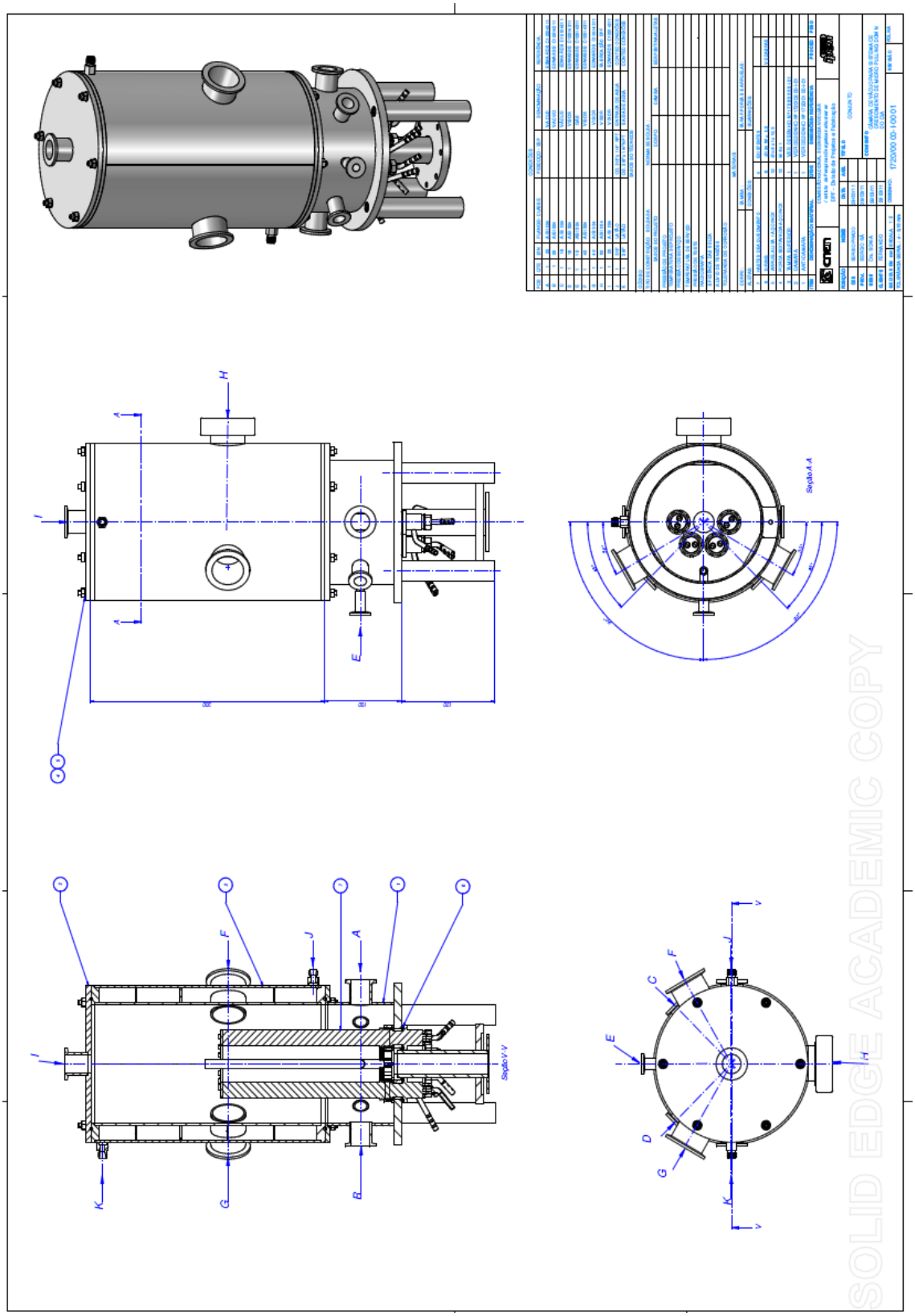


Figura 6.22. Esquema do projeto técnico da câmara de crescimento desenhada para acoplamento a forno de μ-PD.

A parte superior foi projetada com paredes duplas para permitir a refrigeração com água em circuito fechado. Com o intuito de garantir a correta circulação de água na

câmara, foi necessária a instalação de haletas de aço inox, que consistem de anéis com pequenos cortes que possibilitam a passagem de água para o nível posterior (Figura 6.23e); estas foram soldadas à parte interna da câmara de crescimento de modo a garantir estabilidade das mesmas e aumentar a troca de calor, facilitando a circulação em sentido único do fluxo de água. Além disso, o projeto contém três janelas de CaF_2 para iluminação ou monitoração em vídeo do processo e uma conexão para sensor de temperatura (pirômetro). O posicionamento das janelas pode ser observado na Figura 6.23(a)-(d).

A parte inferior foi projetada com todas as conexões adequadas para vácuo do sistema, bem como para o monitoramento da pressão na câmara. A evacuação da câmara é realizada através de dois sistemas: uma bomba de vácuo mecânica *Edwards* para pré-vácuo e uma estação turbo vácuo HiCube 80 Eco da *Pfeiffer*. O monitoramento da pressão no sistema é realizado por um manovacuômetro da *Zurich* (0 - 76 cmhg), um medidor de vácuo Pirani (0 - 10^{-3}mbar) e um medidor AIM-X (*Active Inverted Magnetron*) da Edwards (10^{-2} - 10^{-8} mbar). A entrada de gás para operação em fluxo de gases inertes ou gases reativos (CF_4), é controlada por válvulas agulha e o monitoramento do fluxo é feito por um fluxômetro adaptado ao sistema. Também na parte inferior da mesma, foi especialmente preparada uma conexão para acoplamento com um "*belows*" super flexível, confeccionado sob encomenda para o sistema, a fim de minimizar qualquer instabilidade decorrente de vibrações do sistema de translação, o qual poderia perturbar o processo de crescimento.

Com o intuito de manter a estanqueidade do sistema, também foi necessário realizar o projeto e fabricação de novos conectores de corrente, uma vez que, os antigos não haviam sido preparados para situações de alto vácuo e as suas superfícies não apresentavam a qualidade necessária para atingir tal atmosfera. Deve-se salientar que além da qualidade superficial, os conectores também devem ser refrigerados internamente devido às altas temperaturas empregadas no sistema. Assim os mesmos devem ser bons condutores, para não haver perda de potência no aquecimento do cadinho e do *after-heater* e serem isolados eletricamente da câmara de crescimento, para não provocar curto circuito e/ou perdas de corrente. A Figura 6.24 mostra o desenho destas peças projetadas em cobre, com base no projeto do sistema comercial, mas modificadas para permitir a operação a vácuo. Estas foram desenhadas pela Oficina Geral do IPEN e usinadas na oficina do Centro de Lasers e Aplicações. Após soldagem e testes de estanqueidade, as mesmas foram niqueladas para assegurar maior resistência à corrosão. As mesmas podem também ser

visualizadas em sua posição final no sistema na .Figura 23f Estas peças foram totalmente confeccionadas nas oficinas do IPEN, incluindo usinagem e solda. A soldagem das demais conexões de vácuo da câmara de crescimento foram executadas por empresa terceirizada, devido a impossibilidade de realização das mesmas, com a qualidade necessária, nas oficinas do IPEN.

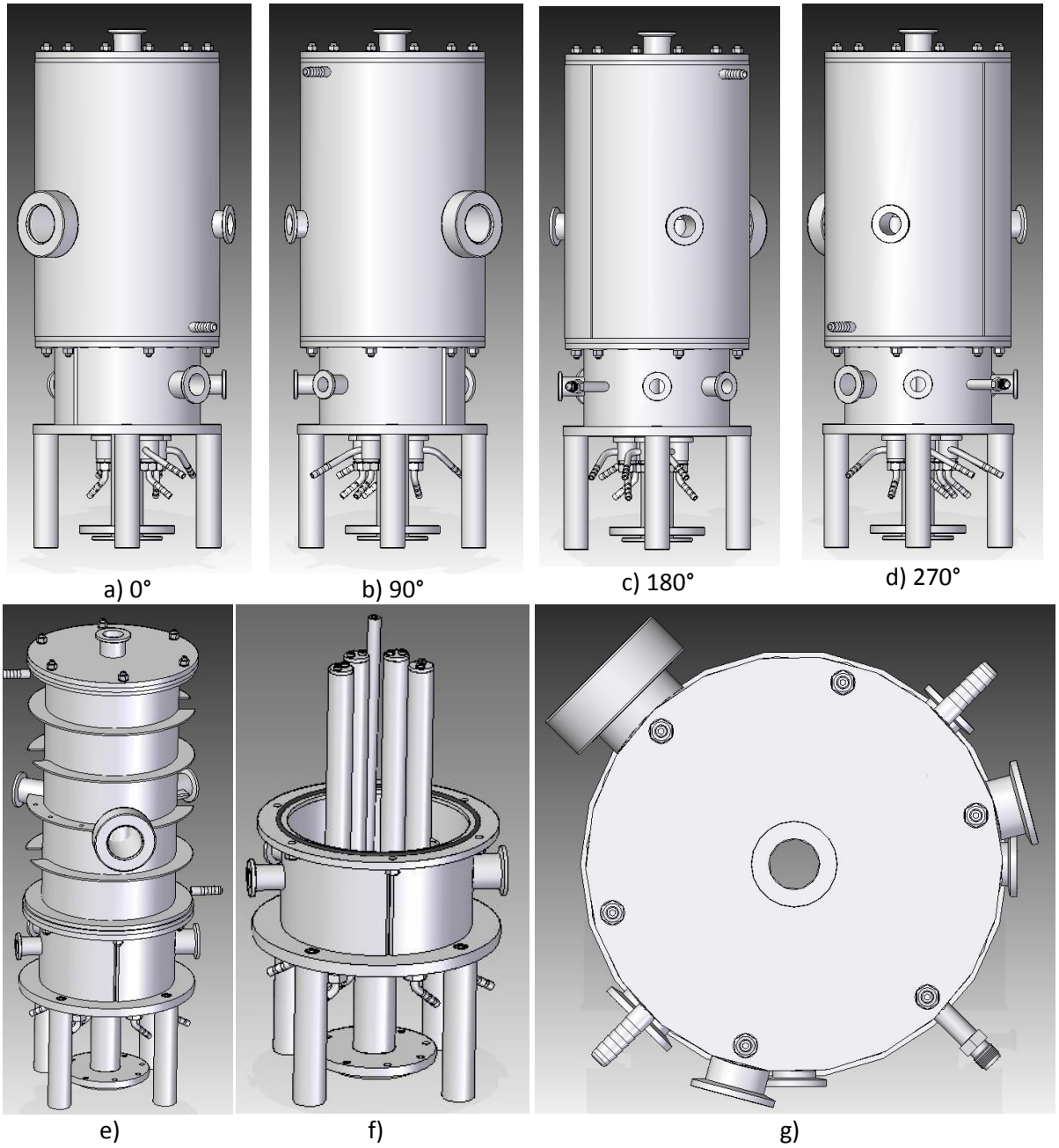


Figura 6.23.Esquema de visualizações do projeto da câmara de vácuo: a-d) visualizações frontais da câmara de vácuo com giro de 90° entre as imagens; e) visualização da parte superior interna da câmara de vácuo com haletas de refrigeração ; f) visualização da parte inferior da câmara de crescimento(ou base da câmara); g) vista superior da parte superior da câmara.

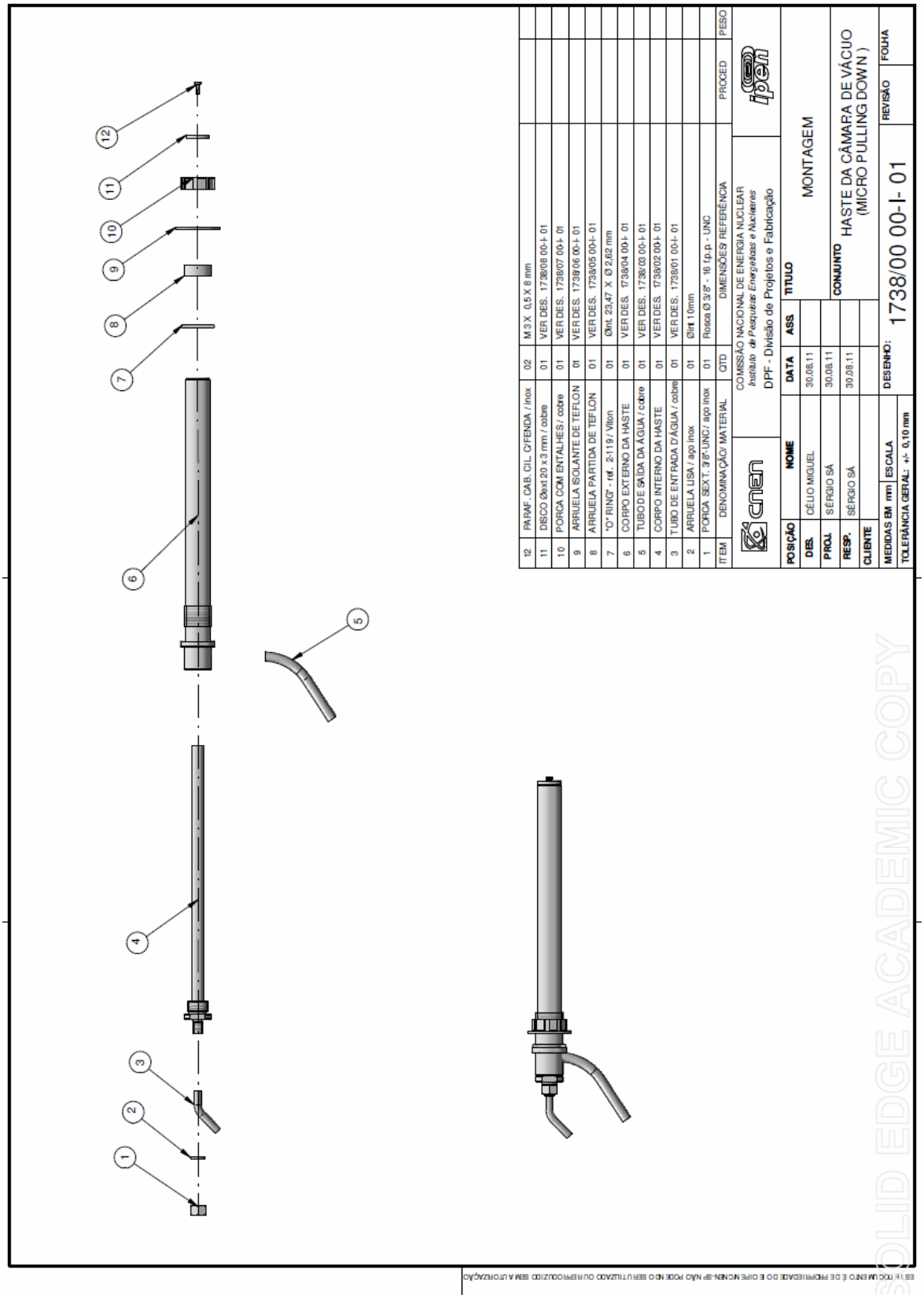


Figura 6.24. Esquema do projeto técnico dos conectores de corrente para forno resistivo de µ-PD.

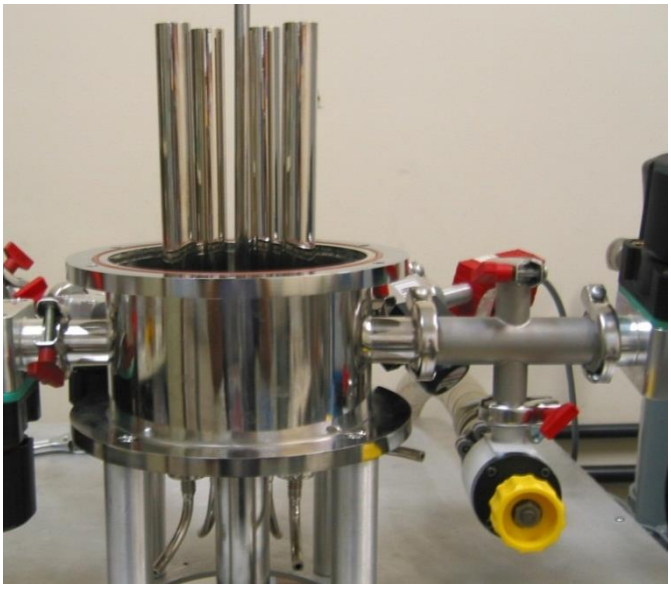
6.6. Testes da nova câmera de crescimento para fibras de fluoretos

Devido ao alto grau de pureza necessário para o crescimento de materiais fluoretos, todas as peças da nova câmara de crescimento foram previamente tratadas quimicamente, para eliminação de impurezas originadas no processo de fabricação e soldagem. Após secagem, a mesma foi montada conforme mostrado na Figura 6.25, sendo inicialmente instaladas e checadas todas as conexões com a bomba de vácuo mecânica e a estação turbo de vácuo, além das demais conexões com: manovacuômetro, sensor pirani e sensor AIM-X para alto vácuo. Uma vez montada, a câmara foi submetida a testes de estanqueidade, com um *leak detector* sendo feitos os ajustes necessários.

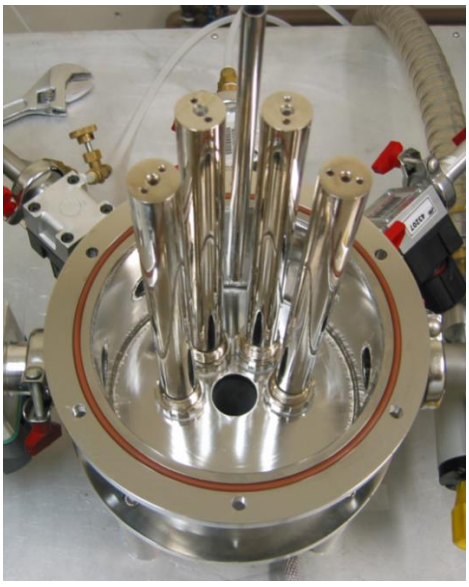
Posteriormente, foi conectado o sistema de refrigeração com água (trocador de calor com recirculação modelo CFT75 da *Neslab*), sendo realizados testes de estanqueidade com ajuste da pressão da água, de forma a detectar eventuais vazamentos na parte externa do circuito, bem como, nas hastes de aquecimento. Os testes finais consistiram de checagem da parte elétrica para verificação da correta condução de corrente no interior do forno sem perda de potência para a estrutura.

Durante os testes iniciais de vácuo a câmara apresentou resultado acima do esperado, sendo atingida a pressão de 10^{-3}mbar em menos de 1h de bombeamento, valor este que para o sistema anterior, não seria possível sem a introdução da estação turbo de bombeamento. Acionando-se a estação turbo atingiu-se $2x10^{-5}$ mbar após 4 dias de tratamento, o qual incluiu o aquecimento a vácuo de diversas partes do sistema, sendo a mais crítica a região do “belows”, que devido a sua área superficial, tende a acumular umidade ao ficar exposto por longos períodos em atmosfera ambiente, ocorrendo lenta desgaseificação de água e oxigênio, quando submetida a tratamento a vácuo. Posteriormente, ou seja, após o tratamento do sistema, as mesmas pressões foram obtidas em 24 horas.

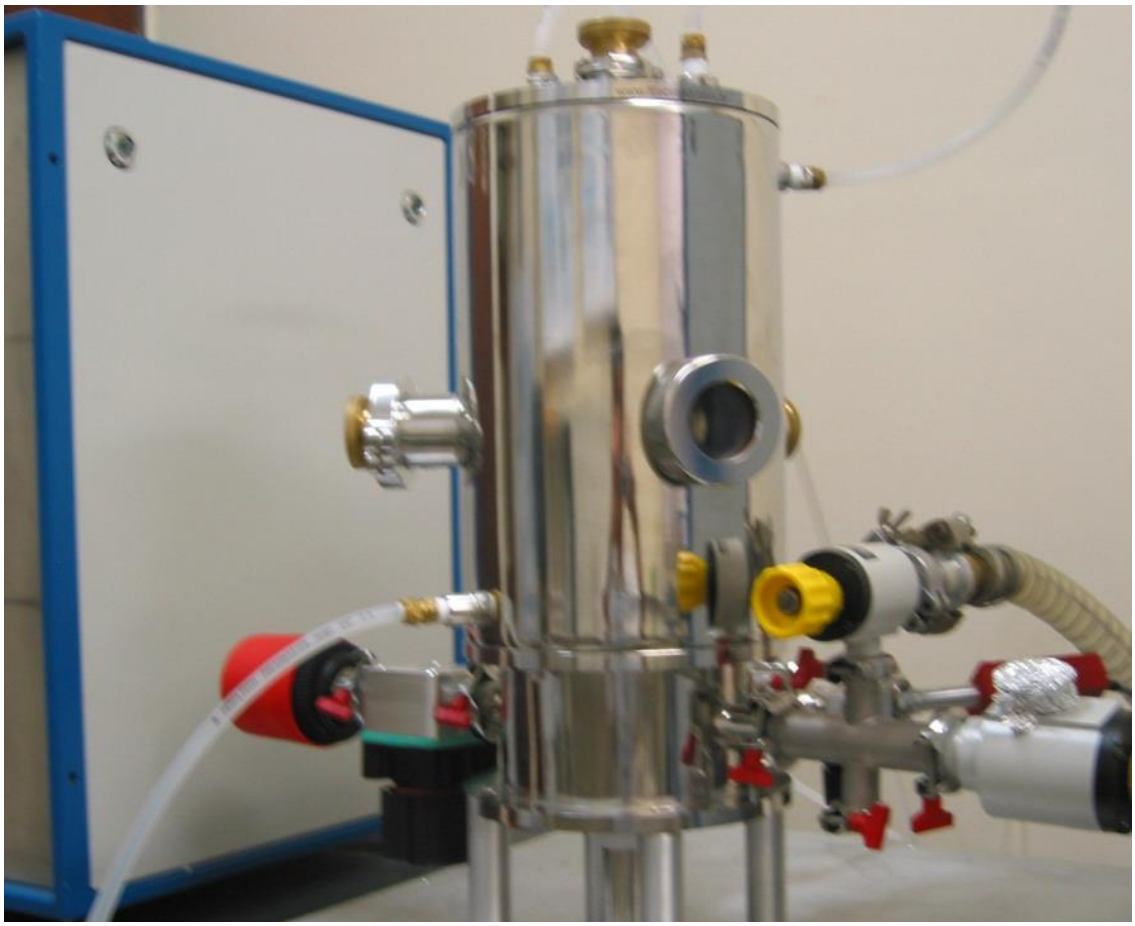
Para finalizar os testes da nova câmara de crescimento foi realizado o crescimento de uma fibra de LiF pura em atmosfera controlada, onde foi realizado um pré-vácuo da ordem 10^{-5} mbar para tratamento do sistema e do material, sendo o crescimento realizado sob fluxo de $Ar:CF_4$ na proporção 75:25, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.25. Fotografias da nova câmara de crescimento de fibras de fluoretos do forno de micro-pulling down com detalhe: (a) da base do forno e conexões de vácuo; (b) hastes de passagem de corrente para aquecimento do cadinho e "after-heater"; e c) vista frontal da câmara

A Figura 6.26 mostra o espectro de absorção no infravermelho de duas fibras de LiF, uma crescida em atmosfera controlada no novo sistema e outra crescida ao ar. Para a fibra crescida ao ar, sem controle de atmosfera observa-se no espectro um pico característico dos íons de OH^-; estas moléculas se incorporam na matriz como defeitos substitucionais, apresentando banda vibracional na região de 3700 cm^{-1} [89]. Na fibra crescida sob atmosfera controlada, esta banda confunde-se com o ruído da medida. No espectro também é possível visualizar a incorporação de HCO^- em ambas as fibras. Esta impureza está, em geral, associada à contaminação por carbonato do material de partida; porém, observa-se também menor quantidade desta impureza na fibra crescida com controle de atmosfera, provavelmente devido a menor concentração de íons OH^- na atmosfera.

Esta experiência permitiu avaliar a eficácia da nova câmara de crescimento, em relação à redução de contaminação de impurezas, derivadas de oxigênio nas fibras em crescimento. Tendo em vista que o LiF é uma excelente material para teste de pureza de matérias fluoretos, acreditamos que a câmara construída trará resultados satisfatórios para o crescimento de fluoretos laser ativos mais complexos, como por exemplo, o $LiYF_4$:Tr.

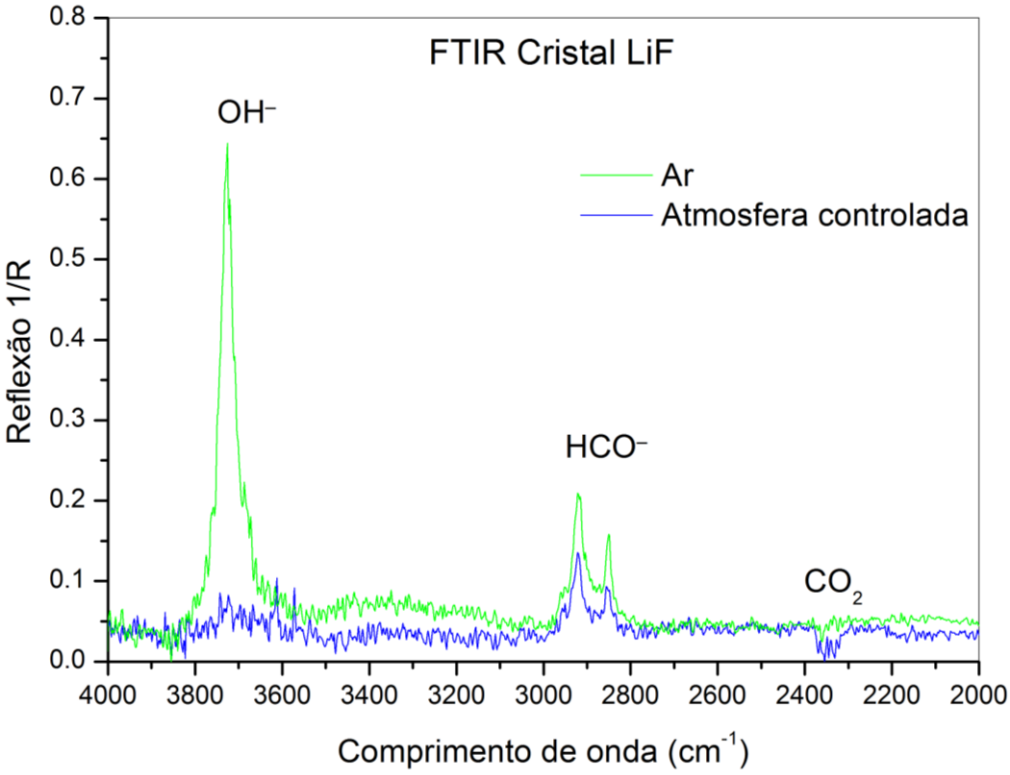


Figura 6.26. Gráfico do espectro de absorção de fibras de LiF crescidas ao Ar e em atmosfera controlada.

7. CONCLUSÕES

O estudo do desenvolvimento de novos materiais ou a otimização de materiais já conhecidos para novas aplicações caminha conjuntamente com o desenvolvimento de novas técnicas, novas metodologias, bem como, nova instrumentação. Muitas vezes em trabalhos acadêmicos, é dada grande importância ao desenvolvimento de metodologias para obtenção de materiais com as características adequadas a uma aplicação e pequena importância ao desenvolvimento de instrumentação que possibilite um experimento. Contudo, em muitos casos, a obtenção de um material em particular torna-se possível apenas após cuidadoso estudo de adaptação e/ou criação de instrumentação que permita manipulação de um material com propriedades específicas.

A técnica de *micro-pulling down* é relativamente recente (1994), se comparada a outros processos de crescimento, e teve sua evolução nos últimos anos baseada nas demandas surgidas para desenvolvimento de materiais óxidos (YAG:Nd e $LiNbO_3$), semicondutores (Si e Ge) e posteriormente, na década de 2000-2010, materiais fluoretos, principalmente destinados a aplicações ópticas, como sistemas laser e detectores de radiação.

Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento paralelo de duas atividades: a otimização de instrumentação para crescimento de fibras sob atmosfera controlada e o estudo do processo de crescimento de fibras de um composto que não requeresse controle de atmosfera. O controle de atmosfera é fundamental para o crescimento de materiais fluoretos; entretanto, a maior parte dos demais materiais pesquisados até o present,e na forma de fibras monocristalinas, como óxidos ou semicondutores, não requerem controle extremo da atmosfera. Os materiais molibdatos, escolhidos para este estudo, são potenciais candidatos a materiais laser ativos e até o presente, pouco estudados quanto ao seu processo de crescimento.

Visando ampliar a infraestrutura já disponível no Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Lasers e Aplicações, expandindo a possibilidade de materiais a serem estudados futuramente, foi projetada uma nova câmara de crescimento para adaptação de um forno comercial de *micro-pulling down*, que permite a operação sob vácuo, fluxo e

atmosfera estática. A câmara de crescimento projetada, com controle de atmosfera, foi avaliada em diversas condições de operação. Em particular, a mesma foi testada com o puxamento de fibras de LiF, sob atmosfera (corrosiva) de CF_4, para observação da eficácia de controle de atmosfera apresentando resultados satisfatórios.

Este equipamento colocado em operação no LCC do CLA, neste projeto, permitirá o avanço da pesquisa em materiais fluoretos de alta qualidade para aplicações em dispositivos fotônicos, bem como de outros compostos que necessitem de condições controladas para sua preparação com propriedades ópticas diferenciadas.

Para o estudo do processo de crescimento de fibras de um composto que não requeresse controle de atmosfera, foi escolhido um molibdato duplo de terras raras dopado com o íon neodímio, com potencial para aplicação como matriz laser ativa. Embora muitos estudos tenham sido realizados até o presente em diversos materiais laser ativos dopados com o íon Nd^{3+}, este continua sendo um dos íons laser ativos mais importantes, pois a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} oferece a possibilidade de emissão laser em 1,06 µm, a partir de bombeamento eficiente por lasers de diodo, sendo extremamente interessante para a fabricação de dispositivos compactos.

Foi estudado inicialmente, para determinação empírica dos parâmetros de crescimento, o processo de puxamento de fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ puras Este material mostrou comportamento interessante, evidenciando a formação de facetas, dependendo das condições de crescimento. Tendo em vista que a formação de tais defeitos decorre da formação de regiões super-resfriadas em relação ao centro da fibra em crescimento, após avaliação da configuração de crescimento, optou-se pela redução do gradiente de temperatura na interface solido líquido para minimização destes defeitos. A mudança no balanço de transferência de calor resulta na formação de diferente geometria do menisco que ancora o puxamento da fibra. A velocidade de puxamento foi também mantida constante, em um valor relativamente baixo (0,05mm/h), para um processo de puxamento por *micro-pulling down*, a fim de atingir-se a estabilidade necessária para controle do crescimento e da formação de defeitos.

O estudo de fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$ dopadas com Nd^{3+}, na faixa de concentrações de 0,5 a 10 mol%, evidenciou algumas alterações em relação ao composto puro. A incorporação do dopante, mesmo em pequenas concentrações resultou na

cristalização de materiais com menos defeitos (facetas), sendo as mesmas praticamente suprimidas para concentrações da ordem de 2mol%. Acreditamos que a explicação deste efeito está relacionada à mudança nas propriedades do líquido em fusão decorrente da adição do dopante. Variações das relações de tensão superficiais nas interfaces solido-líquido e/ou líquido-gás acarretam a formação de diferentes condições de estabilidade na interface solido líquido, com distribuição mais uniforme de temperatura, minimizando a possibilidade de formação de facetas.

Ainda em relação ao processo de crescimento, instabilidades na interface de crescimento, decorrentes de ajuste manual das condições de puxamento, constituem o principal agente da formação de centros de espalhamento no corpo das fibras. Embora regiões estáveis possam ser obtidas por comprimentos da ordem de 18 mm, para o desenvolvimento de fibras de maiores dimensões torna-se importante um sistema com controle de diâmetro automático, como os já desenvolvidos para outros equipamentos de puxamento de cristais.

Apesar das divergências existentes na literatura sobre o grupo espacial do composto $LiLa(MoO_4)_2$, a caracterização estrutural das fibras crescidas evidenciou nas analises dos dados experimentais, pelo método de Rietveld, ser mais provável a cristalização na simetria $I4_1/a$, com os íons Li e La compartilhando a posição *4a*. Importante ainda salientar a formação de fase única em todas as fibras crescidas. Também foi possível verificar a redução no volume da rede com aumento da incorporação do íon de Nd^{3+}.

A caracterização das propriedades ópticas das fibras crescidas em diferentes concentrações de Nd, realizada a temperatura ambiente, demonstrou que a eficiência de luminescência intrínseca da transição $^4F_{3/2}$ - $^4I_{11/2}$ do Nd na matriz $LiLa(MoO_4)_2$ é de 100%, principalmente devido à pequena taxa de emissão multifônica (~ 33 s^{-1}). A relativamente pequena energia do modo local de fônon (505 cm^{-1}), relevantes para o Nd^{3+}, origina um grande número de fótons de emissão (N = 10). Observou-se que o tempo de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ é dependente da concentração, efeito este atribuído a migração assistida presente no processo de relaxamento cruzado na matriz $LiLa(MoO_4)_2$. No entanto, esta taxa de transferência é, por exemplo, pequena, 3928 s^{-1} para $[Nd^{3+}]$ = 5 mol%, em comparação com a taxa de radiação (6250 s^{-1}). Não foram observados processos de transferência de energia entre íons Nd^{3+} até concentrações de 10% mol.

Observou-se ainda que a luminescência por conversão ascendente induzida por absorção de dois fótons (ESA) ou por processos de transferência de energia não radiativos (ETU), a partir do nível $^4F_{3/2}$, não estão presentes em fibras monocristalinas de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd, como observado previamente em cristais de YLF:Nd. Consequentemente, espera-se que esses processos não irão introduzir perdas no ganho de emissão laser em 1064 nm neste cristal.

Finalizando, o estudo de equações de taxa deste sistema evidenciou que concentrações de Nd^{3+} iguais a 5 mol% maximizam a inversão de população ou a emissão laser em 1064 nm para bombeamento em 805 nm. Estes resultados sugerem que fibras de $LiLa(MoO_4)_2$:Nd podem ser úteis para o desenvolvimento de sistemas laser compactos de estado sólido para aplicações no infravermelho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 CALLISTER, William D. Jr; *Materials Science and Engineering: An introduction*; John Wiley & Sons, Inc., New York, NY,1991.

2 TATARCHENKO, V. A. (Ed.) ***Shaped Crystals Growth***. DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K.; PRASAD V.; DUDLEY, M. (eds): *Springer Handbook of Crystal Growth*. Berlin, Springer, 2010, p. 509-556.

3 LABELLE, H. E.; MLAVSKY, JR., A. L.; Growth of Controlled Profile Crystals From Melt 1-Sapphire Filaments, ***Materials Research Bulletin***, v. 6, p. 571-579, 1971.

4 FEIGELSON, R. S.; ***Crystal Growth of Electronic Materials***, ed. E. Kaldis, Elsevier Science Publ., Amsterdam, p. 127, 1985.

5YOON, D. H.; YONENAGA, I.; ONISSHLI, N.; FUKUDA,T.; Crystal-growth of dislocation-free $LiNbO_3$ single-crystals by micro-pulling-down method. ***Journal of Crystal Growth***, v. 142, p. 339-343, 1994.

6 CHANI, V. I. **Micro-Pulling-Down (*μ-PD*) and Related Growth Methods** (Ed) FUKUDA, T.; CHANY, V. I.; *Shaped Crystals Growth by Micro-Pulling-Down Technique*, Series Advances In Materials Research, Berlin, Springer, 2007, v.8, p. 3-26.

7 HUANG, X; WANG, G.; Growth and optical characteristics of Er^{3+}: $LiLa(MoO_4)_2$. ***Journal of Alloys and Compounds***, v.475, p. 693-697, 2009.

8 SANTO, A. M. E.; EPELBAUM, B. M.; MORATO, S. P.; VIERA, N. D.; BALDOCHI, S. L.; Growth And Characterization of LiF Single-Crystal Fibers By The Micro-Pulling-Down Method. ***Journal of Crystal Growth***, v. 270, p. 427- 432, 2004.

9 SANTO, A. M. E.; RANIERI, I.M.; BRITO, G. E.S.; EPELBAUM, B. M.; MORATO, S. P.; VIERA, N. D.; BALDOCHI, S. L.; Growth Of $LiYF_4$ Single Crystal Fibres By Micro-Pulling-Down Technique, ***Journal of Crystal Growth***, v. 275, p. 528-533, 2005.

10 NETO, J. J.; MOURA, T. D.; DA SILVA, F. R.; BALDOCHI, S. L.; WETTER, N. U; Lasing of a single crystal Nd^{3+} fluoride fiber. ***Optics Communications***, v. 283, p. 3487-3491, 2010.

11 BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; ***F*luoride Bulk Crystals Growth** (Ed) Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Eds.: Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilschner B., Kramer E.J., Mahajan S., Pergamon, Elsevier Science Ltd., 2001, p. 3200-3205.

12 SANTO, A. M. E. *Crescimento e Caracterização de Fibras Monocristalinas de Fluoretos do Tipo* $LiY_{1-x}TR_xF_4$. 2005. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - USP, São Paulo. p. 111.

13 KUZ'MINOV, Y. S.; Specific Features of Growth of Single Crystals of Complex Oxides with an Oxygen Deficit, ***Crystallography Reports,*** v. 51, p. 533-541, 2006.

14 RUDOLPH, P. ***What Do We Want With Fibers Crystals?*** (Ed.) RUDOLPH, P.; FUKUDA, T. UDA, S.; ***Fiber Crystal Growth from the Melt***, Berlin, Springer, 1999. v. 34 p. 3-40.

15 FEIGELSON, R. S.; Pulling Optical Fibers. ***Journal of Crystal Growth***, v. 79, p. 669-680, 1986.

16 FEIGELSON, R. S.; Opportunities For Research On Single-Crystal Fibers. ***Materials Science And Engineering B***, v. 1, p. 67-75, 1988.

17 YOON, D. H.; HASHIMOTO, M.; FUKUDA, T.; Morphological Aspects of Potassium Lithium Niobate Crystals with Acicular Habit Growth by the Micro-Pulling Down Method. ***Journal of Crystal Growth,*** v. 144, p. 207-212, 1994.

18 YOON, D. H.; HASHIMOTO, M.; FUKUDA, T.; Growth and Characterization of $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ Micro Single Crystals Formed by the Micro-Pulling Down Method for Blue SHG. ***Japanese Journal of Applied Physics***, v. 33, p. 3510-3513, 1994.

19 SCHÄFER, N.; YAMADA, T.; SHIMAMURA, K.; KOH, H. J.; FUKUDA, T.; Growth of Si_xGe_{1-x} Crystals by the Micro-Pulling Down Method. ***Journal of Crystal Growth***, v. 166, p. 675-679, 1996.

20 KOH, H. J.; SCHÄFER, N.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T.; Si_xGe_{1-x} Fiber Crystals with Functionally Variant Composition Grown by the Micro-Pulling Down Technique. ***Journal of Crystal Growth***, v. 167, p. 38-44, 1996.

21 EPELBAUM, B. M.; YOSHIKAWA, A. ; INABA, K.; UDA, S.; SHIMAMURA, K.; IMAEDA, M.; KOCHURIKHIN, V.; FUKUDA, T.; A Double-die Modification of Micro-Pulling-Down Method for in Situ Clad/Core Doping of Fiber Crystal. ***Journal of Crystal Growth***, v. 179, p. 559-556, 1997.

22 CHANI, V. I.; YOSHIKAWA, A.; KUWANO, Y.; HASEGAWA, K.; FUKUDA, T.; Growth of $Y_3Al_5O_{12}$: Nd Fiber Crystals by Micro-Pulling-Down Technique. ***Journal of Crystal Growth***, v. 204, p. 155-162, 1999.

23 EPELBAUM, B. M.; YOSHIKAWA, A.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T.; SUZUKI, K.; WAKU, Y.; Microstructure of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ Fibers Grown by μ-PD Method. ***Journal Of Crystal Growth,*** v. 198, p. 471-475, 1999.

24 SATO, H.; ***Shaped Sapphire: Rods, Tubes, and Plates*** (Ed) FUKUDA, T.; CHANY, V. I.; ***Shaped Crystals Growth by Micro-Pulling-Down Technique***, Berlin, Springer, Series Advances In Materials Research, 2007. v. 8, p. 239-249.

25 FUKUDA, T.; Equipment Configuration In: FUKUDA, T.; CHANY, V. I. ***Shaped Crystals Growth by Micro-Pulling-Down Technique***, Series Advances Materials Research, Springer, 2007. vol. 8, p. 47-67.

26 C. BELOUET, About crystalline perfection of Nd-doped YAG single crystal. ***Journal of Crystal Growth***, v. 15, p. 188-194, 1972

27. LEBBOU, K.; PERRODIN, D.; CHANI, V.; BRENEIER, A.; TILLEMENTE, O.; ALOUI, O.; FOURMIGUÉ, J. M.; DIDIERJEAN, J.; BALEMBOIS, F.; GERGES. P.; Fiber Single-Crystals Growth from the melt for optical Applications. ***Journal of American Ceramic Society,.*** v. 89, 1 p. 75-80, 2006.

28 CORNACCHIA, F.; TONCELLI, A.; ONELLI, M. ; OGINO, H.; YOSHIKAWA, A.; LEE, J.H.; FUKUDA, T.; Growth and spectroscopic properties of Er:YAG crystalline fibers, ***Journal of Crystal Growth,*** v.275, p. 534-540, 2005.

29 MAIER, D.; RHEDE, D.; BERTRAM, R.; KLIMM, D.; FORNARI. R.; Dopant segregation in oxide-crystals fibers grown by micro-pulling-down method. ***Optical Materials***, v. 30, p. 11-14, 2007.

30 EPELBAUM, B. M.; HOFMANN, D.; Facet Formation During Fiber Pulling From The Melt, ***Journal of Crystal Growth,*** v. 237-239, p. 2098-2103, 2002.

31 MAIER, A. A.; PROVOTOROV, M. V.; BALASHOV, V. A.; Double Molybdates and Tungstates of the Rare Earth and Alkali Metals. ***Russian Chemical Reviews***, v.42, p. 822-833, 1973.

32 CAVALLI, E.; BOUTINAUD, P.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P.; The excited state dynamics of $KLa(MoO_4)_2:Pr^{3+}$: From a case study to the determination of the energy levels of rare earth impurities relative to the bandgap in oxidizing host lattices. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 181, p. 1025-1031. 2008.

33 YE, Y.; LONG, X.; LIN, W.; LI, J.; WANG, G. Diode-pumped CW lasing of Nd:KLa$(MoO_4)_2$. ***Optical Materials***, v. 30, p. 231-233. 2006.

34 GUO, W.; LIN, Y.; GONG, X.; CHEN, Y.; LUO, Z.; HUANG, Y.; Growth and spectroscopic properties of Pr^{3+}:NaLa$(MoO_4)_2$ crystal. ***Journal of Applied Physics***, v. 104, p. 053105-8, 2008.

35 VORON'KO, Y. K.; ZHARIKOV, E. V.; LIS, D. A.; POPOV, A. V.; SMIRNOV, V. A.; SUBBOTIN, K. A.; KHROMOV, M. N.; VORONOV. V. V.; Growth and spectroscopic studies of NaLa$(MoO_4)_2$:Tm^{3+} crystals: A new promising laser material. ***Optics and Spectroscopy***, v. 105, p 538-546, 2008.

36 KAREK A. ; LEBBOU K. ; DIAF M. ; BRENIER A. ; BOULON G.; Yb^{3+}-doped NaBi$(WO_4)_2$ fibre single crystals grown by the micro-pulling down technique and emission spectroscopic characterization. ***Materials Research Bulletin***, v. 42, p. 532-543, 2007.

37 TERADA, Y.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T.; Growth and optical properties of RE doped bulk and fiber single crystals by Czochralski and micro pulling down methods. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 275-77, p. 697-701, 1998.

38 DE MORAES, J. R.; BALDOCHI, S. L.; GANSCHOW, S.; SANTO, A. M. E.; MARTIN, A. A.; Growth and characterization of single crystal fibers of Nd^{3+}:NaLa$(WO_4)_2$. ***Journal of Physics: Conference Series***, v. 249, p. 012043, 2010.

39 DE MORAES, J. R.; BALDOCHI, SOARES, L. D. L., MAZZOCCHI, V. L., PARENTE, C. B. R., COURROL, L. C.; Growth, structural and optical characterizations of $LiLa_{(1-x)}Eu_x(WO_4)_2$ single-crystalline fibers by the micro-pulling-down method. ***Material Research Bulletin***, v.47 p.744-749, 2012.

40 SOBOLEV, B.P.; Chemical Aspects of crystal growth of multicomponent fluoride materials from the melt. ***Crystallography Reports***, v.47, p. S63-75, 2002.

41 YOSHIKAWA A.; SOTONAGA, T.; KAMADA, K.; SATO, H.; NIKL, M.; SOLOVIEVA, N.; FUKUDA, T.; Crystals Growth of Ce: PrF_3 by Micro-Pulling-Down Method. ***Journal of Crystal Growth***, v. 270, p. 121-123, 2004.

42 SATONAGA, T.; Shaped Fluorides Shaped Crystals Growth By Micro-Pulling-Down Technique (Ed) FUKUDA, T.; CHANY, V. I.; ***Shaped Crystals Growth by Micro-Pulling-Down Technique***, Berlin, Springer, Series Advances In Materials Research, 2007, v. 8, p. 3-26.

43 SHAW, L. B.; CHANG, R. S. F.; Rare earth doped YLF Grown by Laser-Heated Pedestal Growth Technique. ***Journal of Crystal Growth***, v. 112, p. 731-736, 1991.

44 SANTO, A. M. E.; LIBRANTZ, A. F. H.; GOMES, L.; PIZANI, P. S.; RANIERI, I. M.; VIERA, N. D.; BALDOCHI, S. L.; Growth And Characterization Of $LiYF_4$:Nd Single Crystal Fibers for Optical Applications. ***Journal of Crystal Growth***, v. 292, p. 149-154, 2006.

45 M. ITO, Yb^{3+}-Doped Fluorides Single Crystals (CaF_2, KY_3F_{10}, $LiYF_4$) Grown by "Laser Heated Pedestal Growth (LHPG)" Technique Spectroscopic Characterization, Concentration Quenching Analysis and Laser Application. Tese de Doutorado (2004) Universitè Claude Bernard - Lyon I, UCBL, Lyon, França.

46 KIM, K. J.; JOUINI, A.; YOSHIKAWA, A.; SIMURA, R.; BOULON, G.; FUKUDA, T.; Growth and Optical Properties of Pr, Yb-codoped KY_3F_{10} Fluoride Single Crystals for Up-Conversion Visible Luminescence. ***Journal of Crystal Growth,*** v. 299, p. 171-177, 2007.

47 SIMURA, R.; JOUINI, A.; KAMADA, K.; YOSHIKAWA, A.; AOKI, K.; GUYOT, Y.; BOULON, G.; FUKUDA, T.; Growth and Characterization of Pr^{3+}-doped $Gd_{1-x}Yb_xF_3$ Fluoride Single Crystals for Visible Up-Conversion Luminescence Applications. ***Journal of Crystal Growth,*** v. 291, p. 309-313, 2006.

48 SILVA, F. R. MORAES, J. R. BALDOCHI, S. L.; Crescimento de Fibras de $BaLiF_3$ Pela Técnica de Micro-Pulling-Down. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço - MG, 2006, Livro de resumos.

49 DE MORAES, J. R.; SILVA, F. R.; BALDOCHI, S. L.; Study of pure and Y, Nd-doped BaLiF3 single crystal fiber growth by micro-pulling down method. In: 15th International Conference on Crystal Growth, 2007, Salt Lake City, 2007, Livro de Programa.

50 S. F. A. CRUZ, Crescimento e caracterização de cristais de BaY_2F_8:Tr onde TR = Nd, Pr, Er, Tb, Dy, Tese de Doutorado (2008) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN -USP, São Paulo, p 107.

51 SILVA, F. R.; Crescimento de fibras de $LiYF_4$ dopadas com Nd^{3+} e Er^{3+} para aplicações em lasers de estado sólido. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN- USP , São Paulo, p.64.

52 JAKUTIS NETO, J.; Laser de fibra monocristalina de fluoretos e caracterização de fibras dopadas com terras raras. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN -USP, São Paulo. p.74.

53 KOZHEVNIKOVA, N. M.; KOPYLOVA, O. A.; Synthesis and Electrical Properties of Ternary Molybdates $Li_3Ba_2R_3(MoO_4)_8$ (R = La–Lu, Y)**.** ***Physicochemical Studies of Systems and Processes***, v.84, p. 392-395, 2011.

54 TRUNOV, V. K.; EVDOKIMOV, A. A.; RYBAKOVA, T. P.; BEREZINA, T. A.; ***Russian Journal of Inorganic Chemistry,*** v. 24, p. 93-97, 1979.

55 KAMINSKII, A. A.; MAYER , A. A.; SARKISOV, S. E.; PROTOROV, M. V.; Investgation of stimulate emission from $LiLa(MoO_4)_2 : Nd^{3+}$ crystal laser. ***Physica status solidi***, v.17, K115-K118,1973.

56 HUANG, X; LIN, Z.; ZHANG, L.; WANG, G.; Growth and spectral characteristic s of Yb^{3+}-doped $LiLa(MoO_4)_2$ crystal. ***Journal of Crystal Growth,*** v. 306, p. 208-211, 2007.

57 WEI, Y.W.; CHEN, Y.J.; LIN, Y.F.; GONG, X.H.; LUO, Z.D.; HUANG, Y.D.; Spectral properties of Tm^{3+}-doped $LiLa(MoO_4)_2$ crystal. ***Journal of Alloys and Compounds,*** v. 484, p. 529–534, 2009.

58 TANG, J.; CHEN, Y.; LIN, Y.; GONG, X.; HUANG, J.; Spectroscopic properties of Ho^{3+} single-doped and Tm^{3+}/Ho^{3+} co-doped $LiLa(MoO_4)_2$ crystals. ***Journal of Physics D: Applied Physics,*** v. 43, p. 1-7, 2010.

59 HUANG, X; LIN, Z.; ZHANG, L.; WANG, G.; Growth, Spectroscopic and Lasing Characteristics of Nd^{3+}:$LiLa(MoO_4)_2$ Crystal. ***Journal of synthetic crystals***; v. 36, p. 971-977, 2007.

60 HUANG, X. Y.; LIN, Z. B.; ZHANG, L. Z.; WANG, G. F.; Spectroscopic characteristics of Er^{3+}/Yb^{3+}:$LiLa(WO_4)_2$ crystal. ***Materials Research Innovations***, v12, p. 94-97, 2008.

61 LIAO, J.; YOU, H.; ZHOU, D.; WEN, H.; HONG, H.; Sol–gel preparation and photoluminescence properties of $LiLa(MoO_4)_2$:Eu^{3+} phosphors. ***Optical Materials,*** v. 34, p.1468–1472, 2012.

62 VIEIRA, N. D.; JR., RANIERI, I. M.; MORATO, S. P.; Room Temperature Visible Laser Action of F Aggregated Centers in LiF: Mg, OH Crystals. ***Physica Status Solidi (a),*** v. 73, p. k115-117, 1982.

63 SANTO, A. M. E , COURROL, L. C., RANIERI, I. M., WETTER, N. U., VIEIRA, N. D., BALDOCHI, S. L., Optical properties of lithium fluoride fibers grown by micro-pulling-down method. ***Optical Materials,*** v. 27, p. 487-490, 2004.

64 CARMO, J. R.; Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro. Tese de Doutorado (2011) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares-IPEN, USP, São Paulo, p 100.

65 YOON, D. H.; FUKUDA, T.; Characterization of $LiNbO_3$ Micro Single Crystals Grown By The Micro-pulling-down Method. ***Journal of Crystal Growth***, v. 144, p. 201-206, 1994.

66 WENDHAUSEN, P. A.P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O.; *Análises Térmicas*, Apostila do Curso de Graduação em Engenharia dos Materiais da Universidade Federal Santa Catarina.

67 POPE, M. I.; JUDD, M. D., *Differential Thermal Analysis*. Heyden & Son Ltd., London, U.K, 1980.

68 WUNDERLICH, B. ***Thermal Analysis***. Academic Press Inc., Boston, MA, 1990.

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

70 PAIVA SANTOS, C. O.; Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do Método de Scalett-Madsen, Instituto de Química –UNESP.

71 YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**.: Oxford University Press, New York, N. Y, 2002.

72 NAKAMURA, G. H. G. ***Análise Térmica e Equilibrios de Fase no Sistema BaF_2-YF_3***. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-USP, São Paulo.

73 FREITAS, A. Z; AMARAL, M. M.; RAELE, M. P.; **Optical coherence tomography:** development and applications. In: DUARTE, F. J. (Ed.) Laser pulse phenomena and applications, New York, Intech.2010. v.1 p. 409-432. , Disponível em: < http://www.intechopen.com/books/laser-pulse-phenomena-and-applications/optical-coherence-tomography-development-and-applications > Acesso em: 21 novembro 2012.

74 THORLABS INCORPORATIONS. **Spectral Radar OCT**. Newton, 2007. (Operating Manual) Disponível em: < http://www.thorlabs.com/Thorcat/13800/OCT930SR-Manual.pdf > Acesso em: 21 novembro 2012

75 NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Piracicaba, 1999. Disponível em: < http://apostilas.cena.usp.br/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc> Acesso em: 23 novembro 2012

76 INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD). Disponível em:< http:// www.fiz-karlsreihe.de/ICSD.html >

77 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B., General Structure Analysis System (GSAS), **Los Alamos National Laboratory Report LAUR** 86-784, Los Alamos, 2004

78 PÉREZ, C. A.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ,H. J.; Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: beam Instrumentation and Experiments**.** ***X-ray spectrometry***, v. 28, p. 320-326, 1999.

79 EPELBAUM, B. M. ***Pratice of Micro Pulling Down Growth***, (Ed.) RUDOLPH, P.; FUKUDA, T. UDA, S.; ***Fiber Crystal Growth from the Melt***, Berlin, Springer, 1999. v. 34 p. 103-127.

80 BRICE, J. C.; Facet formation during crystal pulling. ***Journal of Crystal Growth,*** v. 6, p. 205-6, 1970.

81 FUKUDA, T.; RUDOLPH , P. AND. UDA, S.: in. *Fiber crystal growth from the melt.* Springer, Berlin, 2004.

82 BENOÎT, G.; VÉRONIQUE, J.; ARNAUD A.; ALAIN, G.; Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: Illustration on $ALn(MO_4)_2$ compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). ***Solid State Sciences***, v.13, p.460-7, 2011.

83 LUKACEVIC, E.; SANTORO A.; ROTH, R. S.; Neutron powder diffraction study of the structure of the compound $Li_{0.3125}La_{0.5625}MoO_4$, ***Solid State Ionics***, v.18, p922-8, 1986..

84 KOLESOV B. A.; KOSEEVA, L. P.; Raman study of cation distribution in the scheelite-like double molybdates and tungstates. ***Journal of Structural Chemistry***, v. 34, p. 534-9, 1994.

85 BURSHTEIN, A. I.; Hopping mechanism of energy transfer. ***Soviet Jetp Physics***, v. 35 p. 882-885, 1972.

86 TARELHO, L. V. G.; GOMES L.; RANIERI, I. M.; Determination of microscopic parameters for non-resonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals. ***Physical Review B***, v. 56, p. 14344-51, 1997.

87 RENFRO, G. M.; WINDSCHEIF, J. C.; SIBLEY, W. BELT, A R. F.; Optical transitions of Pr^{3+} and Er^{3+} ions in $LiYF_4$. ***Journal of Luminescence***, v. 22, p. 51-68, 1980.

88 COURROL, L. C.; MALDONADO, E. P.; GOMES, L.; VIEIRA, N. D.; RANIERI, I. M.; MORATO, S. P.; Diode pumping Nd-laser efficiency limitations due to up-conversion processes in Nd:YLF and Nd:GLF. ***Optical Materials***, v.14, p. 81-90, 2000.

89 RANIERI, I. M; BALDOCHI, S. L.; SANTO, A. M. E.; GOMES, L.; COURROL, L. C.; TARELHO, L. V. G.; ROSSI, W.; BERRETA, J. R.; COSTA, F. E.; NOGUEIRA, G. E. C.; WETTER, N. U.; ZEZELL, D. M.; VIEIRA, N. D.; MORATO, S. P.; Growth of $LiYF_4$ crystals doped with holmium, erbium and thulium. ***Journal of Crystal Growth,*** v.166, p. 423-8, 1996.