



IPEN - CNEN/SP

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS
MONOCRISTALINAS DE FLUORETOS DO TIPO $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$
(TR = TERRAS RARAS)**

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

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

Orientadora:

Dra. Sonia Licia Baldochi

São Paulo

2005

EXEMPLAR REVISADO PELO AUTOR

Banca Examinadora:

Dr^a. Sonia Licia Baldochi – IPEN/CNEN-SP (Presidente)
Dr. José Pedro Andreetta – IF/USP - São Carlos (Livre-docente Titular)
Dr. Jesiel Freitas Carvalho– DF/UFG (Titular)
Dr. Spero Penha Morato – LaserTools Tecnol. Ltda. (Titular)
Dr. Laércio Gomes – IPEN/CNEN-SP (Titular)
Dr. Antonio Carlos Hernades – IF/USP – São Carlos (Suplente)
Dr^a. Izilda Marcia Ranieri – IPEN/CNEN-SP (Suplente)

*Ao Victor Fernandes de Lima,
pelo seu amor incondicional.*

AGRADECIMENTOS

À Dra. *Sonia Lícia Baldochi* pela exímia orientação, confiança e incentivo em mim depositados para que este trabalho fosse executado.

À *FAPESP* pelo suporte financeiro do projeto e concessão da bolsa.

Ao Dr. *Nilson Dias Vieira Jr.* pela infra-estrutura cedida e colaboração.

Ao Dr. *Boris M. Epelbaum*, do Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, pelas valiosas discussões científicas e colaboração para aquisição e operação do equipamento de micro-pulling-down comercial.

Ao Dr. *Spero Penha Morato*, incentivador confiante e responsável pela minha introdução na área de crescimento de cristais, colaborando na minha formação científica e pessoal.

À Dra. *Izilda Márcia Ranieri* pelas valiosas discussões e colaboração na execução deste trabalho.

À Dra. *Denise Maria Zezell* (CLA/IPEN) e Dr. *Walter Miyakawa* (IEAv/CTA) pela assistência nas medidas com a câmera termográfica.

À MSc. *Vera Lucia R. Salvador* (CQMA/IPEN) pelas análises de fluorescência de raios-X.

Ao Dr. *Mário Giroldo Valério* (DF/UFS), Dr. *Giancarlo de S. Brito* (IFUSP/SP), Dr. *Antonio Carlos Hernandez* e Dr. *Marcelo R. B. Andreetta* (IFUSP/SC) pelas análises das várias medidas por métodos de difração de raios-X utilizados no decorrer deste trabalho.

Ao Dr. *Paulo Sergio Pizani* (IF/UFSCar) pelas medidas de espectroscopia Raman.

À Dra. *Lilia Coronato Courrol* pela colaboração nas medidas de absorção no infravermelho e, juntamente com o Dr. *Niklaus U. Wetter* (CLA/IPEN), nas medidas de espectroscopia óptica de emissão nas fibras cristalinas de LiF:F_2^- .

Ao Dr. *Laércio Gomes* (CLA/IPEN) e Dr. *André Felipe H. Librantz* pelas medidas de espectroscopia óptica de absorção e emissão em fibras cristalinas de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$.

Ao corpo técnico e secretaria do CLA/IPEN pela competência, solicitude e simpatia.

À todos que colaboraram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

Agradeço também, de modo especial,

Ao meu marido *Milton Lima*, pelo afeto, apoio e presença constantes nas minhas realizações pessoais e acadêmicas. Ainda, o agradeço pelas proveitosas discussões científicas e dedicação na função dúplice de pai-mãe.

Ao meu filho *Victor* que, mesmo sem ainda compreender minha temporária ausência física, foi o grande motivador para o andamento deste trabalho.

Aos meus pais, *Carlos* e *Luíza*, meus irmãos, *Solange* e *Luís Carlos*, e meus sobrinhos, *Antonio* e *Gabriela*, pela educação, amor e apoio indispensáveis.

À toda *Família Fernandes* pelo carinho e amizade.

Aos meus estimados amigos pela valiosa amizade, incentivo e auxílio no meu desenvolvimento pessoal.

À estas pessoas expresso minha gratidão pelos sacrifícios, renúncias e compreensão neste período.

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE FLUORETOS DO TIPO $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ (TR = TERRAS RARAS)

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados os processos de crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de LiF e de LiYF_4 (YLF) puras e dopadas com érbio (Er) ou neodímio (Nd) para aplicações ópticas. O crescimento destas fibras foi efetuado pelo método de *micro-pulling-down* (μ -PD) e o uso desta técnica é inédito para a obtenção de fibras monocristalinas destes fluoretos. Para tal finalidade, foi inicialmente construído no IPEN um protótipo do sistema de μ -PD no modo resistivo para a compreensão dos parâmetros experimentais. Posteriormente, um equipamento comercial foi instalado e especialmente adaptado para o puxamento de fibras de fluoretos. Foram obtidas fibras monocristalinas de LiF, com boa qualidade óptica e estrutural e dimensões uniformes: diâmetros entre 0,5 e 1 mm e comprimentos de até 15 cm. A avaliação para o uso destas fibras como meio laser ativo indicou que suas propriedades ópticas são semelhantes às observadas em cristais volumétricos. Foi investigada a influência da geometria do capilar e cadinho, da atmosfera de crescimento e da composição de partida na estabilidade do processo de crescimento de fibras de YLF pelo método de μ -PD. Este material é muito sensível às contaminações procedentes da atmosfera de crescimento e a formação da fase estequiométrica durante o crescimento da fibra depende fortemente da atmosfera, da velocidade de puxamento e da composição de partida. Foram obtidas, de forma reprodutível, fibras puras com diâmetro uniforme (0,5 à 0,8 mm) e longo comprimento da fase estequiométrica (até 60 mm). Fibras de YLF com dopagens nominais de 10 mol% e 40 mol% de Er e com 1,7 mol% de Nd foram também obtidas com sucesso. As fibras de YLF:Er são homogêneas e livres de trincas, com distribuição regular de dopante e concentração próxima ao valor nominal. O perfil de distribuição de Nd na fibra de YLF:Nd é diferenciado. O valor do coeficiente de distribuição efetivo k foi estimado em 0,58; valor este superior aos valores encontrados para cristais volumétricos de YLF:Nd. A investigação das propriedades ópticas de absorção e emissão evidenciou características semelhantes às observadas em cristais volumétricos dopados com Nd, permitindo considerar as fibras de YLF:Nd com potencial para uso como meio laser ativo em dispositivos ópticos compactos com bombeamento por diodo.

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF FLUORIDE CRYSTALLINE FIBRES TYPE $\text{LiY}_{1-x}\text{RE}_x\text{F}_4$ (RE = RARE-EARTH)

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

ABSTRACT

In this work we present the growth and characterization of LiF and pure and rare-earth doped (Er and Nd) yttrium-lithium tetra-fluoride (LiYF_4 or YLF) by the micro-pulling-down technique (μ -PD). The use of this technique is original for the present purpose. A μ -PD prototype in the resistive mode was firstly built to understand the most important operational parameters. A commercial equipment was later installed and specifically modified to grow fluoride fibres. Regular and transparent single-crystalline fibres of LiF (diameter of 0.6 mm and length up to 150 mm) were obtained. LiF crystalline fibres as a potential laser media presented the same spectroscopic properties of bulk crystals. The influence of capillary and crucible shapes, growth atmosphere and start composition stoichiometry on the growth process of YLF fibers were also investigated. In general, the fluorides are very sensitive to moisture contamination. The growth atmosphere plays an important role on the stoichiometry deviation. Since this fluoride melts incongruently, any compositional changes influences the solidification behavior of the material. Additionally, a limited pulling rate is required to the YLF phase formation and to the compositional homogeneity along the fiber. Homogeneous and regular section YLF fibres, with diametres between 0.5 to 0.8 mm and up to 60 mm in length, were obtained in a suitable and reproducible growth process. Er-doped (with nominal concentration of 10 and 40 mol%) and Nd-doped (with nominal concentration of 1.7 mol%) fibres were also successfully grown. Er-doped fibres were crack-free and the dopant concentration was practically uniform along the YLF phase. However, Nd-doped fibres presented a short initial transient in its concentration. The Nd distribution coefficient was evaluated as 0.58 for the YLF fibre. This value is greater than those estimated for YLF bulk crystals grown by normal freezing processes. The optical properties of the YLF:Nd fibres were similar to those observed in bulk crystals, which drive us to consider the YLF:Nd fibres as an important material to build compact all-solid-state lasers directly pumped by diodes.

SUMÁRIO

	<i>Página</i>
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Obtenção de fluoretos para aplicações ópticas	5
2.2 Fluoretos do tipo $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ (TR = terras raras)	7
2.3 Puxamento de fibras cristalinas a partir da fusão	10
2.3.1 Métodos de puxamento por micro zona flutuante	11
2.3.2 Métodos de puxamento através de uma matriz	13
2.3.3 O método de Micro-pulling-down (μ -PD)	15
2.4 O estado da arte	17
2.5 Considerações teóricas para o crescimento de fibras monocristalinas pela técnica de μ -PD	21
2.5.1 Estabilidade do diâmetro da fibra	21
2.5.2. Balanço de transferência de calor: velocidade de translação	26
2.5.3. Segregação e distribuição longitudinal dos componentes	27

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	34
3.1 Síntese e purificação dos fluoretos base e ternários	34
3.2 Implantação da técnica de μ -PD para o puxamento de fibras de fluoretos	36
3.2.1 Construção e montagem de um protótipo do sistema de puxamento de fibras pelo método de μ -PD	36
3.2.2 Instalação e adaptação do sistema de μ -PD comercial	38
3.3 Métodos de caracterização	42
3.3.1 Estimativa do gradiente de temperatura longitudinal	42
3.3.2 Análise térmica	43
3.3.3 Microscopia óptica	44
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura	44
3.3.5 Difração de raios-X	45
3.3.6 Fluorescência de raios-X	46
3.3.7 Espectroscopia Raman	47
3.3.8 Absorção óptica de infravermelho	47
3.3.9 Espectroscopia óptica de absorção e emissão	48
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	 50
4.1 Crescimento de fibras de LiF	51
4.1.1 Resultados obtidos no protótipo do sistema de puxamento de fibras	51
4.1.2 Estabilidade do processo de puxamento de fibras no sistema comercial	54
4.1.3 Estudo da atmosfera de crescimento	56
4.1.4 Caracterização das fibras de LiF	59
4.1.5. Estudo de fibras de LiF como meio laser ativo	60

4.2	Crescimento de fibras não-dopadas de LiYF_4	65
4.2.1	Efeito da contaminação pela atmosfera de crescimento	65
4.2.2	Redução do desvio da estequiometria de partida	67
4.2.3	Estudo da estequiometria de partida ideal para a obtenção da fase LiYF_4	68
4.2.4	Efeito da tensão superficial e capilaridade	73
4.2.5	Determinação dos parâmetros experimentais de crescimento estável e de reprodutibilidade no puxamento de fibras de LiYF_4	77
4.2.6	Caracterização das fibras de LiYF_4	79
4.3	Crescimento de fibras de $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$	86
4.3.1	Condições experimentais para o puxamento de fibras de LiYF_4 dopadas com érbio (Er) e neodímio (Nd)	87
4.3.2	Caracterização das fibras de LiYF_4 dopadas com érbio (Er) e neodímio (Nd)	90
	<i>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</i>	100
	<i>APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA</i>	103
	<i>BIBLIOGRAFIA</i>	105

Lista de símbolos

<i>símbolo</i>	<i>grandeza</i>
<i>Bi</i>	número de Biot
<i>C₀</i>	concentração nominal (ou inicial) de soluto no banho líquido
<i>c_s</i>	capacidade térmica do sólido
<i>C_s</i>	concentração de soluto no sólido
<i>D</i>	diâmetro da fibra
<i>D_{cap}</i>	diâmetro do canal do capilar
<i>g</i>	fração de material solidificado
<i>G_(S,L)</i>	gradiente longitudinal de temperatura na fase sólida (S) ou líquida (L)
<i>h_M</i>	altura do menisco
<i>k</i>	coeficiente de distribuição efetivo de soluto
<i>K_(S,L)</i>	condutividade térmica na fase sólida (S) ou líquida (L)
<i>k₀</i>	coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
<i>l</i>	comprimento da zona fundida
<i>L_{cap}</i>	comprimento do capilar
<i>m_s</i>	massa de material solidificado
<i>m_T</i>	massa inicial total do banho líquido
<i>Pe</i>	número de Péclet

símbolo**grandeza**

R	raio da fibra ou cristal
R_c	raio do cadinho
R_{cap}	raio do canal do capilar
T_∞	temperatura do ambiente de crescimento
T_i	temperatura da interface
T_m	temperatura de fusão
z	distância ao longo do eixo de crescimento do cristal

**símbolo
grego****grandeza**

Δ	valor da altura mínima do capilar para mistura ideal dos componentes
ϕ	ângulo de crescimento do cristal
η	coeficiente de difusão do soluto
κ	coeficiente de transferência de calor
α	difusividade térmica
Ω	parâmetro de capilaridade
v	velocidade de puxamento da fibra ou cristal
$\gamma_{(S,L,G)}$	tensão superficial entre as fases: sólida (S), líquida (L) e/ou gás (G)
δ_c	espessura da camada limite de difusão do soluto
v_c	velocidade de cristalização ou crescimento do sólido
v_{cap}	velocidade do líquido dentro do canal do capilar
ΔH_f	calor latente de solidificação
ϕ_o	ângulo de molhamento
ρ_s	densidade do cristal

Lista de Figuras

Capítulo 2

- Figura 2.1** Estrutura cristalina dos compostos LiTRF_4 (TR: terras raras).
- Figura 2.2** Diagrama de fases binário do sistema LiF-YF_3 .
- Figura 2.3** Condições de crescimento de fibras monocristalinas a partir de um menisco capilar estável: **(a)** micro zona flutuante; **(b)** crescimento pedestal em micro zona flutuante, **(c)** micro-puxamento superior a partir de um molde e **(d)** micro-puxamento inferior a partir de um molde.
- Figura 2.4** Esquema de um sistema de crescimento pedestal por fusão a laser (LHPG).
- Figura 2.5** Diagramas esquemáticos dos sistemas de puxamento de fibras cristalinas pelo método de EFG invertido a partir de: **(a)** um molde capilar no fundo do cadinho e **(b)** um tubo capilar prolongado na da base do cadinho.
- Figura 2.6** Representação esquemática do processo de puxamento de fibras por μ -PD.
- Figura 2.7** Puxamento de fibras pela técnica de μ -PD: **(a)** modo resistivo e **(b)** modo indutivo.
- Figura 2.8** Configurações possíveis no crescimento de fibras monocristalinas por meio da técnica de μ -PD.
- Figura 2.9** Representação esquemática da interface sólido-líquido-gás para um material no qual o líquido molha completamente seu sólido correspondente.
- Figura 2.10** Representação esquemática da variação do diâmetro da fibra para os casos de molhamento completo e não-molhamento do líquido em fusão com o material do cadinho pelo método de μ -PD.
- Figura 2.11** Representação dos parâmetros de crescimento na interface durante o processo de puxamento de fibras pelo método de μ -PD.
- Figura 2.12** Diagrama esquemático da mistura de soluto no líquido de acordo com o comprimento do canal do capilar durante o processo de crescimento de fibras pelo método de μ -PD.

- Figura 2.13** Perfis de concentração longitudinal de soluto na fibra e no menisco de acordo com o fluxo e a altura do menisco durante o processo de crescimento de fibras pelo método de μ -PD.
- Figura 2.14** Concentração relativa de soluto no sólido após o processo de puxamento pelo método de μ -PD a partir de um capilar relativamente longo (distribuição de Pfann) e de um capilar curto (distribuição de Scheil).
- Figura 2.15** **(a)** Volume limite de acumulação de soluto e variáveis para a análise de sua distribuição para o puxamento de fibras pelo método de μ -PD; **(b)** Transiente inicial de distribuição de soluto (Ge) no estado-estacionário durante o crescimento de fibras de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Capítulo 3

- Figura 3.1** Fotografia do protótipo de um sistema simplificado de puxamento de fibras pelo método de μ -PD: **(a)** sistema de aquecimento; **(b)** sistema mecânico de puxamento e **(c)** unidade de controle de temperatura, leitura de tensão e de corrente e regulação da velocidade de puxamento.
- Figura 3.2** Fotografia do sistema comercial de puxamento de fibras pela técnica de μ -PD: **(a)** câmara de crescimento de quartzo e **(b)** cadinho e after-heater aquecidos durante o puxamento de uma fibra de LiF em estado estacionário.
- Figura 3.3** Fotografia da adaptação do sistema de vácuo à câmara de crescimento do equipamento de μ -PD comercial de puxamento de fibras.
- Figura 3.4** Apresentação final do sistema de μ -PD comercial adaptado para o puxamento de fibras de fluoretos.
- Figura 3.5** Arranjo experimental para a medida do gradiente de temperatura nas vizinhanças do capilar durante o processo de crescimento em estado estacionário de uma fibra de LiF em um cadinho de platina.

Capítulo 4

- Figura 4.1** Diagrama esquemático dos principais parâmetros abordados no crescimento de fibras de fluoretos pelo método de μ -PD no modo resistivo.
- Figura 4.2** Fotografia da primeira fibra de LiF obtida no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN.
- Figura 4.3** Fotografia da segunda fibra de LiF obtida no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN após o ajuste do sistema eletrônico de corrente.
- Figura 4.4** Fotografia das fibras de LiF # 3 e # 4 obtidas no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN sob fluxo de argônio.
- Figura 4.5** Fotografia da fibra de LiF # 5 obtida no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN após otimização do cadinho.
- Figura 4.6** Evolução do processo de crescimento de fibra de LiF no sistema de μ -PD comercial: **(a)** cadinho com orifício e carga inicial antes da fusão, **(b)** cadinho aquecido, orifício e fibra durante o crescimento em estado estacionário, **(c)** processo de crescimento em cadinho de Pt com micro-tubo capilar (diâmetro = 0,5 mm) e destaque da região da saída do canal capilar e fibra em crescimento e **(d)** fibra de LiF obtida.
- Figura 4.7** **(a)** Imagem da câmera termográfica e **(b)** distribuição de temperatura registrada durante o puxamento estável de uma fibra de LiF.
- Figura 4.8** Espectro de absorção no IV de amostras de fibras de LiF obtidas pelo método de μ -PD: fibra crescida sem o tratamento da câmara de crescimento (linha cheia) e fibra crescida após o tratamento térmico sob vácuo da câmara de crescimento (linha pontilhada).
- Figura 4.9** Espectro de absorção na região de IV de um cristal de LiF:OH⁻ crescido pelo método Czochralski pela fusão de LiF e LiOH.
- Figura 4.10** Fotografia da fibra de LiF obtida pelo método de μ -PD pelo uso de um capilar com 0,8 mm de diâmetro interno.
- Figura 4.11** Figuras de difração de raios-X obtidas pelo método Laue: **(a)** com simulação computacional para indexação dos planos; **(b)** salientando a presença de tensões na rede.
- Figura 4.12** Espectro de absorção no IV do cristal volumétrico (linha pontilhada) e da fibra (linha cheia) de LiF:OH utilizados no estudo comparativo como meio laser ativo.
- Figura 4.13** Cristais de LiF:OH⁻ : **(a)** amostras de fibra monocristalina (μ -PD) e lâmina de cristal crescida pela técnica Czochralski (Cz) após irradiação gama e **(b)** espectro de absorção óptica das amostras irradiadas.

- Figura 4.14** Espectros de emissão óptica da fibra monocristalina e do cristal volumétrico de LiF:OH⁻ com excitação em **(a)** 450 nm e **(b)** 968 nm.
- Figura 4.15** Processo de aquecimento para o crescimento da fibra de LLF: **(a)** cadinho e carga inicial antes da fusão e **(b)** cadinho e carga após a fusão: formação da solução sólida.
- Figura 4.16** Fotografia do cadinho após processo de fusão e máximo puxamento do material de partida (YLF estequiométrico com 2 mol% de excesso de LiF). A câmara de crescimento recebeu tratamento prévio e os procedimentos de fusão e puxamento foram efetuados sob fluxo de argônio tratado.
- Figura 4.17** Micrografias eletrônica de varredura de amostras de uma fibra de YLF crescida com 20 mol% de excesso de LiF, velocidade de puxamento de 1,50 mm/h e sob fluxo de Ar, em aumentos sucessivos: **(a)** escala de 500 μm , **(b)** escala de 100 μm e **(c)** escala de 20 μm .
- Figura 4.18** Fibras de YLF obtidas com composição de partida YF₃:LiF de 47,6:52,4 mol% (10 mol% de excesso de LiF).
- Figura 4.19** Curvas comparativas de DTA de aquecimento: fibra de YLF obtida com composição de partida YF₃:LiF de 47,6:52,4 mol% (10 mol% de excesso de LiF - linha cheia) e cristal de YLF estequiométrico purificado pela técnica de fusão por zona (FZ – linha pontilhada).
- Figura 4.20** Evolução do processo de crescimento de uma fibra de YLF em cadinho de platina sob fluxo de argônio pelo método μ -PD: **(a)** cadinho e capilar antes do processo de crescimento, **(b)** efeito de capilaridade e molhamento completo do líquido fundido sobre a platina do cadinho durante o puxamento da fibra e **(c)** aspecto do cadinho e capilar final.
- Figura 4.21** Processo de crescimento de fibras de YLF com composição de partida com 10 mol% de excesso de LiF sob diferentes configurações de cadinho e atmosfera de crescimento: **(a)** cadinho de Pt e fluxo de argônio, **(b)** cadinho de 95% Pt/ 5% Au e fluxo de argônio, **(c)** cadinho de Pt e fluxo de nitrogênio e, **(d)** cadinho de Pt e fluxo misto de argônio e tetrafluoreto de carbono (CF₄).
- Figura 4.22** Aspecto geral e detalhes de uma fibra de YLF crescida com excesso de 5 mol% de LiF na composição de partida, cadinho de Pt com capilar de 0,8 mm de diâmetro, velocidade de puxamento de 0,75 mm/min e fluxo de Ar+CF₄.
- Figura 4.23** Difratograma de raios-X do material restante no cadinho após o crescimento de uma fibra de YLF.
- Figura 4.24** Regiões de uma fibra de YLF crescida com 10 mol% de excesso de LiF, diâmetro de 0,8 mm, velocidade de puxamento de 0,75 mm/h e sob fluxo de Ar+CF₄: **(a)** região inicial de aproximadamente 25 mm de comprimento; **(b)** início da formação da fase estequiométrica; **(c)** região cristalina, homogênea e transparente da fase YLF de aproximadamente 30 mm; **(d)** região final da fibra com início da cristalização da mistura de composição eutética.

- Figura 4.25** Difratoograma de raios-X das regiões correspondentes ao início, meio e fim de uma fibra de YLF crescida com 10 mol% de excesso de LiF.
- Figura 4.26** Micrografias eletrônica de varredura das diferentes regiões de uma fibra de YLF puro.
- Figura 4.27** Curva de difração de raios-X de uma fibra monocristalina de YLF na sua forma original (cristal) após o crescimento.
- Figura 4.28** Figura de difração de raios-X obtida pelo método Laue de retroespalhamento da fase monocristalina e estequiométrica da fibra de YLF puro: **(a)** fotografia e **(b)** simulação da direção cristalográfica.
- Figura 4.29** Espectro do deslocamento Raman depolarizado do YLF puro: **(a)** cristal crescido pela técnica Czochralski (Cz) e **(b)** fibra crescida pela técnica de μ -PD.
- Figura 4.30** Aspecto do cadinho durante o crescimento de uma fibra monocristalina de $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ (40 mol % Er): **(a)** antes do processo de fusão, **(b)** estado estacionário de crescimento da fibra (T.P. :transiente peritético), **(c)** final do processo de puxamento da fibra e **(d)** vista da parte interna do cadinho após o crescimento.
- Figura 4.31** Aspecto geral das fibras monocristalinas de $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ com dopagens de: **(a)** 40 mol % Er e **(b)** 10 mol% Er.
- Figura 4.32** Aspecto geral das fibras monocristalinas de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ com dopagem nominal de 1,7 mol % Nd.
- Figura 4.33** Microscopia óptica de transmissão da fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ com dopagem nominal de 1,7 mol % Nd: **(a)** região sem trincas e **(b)** região com trincas.
- Figura 4.34** Distribuição de dopante na fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ crescida com dopagem nominal de 40 mol %: **(a)** teor de Er^{3+} ao longo da fibra e **(b)** concentração relativa e ajuste gráfico para determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k .
- Figura 4.35** Distribuição do dopante na fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ crescida com dopagem nominal de 10 mol %: **(a)** teor de Er^{3+} ao longo da fibra e **(b)** concentração relativa e ajuste gráfico para determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k .
- Figura 4.36** Distribuição de Nd^{3+} ao longo da fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ crescida com dopagem nominal de 1,7 mol% Nd: T. I. - Transiente Inicial; E. E. - Estado Estacionário.
- Figura 4.37** Perfis da concentração relativa do Nd^{3+} em cristais de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$: **(a)** ajuste experimental para a determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k , para o método de μ -PD e **(b)** ajuste teórico para o método de solidificação direcional.
- Figura 4.38** Espectro de deslocamento Raman depolarizado das fibras de YLF:Er com dopagem nominal de: **(a)** 10 mol% Er e **(b)** 40 mol% Er.

- Figura 4.39** Ajuste gráfico do pico #1 das fibras de YLF:Er com dopagem nominal de: **(a)** 10 mol% Er e **(b)** 40 mol% Er.
- Figura 4.40** Espectro do deslocamento Raman depolarizado e ajuste gráfico do pico #1 da fibra de YLF:Nd.
- Figura 4.41** Espectros de absorção óptica depolarizada do Nd³⁺ no YLF: **(a)** fibra cristalina (1,7 mol% Nd) e **(b)** cristal volumétrico (1 mol% Nd).
- Figura 4.42** Espectros de emissão óptica do YLF:Nd na forma de cristal volumétrico (linha pontilhada) e na forma de fibra cristalina (linha cheia). Base temporal de amostragem e largura temporal da janela integradora: 200ms and 2ns, respectivamente.

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 Propriedades físico-químicas da matriz LiYF₄.

Capítulo 4

Tabela 4.1 Descrição dos lotes utilizados como carga inicial para o puxamento de fibras de YLF puro no sistema de μ -PD.

Tabela 4.2 Frequências e indicação dos fônons Raman ativos do YLF (300 K, 1 atm).

Tabela 4.3 Resultados do ajuste gráfico dos picos dos espectros de deslocamento Raman do YLF puro na forma de fibra (μ -PD) e do cristal volumétrico obtido pela técnica Czochralski (Cz).

Tabela 4.4 Teor do íon Nd³⁺ ao longo da fibra de LiYF₄:Nd - Concentração nominal (C₀) de 1,7 mol% Nd e massa total inicial (m_T) de 0,8 g.

Tabela 4.5 Resultados do ajuste gráfico do pico #1 dos espectros de deslocamento Raman das fibras de YLF (μ -PD).

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Desde o surgimento do primeiro dispositivo laser em 1960 [1], o mesmo tem sido utilizado em um crescente número de aplicações nos mais diversos campos, desde a ciência fundamental e tecnologia à medicina e biologia. Os lasers de estado-sólido cobrem uma grande parte destas aplicações, pois os mesmos produzem emissão estimulada com comprimentos de onda desde o ultravioleta até o infravermelho, de acordo com a matriz hospedeira e o íon ativador. A tecnologia de crescimento de cristais tem sido intensamente desenvolvida nos últimos anos para atender às necessidades na busca de novos materiais para aplicações ópticas e eletrônicas.

A partir dos anos 70, o crescimento de cristais na forma de fibras monocristalinas a partir da fusão vem recebendo especial atenção em virtude das características ópticas e cristalinas apresentadas por estes materiais. Em geral, entende-se por fibra qualquer material de forma alongada e com diâmetro da ordem de microns à nanômetros, incluindo-se nesta definição, como exemplos, materiais na forma de filamentos, fios e *whiskers*.

Um grande avanço na obtenção de fibras homogêneas foi iniciado por La Belle e Mlavsky [2] em 1971, quando fibras monocristalinas de safira foram obtidas de forma contínua com dezenas de metros de comprimento e diâmetro da ordem de 100 μm , pelo método de EFG (Edge-Defined Film Fed Growth). Esta contribuição e, especialmente, o desenvolvimento de guias de ondas, ainda nos anos setenta, incentivaram o uso de fibras monocristalinas em diversas aplicações. A larga faixa de transmissão, o alto ponto de fusão e a resistência à corrosão de muitos materiais cristalinos torna-os atrativos para transmissão de energia, particularmente em ambientes termoquímicos agressivos [3]. As fibras monocristalinas são também apropriadas para interações ópticas não-lineares, cuja eficiência pode ser largamente aumentada por causa dos longos comprimentos de interação e do confinamento do feixe observado em estruturas de guias de onda.

Até recentemente, os estudos de lasers de estado-sólido foram concentrados, sobretudo, em cristais volumétricos. O desenvolvimento de lasers de diodos semicondutores a custos mais baixos aumentou o interesse em lasers de estado-sólido bombeados por estes equipamentos com alta eficiência de conversão. A este respeito, a geometria na forma de fibra é preferencial para várias aplicações, especialmente para miniaturização dos sistemas. Alguns cristais laser ativos sofrem fratura por motivos de aquecimento quando bombeados continuamente por laser de diodos. As fibras apresentam vantagens interessantes quanto à remoção de calor da cavidade laser. O calor pode ser removido de forma bastante eficiente em virtude das curtas distâncias entre a região de bombeio e o meio.

Ainda, guias de onda na forma de fibras têm atraído uma atenção especial para o seu uso em sistemas laser nos quais a potência de bombeamento é baixa ou o ganho do meio ativo é pequeno, pois qualquer aumento na eficiência de conversão produz resultados significativos. De fato, este tipo de geometria induz o confinamento óptico do feixe mesmo com uma modesta potência da radiação de bombeamento. Ainda, a insuficiência de ganho em razão da baixa dopagem e/ou da baixa secção de choque do meio laser ativo pode ser melhorada, uma vez que os íons ativadores estarão expostos à um caminho óptico intensificado pela pequena secção transversal da matriz. Por outro lado, em muitos casos, é necessário manter uma baixa dopagem da matriz laser em razão da ocorrência de problemas térmicos ou da interação indesejável entre os centros ativos. A obtenção de fibras monocristalinas com baixa dopagem e longos comprimentos pode apresentar-se como uma solução para aumentar a eficiência do ganho, possibilitando maiores potências de saída. É interessante notar ainda que, as fibras monocristalinas dispensam qualquer tipo de usinagem ou corte, pois sua forma final após crescimento é adequada à utilização direta, resultando em redução de custo nas aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

É conhecido o fato de que fibras monocristalinas apresentam propriedades diferentes quando comparadas às dos cristais volumétricos do mesmo material, em particular quanto à cinética de cristalização, defeitos e comportamento mecânico. Entre estas propriedades destaca-se, por exemplo, a melhor qualidade cristalina das fibras. Esta propriedade é decorrente da redução ou até mesmo, em muitos casos, da eliminação completa dos defeitos responsáveis pela diminuição da resistência mecânica observados nos materiais na forma volumétrica. Devido ao pequeno diâmetro do cristal e ao fluxo de calor quase-uniaxial obtido durante o crescimento de fibras monocristalinas os defeitos são substancialmente reduzidos.

Observa-se também que no crescimento de monocristais na forma de fibras, as pequenas zonas líquidas e as altas taxas de crescimento produzem um coeficiente de

distribuição efetivo próximo à unidade, o que resulta, em geral, em uma uniformidade da componente de distribuição axial [4]. Este fato torna particularmente interessante o estudo das relações de fase nos mais diversos casos sendo o crescimento de fibras monocristalinas extremamente útil para estudos fundamentais de cristalização de novos materiais multicomponentes, envolvendo estudos da cinética de crescimento, estabilidade de composição e qualidade cristalina.

Nestes últimos anos, o contínuo desenvolvimento dos dispositivos optoeletrônicos, conduziram à otimização dos processos de preparação das fibras monocristalinas. Neste sentido, destacam-se os trabalhos publicados por Feigelson e colaboradores [5,6,7] com a consolidação da técnica de crescimento pedestal por fusão a Laser (*Laser Heated Pedestal Growth - LHPG*). Esta técnica é muito utilizada, principalmente, no crescimento de fibras de óxidos com alto ponto de fusão. No Brasil, o Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos - USP, implantou a técnica de LHPG em seus laboratórios em 1996 e vem desenvolvendo diversos trabalhos com materiais óxidos [8].

Desde 1994, o método conhecido como *Micro-Pulling Down* (μ -PD) também tem sido utilizado, com muito êxito, no crescimento de fibras monocristalinas dos mais diversos materiais [9]. Uma breve apresentação dos materiais obtidos até o presente é feita no **Capítulo 2**. As experiências podem ser feitas de uma forma rápida e a baixos custos, e a maior consideração para sua aplicação em um laboratório de pesquisas em materiais, consiste na possibilidade da realização de uma pesquisa extensiva para a otimização das propriedades estruturais e químicas de um determinado material. Apesar da obtenção de vários tipos de materiais, a utilização desta técnica permaneceu inédita até 2004 para o crescimento de fibras monocristalinas de fluoretos. Os primeiros relatos na literatura sobre a obtenção de fibras de fluoretos pelo método de μ -PD foram feitos no decorrer deste projeto, sendo nossos resultados apresentados no **Capítulo 4**.

Uma grande variedade de comprimentos de onda de emissão laser pode ser encontrada em matrizes de fluoretos dopados com íons de terras raras. Entretanto, as principais dificuldades na obtenção dos cristais de fluoretos a partir da fusão são determinadas pela alta reatividade química e alta afinidade à reação de hidrólise. A presença de traços de umidade na atmosfera de crescimento pode resultar na formação de íons de hidroxila e oxifluoretos. A presença destes compostos pode ser extremamente prejudicial na eficiência de uma matriz laser ativa. Entre os principais efeitos produzidos nos cristais fluoretos estão: o aumento da absorção multi-fônon, o aumento do nível de perdas por espalhamento e a diminuição da estabilidade química. O fato de requerer atenção especial quanto às condições de preparação explica a razão de que poucos grupos de pesquisa no mundo trabalhem ativamente com fluoretos.

Entre as matrizes de fluoretos dopadas com terras-raras destaca-se o cristal de LiYF_4 (YLF). Esta matriz tem sido muito estudada nas últimas décadas graças à sua aplicabilidade, especialmente quando dopada com íons que emitem no infravermelho próximo. Dentre as aplicações da ação laser desse cristal destacam-se: processamento de materiais, monitoração do meio ambiente pela técnica de LIDAR (*Ligth Detection and Ranging*), fusão termonuclear, medicina, odontologia e, em geral, nas pesquisas científicas nas quais altas densidades de potência são necessárias

O cristal de YLF tem sido amplamente utilizado como hospedeiro para o Nd^{3+} . Esta matriz apresenta emissões laser centradas em $1,047 \mu\text{m}$ para a polarização π ($E // c$) e $1,053 \mu\text{m}$ para a polarização σ ($E \perp c$). A emissão σ é de grande interesse para aplicações como oscilador e pré-amplicador em sistemas ópticos de vidros de fosfatos dopados com Nd^{3+} . O YLF:Nd pode ser bombeado por lâmpada [10] ou por laser de diodo [11, 12], uma vez que o íon Nd^{3+} possui linhas de absorção tanto no visível quanto no infravermelho próximo. Este material apresenta vantagens para o bombeamento com lasers de diodo quando comparado à matriz YAG:Nd. O tempo de vida de fluorescência do YLF:Nd é duas vezes maior que no YAG:Nd, resultando na armazenagem do dobro de energia para o mesmo número de diodos. Porém, no caso do bombeamento por laser de diodo, os cristais de YLF:Nd devem apresentar alta qualidade óptica e estrutural para suportar o bombeamento com densidades de potência elevadas.

Uma grande contribuição nas investigações de ação laser pode ser dada pela combinação das vantagens do confinamento óptico das fibras com a alta secção de choque da matriz YLF dopada com íons de terras raras. Este tipo de estudo apresenta uma nova área de pesquisa. Neste projeto de doutorado tem-se por objetivo principal o estudo do processo de crescimento de fibras monocristalinas do tipo $\text{LiY}_x\text{TR}_{(x-1)}\text{F}_4$ (TR= terras raras) pelo método de μ -PD. A utilização desta técnica é inédita para a obtenção destes materiais na forma de fibras monocristalinas, assim como o crescimento de fibras monocristalinas de fluoretos de um modo geral. Temos, ainda, como objetivo, a implantação desta técnica no Brasil para o crescimento de fibras monocristalinas de fluoretos visando aplicações futuras. Em particular, pretende-se dar início à produção destas fibras com boa qualidade óptica dirigida às investigações sobre o uso das mesmas no desenvolvimento de dispositivos laser compactos de alta eficiência com bombeamento por diodo.

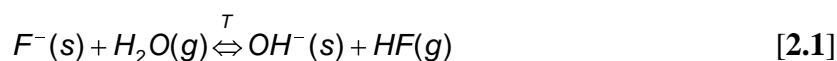
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Obtenção de fluoretos para aplicações ópticas

O flúor é o menor elemento da família VII-A da tabela periódica (halogenetos alcalinos). Apesar de relativa abundância na natureza, foi isolado pela primeira vez em 1886 por Moissan [13], apresentando extrema reatividade. Em razão da sua alta eletronegatividade, o flúor e alguns de seus derivados reagem espontaneamente com muitos compostos resultando em reações fortemente exotérmicas.

Em razão dos íons F^- , OH^- e O^{2-} apresentarem raios iônicos similares, os mesmos são facilmente substituíveis na rede cristalina [14,15]. Na obtenção de fluoretos multicomponentes a partir da fusão dos fluoretos-base, é necessário um cuidado especial para evitar as chamadas reações parasitas, que podem introduzir impurezas indesejadas no composto final.

No caso de fluoretos higroscópicos processados a altas temperaturas, as principais fontes de impurezas podem estar no próprio material de partida. Na presença de água na fase gasosa, o íon F^- na fase condensada é substituído pelo íon OH^- , com a produção de ácido fluorídrico (HF) gasoso. A reação de hidrólise é resultante da contaminação por umidade, dada pela equação:

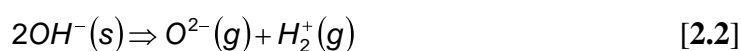


onde F representa o íon haleto no hospedeiro, s é a fase condensada (sólida ou líquida), g é a fase gasosa, e T a temperatura de reação.

No processamento do material em atmosfera reativa (*Reactive Atmosphere Processing – RAP*) por meio das reações gás-sólido, pode-se obter haletos diversos em condições estritamente anidras [16]. A técnica mais comum, reportada inicialmente por Guggenheim [17] e, posteriormente, desenvolvida por Pastor et al. [18,19], consiste no

aquecimento do material na presença de um agente fluorinante. Se durante a reação descrita pela **Equação [2.1]**, é fornecido um fluxo de HF, ocorre um deslocamento da reação para a esquerda, diminuindo a probabilidade da ocorrência de hidrólise no material.

A utilização da atmosfera reativa no processamento dos fluoretos, também pode reduzir a incorporação de outros tipos de impurezas no material hospedeiro como, por exemplo, o íon O^{2-} , que pode substituir os íons F^- na rede cristalina, possibilitando a formação de oxifluoretos. Este tipo de contaminação pode ser introduzida indiretamente pela presença de íons OH^- , conforme a reação:



No procedimento de *RAP*, o material de partida é colocado, em geral, em cadinhos de platina, ouro ou de uma liga destes materiais. O cadinho com a carga inicial é, então, introduzido em reatores de monel, inconel, níquel ou platina. A fluorinação é feita durante o aquecimento lento do material sob atmosfera estática ou dinâmica de uma mistura de um agente fluorinante gasoso e um gás inerte previamente desidratado e livre de oxigênio.

O comportamento agressivo dos fluoretos, quando fundidos ou na forma de vapor, requer que os sistemas de crescimento sejam construídos com materiais específicos que suportem a alta reatividade química destes compostos sob temperaturas elevadas. Geralmente, nos sistemas de crescimento de cristais, existem peças confeccionadas em cobre, incluindo os conectores que conduzem a corrente elétrica até o cadinho (aquecimento resistivo) e a tubulação de transporte dos gases reativos e de arraste. Este metal é relativamente resistente aos fluoretos; entretanto, com o uso sofre oxidação natural quando as câmaras de crescimento estão abertas e expostas ao ar. O cobre metálico oxidado quando aquecido na presença de hidrogênio (H_2) dá origem à formação de H_2O , segundo a reação:



Desta maneira, misturas do tipo $N_2 + H_2$ ou $Ar + H_2$ são raramente utilizadas em sistemas de crescimento de cristais fluoretos.

Nos processos de síntese e purificação dos fluoretos utilizados no presente trabalho, foi empregada uma atmosfera dinâmica mista de HF anidro e Argônio (Ar) previamente tratado. O uso da atmosfera dinâmica permite o arraste dos produtos

voláteis da reação. A descrição dos processos e os resultados obtidos são apresentados nos **Capítulos 3 e 4**, respectivamente.

2.2 Fluoretos do tipo $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ (TR = terras-raras)

O tetrafluoreto de lítio e terras raras (LiTRF_4) é uma matriz hospedeira de estrutura tetragonal da Scheelita com grupo de simetria espacial $C_{4h}^6 - I_{4/a}$, como mostrado na **Figura 2.1**. O LiYF_4 (YLF) é o mais conhecido desta família de cristais e é um cristal alfabético, pois o ítrio pode ser substituído por qualquer íon trivalente de terra rara [20]. A **Tabela 2.1** apresenta algumas propriedades físico-químicas da matriz YLF.

Estes cristais são biaxiais positivos, com eixos $c \neq a = b$ e, conseqüentemente, apresentam bandas de absorção e emissão fortemente polarizadas. Esta é uma característica importante para a sua utilização como meios laser ativos, pois durante a operação do laser, a birrefringência natural compensa parcialmente a birrefringência induzida pelo aquecimento por causa do bombeamento. Conseqüentemente, estes cristais podem ser empregados em lasers de alta potência quando dopados com íons de terras raras. As terras raras com raios iônicos próximos ao do ítrio podem substituir até 100% os íons de ítrio, além de ser possível a introdução simultânea de vários terras-raras [21, 22]. Os dopantes mais utilizados são o Ce, Pr, Nd, Ho, Er, Tm e o Yb.

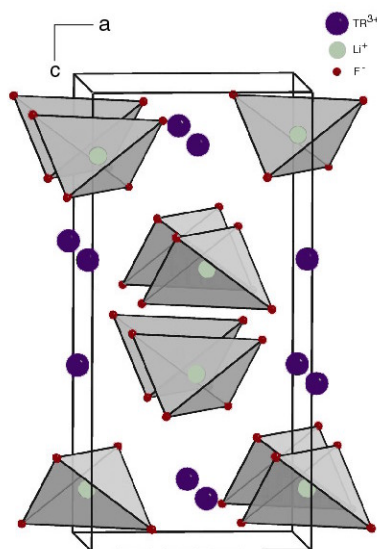


Figura 2.1 - Estrutura cristalina dos compostos LiTRF_4 (TR: terras raras) [23].

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas da matriz LiYF₄ [10].

Estrutura cristalina:	Tetragonal
Parâmetros de rede:	eixo $a = 5,175 \text{ \AA}$ eixo $c = 10,74 \text{ \AA}$
Densidade:	3,99 g/cm ³
Peso molecular:	171,84 g
Ponto de fusão:	825 °C
Condutividade térmica:	0,06 W/cm-K
Coef. de expansão térmica:	eixo $a = 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ eixo $b = 8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Dureza:	4 – 5 Mohs
Modulo elástico:	$7,5 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$
Limite de resistência:	$3,3 \times 10^7 \text{ N/m}^2$

De acordo com o diagrama de fases do sistema LiF-YF₃ proposto por Thoma et al. [24], mostrado na **Figura 2.2**, o YLF funde incongruentemente apresentando uma reação peritética com composição YF₃:LiF de 49,5 mol% : 50,5 mol%. Supondo o processo de resfriamento de um líquido com composição inicial entre os pontos *a* e *b* deste diagrama, os primeiros sólidos formados serão ricos em YF₃. O líquido, por sua vez, torna-se enriquecido em LiF conforme o mesmo é consumido para a formação do sólido. Quando o líquido atinge certa composição, correspondente ao ponto *a*, tem-se o início da reação peritética. A partir deste ponto, é obtido o sólido da fase YLF com composição estequiométrica (ponto *b*). Este intervalo de comprimento entre o primeiro sólido formado e o sólido de fase estequiométrica será chamado, no decorrer deste trabalho, transiente de reação peritética, ou simplesmente transiente peritético. O comprimento relativo do transiente peritético depende da composição inicial do líquido em fusão, do grau de pureza dos componentes e da atmosfera em que é realizada a fusão. Com o prosseguimento da cristalização da fase YLF, a composição do líquido do cadinho segue a curva '*liquidus*' até que seja atingido o ponto *e*, chamado de eutético. A partir deste ponto, todo o restante do sólido a ser crescido terá composição eutética, que é uma mistura das fases LiF e YLF.

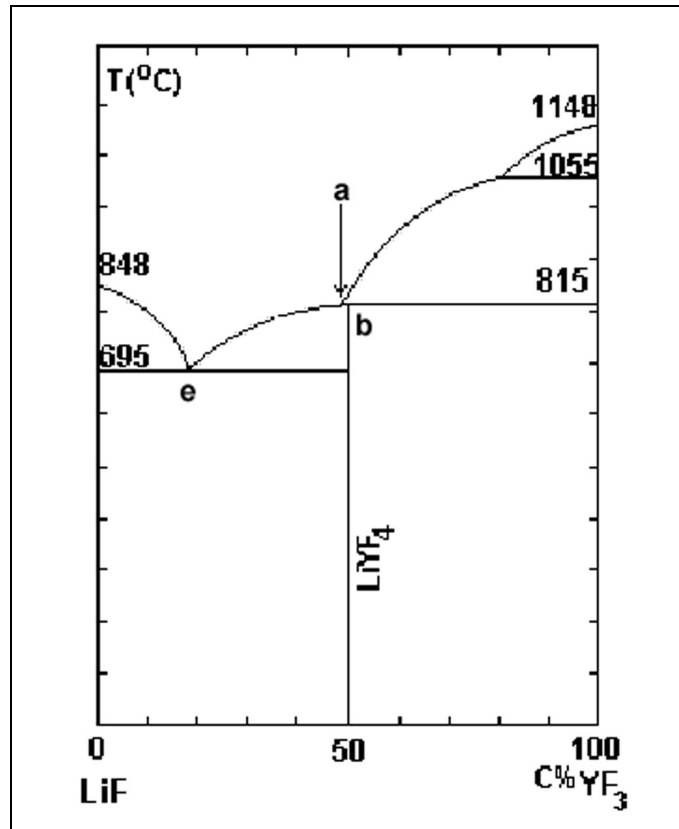


Figura 2.2 - Diagrama de fases binário do sistema LiF-YF₃ [24].

O comportamento da fusão do YLF foi inicialmente discutido por Pastor et al. [21]. Os fluoretos foram sintetizados a partir de seus respectivos óxidos com alto grau de pureza sob atmosfera de HF. Posteriormente, os cristais de YLF foram crescidos a partir da composição estequiométrica pelos métodos Czochralski e Bridgman horizontal, também sob atmosfera reativa. Medidas termoanalíticas indicaram que os cristais apresentavam fusão congruente, em discordância com o que havia sido relatado na literatura anteriormente. Assim, os autores concluíram que o comportamento de fusão incongruente do YLF não é intrínseco. A principal razão para o deslocamento da composição estequiométrica é a contaminação por impurezas como umidade e oxigênio que resulta na formação de oxifluoretos, oxidação dos componentes e/ou hidrólise. O caráter de fusão congruente é obtido uma vez que traços de umidade e oxigênio sejam totalmente removidos do ambiente de processamento. Isto só é possível sob efetiva atmosfera fluorinante.

Safi et al. [25], ainda em estudos sobre a obtenção da fase YLF, mostraram que, apesar do material apresentar fusão congruente, um excesso de LiF na estequiometria de partida facilitava o crescimento dos cristais pelo método Czochralski. Este excesso compensava a perda por evaporação do LiF. Geralmente, a proporção

inicial $\text{YF}_3:\text{LiF}$ utilizada para o crescimento de cristais de YLF pelo método Czochralski é de 48 mol% : 52 mol%. No entanto, mediante um processo cuidadoso de tratamento da câmara de crescimento e do uso de atmosfera de CF_4 durante o crescimento, esta proporção pode se aproximar da estequiométrica, como 49,5 mol% : 50,5 mol% [26].

Ranieri et al. [27] também estudaram o comportamento da fusão do YLF, neste caso, pelo processo de fusão por zona sob atmosfera mista de gás inerte e ácido fluorídrico (HF), partindo de uma composição inicial $\text{YF}_3:\text{LiF}$ de 49,5 mol% : 50,5 mol%. O lingote final apresentou 3 regiões distintas, de acordo com as relações de fases do diagrama da **Figura 2.2**: uma região inicial opaca na qual é obtido um excesso de YF_3 , uma região central transparente, porém policristalina onde o composto YLF é formado com composição estequiométrica, e uma região final na qual foi observada a mistura de composição eutética $\text{LiF} + \text{YLF}$.

2.3 Puxamento de fibras cristalinas a partir da fusão

Basicamente existem dois modos de obtenção de fibras monocristalinas a partir de um material em fusão [28]:

- (a) solidificação unidirecional ou micro-fusão por zona em um tubo capilar;
- (b) puxamento de um filamento a partir de um líquido em fusão pela formação de um menisco capilar sustentado basicamente por tensão superficial.

Apesar da obtenção de um diâmetro uniforme no caso (a), o mesmo não é muito utilizado por causa das restrições do comprimento da zona de aquecimento e das complicações para exposição da fibra após o crescimento (remoção do cadinho). Contudo, Feigelson [29] menciona algumas experiências deste método na solidificação, em tubos finos, de óxidos de baixo ponto de fusão e também semicondutores. A cristalização unidirecional de materiais orgânicos opticamente ativos, em tubos de vidros de diâmetros da ordem de 20-50 μm , também foi relatada na literatura [30].

A prática mais comum na preparação de fibras é o seu puxamento a partir da formação de um menisco em um líquido em fusão, caso (b). Apesar da semelhança desta descrição geral com a técnica de crescimento Czochralski, é interessante notar que não é possível crescer cristais com diâmetros muito pequenos a partir de um cadinho Czochralski convencional, não apenas em razão das oscilações de temperatura e

convecção ativa no líquido que afetam a formação do menisco, mas sobretudo devido à instabilidade inerente da capilaridade, típica para pequenos valores da razão entre o raio do cristal e o raio do cadinho (R/R_c)

Segundo Rudolph e Fukuda [31] as técnicas de crescimento de fibras por puxamento podem ser divididas em duas categorias básicas:

- (a) métodos de puxamento a partir de micro zona flutuante, e
- (b) métodos de puxamento a partir de um molde ou matriz.

No primeiro caso, as variações dos métodos são relacionadas aos diferentes princípios de aquecimento e focalização de calor (feixe laser, forno de lâmpadas), bem como a direção de movimento da zona em fusão. No segundo, os métodos diferem entre si pela direção de puxamento (para cima ou para baixo) a partir de um molde ou matriz. A **Figura 2.3** ilustra os exemplos de condições de crescimento de fibras por meio destes métodos.

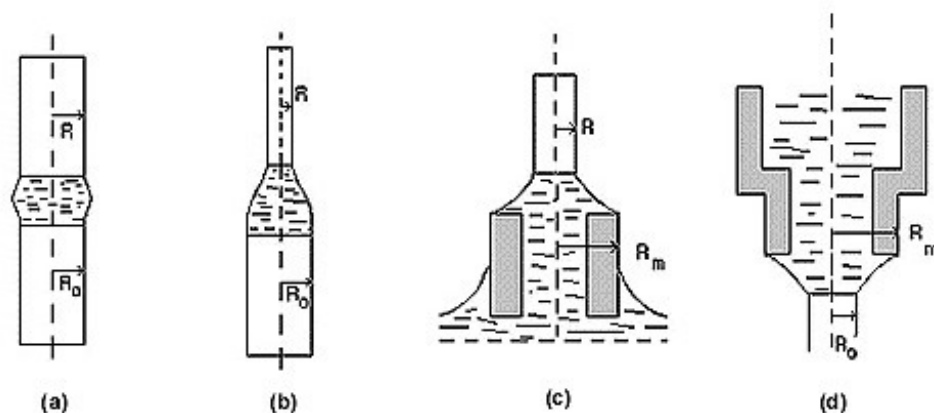


Figura 2.3 - Condições de crescimento de fibras monocristalinas a partir de um menisco capilar estável: **(a)** micro zona flutuante, **(b)** crescimento pedestal em micro zona flutuante, **(c)** micro-puxamento superior a partir de um molde e **(d)** micro-puxamento inferior a partir de um molde.

2.3.1 Métodos de puxamento por micro zona flutuante

O princípio de operação da redução de diâmetro de um cristal em crescimento durante o processo de zona flutuante ficou conhecido a partir dos primeiros experimentos de crescimento pedestal de Poplawski [32], que obteve a fusão por meio da focalização

de energia em um forno de imagem a arco. Posteriormente, no final da década de 60, o aquecimento focalizado via feixe laser foi demonstrado com sucesso em experimentos de crescimento por zona flutuante, por Eickhoffe e Gors [33], e Gasson e Cockayne [34]. Com base nestas experiências, o método de crescimento pedestal por fusão a laser ou LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*) foi desenvolvido por Haggerty [35] em 1972 e posteriormente consolidado por Feigelson [36].

A **Figura 2.4** representa um esquema do processo de crescimento pedestal de um cristal em forma de fibra [37]. O feixe de um laser de CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) perfeitamente focalizado é a fonte de calor utilizada para fusão do material. O nutriente na forma de um bastão pode ser fabricado a partir de um monocristal ou um material policristalino na forma de pó sinterizado ou prensado. Uma semente é utilizada para definir a orientação cristalográfica da fibra a ser crescida. O crescimento tem início pelo movimento simultâneo de translação da semente e do nutriente com a zona fundida posicionada entre eles. O ponto de focalização do feixe laser é mantido estacionário, e conseqüentemente a altura da zona mantém posição fixa durante o puxamento da fibra. Para obter-se radiância axialmente simétrica, um dispositivo óptico chamado *reflaxicon* é incorporado ao sistema de focalização do laser. O mesmo consiste de dois cones acoplados com superfície espelhada que converte o feixe cilíndrico do laser em uma casca cilíndrica. A combinação do *reflaxicon* com o espelho esférico permite concentrar o feixe em uma região com diâmetro da ordem de $30 \mu\text{m}$. A relação entre o diâmetro da fibra e o volume do nutriente é estabelecida pelo balanço de massa.

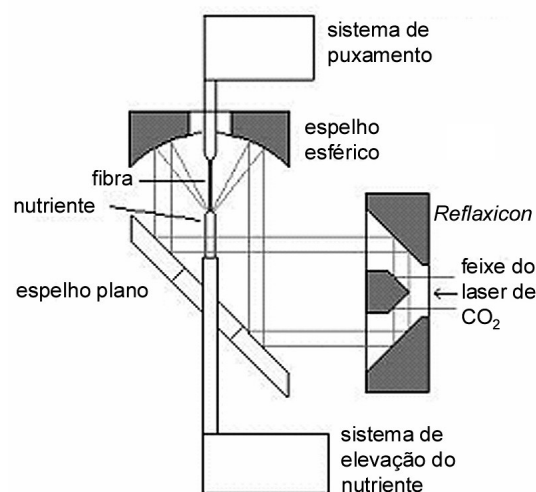


Figura 2.4 - Esquema de um sistema de crescimento pedestal por fusão a laser (LHPG) [37].

Arranjos similares ao LHPG, modificados em relação ao sistema de reflexão do feixe laser ou em relação à direção de puxamento, têm sido utilizados por vários pesquisadores. O aquecimento por meio de lâmpadas de halogênio ou combinações laser-lâmpadas foram utilizados por Kawakami et al. [38] e Adachi et al. [39], respectivamente.

2.3.2 Métodos de puxamento através de uma matriz

Puxamento superior a partir de um menisco moldado

Na década de 20, foram relatados na literatura os primeiros trabalhos sobre o crescimento de cristais metálicos através de um disco flutuante de mica utilizado, em princípio, para prevenir a oxidação do líquido em fusão [40,41,42]. Somente em 1959, tiveram início os estudos conduzidos por Stepanov [43] e, posteriormente, Gaulé e Pastore [44] detalhando o papel da tensão superficial no puxamento de cristais moldados pela condução do líquido em fusão por capilares (moldes). Utilizando-se moldes mergulhados no líquido em fusão, pelo controle da pressão P aplicada ao molde, pode-se formar um menisco com contorno cilíndrico estável, côncavo ou convexo.

Em 1967, La Belle e Mlavsky [45] reportaram o crescimento de filamentos de safira a partir de um molde de molibidênio. Inicialmente, os autores utilizaram o princípio de Gomperz [40] no qual o cristal era puxado por meio de molde em forma de disco posicionado sobre a superfície do líquido em fusão. Posteriormente, o processo foi otimizado pelo uso de um tubo capilar fixo no fundo do cadinho com o objetivo de prevenir o abaixamento da superfície do líquido [46]. Observou-se que este sistema de crescimento fornecia um considerável grau de auto-estabilização e, deste modo, foram obtidas fibras longas, da ordem de metros de comprimento, e diâmetros aproximadamente constantes, entre 100 a 200 μm . Estas fibras podiam ser crescidas com taxas de puxamento na faixa de 25 à 50 mm/min. A forma e estabilidade do contorno do menisco é determinado pela geometria da extremidade do molde. Os autores patentearam esta técnica como EFG (*Edge-defined Film-fed Growth*) – patente suéca 325 552 de 1970. Nos anos subsequentes, a técnica foi amplamente utilizada, especialmente na Rússia, para o crescimento de tubos e tiras de silício e safira a partir de moldes de grafite e molibidênio. Nos dias de hoje, o método de EFG tradicional é raramente utilizado para o crescimento de fibras. Contudo, os princípios básicos do método são úteis para a

compreensão de outros processos de puxamento de fibras a partir de um menisco moldado.

Puxamento inferior a partir de um menisco moldado

Em 1976, Kim et al. [47] e, posteriormente, Ricard [48] propuseram o chamado método Stepanov invertido ou de EFG inverso, no qual o puxamento era realizado para baixo a partir de um molde capilar no fundo do cadinho (**Figura 2.5.a**). No princípio, presumia-se que uma força suplementar, tais como uma frente gravitacional ou diferença de pressão, fosse necessária para empurrar o líquido através da fenda. Posteriormente, foi demonstrado em vários experimentos de puxamento invertido, que uma semente tocada no líquido presente na extremidade da fenda ou capilar era capaz de puxar o menisco externamente.

Em 1980, Minura [49] descreveu uma técnica de puxamento semelhante para o crescimento de fibras monocristalinas a partir de um sistema consistindo de um cadinho com um tubo capilar, longo e aquecido, conectado ao seu fundo e um molde apropriado anexado na extremidade do tubo capilar (**Figura 2.5.b**). Um equipamento de puxamento invertido modificado também foi utilizado para o crescimento de fibras de óxidos por Oguri et al. [50]. Os autores utilizaram um cadinho cônico de Pt diretamente aquecido para acomodação e fusão da carga inicial, com um orifício na ponta do cone para o toque da semente e início do processo de puxamento. Esta série de experimentos serviriam como um embrião para o posterior desenvolvimento de um novo método de puxamento de fibras monocristalinas, atualmente conhecido como método de *micro-pulling-down*.

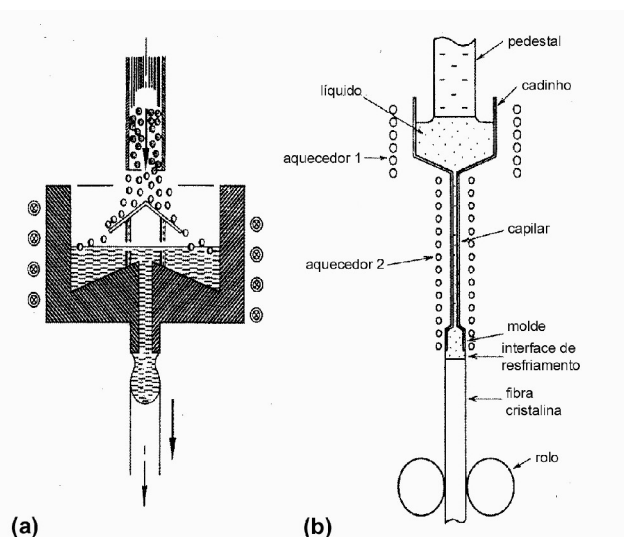


Figura 2.5 – Diagramas esquemáticos dos sistemas de puxamento de fibras cristalinas pelo método de EFG invertido a partir de: **(a)** um molde capilar no fundo do cadinho [48] e **(b)** um tubo capilar prolongado na base do cadinho [49].

2.3.3 O método de Micro-pulling-down (μ -PD)

O método de *micro-pulling-down* ou μ -PD, cujo nome pode ser traduzido como micro-puxamento-invertido, foi descrito pela primeira vez em 1994 por Yon e Fukuda [9]. Esta técnica baseia-se no puxamento de monocristais na direção vertical e no sentido descendente através de um capilar localizado na base do cadinho que contém o material fundido. O processo de crescimento tem início com o toque de uma fina semente no líquido no capilar. Após a formação do menisco, a fibra é puxada para baixo, como mostrado esquematicamente na **Figura 2.6**, com velocidades na faixa de 0.5 – 20 mm/min, permitindo o puxamento de fibras de 0,2 à 2,0 mm de diâmetro. Dependendo do material a ser crescido e da natureza do material do cadinho, o aquecimento do sistema pode ser feito de duas maneiras:

- (a) modo resistivo, mostrado na **Figura 2.7.a**, no qual o aquecimento é feito pela passagem de uma corrente elétrica aplicada diretamente no cadinho onde o material é depositado e,
- (b) modo indutivo, mostrado na **Figura 2.7.b**, no qual o aquecimento é feito por indução de corrente por radio-freqüência. Este modo é indicado para o puxamento de fibras de materiais com alto ponto de fusão.

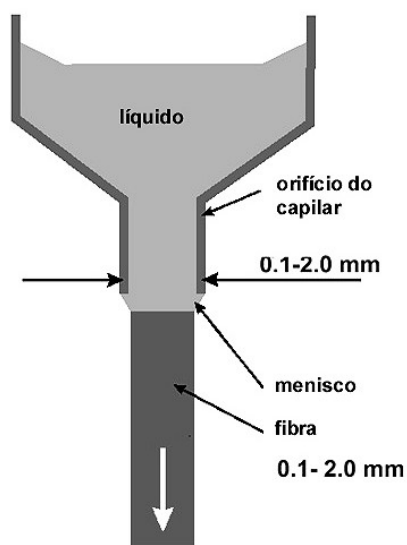


Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de puxamento de fibras por μ -PD.

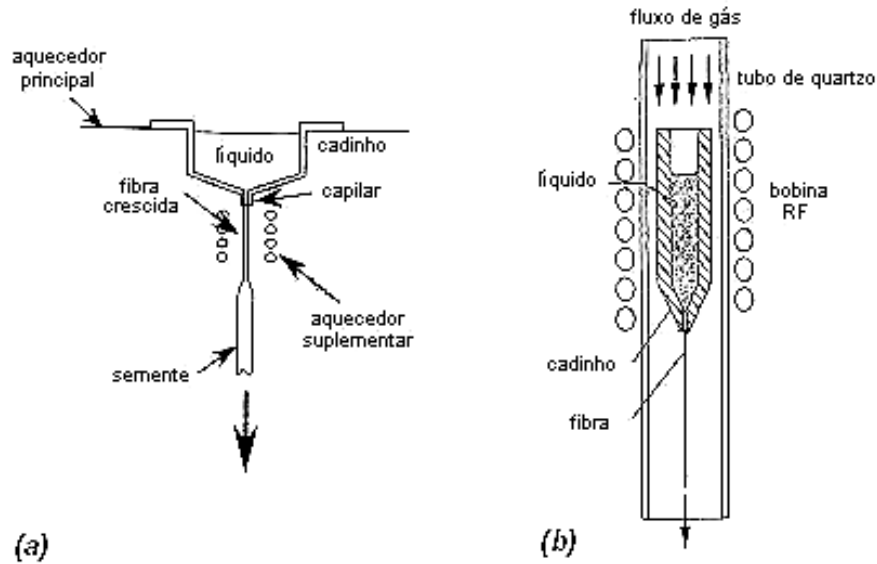


Figura 2.7 - Puxamento de fibras pela técnica de μ -PD: **(a)** modo resistivo [9] e **(b)** modo indutivo [51].

Esta técnica apresenta vantagens e desvantagens em relação às técnicas de micro-zona flutuante, tal como a conhecida técnica de LHPG. A principal desvantagem é o contato do material com um cadinho, o que pode levar à contaminação e restringir possíveis temperaturas de operação devido ao ponto de fusão dos cadinhos. Entre as vantagens desta técnica podemos citar:

- (a) a possibilidade de crescimento de fibras ultra-finas: Fibras com diâmetros constantes entre 10 μm à vários milímetros podem ser crescidas pelo uso de suportes de fios metálicos (**fig. 2.8**);
- (b) o gradiente de temperatura na região próxima a interface pode ser variado: No modo resistivo, o gradiente pode ser ajustado pela combinação adequada da intensidade de corrente aplicada ao cadinho (main-heater) e ao elemento de aquecimento posterior (after-heater).
- (c) variação da forma cilíndrica de bastões para forma plana de lâminas (micro-ribbons) mediante uma modificação apropriada no cadinho (**fig. 2.8**);
- (d) possibilidade de crescimento direto de fibras com revestimento uniforme (cladding) pelo uso de cadinho com parede dupla [52] (**fig. 2.8**).

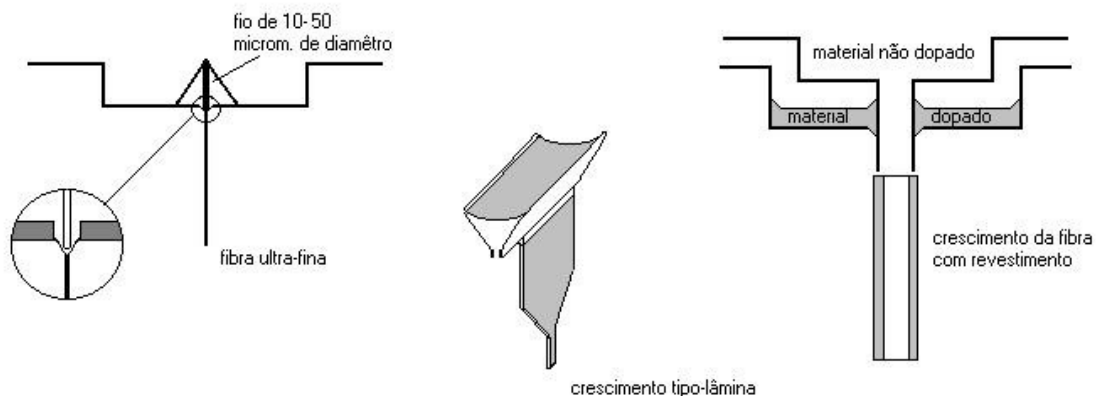


Figura 2.8 - Configurações possíveis no crescimento de fibras monocristalinas por meio da técnica de μ -PD.

Destaca-se ainda, que esta técnica é simples e apropriada para testes e otimização das condições de crescimento de novos materiais para sua eventual produção por outras técnicas de crescimento a partir da fusão.

2.4 O estado da arte

O estudo e implementação do método de μ -PD teve início em 1992 no *Institute for Materials Research* da Universidade de Tohoku, Japão, por Fukuda e colaboradores. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida para a obtenção de fibras monocristalinas de materiais óxidos [9,53,54] em condições de crescimento com altos valores do gradiente de temperatura na interface sólido-líquido e altas velocidades de puxamento.

Yoon e Fukuda [9], durante o crescimento de fibras de niobato de lítio (LiNbO_3) pela técnica de μ -PD, observaram valores do gradiente de temperatura na interface de cerca de $3000^\circ\text{C}/\text{cm}$ sob velocidades de puxamento entre 30 e 120 mm/h. Foram obtidas fibras com diâmetro entre 300 e 800 μm livres de trincas e com boa qualidade óptica. No caso do puxamento de fibras de LiNbO_3 pela técnica de LHPG, Uda e Tiller [55] obtiveram valores do gradiente de temperatura entre 5500 e $13000^\circ\text{C}/\text{cm}$ para diâmetros entre 700 e 250 μm , respectivamente. As velocidades de puxamento utilizadas estão dentro da faixa de 11 à 95 mm/h.

Os processos de crescimento de fibras monocristalinas apresentam algumas vantagens em relação ao crescimento de cristais volumétricos. Em razão do pequeno diâmetro do cristal e do fluxo de calor quase-uniaxial, a densidade de discordâncias é efetivamente reduzida ou até mesmo eliminada. A exemplo, ainda podem ser citadas as investigações sobre o crescimento de fibras de LiNbO_3 [9, 53, 56, 57]. O LiNbO_3 é um dos materiais mais utilizados para aplicações ópticas não-lineares em virtude do seu alto coeficiente óptico não-linear combinado com suas favoráveis propriedades físicas. Geralmente, defeitos como discordâncias e contornos de sub-grão são observados em monocristais volumétricos crescidos pelo método Czochralski. Porém, fibras monocristalinas de até 0,5 mm de diâmetro livres destes defeitos foram obtidas pela técnica de μ -PD.

A estabilidade dimensional das fibras crescidas pelo método de μ -PD depende fortemente dos fatores geométricos do cadinho e do menisco. Epelbaum e Hofman [58] fizeram uma análise da influência destes fatores sobre a formação de facetas durante o crescimento de fibras de LiNbO_3 e concluíram que é necessário o ancoramento do menisco sobre uma superfície perfeitamente delimitada para a eliminação dos defeitos estruturais.

O niobato de potássio e lítio (KLN) é um material utilizado para aplicações ópticas não-lineares graças à sua marcável estabilidade quando exposto à radiações laser intensas e seus excelentes coeficientes eletro-óptico e não-linear. A qualidade cristalina e estrutural de monocristais KLN obtidos pelos métodos Kyropoulos e Czochralski é muito baixa. Isto acontece por causa da segregação na interface sólido/líquido e das trincas induzidas pelas mudanças das características estruturais e composicionais ao longo do eixo de crescimento. A uniformidade de fibras monocristalinas de KLN pode ser consideravelmente melhorada pelo uso da técnica de μ -PD. Segundo resultados reportados por D-H Yoon et al. [59], as fibras de KLN obtidas pelo método de μ -PD apresentaram-se homogêneas e livres de trincas, independentemente da composição do líquido ou direção de crescimento. As taxas de crescimento utilizadas foram de 20 à 80 mm/h. A utilização de altas taxas de puxamento foi possível devido à ausência de convecção natural dentro do micro-canal do capilar. Todavia, um regime controlado por difusão com boa uniformidade de composição foi obtido. A composição das fibras monocristalinas foi aproximadamente a mesma composição do líquido. O crescimento de fibras de KLN e KLTN (Nd,Ta) com composições uniformes e livres de defeitos também foram reportados posteriormente nas referências [60, 61, 62]. Ainda, com interesse direcionado na obtenção de materiais para geração de segundo harmônico, foram crescidas, com sucesso pelo método de μ -PD,

fibras monocristalinas de niobato de estrôncio e bário (SBN) com diâmetros entre 500 μm e 1mm [63] e de KNbO_3 com tamanhos relativamente grandes e livres de trincas (até 2mm de diâmetro e 30 mm de comprimento) [64].

A obtenção de fibras de granadas (*garnets*) pelo método de μ -PD para aplicações laser é reportada na literatura [65, 66, 67] desde 1997. Um dos materiais estudados é o YAG:Nd. Este cristal é um importante meio laser ativo para geração de radiação na região do infravermelho em 1,06 μm . A utilização de fibras deste material tem aplicação direta na miniaturização de dispositivos eletro-ópticos. Chani et al. [68] reportou o crescimento de fibras de YAG:Nd de 550 mm de comprimento e de diâmetro entre 0,5 e 2,0 mm pelo método de μ -PD. Por causa das altas taxas de crescimento e das pequenas dimensões físicas observadas no crescimento de fibras monocristalinas por esta técnica, a incorporação de dopantes pode ser fortemente melhorada. Foi obtida uma distribuição uniforme de Nd ao longo das fibras, que foram crescidas numa taxa de 5mm/min. O coeficiente de distribuição efetivo k do Nd nas fibras obtidas foi estimado em 0,8. O valor do coeficiente de segregação efetivo k do Nd em cristais volumétricos de YAG crescidos pela técnica Czochralski é de, no máximo, 0,2 [69]. No caso do crescimento de fibras de YAG dopadas Yb, o coeficiente de distribuição estimado foi próximo da unidade ($K = 0,95$) [70]. Recentemente, foi reportada a obtenção de fibras de YAG dopadas com Er com diâmetro de 0,8 à 1 mm, também destinadas às aplicações como meio laser ativo [71]. As fibras foram crescidas sob uma taxa de puxamento de 30 mm/h com até 500 mm de comprimento, resultando em uma distribuição uniforme do dopante ao longo das mesmas.

Os *garnets* com fusão incongruente do tipo LMG (M=Ti, Zr, Hf) foram obtidos por Taheda et al. [72]. Recentemente, foi ainda reportada a obtenção de várias fibras de *garnets* e suas misturas pelo método de μ -PD [73, 74, 75]. A obtenção e a caracterização de fibras monocristalinas de tungstanatos, do tipo $\text{NaRE}(\text{WO}_4)$ (RE = Y, Gd), foram também relatadas na literatura [76].

Outros tipos de compósitos óxidos também têm sido objeto de investigação [77, 78, 79], inclusive materiais eutéticos com alto ponto de fusão, como o $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [80]. Epelbaum et al.[81] investigaram a influência da taxa de puxamento sobre a estrutura deste composto eutético. Os autores obtiveram uma excelente reprodutibilidade da microestrutura de escrita chinesa nas fibras crescidas com altas taxas de solidificação. A influência da incorporação de terras raras na estrutura deste composto eutético também foi investigada por este método [82, 83].

Na área nuclear, a aplicação de fibras monocristalinas obtidas pela técnica de μ -PD em cintiladores tem sido investigada por projetos em colaborações de grupos de pesquisa de universidades no Japão, Coréia do Sul e Europa [84, 85].

Ainda, o método de μ -PD apresenta uma grande versatilidade no puxamento de fibras compostas. Epelbaum et al. [52] foram bem sucedidos na obtenção de fibras monocristalinas de LiNbO_3 com revestimento “*in-situ*” com dois capilares. O núcleo de LiNbO_3 com diâmetro de 700 μm foi recoberto com uma camada de MgO com 40-60 μm de espessura. O crescimento estável de fibras regulares muito finas, cerca de 150 μm de diâmetro, foi reportado por Yoshikawa et al. [82]. Para contornar a condição de instabilidade entre o raio da fibra e o raio do capilar, dado pela **Equação 2.8**, um elemento modelador adicional (fio fino de Ir) foi colocado dentro do orifício do capilar. Se a extremidade do fio é posicionada logo abaixo da abertura inferior do capilar, a região central do menisco será fixada e, então, fibras muito finas podem ser puxadas a partir do filme líquido que cobre o fio inserido no orifício.

Conforme foi visto, a técnica de μ -PD tem sido utilizada com sucesso para o crescimento de fibras monocristalinas homogêneas de diversos materiais. Entretanto, são raras as publicações sobre a obtenção de fibras monocristalinas de fluoretos por este método. De fato, até 2004, havia uma única referência publicada em 1991, na qual Shaw e Chang [86] relatam a obtenção de fibras monocristalinas de YLF 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. A proporção dos componentes YF_3/LiF utilizada foi 48 mol% / 52 mol%, respectivamente. O teor de YF_3 foi ajustado para a adição de NdF_3 ou TmF_3 como dopantes. A câmara de crescimento foi especialmente adaptada para o crescimento de fluoretos. Para tal, a câmara foi evacuada até 10^{-6} Torr e, posteriormente, preenchida com argônio ultra-puro um pouco acima de 1 atm. Somente após este tratamento prévio, foi dado início ao processo de fusão e puxamento da fibra. Foram obtidas fibras curtas de YLF: Tm e YLF: Nd com 15 mm de comprimento e de diâmetro regular em torno de 1 mm. A taxa de puxamento ideal foi de 0,2 mm/min. As fibras apresentaram uma superfície ligeiramente vitrea. Os autores associaram este efeito à deposição de LiF evaporado do líquido em fusão. A fibra de YLF:Nd apresentou um aumento da concentração de Nd ao longo da mesma. Em virtude da técnica de LHPG ser similar à técnica de fusão por zona, a distribuição de soluto segue a lei dada por Pfann [87]. Já a fibra de YLF:Tm apresentou uma distribuição uniforme do dopante. Estes resultados podem ser previstos pois, o coeficiente de

segregação efetivo (k) dos íons Nd^{3+} e Tm^{3+} na matriz YLF são 0,38 e próximo à 1, respectivamente. Os autores concluíram que o método de LHPG, para o crescimento de fibras monocristalinas de YLF dopadas com estes íons, é apropriado apenas para estudos fundamentais destes materiais, uma vez que há limitações de puxamento de fibras de grandes comprimentos e com diâmetros regulares.

Em 2004, Yoshikawa et al. [88] relataram o crescimento de fibras de PrF_3 com várias concentrações de Ce, de 0 à 100%, com 3 mm de diâmetro e comprimentos entre 15 à 50 mm pelo método de μ -PD no modo indutivo. No entanto, as publicações decorrentes do presente estudo foram as primeiras a relatar, ainda a partir de 2004, o crescimento de fibras de fluoretos simples e ternários pelo método de μ -PD [89, 90].

2.5 Considerações teóricas para o crescimento de fibras monocristalinas pela técnica de μ -PD

Como característica principal da técnica de μ -PD, destaca-se a obtenção de fibras longas e regulares com boa qualidade cristalina e altas velocidades de puxamento. Em geral, a estabilidade do crescimento de uma fibra por esta técnica é controlada pelos efeitos que ocorrem na região do capilar. O comportamento do líquido no capilar, a forma do menisco e o ajuste adequado do gradiente de temperatura são fundamentais para tornar possível o processo de crescimento.

2.5.1 Estabilidade do diâmetro da fibra

Interface triplíce de equilíbrio

No processo de puxamento de um cristal a partir de um líquido em fusão, uma secção transversal uniforme é obtida quando o ângulo de crescimento ϕ for constante e igual a ϕ_0 (ângulo de molhamento), ângulo formado pela condição de equilíbrio termodinâmico na interface das três fases: cristal, líquido e gás ambiente. Se, na ausência de qualquer variação de volume durante a solidificação, o ângulo de

crescimento do cristal ϕ for equivalente ao ângulo de contato do menisco ϕ_0 , dizemos que o líquido em fusão “molha” completamente o cristal. No caso de materiais que apresentam um molhamento completo do líquido no sólido, um filme líquido fino estende-se por uma curta distância sobre o cristal com ângulo efetivo de contato igual a zero, ilustrado esquematicamente na **Figura 2.9** [91].

Porém, alguns líquidos não molham completamente o seu material sólido. Neste caso, a interface líquido-gás forma um ângulo finito com a interface cristal-gás. Deste modo, o valor de ϕ_0 independe dos parâmetros de crescimento e assume um valor típico para cada material. O ângulo de contato ϕ_0 para o LiF, por exemplo, equivale a 19° [92]. A condição limite de estabilidade, segundo Surek [93], é dada quando o valor de ϕ_0 não excede o dobro do valor de ϕ .

A condição de molhamento incompleto é expressa por:

$$\gamma_{SG} < \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \quad [2.4]$$

onde γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} são as respectivas tensões superficiais nas interfaces cristal-gás, cristal-líquido e líquido-gás.

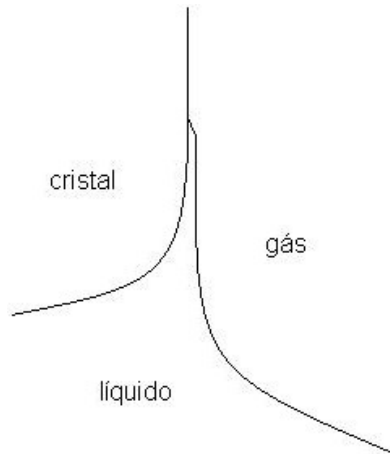


Figura 2.9 - Representação esquemática da interface sólido-líquido-gás para um material no qual o líquido molha completamente seu sólido correspondente [91].

Um dos problemas no puxamento de fibras a partir da fusão em moldes reside no molhamento do material do cadinho pelo material em fusão. O comportamento do líquido na região do capilar durante o crescimento de fibras a partir de um líquido com

molhamento completo ou não-molhamento em relação ao material do cadinho em sistemas de μ -PD é ilustrado na **Figura 2.10**. No caso de materiais que apresentam o não-molhamento do seu líquido com o material do cadinho, o diâmetro da fibra é ajustado pela potência do sistema de aquecimento [70]. Geralmente, o aumento da temperatura no cadinho resulta num decréscimo do diâmetro da fibra. Por outro lado, no caso de molhamento completo do líquido em fusão com o material do cadinho [74], o aumento da temperatura do cadinho provoca um alargamento das superfícies das interfaces entre cadinho/líquido e cristal/líquido, como mostrado também na **Figura 2.10**. O efeito de molhamento completo provoca o transbordamento do líquido pelo canal do capilar à superfície externa do cadinho. Deste modo, a secção transversal da zona fundida é alargada correspondentemente ao aumento do diâmetro da fibra, assim como a transferência de calor do líquido. Como resultado, há um aumento na taxa de solidificação e é observado um rápido deslocamento da interface cristal/líquido. Para evitar este efeito, o puxamento deve ser feito com o mínimo superaquecimento do líquido no cadinho, que permite reduzir a largura do filme líquido situado entre o cristal e o cadinho.

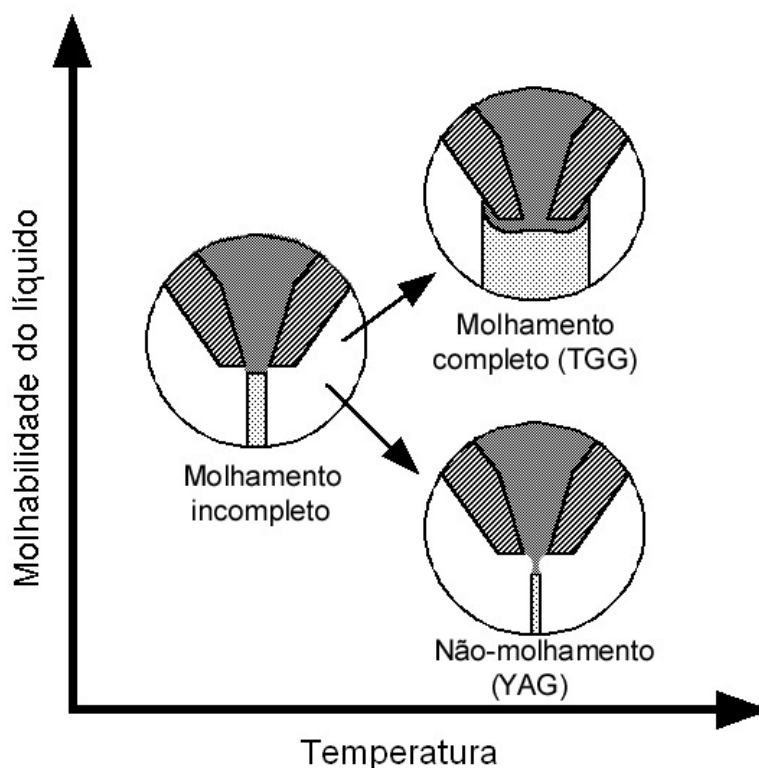


Figura 2.10 - Representação esquemática da variação do diâmetro da fibra para os casos de molhamento completo e não-molhamento do líquido em fusão com o material do cadinho pelo método de μ -PD [94].

Forma do menisco

A fixação do menisco resulta da combinação do correto ancoramento do menisco na extremidade do capilar com o efeito positivo da gravidade. Perturbações na altura do menisco levam à flutuações no diâmetro da fibra (**fig. 2.11**), de acordo com a **Equação 2.5** [31]:

$$\frac{dR}{dt} = v_c \cdot \tan(\delta\phi) = \left(v - \frac{dh}{dt}\right) \cdot \tan \delta\phi \neq 0 \quad [2.5]$$

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

Segundo o princípio de conservação da massa, o comprimento da zona fundida e o seu volume devem ser mantidos constantes para manter a estabilidade do crescimento da fibra. O transporte de massa é basicamente feito por difusão no líquido (considera-se nulo o efeito de difusão no sólido). Durante o crescimento em estado-estacionário de uma fibra com diâmetro constante, o deslocamento da interface é nulo e, portanto, $dh/dt=0$. A **Equação 2.5** pode ser reescrita como:

$$\frac{dR}{dt} = v \cdot \tan \delta\phi \quad [2.6]$$

A **Equação 2.6** explica o fato de ser possível, na técnica de μ -PD, a obtenção de fibras com diâmetro constante por vários centímetros sem modificar os parâmetros experimentais de controle. Se não ocorrer qualquer perturbação que altere o ângulo de crescimento, o diâmetro da fibra se manterá constante.

Os parâmetros fundamentais, envolvidos no processo de crescimento de uma fibra pelo método de μ -PD, são a altura do menisco h_M , o raio R ou diâmetro da fibra e o raio do capilar R_{cap} . A relação entre estes parâmetros é dada, teoricamente, pela **Equação 2.7** [95].

$$h_M = R \cdot \cos \phi \cdot \left[\cosh^{-1} \left(\frac{R_{cap}}{R \cdot \cos \phi} \right) - \cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cos \phi} \right) \right] \quad [2.7]$$

Rudolph et al. [96] demonstraram, experimentalmente, que a região de estabilidade para o puxamento de fibras pelo método de μ -PD com diâmetro constante, representada pela região estável da **Figura 2.11**, é dada apenas para a condição em que:

$$0,6 \cdot D_{cap} < D_{fibra} < 0,9 \cdot D_{cap} \quad [2.8]$$

Os autores encontraram uma boa concordância entre os valores calculados, segundo a **Eq. 2.7**, e os dados experimentais representados pela condição da **Eq. 2.8**.

Variações na velocidade de puxamento da fibra levam à instabilidades na região do menisco. Por exemplo, se houver um aumento considerável na velocidade de puxamento, haverá variações na altura do menisco e o raio R da fibra em crescimento será reduzido. Conseqüentemente, isto conduzirá à instabilidades no processo de puxamento da fibra, representado pela região instável da **Figura 2.11**. A partir deste ponto, conforme o balanço de transporte de massa e de calor, o diâmetro da fibra em crescimento ou tende a aumentar e retornar à região de estabilidade ou começa a reduzir sistematicamente até que a mesma se destaque do líquido da ponta do capilar.

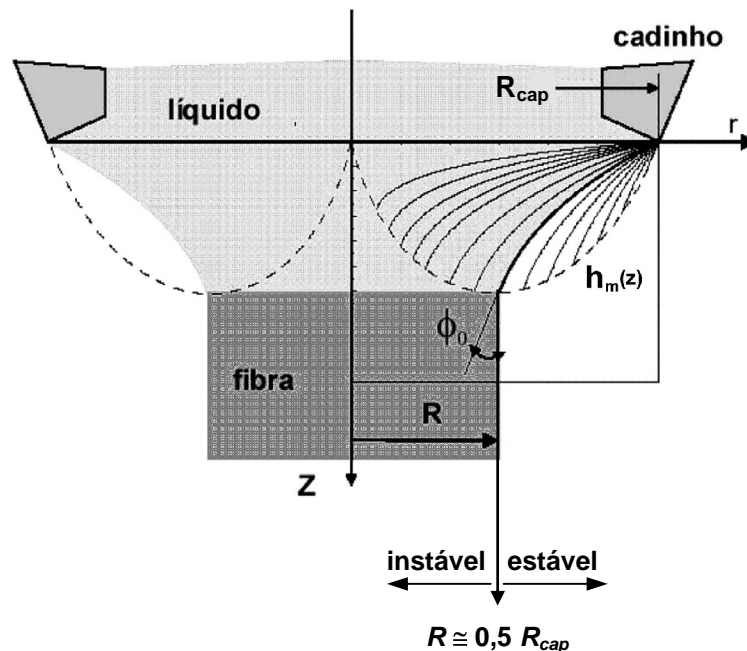


Figura 2.11 - Representação dos parâmetros de crescimento na interface durante o processo de puxamento de fibras pelo método de μ -PD [96].

2.5.2 Balanço de transferência de calor: velocidade de translação

Em alguns sistemas, deseja-se o crescimento de um cristal a velocidades de puxamento tão altas quanto o possível. No entanto, a velocidade de puxamento v é sempre limitada e controlada pelo balanço de calor na frente de cristalização representado pela equação [96]:

$$v = \frac{1}{\rho_S \Delta H_f} (K_S G_S - K_L G_L) \quad [2.9]$$

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

O crescimento de fibras é feito, em geral, sob altas velocidades de puxamento (dezenas de mm/min) por causa dos grandes valores do gradiente térmico na interface sólido-líquido. Como mencionado anteriormente, foram observados valores do gradiente de temperatura nas vizinhanças da interface em torno de 3000 °C/cm [9]. Os altos valores do gradiente de temperatura observados no método de μ -PD são os responsáveis pelas velocidades de puxamento muito maiores do que aquelas obtidas no crescimento de cristais volumétricos.

O gradiente de temperatura na interface, $G_S = \frac{dT_s}{dz}$ para $z = 0$, é uma função do diâmetro da fibra ($D = 2R$) e está relacionado com a velocidade de puxamento por [96]:

$$G_{S_{z=0}} = \frac{\left(\sqrt{Pe^2 + 8Bi - Pe} \right) \cdot (T_i - T_\infty)}{D} \quad [2.10]$$

onde Pe é o número de Péclet, $Pe = vD/2\alpha$

Bi é o número de Biot, $Bi = \kappa \cdot D/2 K_S$

α é a difusividade térmica, $\alpha = K_S / \rho_S \cdot c_S$

c_S é a capacidade térmica do sólido,

κ é o coeficiente de transferência de calor,

T_i e T_∞ são as temperaturas da interface e do ambiente de crescimento, respectivamente.

Baseando-se na **Equação 2.10**, conclui-se que o gradiente térmico longitudinal na interface sólido-líquido é diretamente proporcional à velocidade de puxamento e inversamente proporcional ao diâmetro da fibra em crescimento, ou seja, quanto mais fina for a fibra, maior será o valor do gradiente de temperatura e a velocidade de puxamento poderá ser aumentada. No entanto, deve ser sempre observada a condição de estabilidade de crescimento.

2.5.3 Segregação e distribuição longitudinal dos componentes

Em geral, as técnicas de crescimento de fibras a partir da fusão apresentam condições favoráveis para uma distribuição homogênea dos componentes ao longo da fibra em razão do pequeno volume do sólido, da pequena zona de fusão e das altas taxas de puxamento. Estes fatores aproximam à unidade o valor do coeficiente de distribuição efetivo (k) do dopante (*soluto*) na matriz (*solvente*), ou seja, a homogeneidade na distribuição axial do soluto na fibra é melhorada. O alto valor do gradiente longitudinal de temperatura e do fluxo de calor praticamente unidirecional, devido ao pequeno diâmetro da fibra, asseguram a estabilidade morfológica da interface de crescimento.

No método de μ -PD o material de partida é totalmente fundido e misturado no cadinho. Portanto, não requer um processo especial de mistura dos componentes. A **Figura 2.12** mostra, esquematicamente, os efeitos causados na mistura do líquido de acordo com o comprimento do capilar. O sistema consiste num reservatório do banho líquido (cadinho) representado pela região 1; por um capilar de comprimento L_{cap} e raio R_{cap} , representado pela região 2; e pelo menisco de altura h_M representado pela região 3. Na região 1, o líquido é efetivamente misturado por convecção pelas correntes de Marangoni. Sabe-se que o centro da parte inferior do cadinho próximo ao orifício é sempre mais quente que o restante do mesmo. Na região 2 predomina o fluxo estacionário de Poiseuille e, na região 3 o líquido é mais uma vez misturado por convecção de Marangoni. Nesta região, a velocidade do fluxo do líquido depende fortemente da altura do menisco [97].

Um regime praticamente controlado por difusão pode ser obtido se o capilar é suficientemente fino e longo para satisfazer a condição :

$$v_{cap} \gg \eta/L_{cap} \quad [2.11]$$

onde v_{cap} é a velocidade do líquido dentro do canal do capilar, a qual assume valores muito próximos à velocidade de puxamento do cristal (v); η é o coeficiente de difusão do soluto; e L_{cap} é o comprimento do capilar.

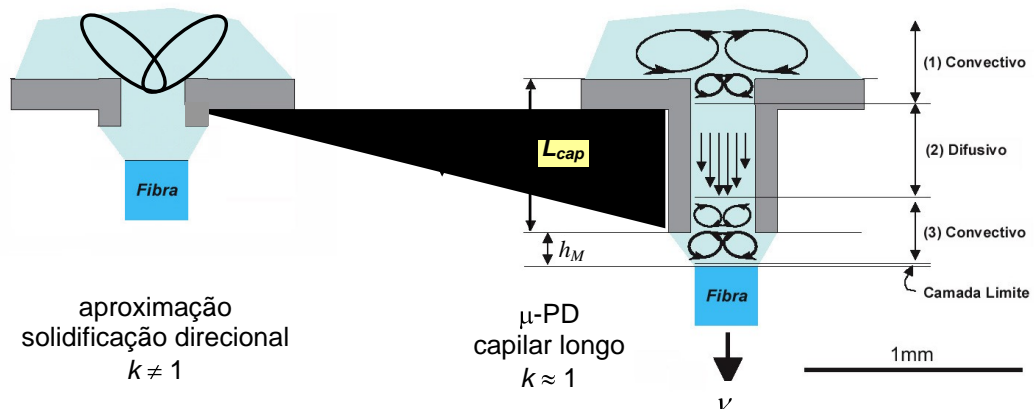


Figura 2.12 - Diagrama esquemático da mistura de soluto no líquido de acordo com o comprimento do canal do capilar durante o processo de crescimento de fibras pelo método de μ -PD [97].

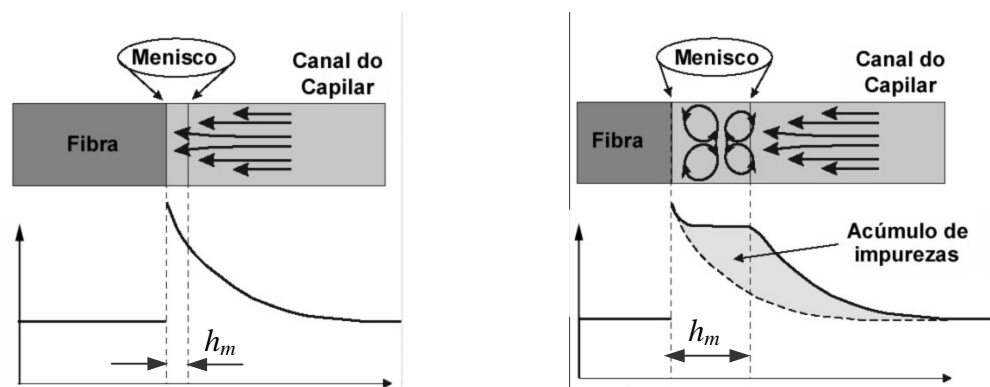
Neste regime, o valor da altura mínima do capilar para mistura ideal dos componentes, indicado como Δ na figura anterior, é dada por [97] :

$$\Delta = \frac{(R_{cap}/R)^2}{L_{cap}} \quad [2.12]$$

A **Figura 2.13** mostra perfis de composição longitudinal de soluto no líquido e no cristal conforme a altura do menisco. Quando a altura do menisco é baixa, o processo de mistura por convecção de Marangoni é muito fraco (**Figura 2.13.a**). No caso particular de rejeição de soluto pelo sólido, o soluto rejeitado é acumulado no volume líquido do menisco. Em alguns materiais, se a concentração excede o limite de solubilidade do

soluto, é comum a formação de bolhas e inclusões no cristal em crescimento. Por outro lado, quando a altura do menisco é alta (**Figura 2.13.b**), a mistura do soluto por convecção de Marangoni é intensa, resultando na melhora da qualidade estrutural da fibra em crescimento.

Em razão das considerações apresentadas, uma distribuição homogênea longitudinal de soluto é obtida pelo método de μ -PD quando um controle preciso da altura do capilar e da altura do menisco é obtido experimentalmente.



(a) Mistura e perfil de distribuição de soluto originado por um menisco baixo

(b) Mistura e perfil de distribuição de soluto originado por um menisco alto

Figura 2.13 - Perfis de concentração longitudinal de soluto na fibra e no menisco de acordo com o fluxo e altura do menisco durante o processo de crescimento de fibras pelo método de μ -PD [97].

O material hospedeiro e o dopante são convencionalmente tratados como solvente e soluto, respectivamente, por causa da diferença na ordem de grandeza da concentração dos componentes. O coeficiente de distribuição efetivo k será menor que a unidade quando a concentração do soluto no sólido for menor do que a concentração do soluto na fase líquida, ou seja o sólido rejeita a incorporação do soluto. Por outro lado, seu valor será maior que a unidade quando a concentração do soluto no sólido for maior do que na fase líquida.

Um método bem conhecido para a determinação experimental do valor de k é dado pelo ajuste gráfico da **Equação 2.13**, conhecida como Lei de Scheil. Esta equação permite descrever o perfil de distribuição de soluto ao longo de cristais crescidos por processos de solidificação direcional [98], como por exemplo, na técnica Czochralski.

$$C_s = C_0 \cdot k(1-g)^{k-1} \quad [2.13]$$

onde g é a fração de líquido solidificado, C_s é a concentração de soluto no sólido enquanto C_0 é a concentração inicial de soluto no banho líquido.

A distribuição de soluto no processo de fusão por zona após uma passagem da zona fundida, sob condições constantes, foi dada por Pfann [87]:

$$C_s = C_0 \left[1 - (1-k) \exp\left(-k \cdot \frac{z}{l}\right) \right] \quad [2.14]$$

onde z é a posição ao longo do eixo de crescimento do cristal e l é comprimento da zona fundida.

As equações de distribuição de soluto acima descritas são válidas quando o sistema está em estado-estacionário e são obtidas mediante condições de contorno particulares. O perfil do soluto nos processos de cristalização não depende apenas da natureza de seus componentes ou do coeficiente de segregação, mas também da técnica de crescimento e de seus parâmetros experimentais.

De acordo com Epelbaum [97], o perfil de distribuição de soluto em fibras crescidas pelo método de μ -PD a partir de um capilar curto, obedece a Lei de Scheil (**Eq. 2.13**), de modo semelhante ao processo de solidificação direcional. Por outro lado, o uso de um capilar suficientemente longo gera uma distribuição de soluto no sólido que segue a relação de Pfann (**Eq. 2.14**). O perfil de distribuição de soluto ao longo de um cristal obtido pelo uso de um canal capilar longo ou curto é mostrado de maneira esquemática na **Figura 2.14**.

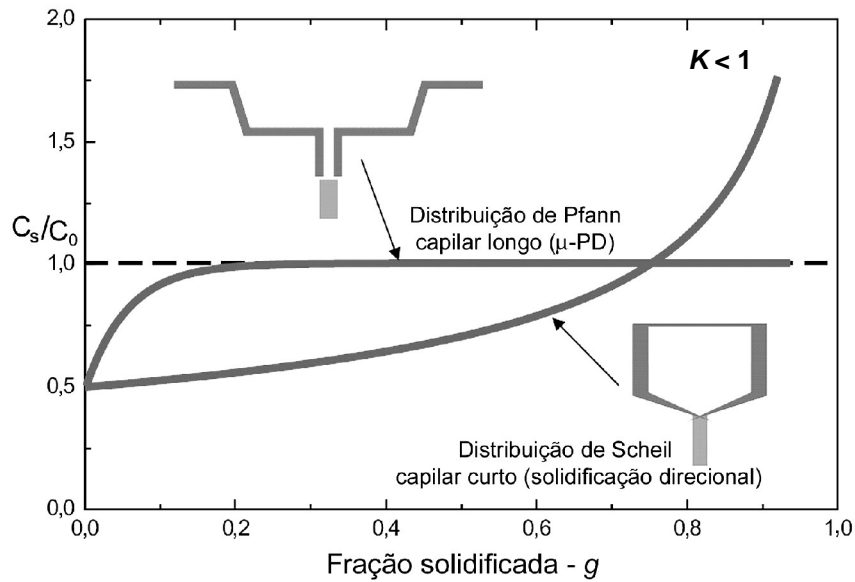


Figura 2.14 – Concentração relativa de soluto no sólido após o processo de puxamento pelo método de μ -PD a partir de um capilar relativamente longo (distribuição de Pfann) e de um capilar curto (distribuição de Scheil) [99].

A teoria BPS (Burton, Prim e Slichter) [100], para condições de contorno particulares, descreve a relação entre os coeficientes de distribuição do soluto no equilíbrio, k_0 , e efetivo, k , de acordo com a equação:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{v_c}{\eta} \delta_c\right)} \quad [2.15]$$

onde v_c é a velocidade de crescimento do sólido e δ_c é espessura da camada limite de difusão do soluto.

A análise teórica do processo de cristalização do sistema Si-Ge pelo método de μ -PD, a partir da **Equação 2.15**, foi feita para por Schäfer et al. [101] e Koh et al. [102]. Cabe salientar que, nestes casos, a ordem de grandeza das concentrações de soluto e solvente são próximas. De acordo com as condições de contorno adequadas para a partição do soluto durante o processo de cristalização, o valor do coeficiente de distribuição efetivo k é dado por [102]:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp(-\Omega)} \quad [2.16]$$

onde Ω é chamado de parâmetro de capilaridade e vale:

$$\Omega = v_{cap}L_{cap}/\eta \quad [2.17]$$

O coeficiente de distribuição efetivo é uma função do parâmetro de capilaridade e, uma vez estabelecida a velocidade do líquido dentro do canal do capilar, a concentração de dopante incorporado ao longo da fibra pode ser controlada. No estudo realizado por Schäfer et al. [101] em fibras de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, foi obtida uma composição constante e igual à composição do banho líquido de partida após um curto transiente inicial. Valores de k muito próximos à unidade ($k \approx 1$) correspondem aos processos de transporte de soluto basicamente controlados por difusão durante o crescimento do cristal. A distribuição de soluto, neste caso, é descrita pela equação [103]:

$$C_s = C_0 \left\{ (1 - k_0) \left[1 - \exp\left(-k_0 \frac{v_{cap}}{\eta} z\right) \right] + k_0 \right\} \quad [2.18]$$

Os autores verificaram, ainda, que subseqüentes aumentos e reduções do diâmetro da fibra são seguidos pelo decréscimo ou acréscimo da concentração de Ge, respectivamente. Este resultado mostra que o coeficiente de distribuição efetivo k e, portanto, a composição ao longo da fibra pode ser reprodutivamente controlada pela variação do diâmetro da mesma.

Posteriormente, Uda et al. [104] também estudaram detalhadamente a distribuição axial de Ge em fibras de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crescidas pela técnica de μ -PD. Para a resolução das equações de distribuição de soluto (Ge), o volume limite da difusão de soluto foi separado em duas regiões distintas, como mostrado na **Figura 2.15.a**:

- (a) uma região próxima a interface sólido-líquido identificada como zona de fusão (zona I) e,
- (b) uma região que está em contato com o banho líquido de fusão (zona II).

Considerando as soluções e condições de contorno para o estado-estacionário em cada uma das zonas, os autores definiram a equação de distribuição de soluto como:

$$\frac{C_s}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{v/\eta} z \right) + (2k_0 - 1) \exp(-k_0(1 - k_0)v \cdot z/\eta) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2} (2k_0 - 1) \sqrt{v/\eta} z \right) \right]$$

[2.19]

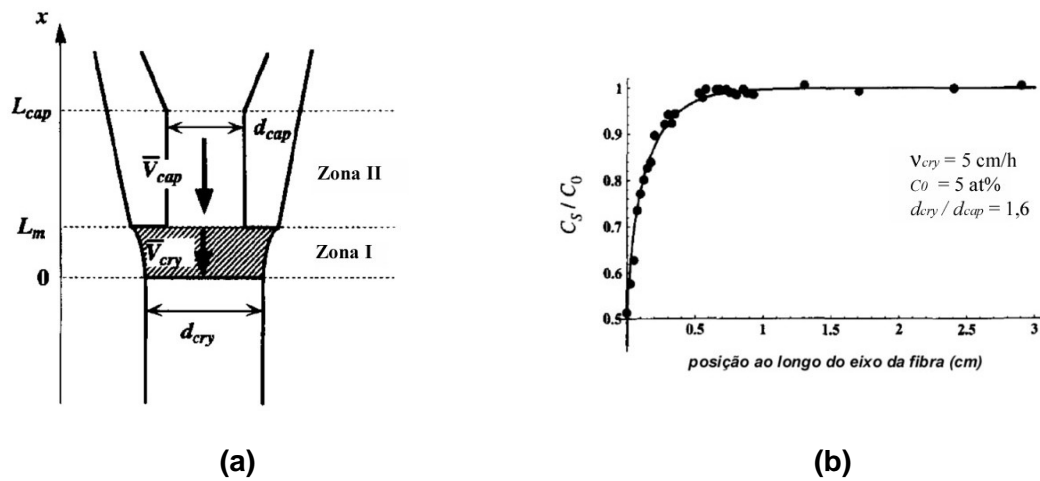


Figura 2.15 - (a) Volume limite de acumulação de soluto e variáveis para a análise de sua distribuição para o puxamento de fibras pelo método de μ -PD; **(b)** Transiente inicial de distribuição de soluto (Ge) no estado-estacionário durante o crescimento de fibras de $Si_{1-x}Ge_x$. A linha sólida foi calculada a partir da **Equação 2.19** [104].

A curva teórica levantada a partir da **Equação 2.19** mostrou-se em acordo com os dados experimentais obtidos pelos autores, comparados na **Figura 2.15.b**. Foi identificada uma região de transiente inicial de distribuição de soluto com comprimento aproximado de 1 cm. Após este transiente inicial, a composição na fibra é uniforme. A proporção entre o volume total do banho líquido e o volume da fibra em crescimento é muito grande, de modo que as variações de concentração de soluto na fibra é muito pequena por um comprimento considerável da mesma. Por exemplo, a fração líquida solidificada, g , determinada pelos autores é de apenas 3 % para uma fibra de 15 cm de comprimento e 500 μ m de diâmetro.

3 METODOLOGIA

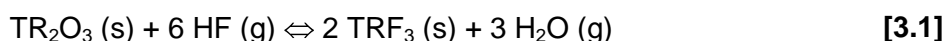
Neste capítulo é descrita a metodologia para o desenvolvimento deste projeto de doutorado. Na **Seção 3.1** são apresentados os métodos de obtenção dos fluoretos-base e dos fluoretos ternários utilizados como materiais de partida para o puxamento das fibras monocristalinas. Na **Seção 3.2**, são descritos os sistemas de puxamento de fibras utilizados para a execução deste trabalho. Os métodos de caracterização utilizados para avaliação e controle dos processos desenvolvidos no decorrer deste estudo são listados na **Seção 3.3**.

Cabe mencionar que a geometria quase-unidimensional e a pequena quantidade de material resultante das fibras cristalinas reduz as possibilidades de uso das técnicas de caracterização convencionais. Adicionalmente, o caráter químico dos fluoretos, ou seja, a alta reatividade e a grande dificuldade de dissolução destes materiais são igualmente fatores limitadores na escolha de uma técnica de caracterização. Para cada uma das técnicas, é mencionado o seu objetivo, o tipo de amostra, o equipamento utilizado e o laboratório de infra-estrutura.

3.1 Síntese e purificação dos fluoretos base e ternários

Os fluoretos-base YF_3 , ErF_3 e NdF_3 foram obtidos a partir de seus óxidos comerciais correspondentes (grau de pureza 99.99%) pela hidroflocorinação do material numa faixa de temperatura de 700 a 900°C [105]. Para tal, o material na forma de pó foi depositado em barquinhas de grafite ou platina com cerca de 20 cm de comprimento e inserido em um reator de platina. Em seqüência, o material foi lentamente aquecido até a temperatura inicial de processamento sob fluxo de argônio (Ar - 99,999%). A partir desta temperatura, foi introduzido um fluxo de ácido fluorídrico (HF - 99,99%) e foi mantida uma taxa lenta de aquecimento até a temperatura máxima de processamento. O fluxo de gás inerte anidro de alta pureza foi utilizado como gás de arraste, inicialmente para a

desidratação do material de partida e, posteriormente, para a eliminação dos produtos da reação. A reação de hidrofluorinação dos fluoretos-base é descrita na **Equação [3.1]**, onde TR = Y, Er ou Nd:



O deslocamento da equação para a direita é obtido utilizando-se um excesso de HF.

O fluoreto de lítio (LiF) foi previamente purificado em barquinhas de grafite vitrificado utilizando-se o reagente comercial na forma de pó (grau de pureza 99.9%). Foi utilizado o método de fusão por zona, sob fluxo misto de HF e Ar, após a passagem de 6 ciclos térmicos com velocidade de 4 cm/h para os 4 primeiros ciclos e 2 cm/h para os 2 ciclos restantes, para a completa purificação do material [106, 107].

O composto ternário LiYF_4 puro (YLF) foi sintetizado sob fluxo da mistura gasosa de HF e Ar em barquinhas de platina. A fusão dos fluoretos-base $\text{YF}_3:\text{LiF}$ foi feita com composição não-estequiométrica, ou seja, com pequeno excesso de LiF (49,5 mol% YF_3 : 50,5 mol% LiF). Em seguida, a mistura de LiF- YF_3 sintetizada foi purificada pela técnica de fusão por zona em um único ciclo por causa do comportamento ligeiramente incongruente deste composto na fusão. O procedimento de purificação foi executado sob o mesmo tipo de atmosfera descrita anteriormente e a velocidade transversal da zona térmica utilizada foi de 6 mm/h. O processo de fusão por zona do composto YLF resulta na separação da carga inicial em 3 regiões distintas: uma região inicial opaca na qual se tem um excesso de YF_3 ; uma região intermediária transparente e brilhante, porém policristalina, na qual o composto YLF é formado com composição estequiométrica e, uma região final de aspecto leitoso, na qual se concentram o excesso de LiF (mistura eutética) e as demais impurezas [108]. Passagens adicionais da zona de fusão sobre o lingote irá reduzir, gradativamente, o intervalo correspondente à formação do composto estequiométrico YLF.

A região intermediária do lingote purificado correspondente ao composto estequiométrico YLF foi, então, selecionada e utilizada como material de partida para o crescimento das fibras monocristalinas pela técnica de μ -PD.

Os sistemas de hidrofluorinação, síntese e de fusão por zona fazem parte da infra-estrutura do Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN e são descritos detalhadamente na referência [109].

3.2 Implantação da técnica de μ -PD para o puxamento de fibras de fluoretos

3.2.1 Construção e montagem de um protótipo do sistema de puxamento de fibras pelo método de μ -PD

Inicialmente foi construído um protótipo de sistema de μ -PD resistivo para a compreensão dos principais parâmetros experimentais no puxamento de fibras monocristalinas. A **Figura 3.1** mostra o protótipo simplificado construído e em operação no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN. O sistema de aquecimento, **Figura 3.1.a**, é formado por:

- um cadinho de platina, que é o aquecedor principal (*main-heater*),
- um elemento de aquecimento posterior (*after-heater*),
- dois fornos resistivos que compõem o aquecimento suplementar.

A potência máxima dos fornos foi calculada considerando-se as características do material da resistência à uma temperatura máxima de operação de 750°C. Um enrolamento de fio Khantal tipo A sobre um tubo de alumina foi utilizado como elemento resistivo para a montagem de cada um dos fornos. Os suportes para fixação e isolamento do cadinho e do *after-heater*, em relação aos fornos, foram preparados em alumina sendo cuidadosamente confeccionados conforme as dimensões dos mesmos. O *after-heater* consiste em um pequeno enrolamento feito em fio de platina pura posicionado logo abaixo do cadinho.

O sistema de puxamento, **Figura 3.1.b**, consiste em um posicionador de translação com controle por motor de passo com curso de 200 mm. O sistema de sustentação da haste de puxamento da fibra, acoplado ao posicionador de translação, foi montado utilizando-se uma cabeça goniométrica e dois pequenos transladores horizontais montados em eixos perpendiculares (em x e y). Este sistema permite o posicionamento e centralização do conjunto haste/semente na direção do capilar do cadinho. A velocidade mínima do sistema de translação é da ordem de 5 mm/h.

No sistema apresentado, o controle do crescimento da fibra é obtido pelo ajuste das correntes aplicadas diretamente ao cadinho e ao *after-heater*, e pela potência dos fornos do aquecimento suplementar. Foram utilizados dois controladores de temperatura programáveis para ajustar a potência dos fornos, sendo o sinal de controle obtido por meio de dois termopares tipo K (cromel-alumel). As leituras de corrente e

tensão aplicadas no cadinho e no *after-heater* são monitoradas por dois conjuntos voltímetro-amperímetro, respectivamente. O sistema eletro-eletrônico para o ajuste da corrente e da tensão aplicadas foi projetado pelo laboratório de Eletrônica do Centro de Lasers e Aplicações. Para facilitar a operação do sistema, todas as unidades de controle – aquecimento dos fornos resistivos, movimento de translação da haste e leitura das correntes e tensões do cadinho e do *after-heater* - foram instaladas em um único painel comercial como mostrado na **Figura 3.1.c**.

A visualização da micro-zona de crescimento e a medida de temperatura foram feitas por meio de um pirômetro óptico.

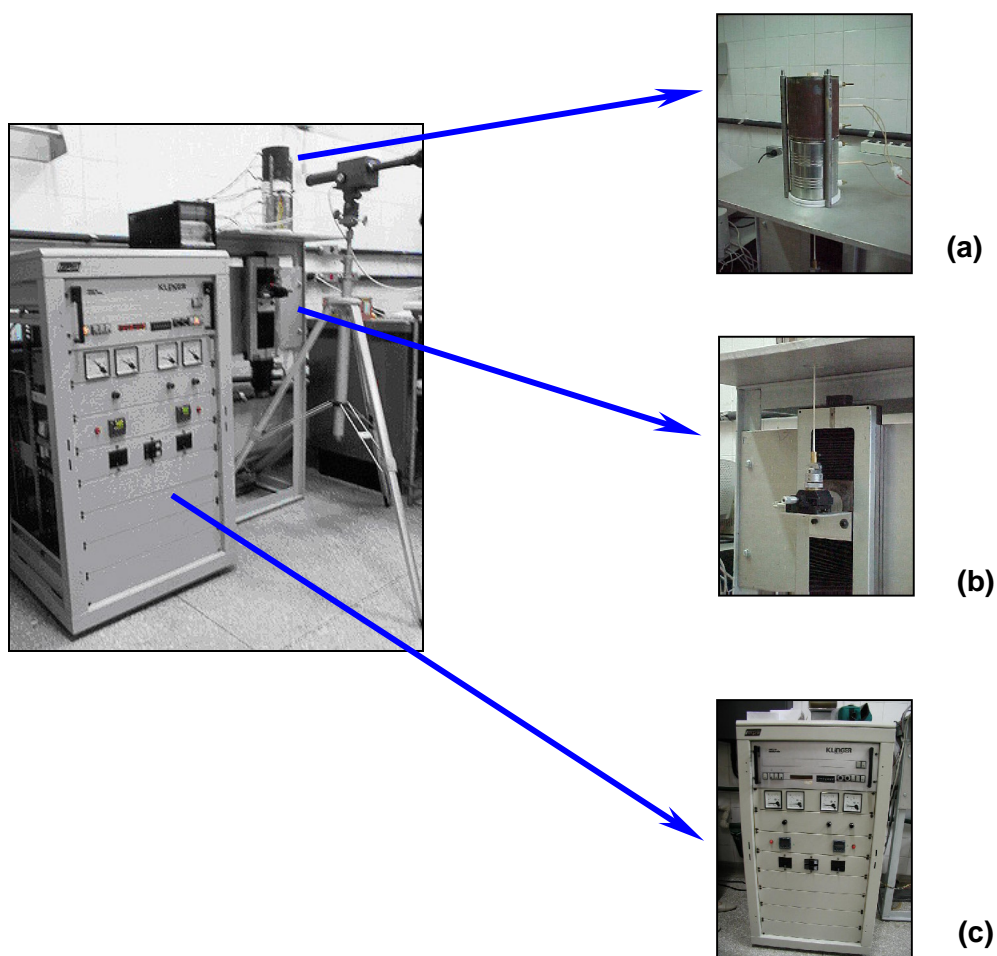


Figura 3.1 - Fotografia do protótipo de um sistema simplificado de puxamento de fibras pelo método de μ -PD: **(a)** sistema de aquecimento; **(b)** sistema mecânico de puxamento e **(c)** unidade de controle de temperatura, leitura de tensão e de corrente e regulação da velocidade de puxamento.

3.2.2 Instalação e adaptação do sistema de μ -PD comercial

A aquisição de um sistema de puxamento de fibras comercial (Linn HighTherm) foi financiada pela FAPESP e o equipamento foi recebido no segundo semestre de 2002. Este equipamento, como adquirido, é mostrado com detalhes na **Figura 3.2**. Todo o processo de crescimento é feito em uma câmara fechada de quartzo, com diâmetro de 150 mm e altura de 300 mm, em destaque na **Figura 3.2.a**. Esta câmara pode ser operada sob fluxo de gás inerte ou ar.

A **Figura 3.2.b** mostra o cadinho e o *after-heater* durante o processo de crescimento em estado-estacionário de uma fibra de LiF. O cadinho é cuidadosamente confeccionado pela manipulação de uma lâmina de platina com 0,1 mm de espessura. O volume do cadinho é de cerca de 100 mm³ e permite uma temperatura máxima de operação de 1300°C. Conforme o diâmetro interno do capilar do cadinho, é possível a obtenção de fibras com diâmetros entre 0,5 e 1,0 mm. Os cadinhos apresentam baixa durabilidade, mas após o descarte do mesmo, a platina é purificada e reprocessada na forma de lâminas finas. O *after-heater* é confeccionado a partir de um fio de platina e o mesmo permite um ajuste adequado do gradiente de temperatura longitudinal na vizinhança do capilar.

O movimento de translação da haste de puxamento é controlado por um motor de passos, que permite o ajuste de velocidades entre 1 e 200 mm/h e o puxamento de fibras com comprimento máximo de 200 mm. Os sistemas de controle dos diversos parâmetros de crescimento são montados sobre um único painel. O fluxo de gás e os chaveadores de operação da refrigeração são controlados independentemente. Já o ajuste das correntes do cadinho e do *after-heater* e o controle da velocidade, do sentido de translação e do posicionamento da haste de puxamento são feitos utilizando-se um controlador-programador (modelo SE 502) com interface serial. A micro-zona de crescimento na ponta do capilar do cadinho pode ser visualizada, durante o puxamento da fibra, pelo uso de um microscópio estereoscópico.

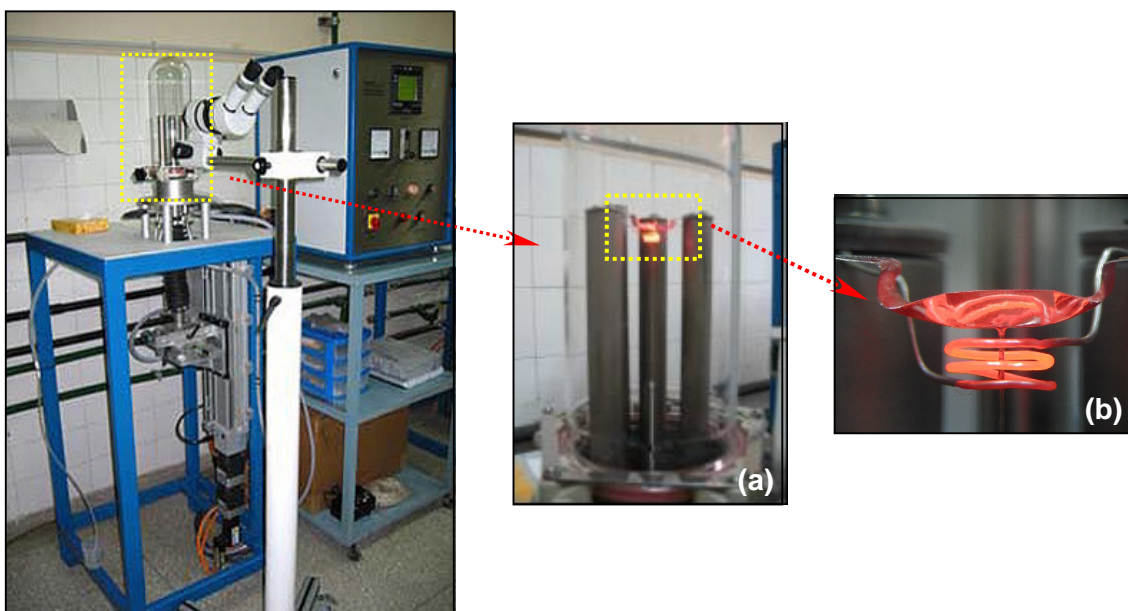


Figura 3.2 - Fotografia do sistema comercial de puxamento de fibras pela técnica de μ -PD: (a) câmara de crescimento de quartzo e (b) cadinho e *after-heater* aquecidos durante o puxamento de uma fibra de LiF em estado estacionário.

Como mencionado no **Capítulo 2.1**, os fluoretos requerem condições estritamente anidras para o seu processamento em razão da facilidade de contaminação dos mesmos por reações parasitas causadas pela presença de moléculas de água e/ou oxigênio. Um dos procedimentos para a obtenção de uma atmosfera de crescimento livre de contaminantes é o aquecimento prévio da câmara sob vácuo. Este procedimento facilita a remoção de moléculas de água adsorvidas nas paredes da cúpula de quartzo e/ou em partes do sistema.

Apesar do controle da atmosfera de crescimento, este sistema, como adquirido, não permitia a evacuação da câmara para tratamento e nem o uso de gases reativos. Na configuração original, a parte mecânica estava acoplada à câmara por meio de uma borracha flexível, a qual permitia a operação do sistema apenas sob fluxo de gases inertes. Para efetuar a evacuação da câmara de crescimento, foi especialmente projetada uma junção em aço-inox com acoplamento para uma bomba mecânica de vácuo e conexão de um medidor de vácuo tipo Pirani. A haste de puxamento das fibras atravessa a junção e foi conectada ao sistema através de uma peça sanfonada de aço-inox flexível tipo fole (*bellows*), especialmente desenhada e confeccionada para este sistema. As mangueiras e/ou conexões do tipo fole convencionais usadas em sistemas de vácuo não apresentam a flexibilidade adequada para o tipo de aplicação em questão. A **Figura 3.3** apresenta uma fotografia da adaptação final para o acoplamento do sistema

de vácuo à câmara de crescimento. Cabe mencionar que todo o sistema de vácuo foi isolado da bomba mecânica por uma armadilha de nitrogênio líquido para evitar que vapores de óleo e outros contaminantes oriundos da bomba mecânica de vácuo atinjam a câmara de crescimento.



Figura 3.3 - Fotografia da adaptação do sistema de vácuo à câmara de crescimento do equipamento de μ -PD comercial de puxamento de fibras.

Nesta configuração, foi possível obter pressões na câmara de crescimento na faixa de 4 à 6×10^{-2} torr. O acoplamento da câmara ao sistema de puxamento foi feito pelo emprego de um pistão com anéis de vedação especiais para vácuo e resistentes à gases agressivos. É importante ressaltar que esta configuração otimizada foi obtida após exaustivos testes com diferentes projetos de peças e junções para este acoplamento. Os principais problemas encontrados nas configurações testadas foram: o ajuste do movimento de translação sem vibração da haste de puxamento durante o processo de crescimento, a perda de mobilidade e limitação da translação do processo de puxamento, o alinhamento e a estanqueidade do sistema.

Após a adaptação do sistema de μ -PD para o crescimento de fibras de fluoretos, passou-se, então, para as experiências de puxamento de fibras em condições estáveis. Para o crescimento de uma fibra, após a completa fusão do material no cadinho, deve-se tocar a gota líquida da ponta do capilar com uma semente e obtém-se, então, a formação do menisco. A geometria do menisco deve ser estimada visualmente. No entanto, houve uma grande dificuldade de controle da forma do menisco por causa da visualização inadequada do mesmo, feita apenas pelo uso do microscópio

estereoscópico. A visualização da micro-zona de crescimento era bastante limitada quanto à ampliação da imagem. Desta forma, foi instalado um segundo conjunto óptico que permitisse a otimização do sistema de visualização do processo de crescimento. Este conjunto consiste de uma câmara CCD, um monitor de alta resolução, lentes de aumento e filtros. A configuração final do sistema de puxamento de fibras com adaptação do sistema de vácuo e controle visual adequado da região do capilar é mostrada na **Figura 3.4**. Somente após este arranjo, foi possível dar início às experiências para determinação dos parâmetros de crescimento adequados no procedimento de puxamento de fibras homogêneas de fluoretos.



Figura 3.4 – Apresentação final do sistema de μ -PD comercial adaptado para o puxamento de fibras de fluoretos.

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Estimativa do gradiente de temperatura longitudinal

O levantamento da distribuição de temperatura nas vizinhanças da fibra em crescimento e do banho líquido foi feito por meio de uma câmera termográfica cedida pelo Laboratório de Biofotônica do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN. Foi utilizado um equipamento da Flir Systems, modelo ThermaCam Researcher 2001, acoplado a um conjunto de lentes com 10 cm de distância focal.

A medida de temperatura pelo uso de uma câmera termográfica depende de vários parâmetros; tais como a emissividade do objeto, a radiação que se origina do ambiente e é refletida no objeto; a absorção na atmosfera da radiação do objeto e da radiação refletida do ambiente e, finalmente, a absorção de qualquer sistema óptico através do qual a radiação seja transmitida. Desta forma, para uma medida precisa da temperatura é necessário compensar o efeito das diversas fontes de radiação, sendo indicado pré-estabelecer os seguintes parâmetros: emissividade do objeto em estudo; distância entre o objeto e a câmera; temperatura ambiente; umidade relativa do ar; transmissão óptica externa e temperatura dos componentes.

Com a finalidade de reduzir os efeitos ópticos e fazer uma estimativa aproximada da distribuição da temperatura, as imagens foram obtidas sem a cúpula de quartzo (com o sistema aberto ao ar) durante o estado-estacionário do processo de puxamento de uma fibra de LiF. Nesta experiência, foi utilizado um cadinho de platina com capilar de 0,8mm de diâmetro e a fibra foi puxada com o mesmo diâmetro do capilar. Apesar da ocorrência de contaminação da fibra de LiF ao longo do processo, foi possível monitorar o crescimento com a interface estável, ou seja, mantendo-se o diâmetro constante. O arranjo experimental para esta medida é mostrado na **Figura 3.5**. Em razão das características do sistema óptico da câmera, a distância de trabalho precisou ser limitada em 10cm. Ainda, conforme o sistema de lentes disponíveis, não foi possível uma maior ampliação da imagem da zona de crescimento de modo que fosse aumentado o número de pontos para um levantamento mais preciso do gradiente de temperatura nesta região. A temperatura ambiente foi medida por um termômetro de mercúrio comum. A umidade relativa do ar e fatores relativos ao sistema óptico não foram considerados nestas medidas.



Figura 3.5 – Arranjo experimental para a medida do gradiente de temperatura nas vizinhanças do capilar durante o processo de crescimento em estado estacionário de uma fibra de LiF em um cadinho de platina.

3.3.2 Análise térmica

A análise térmica é definida como o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância (ou material) em função da temperatura. Neste trabalho foi utilizado o método da análise térmica diferencial (*differential thermal analysis - DTA*). A DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados em um forno. Pelo uso desta técnica pode-se acompanhar alterações físicas ou químicas da amostra e outros tipos de reações capazes de causar variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas. Este é um método rápido e econômico para a determinação de pontos de transição de fases de uma determinada substância, e tem sido vastamente utilizado para o estudo de diagramas de fases [110, 111].

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para a verificação de alterações no comportamento da fusão da fibra de YLF decorrentes das contaminações espúrias. Esta técnica também permitiu observar desvios da composição da fibra de YLF conforme a estequiometria de partida utilizada para o puxamento da fibra. As curvas DTA foram

feitas em um equipamento TG/DTA simultâneo, modelo SDT 2960, da TA Instruments, à disposição no Laboratório de Crescimento de Cristais (CLA / IPEN). O sistema é relativamente simples, sendo composto por um módulo único com unidade de aquecimento (micro-forno) e balança horizontal, acoplado ao microcomputador. O controle do processo é realizado basicamente por três softwares, utilizados para calibração, aquisição de dados e análise dos resultados, respectivamente. As amostras foram aquecidas de 40°C à 870°C sob taxa de 10°C/min e fluxo de He de 50 cc/min em cadinhos de platina pura.

3.3.3 Microscopia óptica

A microscopia ótica (MO) foi empregada para uma avaliação preliminar da qualidade estrutural (modo reflexão) e transparência (modo transmissão) das fibras como obtidas, assim como observar algumas indicações de sua cristalinidade. Para esta finalidade foi utilizado um microscópio óptico da Leica Instruments, modelo DM-LP com lentes de aumentos de 5 à 100 vezes, com filtros e regulação de polarização. Este equipamento possui captura e registro digital de imagens e está disponível no Laboratório de Crescimento de Cristais (CLA / IPEN).

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para verificar a morfologia das fibras de LiF e a evolução da formação das fases ao longo do puxamento das fibras do composto YLF. Este método permite observar a homogeneidade química e a qualidade estrutural das fibras em uma escala bem mais ampliada que a microscopia ótica. Ainda, em alguns casos, a análise química do material observado pode ser feita por meio da técnica de EDX (*energy dispersive X-ray*) acoplada ao microscópio. Entretanto, especialmente para o composto YLF puro, não foi possível utilizar esta ferramenta por causa da imprecisão da medida para elementos leves, em particular o lítio e o flúor.

As amostras foram retiradas ao longo da fibra de modo que fosse observada a superfície da secção transversal da mesma. As amostras foram embutidas em resina e, após o embutimento, as mesmas foram lapidadas em discos de ferro, utilizando-se como abrasivo o carbetto de silício de granulação 600 μm . Após a homogeneização das superfícies no processo de lapidação, foi feito o polimento em discos de cera, utilizando-se como abrasivo alumina dispersada em etileno glicol com granulações decrescentes de até 3 μm . Posteriormente, as superfícies planas e polidas receberam um recobrimento de filme de carbono para as medidas de MEV. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo 30 do Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM / IPEN).

3.3.5 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta extremamente útil no estudo de materiais. No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas à citar: a difratometria do pó (difratograma) e a fotografia Laue do monocristal (difratografia).

Difratometria do pó

Esta técnica foi utilizada na identificação das fases presentes ao longo das fibras de YLF obtidas que, juntamente com as micrografias obtidas por MEV, permitiram um estudo da estequiometria ideal de partida e comparação com o diagrama de fases conhecido para este material. As amostras foram preparadas na forma de pó fino com granulação homogênea. Os difratogramas foram obtidos por varredura no intervalo de 15 a 90° com passo de 0,02°. O difratômetro também foi utilizado na verificação da formação de uma única fase na porção estequiométrica de uma fibra de YLF, assim como a qualidade desta fase. Para esta medida, em particular, foi feita a rotação da fibra cristalina sobre um único ponto de incidência do feixe de raios-X monocromático. As medidas foram feitas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (DF / UFS), em um difratômetro marca Rigaku, modelo RINT-2000 com radiação proveniente de um tubo de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV/40 mA).

Difratografia Laue

O método Laue foi utilizado para a determinação da direção de crescimento das fibras de LiF e de YLF. Por meio desta técnica também é possível fazer uma análise qualitativa do grau de cristalinidade das fibras obtidas pela observação dos pontos de difração (presença ou ausência de deformações) na figura de Laue do cristal fotografado. As fibras cristalinas foram colocadas com o plano de clivagem na direção perpendicular à um feixe incidente de raios-X provenientes de um tubo de molibdênio (20 mA, 40 KV) a 30 mm de distância. Foram registradas as direções dos fótons retroespalhados pelas amostras em uma lâmina de filme de 100 mm x 86 mm após 30 min de exposição. As difratografias preliminares das fibras de LiF foram feitas em colaboração com o Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física da USP / São Carlos. As difratografias e a indexação das direções dos pontos difratados, tanto para o LiF como para o YLF, foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Giancarlo E. de S. Brito do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP / São Paulo. Para a indexação das direções de difração na figura de Laue foi utilizado o programa OrientExpress[®] 3.3 [112].

3.3.6 Fluorescência de raios-X

A Fluorescência de Raios-X (FRX) foi utilizada para a determinação do teor dos dopantes Er³⁺ e Nd³⁺ ao longo das fibras de YLF dopadas, respectivamente. Destaca-se como grande vantagem o fato de que, por meio desta técnica, é possível fazer uma análise quantitativa não-destrutiva nas amostras sem qualquer tratamento prévio.

As fibras foram analisadas longitudinalmente por dispersão de energia da radiação proveniente de um tubo de Rh de um equipamento da Shimatsu Instruments, modelo EDX-900, acoplado à um sistema computadorizado. A varredura foi feita a cada 1 cm com tempo de leitura de 100 s por ponto e a contagem foi feita por um detetor refrigerado à ar tipo Peltier. A tensão e a corrente do tubo foi ajustada em 50 kV / 100 μ A. Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Química do Meio-Ambiente (CQMA / IPEN).

3.3.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é, também, uma ferramenta muito útil para fornecer informações sobre a estrutura cristalina do cristal analisado, uma vez que o espectro é dado pela vibração dos modos internos da rede em baixas frequências (até aproximadamente 800 cm^{-1}).

As medidas de espalhamento Raman foram utilizadas para verificação e comparação da qualidade óptica e cristalina das fibras para aplicações como meio laser ativo. As amostras foram analisadas, como crescidas, usando como excitação a linha 488 nm de um laser de Ar com varredura de 100 à 800 cm^{-1} e 60 s de acumulação.

Em virtude do pequeno diâmetro das amostras (em torno de $600\text{ }\mu\text{m}$), a microscopia Raman foi feita utilizando-se um espectrômetro com monocromador triplo Jobin-Yvon modelo T 64000, no qual o feixe da radiação laser é focalizado através de um microscópio sobre uma área da amostra com aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. A luz espalhada foi analisada por meio de uma CCD. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani, do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (IF / UFSCar).

3.3.8 Absorção óptica de infravermelho

A absorção óptica de infravermelho (IV) foi utilizada para monitorar a presença de contaminantes decorrentes das reações por hidrólise nas fibras de fluoretos, principalmente a incorporação de íons OH^- . Por causa do tamanho reduzido das amostras, as mesmas foram pulverizadas e dissolvidas em uma matriz de KBr. Desta mistura, foram prensadas pastilhas com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A espectroscopia de IV foi feita em um equipamento Bomem, modelo MB-100, instalado no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da USP.

A espectroscopia de IV também foi utilizada nos procedimentos do estudo de fibras de LiF como meio laser ativo, descrito no item a seguir, Esta técnica foi utilizada para verificar a ordem de grandeza dos teores de íons OH^- em um cristal volumétrico de LiF: OH^- e em uma fibra de LiF crescida pela técnica de μ -PD em condições particulares. Nesta ocasião, foi utilizado um espectrofotômetro Nexus-670 de IV distante no modo de

transmissão no intervalo de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Este equipamento pertence ao Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM / IPEN).

3.3.9 Espectroscopia óptica de absorção e emissão

Esta caracterização foi feita, inicialmente, em uma fibra e um cristal volumétrico de LiF irradiados para verificar, comparativamente, a utilização da fibra monocristalina como meio laser ativo e seu potencial uso na miniaturização de sistemas ópticos de alto desempenho. O cristal volumétrico de LiF:OH⁻ foi crescido pela Dr^a Izilda M. Ranieri (CLA / IPEN). As amostras foram retiradas de modo que a direção da superfície analisada estivesse perpendicular à direção de crescimento dos cristais. As superfícies a serem analisadas foram polidas planas e paralelas. A fim de produzir os centros de cor em condições similares, tanto a amostra volumétrica como a de fibra foram irradiadas simultaneamente com um feixe de raios-gama de 40 Mrads por 60 horas à temperatura ambiente. As amostras foram irradiadas no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR / IPEN).

O espectro de absorção foi registrado no intervalo de 200 à 2500 nm por meio de um espectrômetro Varian (Cary 17 D/OLIS) à temperatura ambiente, interfaceado por um computador. Este equipamento realiza medidas de absorção óptica em diferentes comprimentos de onda, tais como na região do visível, ultravioleta e infravermelho, podendo cobrir uma região do espectro de 190 nm a 2500 nm. O espectro de emissão foi induzido pela excitação das amostras em 447 nm por meio de uma lâmpada de xenônio e em 968 nm pelo uso de um laser de diodo de GaAlAs (Optopower A020). A configuração experimental para os testes de ação laser nas amostras de fluoretos é descrita na referência [113]. Durante as medidas de emissão, as amostras foram bombeadas com radiação proveniente de um laser de diodo de 7,5 W modulado em 40 Hz. Os picos de emissão das amostras foram analisados pelo uso de um monocromador de 0,5 m (Spex), de um PMT S-20 e de um detetor de germânio. O sinal foi amplificado por meio de um *lock-in* EG&G7220 e processado digitalmente. Os erros relativos das medidas de emissão são estimados menores que 5 %. Este estudo foi realizado em colaboração com a Dr^a Lília C. Courrol e o Dr. Nicklaus U. Wetter nos laboratórios do Centro de Lasers e Aplicações (CLA / IPEN).

Para a verificação do potencial uso de fibras de YLF:Nd em dispositivos ópticos, foram feitas medidas de absorção e emissão óptica comparativas em uma fibra obtida pela técnica de μ -PD e uma amostra de cristal volumétrico crescido pela técnica

Czochralski, gentilmente fornecida pela Dr^a Izilda M. Ranieri. As medidas de absorção óptica depolarizada foram realizadas no intervalo da região do visível ao infravermelho próximo (até 850 nm). Para esta finalidade, também foi utilizado o espectrofotômetro Varian (Cary 17 D/OLIS) descrito anteriormente. O espectro de emissão e a medida do tempo de vida de luminescência foram induzidos pela excitação das amostras por um laser pulsado em 520 nm (duração do pulso de 4 ns, 10 Hz). Os valores temporais da base de amostragem e da largura da janela integradora são 200ms and 2ns, respectivamente. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Laercio Gomes e o Dr. Felipe A. H. Librantz, nos laboratórios do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no crescimento de fibras de fluoretos para aplicações ópticas pela técnica de μ -PD. A seqüência apresentada segue o desenvolvimento do procedimento de obtenção de fibras com alta qualidade óptica. A **Figura 4.1** apresenta um diagrama esquemático dos principais parâmetros abordados no crescimento de fibras de fluoretos pelo método de μ -PD resistivo descritos neste projeto. Na **Seção 4.1**, é descrito o processo evolutivo da produção de fibras monocristalinas de LiF, desde o estudo de sua viabilidade de crescimento até a verificação do seu possível uso como meio laser ativo. A obtenção de fibras do fluoreto ternário YLF inicia-se com o puxamento do material puro, ou seja, não dopado, descrito na **Seção 4.2**. Nesta seção são apresentados e discutidos todos os procedimentos para otimização do processo de crescimento desta matriz hospedeira. Já na **Seção 4.3**, são apresentados os resultados obtidos no crescimento de fibras monocristalinas de YLF dopado com Er e Nd.

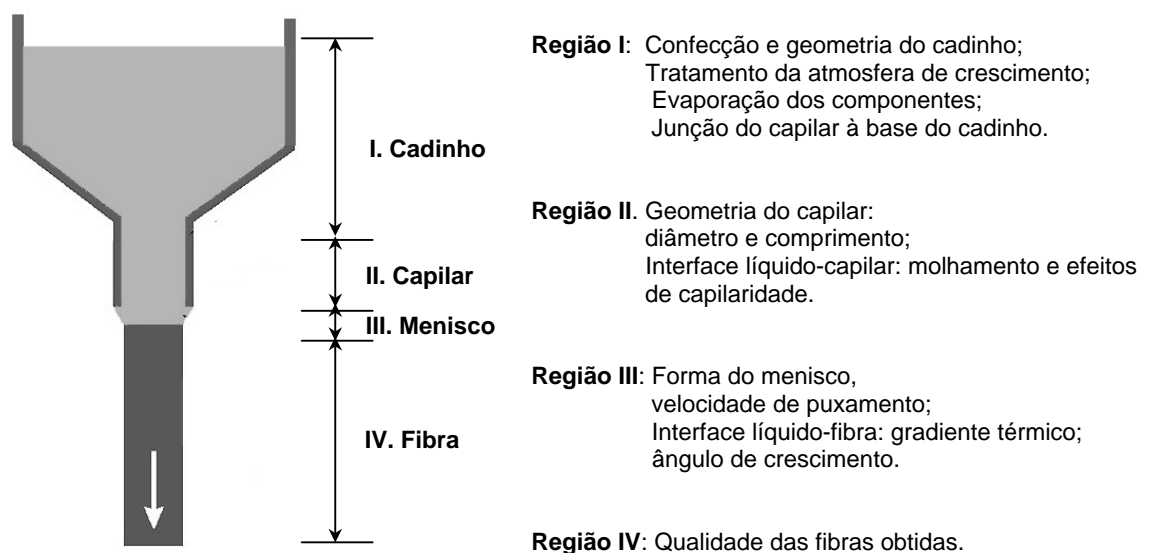


Figura 4.1 - Diagrama esquemático dos principais parâmetros abordados no crescimento de fibras de fluoretos pelo método de μ -PD no modo resistivo.

4.1 Crescimento de fibras de fluoreto de lítio (LiF)

4.1.1 Resultados obtidos no protótipo do sistema de puxamento de fibras

Os experimentos preliminares para o puxamento de fibras foram iniciados com o estudo dos parâmetros de crescimento de fibras de LiF, que é um dos componentes-base para a preparação do fluoreto ternário YLF. No protótipo construído no IPEN, a preparação do crescimento consiste no alinhamento mecânico da haste porta-sementes em relação ao capilar, seguida da colocação do material na forma de pó no cadinho. Após este procedimento, é feito o aquecimento dos fornos resistivos. O processo de crescimento tem início ao ser atingida a temperatura de estabilização nos fornos resistivos, entre 400-500°C. Em uma primeira etapa o cadinho e o *after-heater* são aquecidos até a fusão do material. A seguir, toca-se a fase líquida localizada na ponta do capilar com uma semente e, ao atingir-se uma condição estável, inicia-se o puxamento da fibra.

Para o crescimento de fibras de LiF, foi utilizado LiF comercial previamente purificado como descrito na **Seção 3.1**. A região purificada dos lingotes obtidos foi selecionada e triturada para o uso como material de partida no crescimento das fibras. As primeiras experiências de puxamento de fibras foram feitas ao ar, sem qualquer controle da atmosfera de crescimento. Estas experiências foram realizadas apenas para determinar a viabilidade do processo. A **Figura 4.2** mostra a primeira fibra obtida neste protótipo. Foi utilizado um fio de platina de 0,5 mm de diâmetro como semente, que resultou numa fibra irregular com diâmetro médio de 0,5 mm e comprimento de 3 mm.

A irregularidade no diâmetro da fibra foi um resultado da grande variação do sinal de corrente do cadinho. Esta oscilação torna difícil o controle do processo de puxamento e, conseqüentemente, o controle do diâmetro da fibra. Além disto, em razão das grandes oscilações de temperatura do material em fusão, quase 1/3 da carga líquida inicial do cadinho era perdida por evaporação, não permitindo o puxamento de fibras maiores do que 5 mm de comprimento.

A **Figura 4.3** mostra uma fibra de LiF obtida em uma nova série de experimentos realizados após ajustes eletrônicos do sinal de corrente do sistema. A mesma apresenta, aproximadamente, 0,6 mm de diâmetro e 18 mm de comprimento. De fato, obteve-se um melhor controle do diâmetro; entretanto, por causa da duração mais longa do processo de crescimento, observou-se grande contaminação da fibra. Este efeito é decorrente da reação do LiF em fusão com a atmosfera ambiente e as partes do

sistema de aquecimento. A contaminação é facilmente observada pela formação de estrias esverdeadas ao longo da fibra, resultantes da segregação na interface sólido-líquido.

De modo a reduzir a contaminação do material em fusão em relação ao ar, um fluxo de argônio (Ar) foi introduzido através dos tubos de alumina dos fornos resistivos. Entretanto, o sistema continuou aberto. A **Figura 4.4** mostra as fibras obtidas nestas condições. As fibras # 03 e # 04 têm, aproximadamente, 0,6 mm de diâmetro e 24 mm de comprimento. A presença de uma atmosfera inerte próxima à região da interface de crescimento resultou na redução da contaminação ao longo do puxamento das fibras, sendo as regiões de segregação formadas apenas na porção final. Ao final do processo, observa-se a formação de resíduos no fundo do cadinho mostrando que a contaminação não foi totalmente eliminada. Notou-se também que o fluxo de gás afeta consideravelmente as condições de crescimento. Dependendo da vazão do gás, o crescimento torna-se instável resultando no destacamento da fibra. Ainda, nesta série de experimentos foram detectados problemas em relação ao alinhamento da haste de puxamento ao longo do processo, os quais resultam em desorientação do eixo de crescimento e variações de diâmetro, conforme observado na fibra # 04 da **Figura 4.4**. Estes problemas puderam ser minimizados com as modificações no sistema de fixação da haste de puxamento.

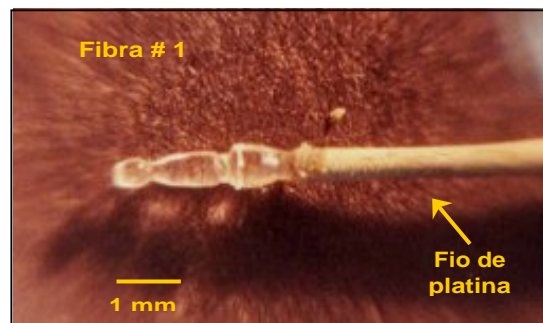


Figura 4.2 - Fotografia da primeira fibra de LiF obtida no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN.



Figura 4.3 - Fotografia da segunda fibra de LiF obtida no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN após o ajuste do sistema eletrônico de corrente.

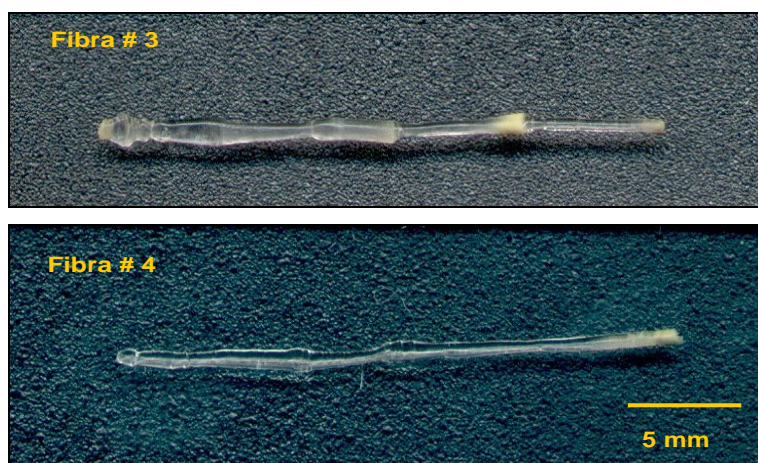


Figura 4.4 - Fotografia das fibras de LiF # 3 e # 4 obtidas no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN sob fluxo de argônio.

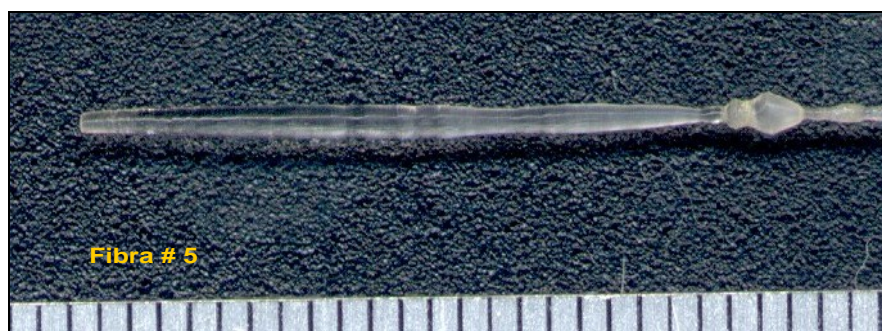


Figura 4.5 - Fotografia da fibra de LiF # 5 obtida no protótipo do sistema de μ -PD construído no IPEN após otimização do cadinho.

É interessante observar a morfologia quadrada da fibra # 5, típica de monocristais de LiF crescidos na direção (100). Na região próxima a semente nota-se o depósito de material evaporado na superfície da fibra, o qual foi reduzido com a adequação do fluxo de gás no decorrer do processo.

4.1.2 Estabilidade do processo de puxamento de fibras no sistema comercial

Para o crescimento das fibras foi utilizado, de forma similar, o material obtido por fusão por zona. No entanto, o LiF purificado não foi pulverizado e decidiu-se utilizar pequenos pedaços de cristais como material de partida com a finalidade de reduzir os efeitos de absorção de umidade pelo mesmo. A fusão e o crescimento das fibras foram feitos sob atmosfera controlada. Durante o processo de crescimento, foi utilizado um fluxo de 0,3 l/min de Ar previamente tratado.

A **Figura 4.6.a** mostra a evolução do procedimento em uma experiência de crescimento de LiF utilizando-se um cadinho de platina com orifício de 0,8 mm de diâmetro. A velocidade de puxamento foi de 30 mm/h. Uma fibra de LiF com o mesmo diâmetro do orifício e com 40 mm de comprimento foi obtida nestas condições. Apesar dos cuidados na preparação do orifício utilizado como capilar, este ainda apresenta irregularidades em sua superfície de acabamento, como mostrado **Figura 4.6.b**. Por causa do efeito destas irregularidades na região de contato com o menisco, não foi possível o puxamento de fibras com diâmetro constante superiores à 40 mm de comprimento.

Para obter-se a estabilidade e o perfeito ancoramento do menisco e, conseqüentemente, o crescimento de fibras longas com diâmetro regular, o cadinho foi modificado. Como novo capilar, foi utilizado um micro-tubo de platina com diâmetro interno de 0,5 mm, espessura da parede de 0,05 mm e comprimento na ordem de 2 - 3 mm. O micro-tubo foi soldado ao furo na base do cadinho, o qual era antes utilizado como "capilar" (**Figura 4.6.c**). Como resultado, sob as mesmas condições descritas acima, foram obtidas fibras muito mais longas, com comprimentos de até 100 mm. A fibra é transparente, brilhante e homogênea em toda sua extensão, como mostrado em detalhe na **Figura 4.6.d**.

Posteriormente à obtenção das condições estáveis para o puxamento das fibras de LiF pela técnica de μ -PD no sistema comercial, foi feita uma estimativa do gradiente de temperatura longitudinal na região do cadinho e da fibra em crescimento. Para esta medida, foi utilizado um cadinho de platina com capilar de 0,5 mm de diâmetro interno.

De acordo com a literatura, foram registrados gradientes de temperatura próximos à interface entre 3.000 °C/cm [114] a 13.000 °C/cm [115] durante o crescimento de fibras de materiais óxidos e/ou eutéticos com alto ponto de fusão pela técnica de μ -PD no modo indutivo. Como apresentado na **Seção 2.5.2**, o valor do gradiente de temperatura na interface é maior quanto menor for o diâmetro do capilar.

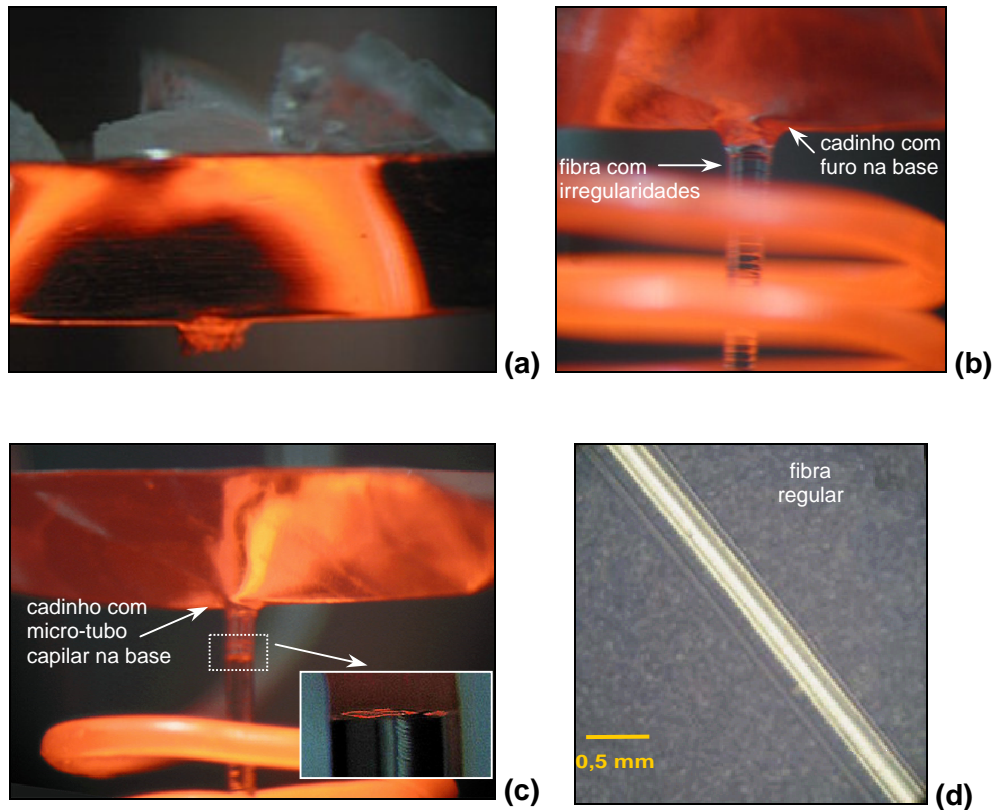


Figura 4.6 - Evolução do processo de crescimento de fibra de LiF no sistema de μ -PD comercial: **(a)** cadinho com orifício e carga inicial antes da fusão, **(b)** cadinho aquecido, orifício e fibra durante o crescimento em estado estacionário, **(c)** processo de crescimento em cadinho de Pt com micro-tubo capilar (diâmetro = 0,5 mm) e destaque da região da saída do canal capilar e fibra em crescimento e **(d)** fibra de LiF obtida.

A **Figura 4.7.a** mostra a imagem obtida com a sobreposição da distribuição de temperatura medida, a qual está em destaque na **Figura 4.7.b**. A análise do perfil de temperatura medido ao longo da linha L01, revela que o mesmo apresenta um máximo à distância de 3,5 à 4 mm da borda do cadinho. Esta região corresponde, justamente, à base do cadinho. Supõe-se que este pico de temperatura esteja associado à junção do capilar. No método de μ -PD, o cadinho de platina é aquecido pela passagem direta de uma corrente elétrica. Entretanto, na região da solda micro-tubo/cadinho que compõem o capilar, o contato pode não estar perfeitamente unido ocasionando um superaquecimento na região.

Com base nos dados obtidos com a câmera termográfica, a estimativa do gradiente de temperatura próximo a interface é da ordem de 1200 °C/cm, o que corresponde ao esperado, considerando-se o crescimento das fibras partindo-se de um material com menor ponto de fusão e utilizando-se um sistema de μ -PD no modo resistivo.

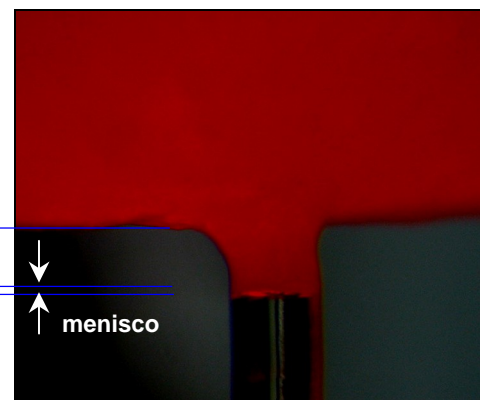
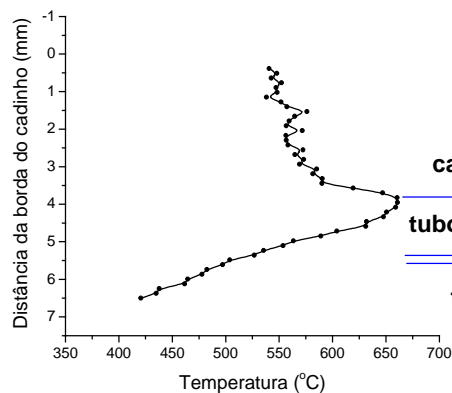
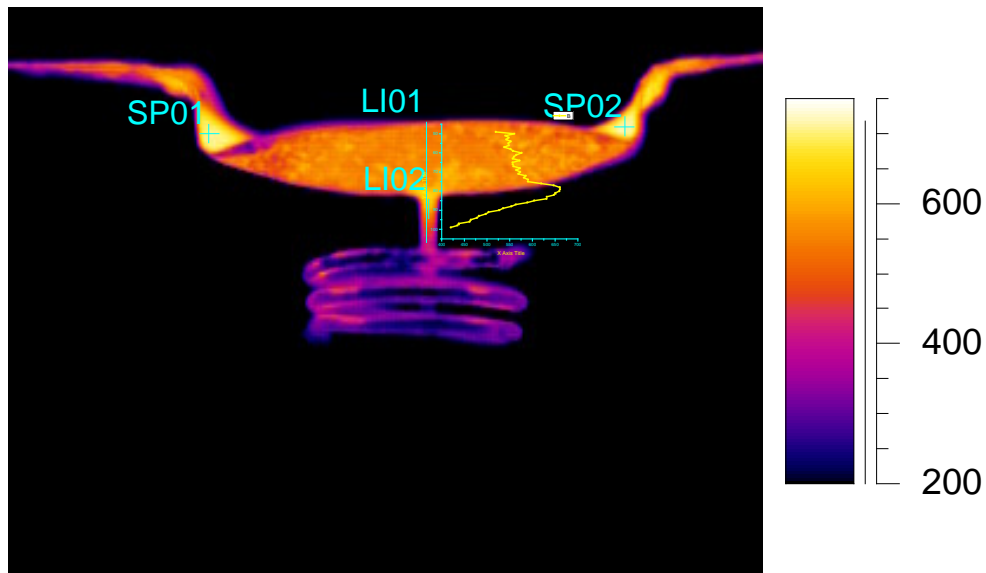


Figura 4.7 – (a) Imagem da câmera termográfica, **(b)** distribuição de temperatura registrada e **(c)** Imagem do microscópio estereoscópico da região da base do cadinho, capilar, menisco e fibra durante o puxamento em estado-estacionário da fibra de LiF.

4.1.3 Estudo da atmosfera de crescimento

Como mencionado anteriormente, é bem conhecido o fato de que materiais fluoretos, em geral, são sensíveis à contaminação por água e oxigênio, elementos que estão sempre presentes na atmosfera de trabalho. Impurezas, tais como os íons OH^- e COH^- que são produtos resultantes das reações parasitas de hidrólise, apresentam modos vibracionais no infravermelho (IV). A presença destas impurezas pode prejudicar a qualidade óptica de cristais fluoretos destinados a dispositivos ópticos [116].

Com a finalidade de verificar a ocorrência de contaminação nas fibras de LiF crescidas no sistema adaptado, foi feita a caracterização por espectroscopia de absorção

no IV. Este método permite detectar mesmo pequenas quantidades de íons OH^- presentes na amostra. Para efeito comparativo, duas fibras foram crescidas sob os mesmos parâmetros experimentais e sob atmosfera controlada. No entanto, um puxamento foi feito sem o tratamento prévio da câmara de crescimento, e um outro após a realização de tratamento térmico da câmara sob vácuo. Neste último experimento, a câmara de quartzo foi tratada pelo aquecimento da mesma ($T_{\text{câmara}} \cong 90^\circ\text{C}$) sob vácuo de, aproximadamente, 4×10^{-2} Torr durante 48 horas visando a eliminação de umidade e oxigênio residuais. Para ambos os casos, o material de partida utilizado foi o LiF previamente purificado como descrito nas experiências anteriores. O puxamento das fibras foi feito com velocidade constante de 25 mm/h por meio de um capilar de platina com 1mm de diâmetro interno, localizado na base do cadinho. Durante os processos de fusão e crescimento, foi utilizado um fluxo de 0,2 l/min de argônio previamente tratado.

A **Figura 4.8** mostra os espectros de absorção no IV de uma fibra de LiF crescida antes e outra após o tratamento térmico da câmara de crescimento. A **Figura 4.9** mostra, apenas para efeito ilustrativo, o espectro de absorção no IV de um cristal volumétrico de $\text{LiF}:\text{OH}^-$ crescido pelo método Czochralski utilizando-se como material de partida LiF e LiOH. Esta amostra foi preparada da mesma forma que as amostras anteriores, ou seja, na forma de pastilhas na matriz de KBr (**Seção 3.3.8**). O espectro mostrado na **Figura 4.9** apresenta uma banda larga de absorção centrada perto de 3.450 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração do íon OH^- . Deste modo, a identificação das bandas de absorção referente a presença destes íons nos espectros das amostras da **Figura 4.8** pode ser feita pela comparação dos gráficos. O coeficiente de absorção (α) da amostra do cristal de $\text{LiF}:\text{OH}^-$ corresponde cerca de 10 vezes à ordem de grandeza do coeficiente α das amostras de fibras de LiF.

A intensidade da banda diminui proporcionalmente com a redução do teor do íon OH^- presente nas amostras, sendo possível verificar que o tratamento realizado foi efetivo na redução desta contaminação. Entretanto, cabe ressaltar que, como a espectroscopia de absorção no IV é um método extremamente sensível na determinação destas impurezas, a concentração de íons OH^- observada nos espectros obtidos representa a soma do teor de íons OH^- decorrente da absorção de umidade na preparação das pastilhas de KBr e do teor de íons OH^- incorporados nas fibras durante o crescimento. Neste tipo de análise não é possível separar as duas contribuições de forma precisa. Esta análise apresenta portanto, um caráter qualitativo, ou seja, a análise quantitativa do teor destes íons não pode ser feita desta maneira, uma vez que há também absorção de água, mesmo em proporções reduzidas, durante a preparação das pastilhas de KBr.

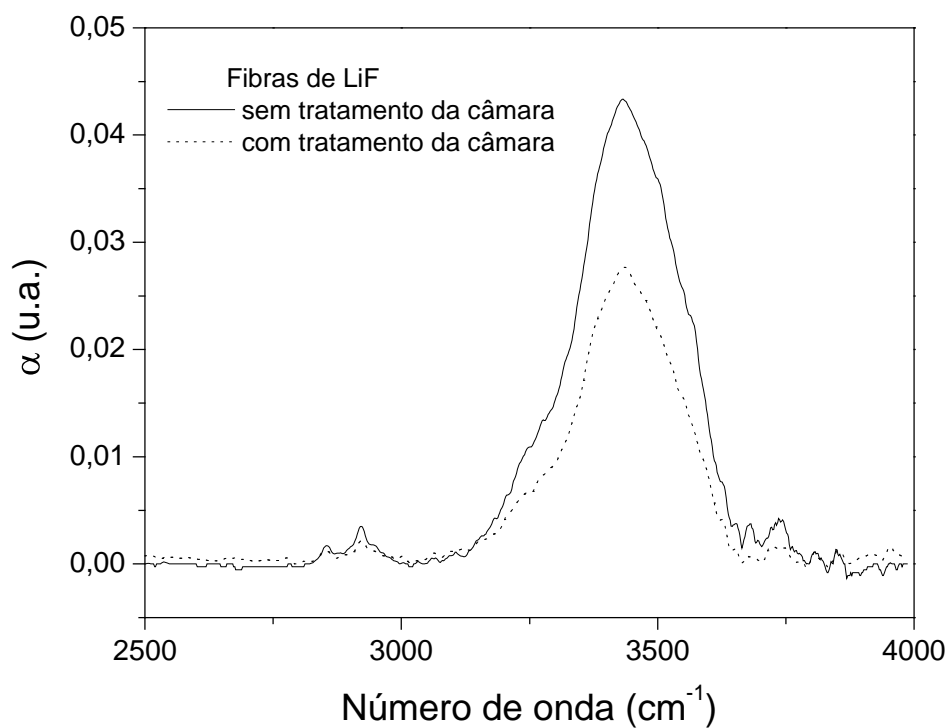


Figura 4.8 - Espectro de absorção no IV de amostras de fibras de LiF obtidas pelo método de μ -PD: fibra crescida sem o tratamento da câmara de crescimento (linha cheia) e fibra crescida após o tratamento térmico sob vácuo da câmara de crescimento (linha pontilhada).

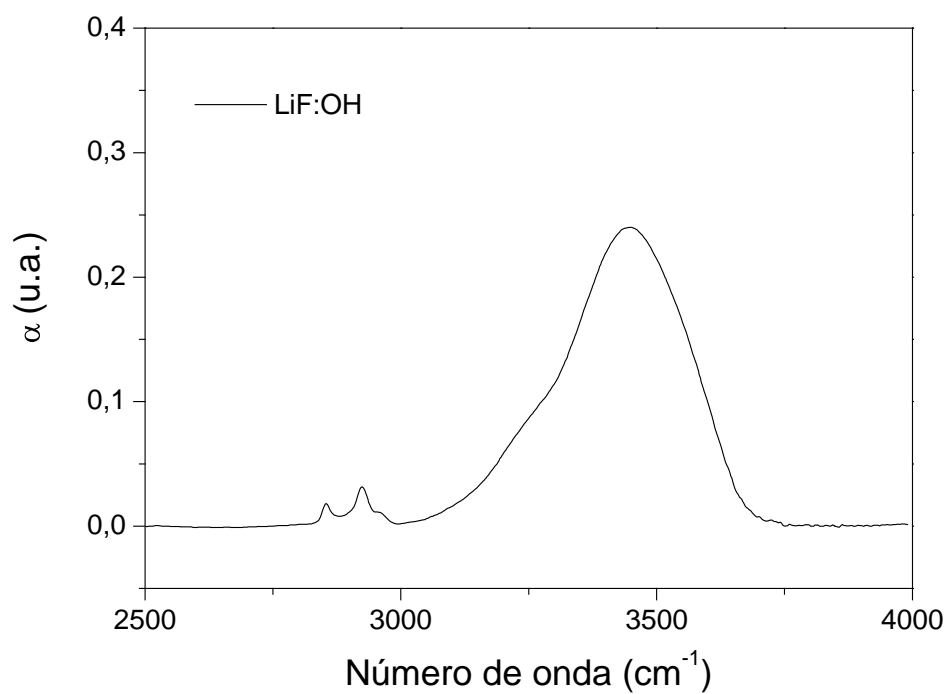


Figura 4.9 - Espectro de absorção no IV de um cristal de LiF:OH^- crescido pelo método Czochralski pela fusão de LiF e LiOH.

4.1.4 Caracterização das fibras de LiF

Posteriormente ao estudo da atmosfera de crescimento, foram crescidas fibras monocristalinas de LiF no sistema comercial adaptado utilizando-se cadinhos com diferentes diâmetros do capilar. Todos os puxamentos foram feitos utilizando-se o material purificado e o mesmo tipo de tratamento da câmara de vácuo, como anteriormente descritos. Foram utilizados capilares com os diâmetros internos de 0,5 mm, 0,8 mm e 1,0mm. As velocidades de puxamento utilizadas foram 25; 30 e 50 mm/h, em ordem crescente ao diâmetro do capilar. Foi obtido um crescimento estável em todos os puxamentos, indicando que foi encontrada a otimização dos parâmetros de crescimento. A **Figura 4.10** mostra a foto de uma fibra de LiF crescida utilizando-se um capilar de 0,8 mm de diâmetro interno. Todas as fibras crescidas mostraram-se homogêneas, transparentes, com diâmetro regular de 0,6 mm e comprimento total entre 9 e 15 cm, limitado apenas pelo curso do sistema de translação.

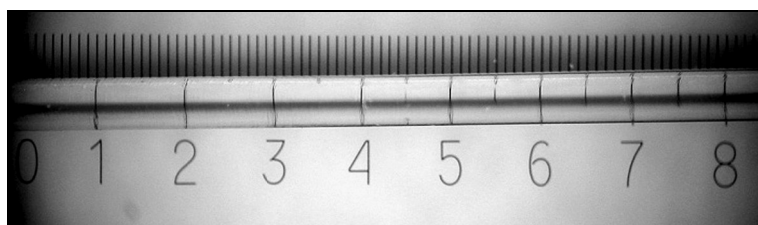


Figura 4.10 - Fotografia da fibra de LiF obtida pelo método de μ -PD pelo uso de um capilar com 0,8 mm de diâmetro interno (escala mínima da régua = 0,1 mm).

As fibras foram caracterizadas quanto a sua orientação utilizando-se o método Laue de raios-X retroespalhados. A **Figura 4.11** apresenta os resultados obtidos. As figuras de difração mostram a simetria característica da rede cúbica do LiF com orientação na direção (100). A orientação cristalina foi analisada por simulações da indexação efetuadas com o programa *OrientExpress*[®], apresentados na **Figura 4.11.a**. Observou-se também, em geral, que velocidades mais altas de puxamento das fibras, para este diâmetro de capilar, resultam em tensões (*stress*) na rede cristalina. As tensões são evidenciadas pela presença de manchas sobre os pontos distintos de difração dos diversos planos cristalinos, como é observado na **Figura 4.11.b**.

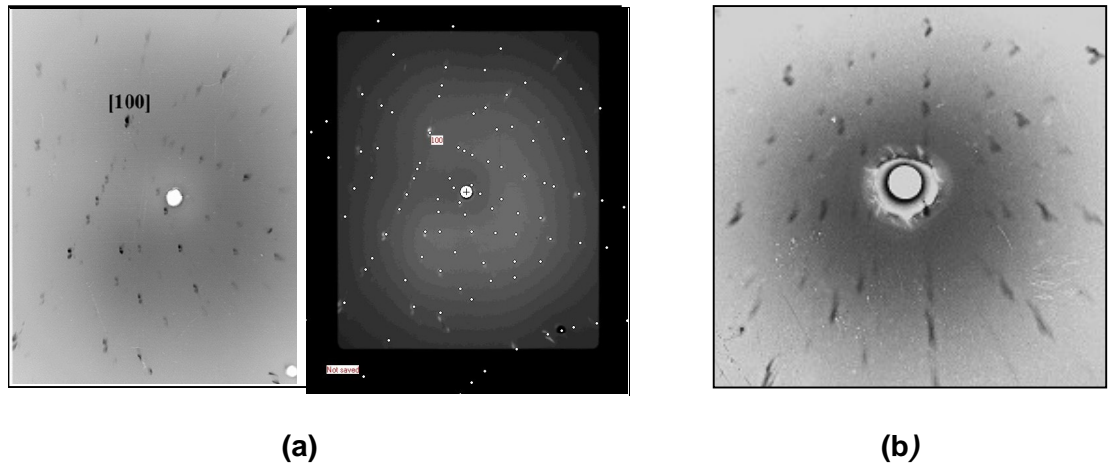


Figura 4.11 - Figuras de difração de raios-X obtidas pelo método Laue: (a) com simulação computacional para indexação dos planos; (b) salientando a presença de tensões na rede.

Os resultados acima apresentados foram publicados em 2004 sendo descrito com sucesso, pela primeira vez, o processo de obtenção de fibras monocristalinas de fluoretos pelo método de μ -PD [89].

4.1.5 Estudo de fibras de LiF como meio laser ativo

A fim de determinar a viabilidade do uso de fibras de LiF em dispositivos ópticos miniaturizados, foram estudadas as propriedades ópticas de centros LiF:F₂⁻ em uma fibra monocristalina comparativamente a um cristal volumétrico.

O cristal de LiF tem um intervalo óptico (*gap*) largo, aproximadamente 11,8 eV; portanto apresenta-se como um ótimo meio para estudos de formação de centros de cor. O centro de cor mais simples, formado por um elétron armadilhado numa lacuna aniônica, é o centro F. Quando dois ou três centros F são agregados, centros F₂ e F₃ são formados, respectivamente. Quando ionizado ou quando um elétron é armadilhado adicionalmente por estes centros, centros de cor carregados positivamente ou negativamente são, então, formados (centros F₂⁺ ou F₂⁻ no caso dos centros F₂). Estes defeitos são produzidos facilmente em cristais de LiF pela irradiação com radiação ionizante [117]. Os lasers de centro de cor apresentam algumas características importantes, tais como emissões espectrais puras, largas bandas sintonizáveis, regimes de pulso curtos e potências relativamente altas, sendo potencialmente úteis para várias

aplicações [118]. O laser de LiF:F_2^- já é bastante conhecido; o mesmo é simples de ser operado, tem fontes de bombeamento apropriadas (primeiro harmônico de lasers de Nd ou laser de diodo de InGaAs) e apresenta faixa espectral importante para comunicações ópticas [119]. Adicionalmente, os cristais de LiF com centros F_2^- podem ser usados como meios ativos em lasers sintonizáveis totalmente de estado sólido e como chaveadores-Q em lasers de Nd [120].

O centro de cor F_2^- em cristais de LiF contendo uma pequena quantidade de OH^- é estável à temperatura ambiente [121]. O mesmo apresenta largas bandas de absorção (1694 cm^{-1}) e luminescência (1371 cm^{-1}) com máximos nos comprimentos de onda, a temperatura ambiente, de 960 e 1120 nm, respectivamente [122].

O cristal de LiF:OH^- foi crescido pelo método Czochralski. O material de partida, LiF previamente purificado, foi colocado num cadinho de platina e aquecido sob fluxo de Ar. O material em fusão foi dopado com 1 mol% de LiOH antes do início do processo de crescimento. O crescimento do cristal volumétrico foi feito com taxa de puxamento de 1 mm/h e taxa de rotação de 15 rpm.

Com a finalidade de se obter a mesma ordem de dopagem do LiF com íons OH^- tanto no cristal volumétrico como na fibra, o material de partida utilizado para o crescimento da fibra pelo método de μ -PD foi uma pequena porção retirada do cristal de LiF:OH^- previamente crescido pela técnica Czochralski. O material foi colocado num cadinho de platina com capilar de 1 mm de diâmetro. O crescimento da fibra foi feito sob fluxo de Ar com velocidade de puxamento de 45 mm/h. Deste modo, foi obtida uma fibra de LiF:OH^- com diâmetro da ordem de 0,8 mm e comprimento de 3 cm, totalmente transparente, brilhante e homogênea.

A ordem de grandeza do teor do íon OH^- no cristal volumétrico e na fibra foi verificada por espectroscopia de absorção de IV com a mesma quantidade de material das amostras na forma de pastilhas. A presença destes íons apresenta-se em mesma proporção nas amostras e pode ser confirmada pela banda de absorção centrada perto de 3400 cm^{-1} presente nos espectros de absorção de IV apresentados na **Figura 4.12**.

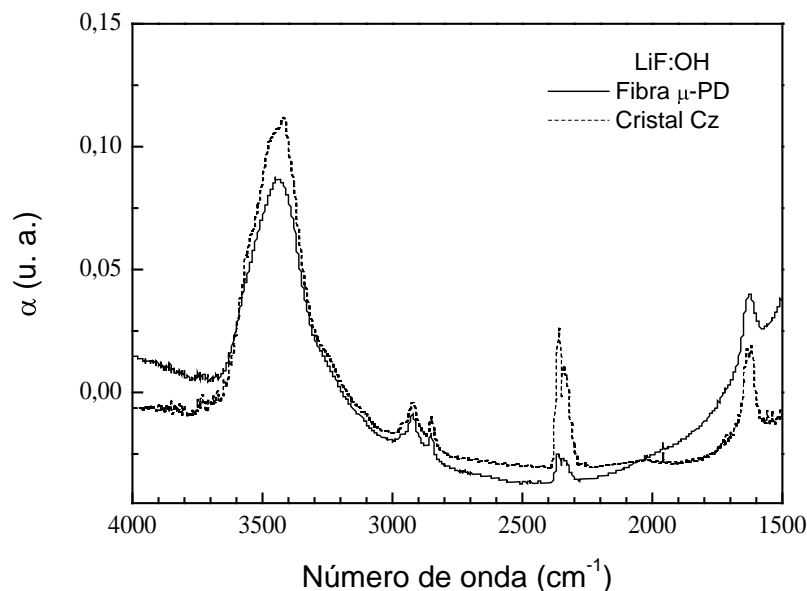
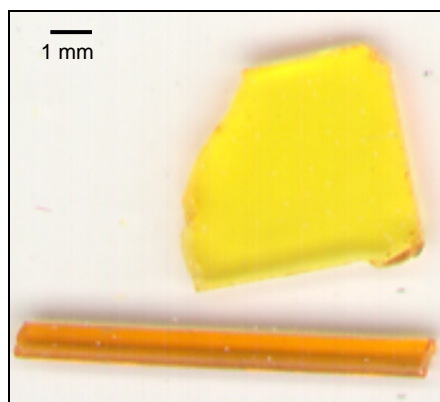


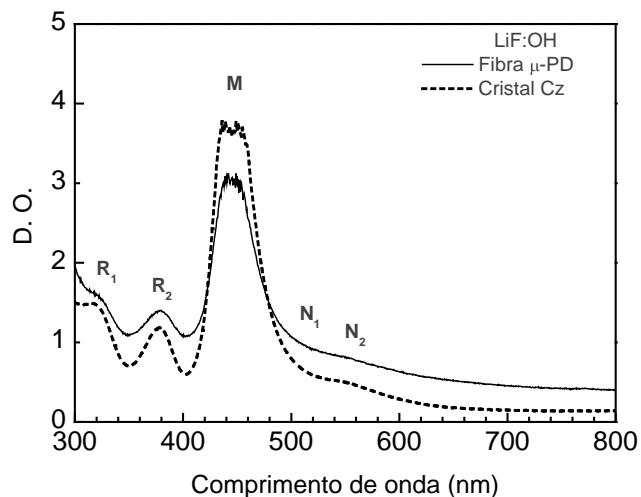
Figura 4.12 - Espectro de absorção na região de IV do cristal volumétrico (linha pontilhada) e da fibra (linha cheia) de LiF:OH utilizados no estudo comparativo como meio laser ativo.

Primeiramente, as amostras foram irradiadas simultaneamente com raios gama e preparadas para a caracterização óptica como descrito na **Seção 3.3.9**. A **Figura 4.13** apresenta as amostras após a irradiação. A irradiação gama resultou na formação de vários centros de cor, conforme observado pela alteração da coloração das amostras de incolor para o tons de marrom (**Fig. 4.13.a**). Para as medidas de espectroscopia óptica, foi utilizada uma secção quadrada da amostra do cristal volumétrico com dimensões aproximadas de 10 mm de comprimento e 2 mm de espessura. Também, foram utilizados trechos da fibra de LiF com 2 mm e 8 mm de comprimento para as medidas de absorção e emissão óptica, respectivamente. A formação dos centros de cor após a irradiação das amostras pode ser igualmente confirmada pelo espectro de absorção das amostras mostrado na **Figura 4.13.b**.

Os centros F_3^+ e F_2 são responsáveis pelas bandas de absorção sobrepostas, chamadas genericamente de banda M, próximas a 448 nm (F_3^+) e 440 nm (F_2). Além da principal banda de absorção M, outros tipos de defeitos agregados foram detectados apresentando bandas de absorção em: 315 e 375 nm, as quais são decorrentes das transições R_1 e R_2 de três centros F associados (centro F_3); 520 e 545 nm atribuídas às transições N_1 e N_2 de quatro centros F associados (centro N) e em 632 nm em virtude da absorção de centros F_2^+ .



(a)



(b)

Figura 4.13 – Cristais de LiF:OH^- : (a) amostras de fibra monocristalina ($\mu\text{-PD}$) e lâmina de cristal crescido pela técnica Czochralski (Cz) após irradiação gama ; (b) espectro de absorção óptica das amostras irradiadas.

A **Figura 4.14.a** apresenta os espectros de emissão obtidos para a fibra e cristal volumétricos de LiF:OH^- com excitação em 447 nm. Observam-se bandas largas típicas das transições de centros F_3^+ e F_2^- centradas em 535 nm e 650 nm, respectivamente.

Em razão do pequeno valor da espessura das amostras e da baixa dose da radiação gama, não foi possível fazer a medida do coeficiente de absorção do centro F_2^- no intervalo de 900 a 1100 nm. Mesmo assim, foi observada uma forte banda de emissão centrada em 1120 nm, tanto para o cristal volumétrico como para a fibra, **Figura 4.14.b**, quando excitados com o laser de diodo em 968 nm. Este resultado é consistente com resultados prévios do espectro de luminescência do LiF:F_2^- .

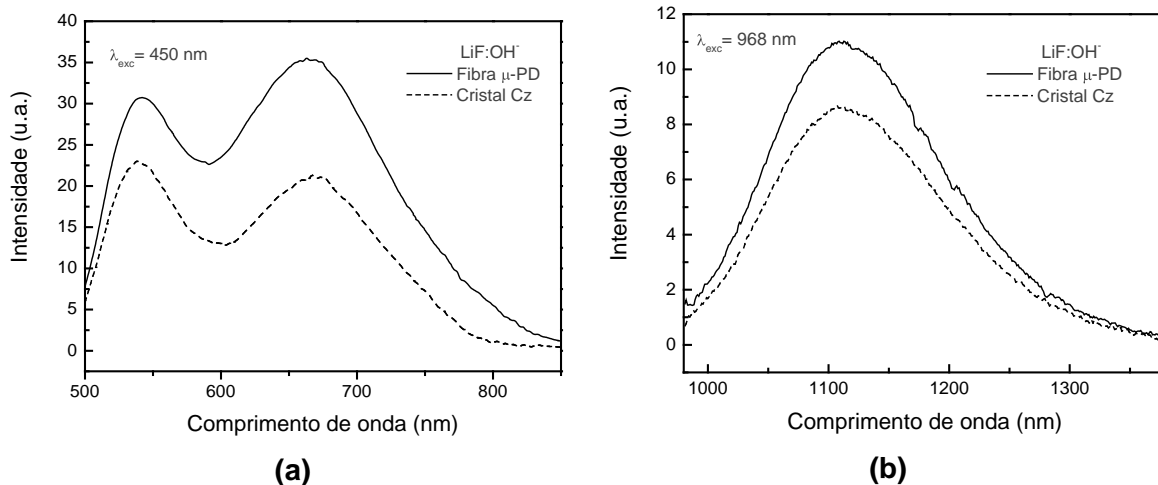


Figura 4.14 - Espectros de emissão óptica da fibra monocristalina e do cristal volumétrico de LiF:OH⁻ com excitação em **(a)** 450 nm e **(b)** 968 nm.

Os centros de cor foram produzidos de forma análoga em cristais volumétricos e em fibras monocristalinas. A proporção de cada centro de cor produzido é similar para ambas as amostras assim como também as propriedades espectroscópicas de absorção e emissão. Estes resultados foram publicados em 2004 [123] e permitem considerar a preparação de fibras monocristalinas de LiF como potencial meio laser ativo para lasers sintonizáveis no IV.

4.2 Crescimento de fibras não-dopadas de LiYF_4

A fim de estabelecer as condições ideais para o crescimento de fibras monocristalinas homogêneas de YLF puro, foram abordados os seguintes assuntos:

- Efeito da contaminação da atmosfera de crescimento durante o processo de fusão do YLF;
- Redução do desvio da estequiometria de partida decorrente da evaporação de um dos componentes do sistema YF_3 -LiF;
- Estudo da estequiometria de partida ideal para o processo de puxamento da fase YLF;
- Efeito da tensão superficial e capilaridade na fusão e toque da semente para o puxamento destas fibras;
- Determinação dos parâmetros experimentais de crescimento estável e de reproducibilidade no puxamento de fibras de YLF puro;
- Caracterização das fibras puras.

4.2.1 Efeito da contaminação pela atmosfera de crescimento

Após a otimização dos parâmetros experimentais para o puxamento de fibras de LiF, foram iniciadas as experiências com fluoretos mais complexos. Cabe observar que este estudo foi iniciado antes da instalação do sistema de vácuo no equipamento de μ -PD.

O material de partida utilizado foi YLF estequiométrico previamente purificado pela técnica de fusão por zona sob fluxo de HF. Este material foi pulverizado e misturado com 2 mol% de excesso de LiF (49,5 mol% YF_3 : 50,5 mol% LiF), também previamente purificado. Inicialmente, a carga do cadinho foi aquecida sob fluxo de argônio previamente tratado. O material fundiu à temperatura esperada, entretanto, durante o processo de fusão, observou-se a formação de um composto de aspecto leitoso a partir das extremidades do cadinho. A formação deste material aumentava progressivamente, sendo necessário aumentar a temperatura de forma excessiva para manter o material líquido, o que tornava impossível o controle do processo de crescimento. De acordo com o diagrama de fases do sistema LiF- YF_3 , a fase YLF apresenta leve incongruência na

fusão e as contaminações espúrias alteram o seu comportamento neste processo, aumentando sensivelmente o seu grau de incongruência [124], o YLF é extremamente sensível à umidade.

Em vista deste fato, considerou-se para testes comparativos, a utilização de um segundo fluoreto ternário que apresentasse fusão congruente [125]. Deste modo, foi escolhido o LuLiF_4 (LLF), o qual apresenta esta característica e, ainda, é um material laser ativo similar ao YLF. Como material de partida utilizou-se cristais de LLF pré-purificados pelo método de fusão por zona. A **Figura 4.15** mostra o material antes e após o processo de fusão dentro da câmara de crescimento. O seu comportamento foi similar à fusão do YLF. Deduziu-se, então, que os problemas observados poderiam estar relacionados com a alteração do composto na forma de oxi-fluoreto em razão das reações parasitas do líquido em fusão com a atmosfera de crescimento. O composto resultante desta contaminação apresenta temperatura de fusão bem mais elevada do que o fluoreto original.



Figura 4.15 - : Processo de aquecimento para o crescimento da fibra de LLF: **(a)** cadinho e carga inicial antes da fusão e **(b)** cadinho e carga após a fusão: formação da solução sólida.

Diferentemente do LiF , no qual a presença de contaminantes por hidrólise é evidenciada apenas por análise química, a eficiência do processo de tratamento prévio a vácuo, torna-se mais evidente na fusão de fluoretos muito sensíveis à presença de umidade e oxigênio. Novas experiências de crescimento de fibras de YLF foram realizadas após a adaptação do sistema de vácuo ao equipamento de μ -PD.

O material de partida utilizado foi obtido de mesmo modo descrito na experiência anterior. A câmara de quartzo foi tratada pelo aquecimento da mesma

(Tcâmara $\approx 90^{\circ}\text{C}$) sob vácuo de, aproximadamente, 4×10^{-2} Torr durante 48 horas, destinada à eliminação de umidade e oxigênio residuais. No procedimento de fusão e durante o processo de crescimento foi utilizado um fluxo de argônio previamente tratado de 0,2 l/min. O efeito descrito nas experiências anteriores não foi observado imediatamente após a fusão do material. Como resultado, foi obtido um líquido transparente e uniforme, indicando que a contaminação foi minimizada. Nestas condições, foi possível manter os parâmetros de controle de temperatura durante a fusão do material, tornando possível o toque da semente e o início do procedimento de puxamento da fibra.

Entretanto, após um determinado tempo de puxamento (aproximadamente 30 minutos), o líquido tornava-se leitoso e opaco gradativamente, solidificando-se a partir das bordas do cadinho. Concluímos que este problema não está exclusivamente relacionado a formação de oxi-fluoretos por contaminações espúrias, mas também pela sobreposição de outros fenômenos que levam a uma variação da composição após a fusão. Um fenômeno a citar é a elevada taxa de evaporação de um dos componentes. Deste modo, há um desvio da estequiometria de partida e, conseqüentemente, perde-se a composição ideal para o crescimento da fase estequiométrica YLF.

4.2.2 Redução do efeito de desvio da estequiometria de partida

Em função dos problemas observados na fusão do YLF, acredita-se que ocorra uma grande perda de LiF por evaporação. Este efeito leva a um deslocamento em composição com o enriquecimento do líquido em YF_3 , resultando na solidificação do composto. De fato, a taxa de evaporação de um dado material está relacionada à sua pressão de vapor e à superfície exposta ao ambiente. O volume do líquido utilizado nos cadinhos do sistema de μ -PD resistivo é muito pequeno, cerca de 6 mm^3 , mas a área de líquido exposta à atmosfera é muito grande comparada à profundidade do mesmo. Como não era possível fazer o puxamento sob pressões acima da atmosférica, recorreremos à mudanças na geometria do cadinho nas quais o volume foi conservado reduzindo-se a área e aumentando-se a profundidade do cadinho proporcionalmente. Todos os outros parâmetros de crescimento foram mantidos, inclusive a composição de partida de 2 mol% de excesso de LiF.

Observou-se, na nova configuração do cadinho, uma ligeira redução do efeito de evaporação. Na fusão do material do cadinho e toque da semente, obteve-se, novamente, um líquido homogêneo e transparente. Porém, o efeito de solidificação de

material a partir das bordas do mesmo ainda foi observado. Contudo, este efeito teve início após um período de puxamento mais longo do que o observado anteriormente. Apesar da minimização da evaporação, ocorreu, ainda, o desvio da estequiometria de partida e não foi possível a obtenção da fase YLF. A **Figura 4.16** mostra uma fotografia do aspecto do cadinho após o processo de fusão e máximo puxamento do material contido no cadinho (comprimento da fibra crescida ≈ 2 cm).



Figura 4.16 - Fotografia do cadinho após processo de fusão e máximo puxamento do material de partida (YLF estequiométrico com 2 mol% de excesso de LiF). A câmara de crescimento recebeu tratamento prévio e os procedimentos de fusão e puxamento foram efetuados sob fluxo de argônio tratado.

4.2.3 Estudo da estequiometria de partida ideal para a obtenção da fase LiYF_4 em fibras monocristalinas crescidas pelo método de $\mu\text{-PD}$

Em função da dificuldade na obtenção da fase estequiométrica YLF, foi conduzido um estudo da composição de partida mais adequada no crescimento de fibras monocristalinas deste material. A análise do diagrama de fases do sistema LiF-YF_3 (**Figura 2.2**) mostra que, por causa da fusão levemente incongruente deste composto, é necessário utilizar uma composição de partida enriquecida de LiF. Em processos de crescimento Czochralski ou fusão por zona, a composição adequada é da ordem de 1 – 2 mol% de excesso de LiF, razão pela qual foi adotado um excesso de 2 mol% de LiF nas experiências iniciais de crescimento destas fibras. As fibras obtidas nestas experiências eram opacas e quebradiças, indicando a formação de uma solução sólida, sem a presença da fase estequiométrica esperada.

Para o estudo da influência da estequiometria de partida foram sintetizados, sob fluxo de HF, materiais com diferentes composições. Os lotes foram preparados nos próprios cadinhos de platina do sistema de μ -PD. A **Tabela 4.1** mostra os detalhes da preparação deste lotes. Os dois primeiros lotes foram preparados pela fusão de cristais estequiométricos de YLF adicionando-se cristais de LiF nas composições da proporção YF₃:LiF de 45,5:54,5 mol% e 47,6:52,4 mol%. Estas proporções correspondem ao excesso de LiF de 20 mol% e de 10 mol%, respectivamente. O terceiro e o quarto lote foram obtidos pela fusão direta dos componentes comerciais nas proporções YF₃:LiF de 47,6:52,4 mol% e 48,8:51,2 mol%, correspondendo ao excesso de LiF de 10 mol% e de 5 mol%, respectivamente.

Tabela 4.1 – Descrição dos lotes utilizados como carga inicial para o puxamento de fibras de YLF puro no sistema de μ -PD.

Lote #	Composição inicial YF₃:LiF (mol %)	Material de partida
1	45,5 : 54,5	Cristais purificados de YLF e adição de cristais de LiF
2	47,6 : 52,4	Cristais purificados de YLF e adição de cristais de LiF
3	47,6 : 52,4	Fusão direta de YF ₃ e LiF sob fluxo de HF
4	48,8 : 51,2	Fusão direta de YF ₃ e LiF sob fluxo de HF

Experiências de puxamento de fibras de YLF com tais composições de partida foram realizadas utilizando-se cadinhos de platina pura com capilares de 0,8 mm de diâmetro e 2 mm de comprimento. A câmara foi aquecida sob vácuo e o crescimento foi realizado sob fluxo de Ar de 0,2 l/min. Para o início do processo, pequenos pedaços de cristais purificados de YLF foram utilizados como sementes. Em todas as experiências, após a fusão, obteve-se um líquido homogêneo e transparente.

O crescimento da fibra do primeiro lote, ou seja, o de composição de partida rica em 20 mol% de LiF, foi feito com velocidade de puxamento de 15 mm/h. Embora sem a formação de uma região perfeitamente transparente e monocristalina de YLF, foi observada uma distribuição de fases ao longo da fibra. A **Figura 4.17** mostra as

micrografias obtidas por MEV, usando elétrons retroespalhados, com diversos aumentos das regiões inicial, central e final.

Na série de fotos, observa-se a formação da fase YLF e da mistura eutética em todas as regiões da fibra, ocorrendo um aumento da proporção do eutético na região final. A região I (início da fibra) apresenta uma extensa solidificação da fase primária YLF (região cinza) e pequenas áreas com a solidificação do eutético onde as regiões escuras correspondem ao LiF e as regiões claras correspondem ao YLF. Na região II, observa-se também a presença das fases correspondentes à mistura eutética e ao composto YLF, mas tem-se uma maior distribuição do eutético nas bordas da amostra. Na região III (fim da fibra) observa-se uma microestrutura particular com a solidificação da fase primária YLF e do eutético, mas também com a formação de uma outra fase (região branca) identificada como YF_3 .

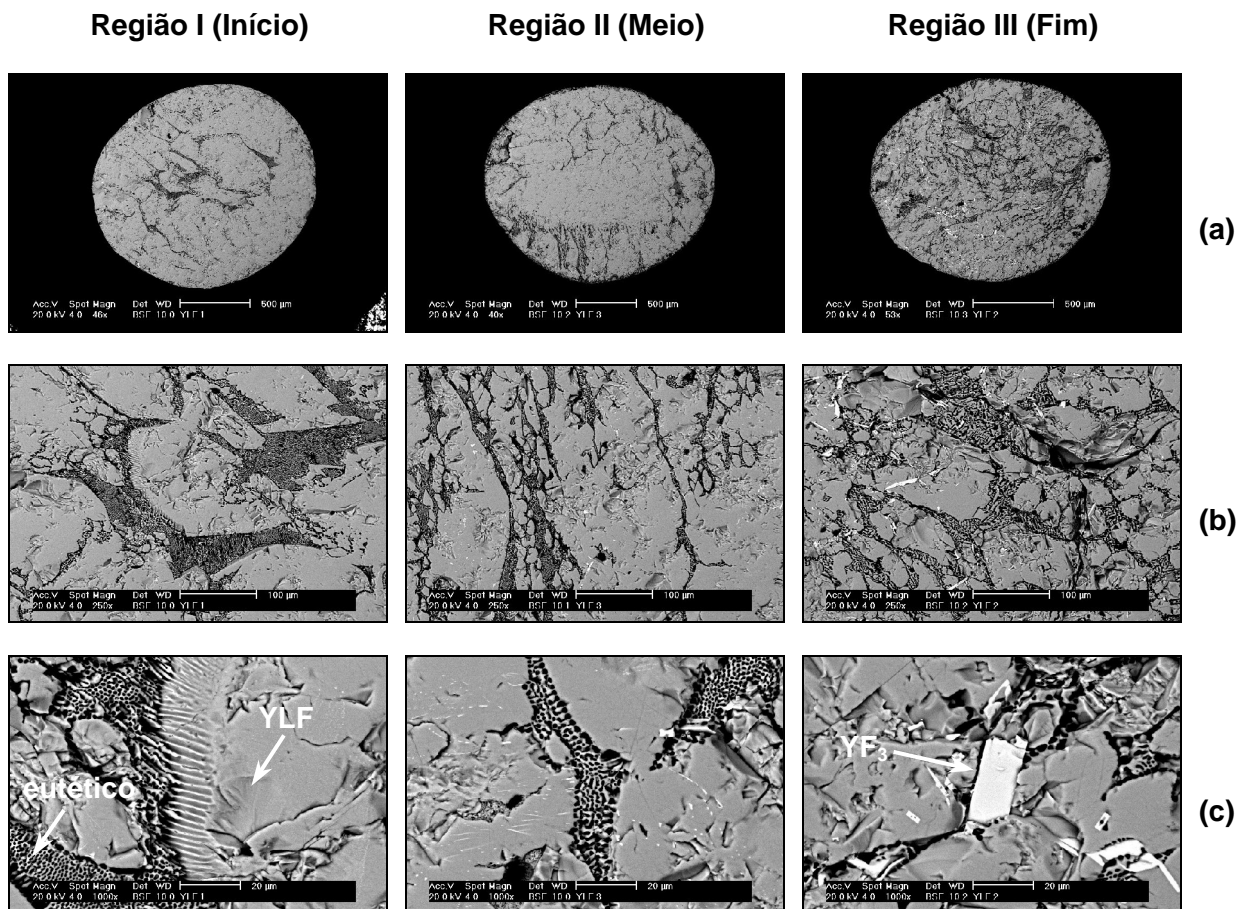


Figura 4.17 – Micrografias eletrônica de varredura de amostras de uma fibra de YLF crescida com 20 mol% de excesso de LiF, velocidade de puxamento de 15 mm/h e sob fluxo de Ar, em aumentos sucessivos: (a) escala de 500 µm, (b) escala de 100 µm e (c) escala de 20 µm.

A análise desta fibra, em particular, demonstrou que a taxa de puxamento utilizada no seu crescimento, bem como o excesso de 20 mol% de LiF na composição inicial, estavam muito acima do ideal. No início do processo, a composição e a alta taxa de resfriamento favorecem a solidificação do eutético. Mesmo sendo atingida a composição ideal pelas perdas de LiF do líquido, na região final a reação peritética não se completa. Na região final, observa-se claramente a segregação do YF_3 . Este efeito resulta, provavelmente, da alta taxa de resfriamento no processo de solidificação. Portanto, conclui-se que existe uma velocidade limite para o puxamento de fibras de fluoretos mais complexos, de fusão incongruente, como o YLF. As taxas elevadas de puxamento impedem a formação da fase principal, mesmo se a composição do líquido for adequada.

Em vista disto, os três lotes restantes foram puxados com velocidade de 7,5 mm/h. A **Figura 4.18** mostra as fibras obtidas com composição de partida com 10 mol% de excesso de LiF (lotes 2 e 3). Observa-se que as mesmas são translúcidas, o que indica que o líquido em fusão está próximo da composição ideal. De fato, pode-se observar no final do crescimento, a formação de uma pequena região com a fase estequiométrica transparente, mostrada no detalhe da figura.

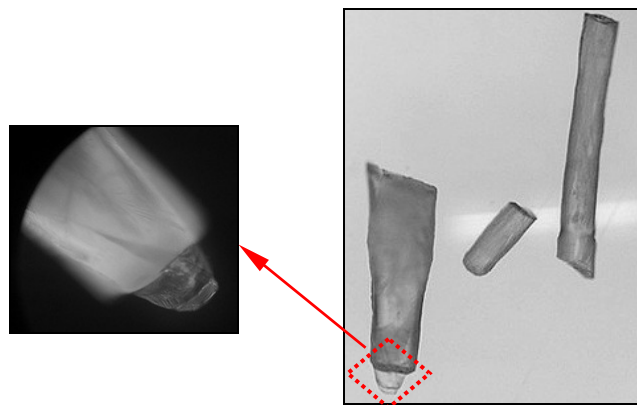
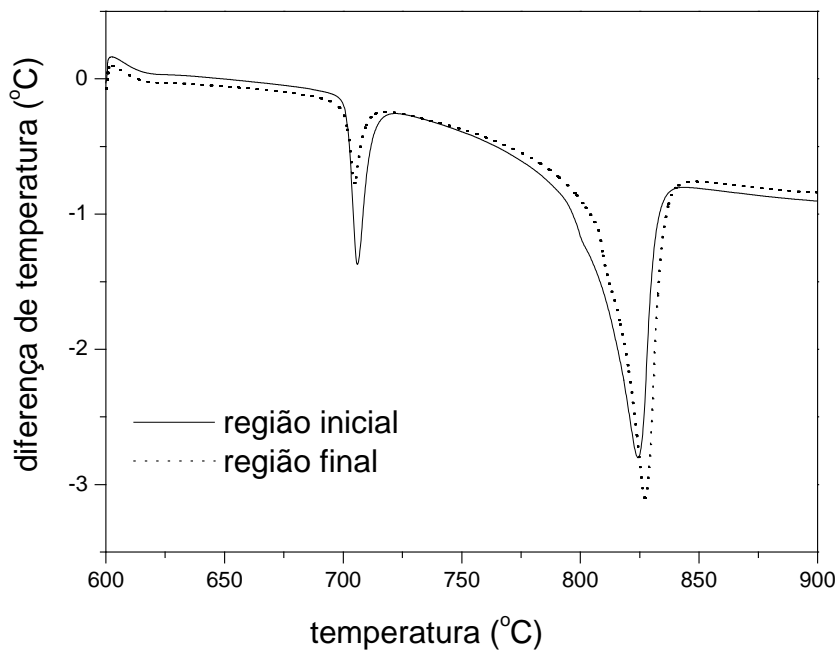
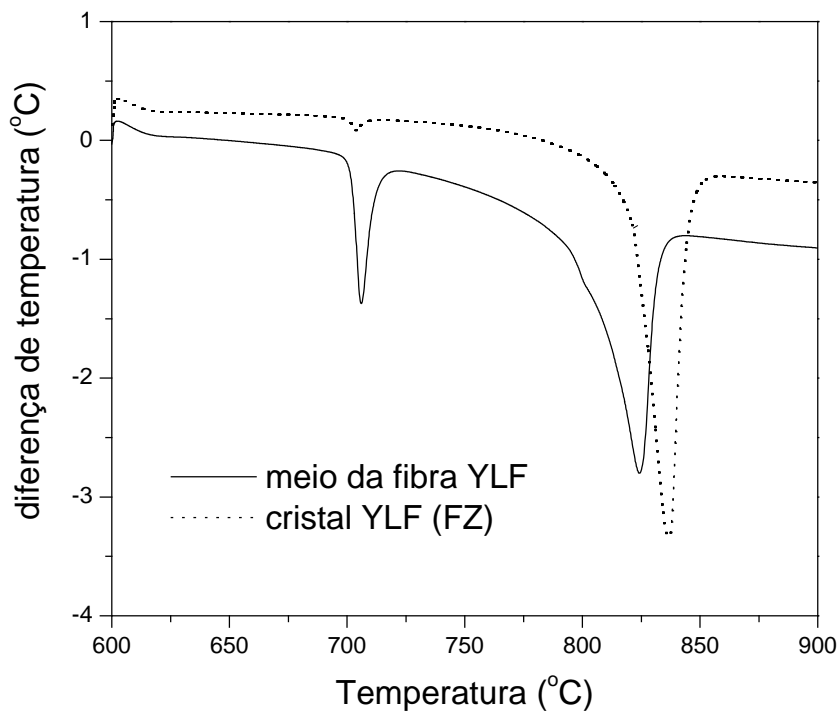


Figura 4.18 - Fibras de YLF obtidas com composição de partida $YF_3:LiF$ de 47,6:52,4 mol% (10 mol% de excesso de LiF).

As fibras obtidas foram divididas em duas partes iguais e as mesmas foram pulverizadas para caracterização por análise térmica. Na **Figura 4.19.a** são apresentadas as curvas DTA de aquecimento. Observam-se dois picos característicos nas temperaturas *onset* de 695 °C e, aproximadamente, 805 °C. Comparando-se a região inicial (primeira metade) e a região final (segunda metade), nota-se o estreitamento do pico de fusão característico do YLF com pequeno deslocamento da temperatura, e a redução da altura do pico relativo a temperatura de fusão do eutético.



(a)



(b)

Figura 4.19 - Curvas comparativas de DTA de aquecimento: fibra de YLF obtida com composição de partida $\text{YF}_3:\text{LiF}$ de 47,6:52,4 mol% (10 mol% de excesso de LiF - linha cheia) e cristal de YLF estequiométrico purificado pela técnica de fusão por zona (FZ - linha pontilhada).

Este comportamento indica a ocorrência de segregação dos componentes ao longo da fibra e, conseqüentemente, a variação da composição do líquido em fusão. As curvas DTA obtidas para a fibra de YLF e uma amostra de um cristal de YLF purificado pelo método de fusão por zona são comparadas no gráfico da **Figura 4.19.b**. As temperaturas de fusão são próximas, mas o pico de fusão na fibra é alargado e ligeiramente deslocado na temperatura em respeito ao cristal de YLF, indicando que a fase solidificada no puxamento da fibra está próxima da composição estequiométrica. A composição da fibra está ligeiramente deslocada para a esquerda do diagrama de fases deste sistema (**Fig. 2.2**), indicada pelo pico endotérmico acentuado com temperatura *onset* em 695 °C, correspondente à temperatura de fusão da fase eutética.

A fibra obtida a partir do quarto lote, ou seja, com excesso de 5 mol% de LiF na composição de partida, não apresentou, nestas condições experimentais, qualquer região de transparência ou homogeneidade. Verificou-se, também, que as fibras obtidas em todos os lotes apresentavam diâmetro irregular ao longo de seus comprimentos. Esta irregularidade do diâmetro é decorrente da dificuldade do ancoramento apropriado do menisco durante o puxamento das fibras de YLF. Este efeito é discutido a seguir.

4.2.4 Efeito da tensão superficial e capilaridade

No estudo dos parâmetros apresentados anteriormente, também foi verificado que, durante o processo de crescimento, o material líquido descia pelo capilar e, na sequência, subia pelas paredes externas do mesmo como conseqüência de um efeito de capilaridade, depositando-se na base externa do cadinho. Provavelmente, além do efeito de capilaridade, ocorre o molhamento completo do YLF em fusão sobre a platina do capilar e cadinho, apresentando um comportamento similar ao ilustrado nas **figuras 2.9 e 2.10 do Capítulo 2**. Observa-se a formação de um filme fino de líquido sobre a superfície externa do cadinho de platina. Este fenômeno dificulta o procedimento de toque da semente e formação do menisco. O puxamento da fibra é alimentado por este filme líquido e não é mais feito diretamente pelo orifício do capilar, como desejado. Conforme mencionado nas considerações teóricas, a fibra deve ser crescida pelo ancoramento preciso do menisco na extremidade do capilar.

Na **Figura 4.20** pode-se observar este efeito durante o processo de puxamento de uma fibra de YLF utilizando-se um cadinho de platina com um capilar de 0,8 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de comprimento. Neste caso, em particular, temos como líquido o YLF fundido em contato com a platina como sólido e, como gás, o argônio

(Ar) utilizado como atmosfera de crescimento. De acordo com a **Equação 2.4**, a condição de molhamento incompleto é dada pelo balanço das tensões superficiais entre sólido e gás, sólido e líquido e líquido e gás.

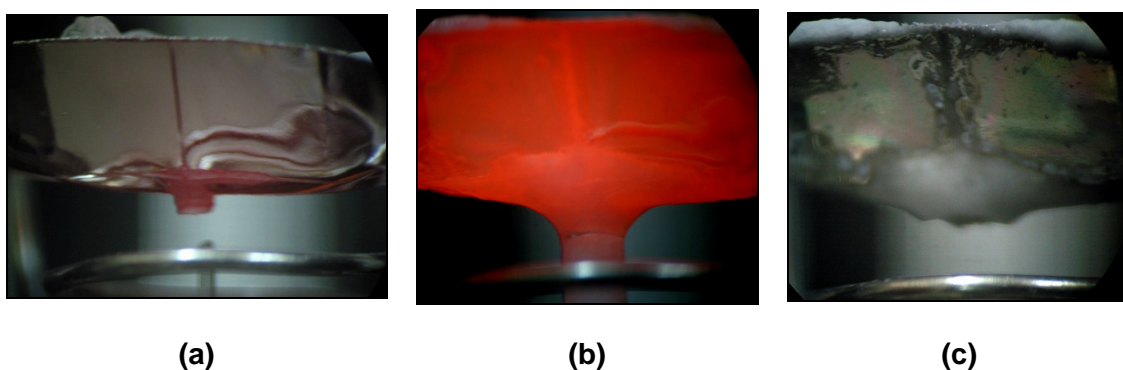


Figura 4.20 - Evolução do processo de crescimento de uma fibra de YLF em cadinho de platina sob fluxo de argônio pelo método μ -PD: **(a)** cadinho e capilar antes do processo de crescimento, **(b)** efeito de capilaridade e molhamento completo do líquido fundido sobre a platina do cadinho durante o puxamento da fibra e **(c)** aspecto do cadinho e capilar final.

Uma maneira para contornar este problema de molhamento e migração de material sobre o capilar, seria alterar a relação entre as tensões superficiais do sistema em questão, dado pelo sólido (cadinho de Pt), líquido (YLF em fusão) e gás (Argônio). Como a natureza do líquido não pode ser alterada, foram utilizadas, como variáveis, a natureza do cadinho e do gás. Considerando-se o comportamento reativo dos fluoretos e as próprias características do sistema de μ -PD, no qual o aquecimento é obtido pela passagem direta de corrente através do cadinho, existem poucas possibilidades viáveis para substituição do material do cadinho e tipo da atmosfera de crescimento. Contudo, tentativamente, foram realizadas algumas experiências com diferentes combinações de gás e material do cadinho, como ilustrado nos quadros da **Figura 4.21**.

Nestas experiências, utilizou-se uma composição do material de partida com excesso de 10mol% de LiF, sendo usados pedaços de cristais de YLF e LiF purificados por fusão por zona. Esta estequiometria de partida foi utilizada para minimizar os efeitos de evaporação do LiF para a obtenção da fase YLF estequiométrica.

A **Figura 4.21.a** mostra o sistema original, ou seja, fusão do YLF em cadinho de Pt pura sob fluxo de argônio. Primeiramente, foram realizadas experiências com cadinhos confeccionados por lâminas de Pt/Au (5%) com o propósito de modificar, mesmo que ligeiramente, a relação entre as tensões superficiais na interface de

crescimento. A alteração da Pt para Pt/Au não resultou em mudanças significativas no processo de migração do material para o exterior do capilar, como mostrado na **Figura 4.21.b**.

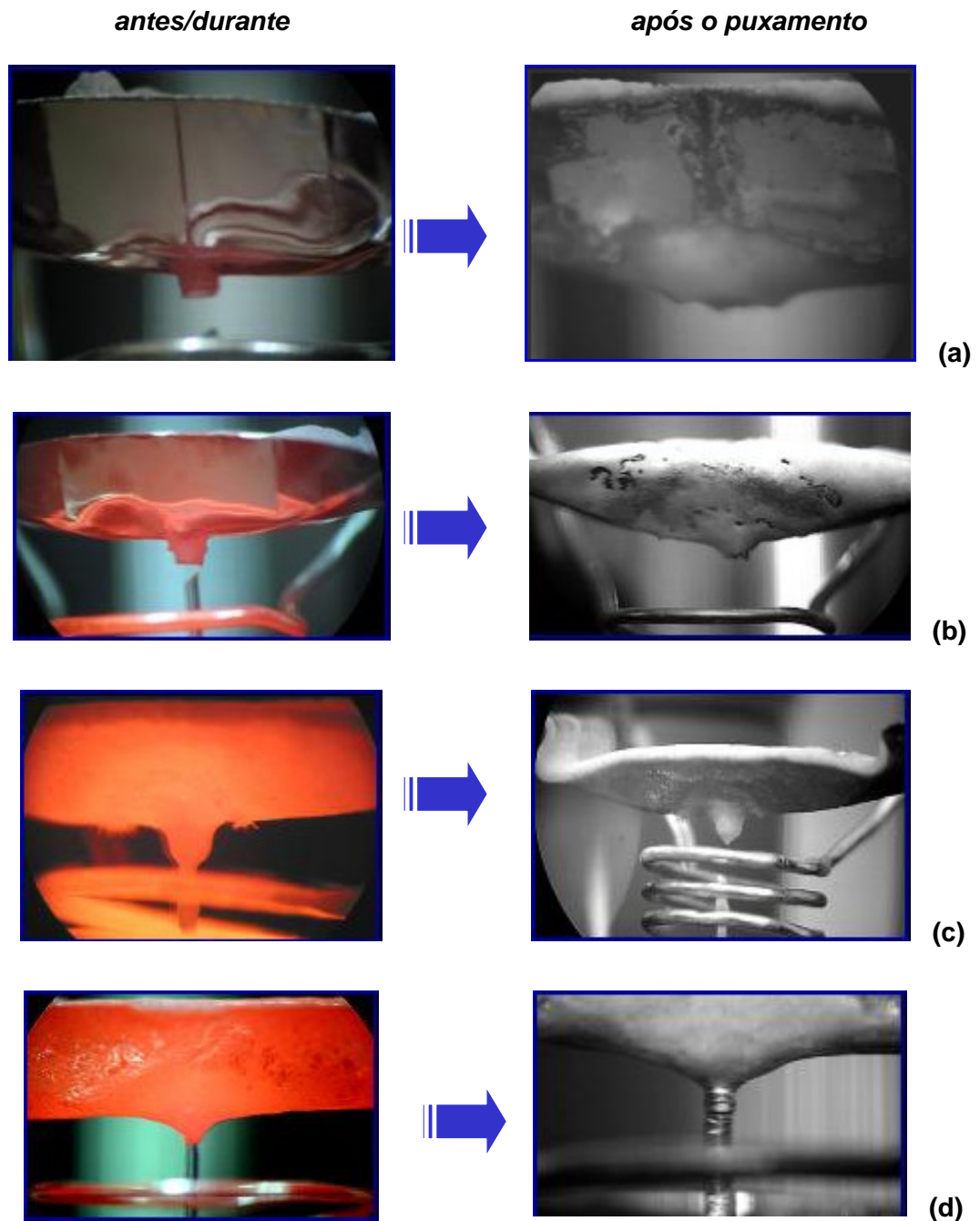
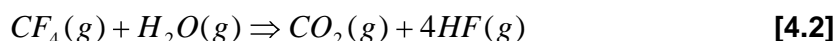


Figura 4.21 - Processo de crescimento de fibras de YLF com composição de partida com 10 mol% de excesso de LiF sob diferentes configurações de cadinho e atmosfera de crescimento: **(a)** cadinho de Pt e fluxo de argônio, **(b)** cadinho de 95% Pt/ 5% Au e fluxo de argônio, **(c)** cadinho de Pt e fluxo de nitrogênio e, **(d)** cadinho de Pt e fluxo misto de argônio e tetrafluoreto de carbono (CF_4).

Em respeito à mudança da atmosfera de crescimento, inicialmente, foram realizadas experiências trocando-se o gás Argônio (Ar) por Nitrogênio (N₂). O sistema foi previamente tratado com aquecimento a vácuo, sempre de forma análoga, e um fluxo de N₂ pré-purificado foi introduzido na câmara de crescimento. Para efeito comparativo, a fusão do material foi feita em cadinhos de platina pura. De fato, foi verificado um agravamento do problema de migração do material sobre o capilar com o uso do N₂, como ilustrado na **Figura 4.21.c**. Este agravamento pode ser uma consequência das propriedades intrínsecas deste gás. Além disto, verificamos a mudança do líquido em fusão de transparente para opaco e leitoso, isto mais rapidamente do que o observado nas experiências anteriores de fusão deste material em cadinhos de platina sob fluxo de Ar. Este efeito deve ocorrer, provavelmente, em razão da natureza do gás utilizado.

Além do N₂, foram feitas experiências de puxamento de fibras de YLF em atmosfera mista de Ar e tetrafluoreto de carbono (Ar+CF₄). Este procedimento reduziu o efeito de molhamento e migração de material no capilar e cadinho, mas não o eliminou completamente, como pode ser observado na **Figura 4.21.d**. Este efeito depende de fatores intrínsecos das propriedades físico-químicas do processo de puxamento de fibras de YLF pelo método de μ -PD. Entretanto, a redução destes efeitos permitiram proceder o toque da semente e o puxamento da fibra alimentado pelo líquido interno do capilar.

Além dos efeitos discutidos acima, outro resultado positivo do uso do fluxo misto de Ar e CF₄ foi sobre a redução na formação de oxi-fluoretos após a fusão do material. O CF₄ é um agente reativo bastante utilizado no crescimento de fluoretos. Este composto reage a partir de 850 °C com moléculas de água presentes na atmosfera de crescimento por meio da reação [126]:



Este processo resulta na eliminação da água do ambiente e, também, na formação de HF em quantidades muito pequenas. Em geral, a concentração de HF resultante desta reação é pequena o suficiente para não resultar em corrosão acelerada dos componentes do sistema, porém o bastante para eliminar a contaminação residual da atmosfera de crescimento.

4.2.5 Determinação dos parâmetros experimentais de crescimento estável e de reproducibilidade no puxamento de fibras de LiYF_4

Conforme visto anteriormente, o efeito de oxidação do YLF aumenta o grau de incongruência do mesmo. Como o efeito de contaminação foi fortemente reduzido pelo uso da atmosfera mista de Ar e CF_4 , um segundo estudo da estequiometria de partida foi conduzido. Foram utilizadas, como composição de partida $\text{YF}_3:\text{LiF}$ as seguintes proporções: 47,6 mol%:52,4 mol%, 48,8 mol%:51,2 mol% e 49,5 mol%:50,5 mol%. Como carga inicial para o puxamento, foram utilizados pequenos pedaços de cristais de YLF estequiométrico pré-purificado e adicionado a este material cristais de LiF, também previamente purificados, resultando num excesso de 10, 5 e 2 mol % de LiF, respectivamente.

Previamente ao puxamento, a câmara de crescimento foi tratada termicamente sob vácuo. Todas as experiências foram feitas em cadinho de platina com capilar de 0,8 mm de diâmetro e 2 mm de comprimento, velocidade de puxamento de 7,5 mm/h e fluxo de Ar+ CF_4 de 0,2 l/min. Apesar do uso do CF_4 ser adequado para evitar a formação de oxifluoretos no crescimento destas fibras, observou-se um leve ataque na base da cúpula de quartzo da câmara de crescimento e nos contatos elétricos do cadinho. Para reduzir este ataque, foi utilizado um fluxo misto de argônio com cerca de 25% de CF_4 .

O maior rendimento da fase estequiométrica na fibra crescida foi obtido para a composição de partida com excesso de 5 mol% de LiF, ou seja, a proporção $\text{YF}_3:\text{LiF}$ de 48,8 : 51,2 mol%. Neste crescimento, a fase estequiométrica YLF foi atingida 10 mm após o início do puxamento (transiente de reação peritética), resultando numa fibra transparente, brilhante e homogênea, e monocristalina com a presença das linhas de crescimento, como mostrada na **Figura 4.22**. A fase estequiométrica YLF ocupou 60 mm em um comprimento total de 70 mm.

A fibra crescida com excesso de 10 mol% de LiF na estequiometria de partida atingiu a fase estequiométrica, também transparente, brilhante e homogênea, somente 25 mm após o transiente peritético. Já a fibra obtida com excesso de 2 mol% de LiF na composição inicial apresentou-se translúcida em todo seu comprimento de 70 mm.

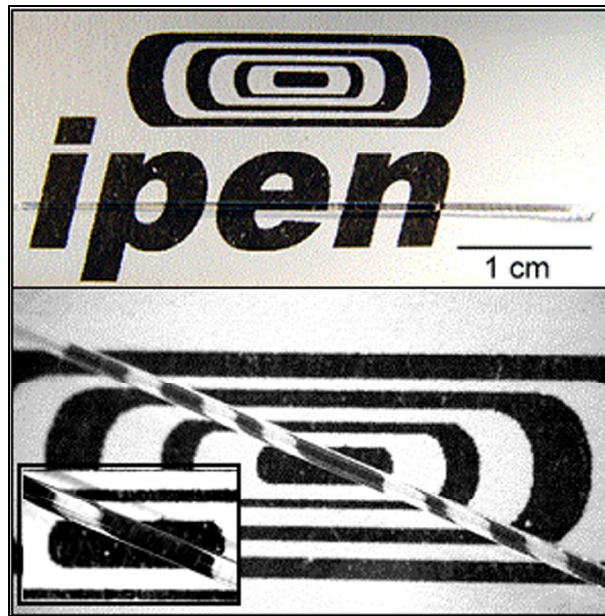


Figura 4.22 - Aspecto geral e detalhes de uma fibra de YLF crescida com excesso de 5 mol% de LiF na composição de partida, cadinho de Pt com capilar de 0,8 mm de diâmetro, velocidade de puxamento de 7,5 mm/h e fluxo de Ar+CF₄.

Praticamente, durante todo o processo de puxamento de fibras de YLF, o líquido em fusão apresentou-se transparente. Apenas no final do crescimento e com o consumo deste líquido, o mesmo torna-se levemente opaco. A caracterização por difração de raios-X do material remanescente no cadinho após o puxamento da fibra é mostrada na **Figura. 4.23**. Foram identificadas as fases YLF, LiF e Y₅O₄F₇ no difratograma. Este efeito final deve-se à mudança de composição resultante do enriquecimento do líquido em relação à fase LiF e à contaminação residual por reação de hidrólise. Esta contaminação é decorrente, provavelmente, de traços de umidade ainda presentes no fluxo de Ar.

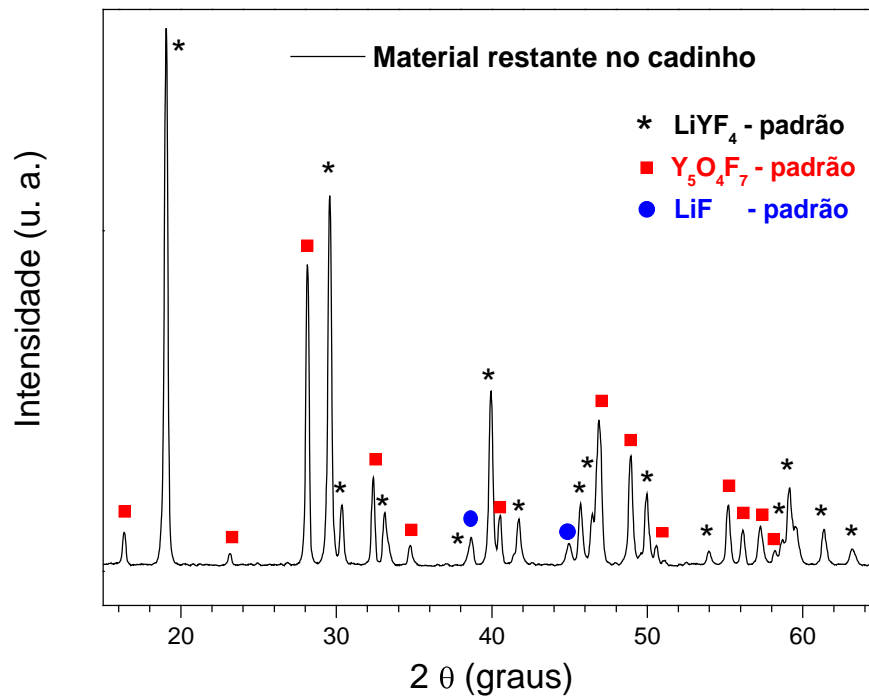


Figura 4.23 - Difratoograma de raios-X do material restante no cadinho após o crescimento de uma fibra de YLF.

4.2.6 Caracterização das fibras de LiYF_4

Caracterização estrutural

Para uma melhor ilustração da distribuição de fases, é mostrada na **Figura 4.24** uma sequência de micrografias ópticas das diversas regiões ao longo da fibra de YLF crescida com um excesso de 10 mol% em LiF sob atmosfera mista de Ar e CF_4 . Tem-se inicialmente a cristalização de uma região translúcida (**Fig. 4.24.a**). Em seguida observa-se uma região de transição com o início da reação peritética para formação da fase estequiométrica LiYF_4 (YLF). Neste ponto a composição do líquido em fusão torna-se ideal para a cristalização da fase YLF (**Fig. 4.24.b**). Esta fase, transparente e cristalina, se prolonga conforme o puxamento da fibra (**Fig. 4.24.c**). Nesta região, é interessante notar que a fibra apresenta linhas de crescimento em sua morfologia. Estas linhas são, em geral, observadas nos monocristais de YLF perfeitamente orientados

crescidos pelo método Czochralski sendo, portanto, uma boa indicação da qualidade cristalina e orientação da fibra crescida. Conforme o processo de puxamento e cristalização evolui, a composição do líquido é enriquecida em LiF. No final do puxamento é observada a formação de uma região opaca (**Fig. 4.24.d**), característica da formação da fase eutética.

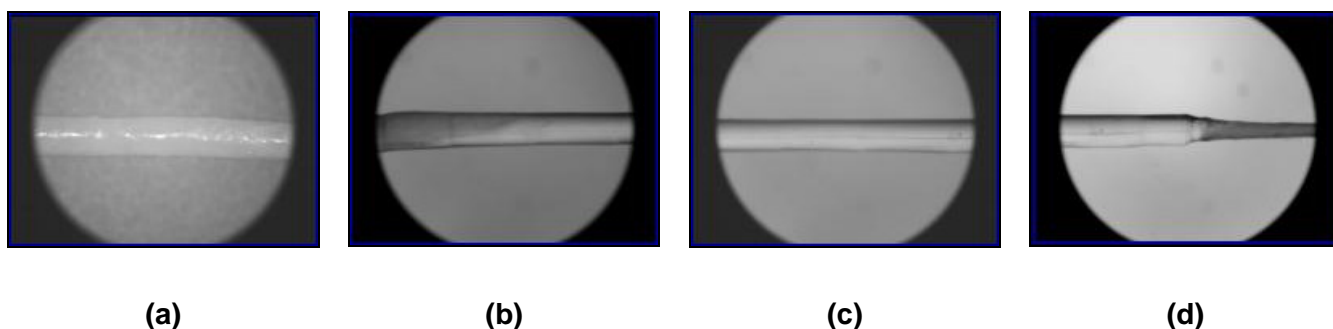


Figura 4.24 - Regiões de uma fibra de YLF crescida com 10 mol% de excesso de LiF, diâmetro de 0,8 mm, velocidade de puxamento de 7,5 mm/h e sob fluxo de Ar+CF₄: **(a)** região inicial de aproximadamente 25 mm de comprimento; **(b)** início da formação da fase estequiométrica; **(c)** região cristalina, homogênea e transparente da fase YLF de aproximadamente 30 mm; **(d)** região final da fibra com início da cristalização da mistura de composição eutética.

A fim de observar as diferentes fases ao longo da fibra, as regiões correspondentes ao início, meio e final foram caracterizadas por DRX e MEV. Comparando-se os difratogramas das amostras na forma de pó das três regiões distintas (**Figura 4.25**) observa-se a presença majoritária da fase YLF em todas as amostras.

No difratograma da amostra da região inicial, foi observada a presença de um pico adicional de baixa intensidade relativa. Este pico corresponde à reflexão de máxima intensidade da família de planos [111] da fase YF₃. Esta fase pode ser também observada na micrografia da **Figura 4.26.a** na forma de agulhas brancas correspondentes aos precipitados de YF₃ dentro da matriz YLF (cinza claro).

Todos os picos observados no difratograma da fase estequiométrica (região central) correspondem ao composto YLF, também evidenciado pela larga região homogênea da micrografia mostrada na **Figura 4.26.b**.

A presença adicional dos picos correspondentes à fase LiF foi detectada no final da fibra, conforme já esperado, em razão da formação do eutético, que é uma mistura das fases YLF e LiF. Este resultado é confirmado pela micrografia da **Figura 4.26.c**. Ao final da solidificação, microestruturas regulares da mistura eutética, composta

por LiF (região escura) e YLF (região cinza claro), estão embebidas na fase primária majoritária YLF.

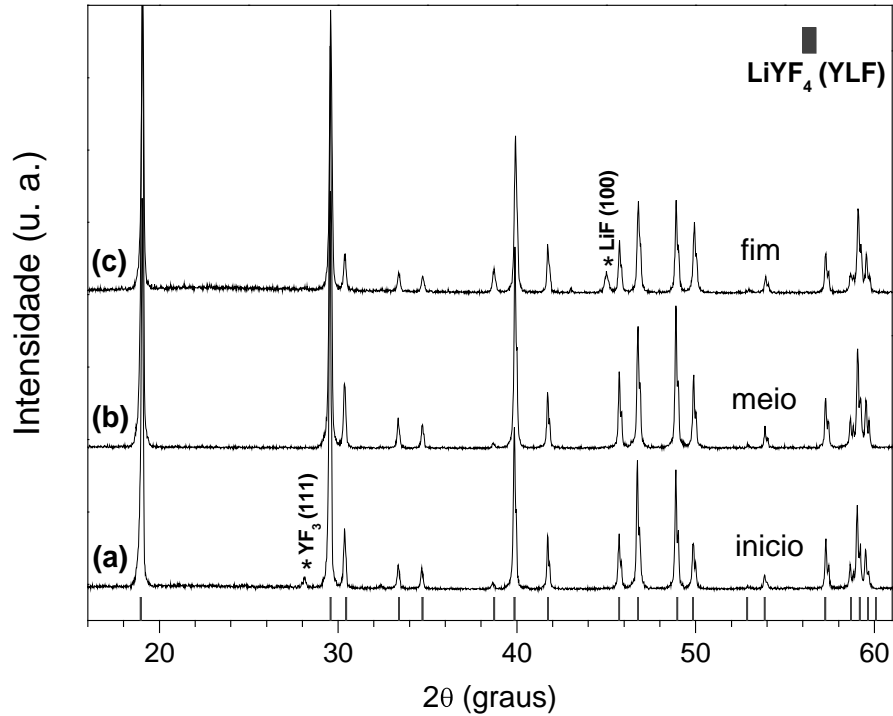


Figura 4.25 - Difratoograma de raios-X das regiões correspondentes ao início, meio e fim de uma fibra de YLF crescida com 10 mol% de excesso de LiF.

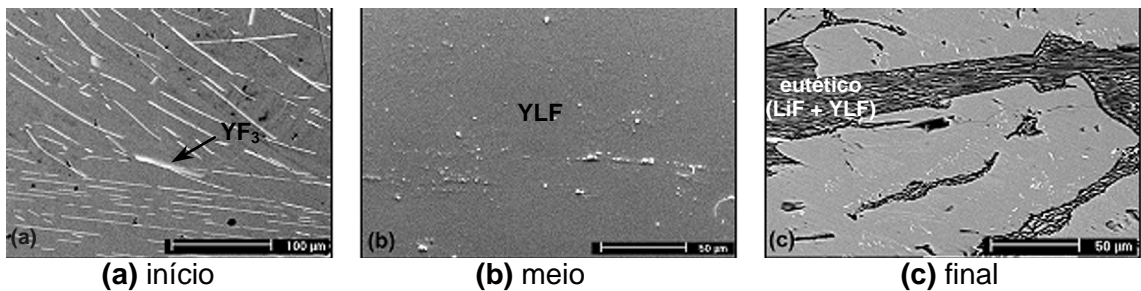


Figura 4.26 - Micrografias eletrônica de varredura das diferentes regiões de uma fibra de YLF puro.

Embora o difratômetro de raios-X utilizado seja normalmente empregado para a análise de amostras na forma de pó, foi realizada uma varredura contínua utilizando a fibra em sua forma original, com a finalidade de verificar uma possível orientação cristalográfica na mesma. Conforme pode ser observado na **Figura 4.27**, registrou-se apenas um pico de difração de alta intensidade para o ângulo de difração igual a $39,7^\circ$,

correspondente à reflexão preferencial de uma única família de planos cristalográficos com indexação correspondente à direção [121], indicando que a fibra é monocristalina.

Apesar da dificuldade de alinhamento entre a amostra e o feixe em virtude da dimensão reduzida das amostras, foram feitas medidas quanto as características cristalográficas das fibras pelo método Laue de difração de raios-X. A fotografia foi feita pelo retroespalhamento do feixe de raios-X incidentes perpendicularmente sobre uma superfície seccionada naturalmente da fibra. Os resultados mostram que a fibra de YLF é um monocristal com boa qualidade cristalina, como pode ser observado pelos pontos de difração bem definidos da **Figura 4.28.a**. A imagem foi tratada e a simulação mostra que a superfície seccionada corresponde ao plano (103), como mostrado na **Figura 4.28.b**. O ângulo medido, diretamente na amostra, entre o plano de clivagem e a direção de crescimento é igual a 35° . Este resultado é equivalente ao valor do ângulo formado entre o plano(103) e a direção [001].

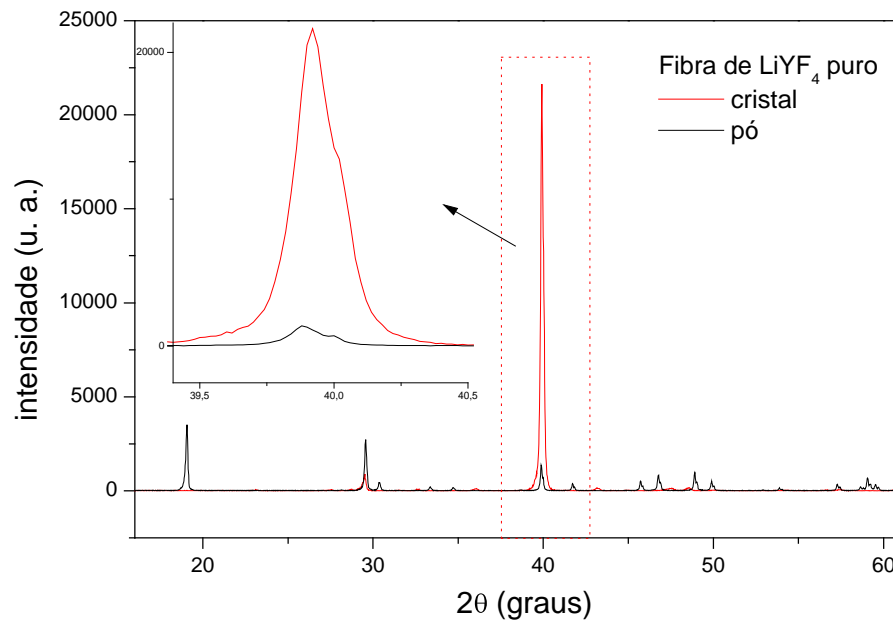


Figura 4.27 - Curva de difração de raios-X de uma fibra monocristalina de YLF na sua forma original (cristal) após o crescimento.

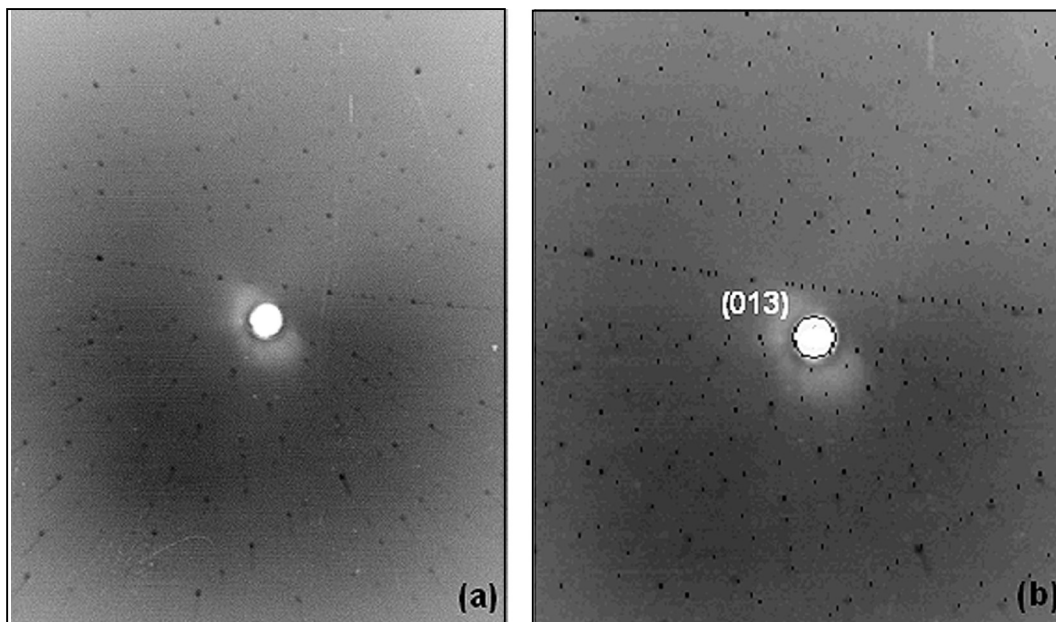


Figura 4.28 – Figura de difração de raios-X obtida pelo método Laue de retroespalhamento da fase monocristalina e estequiométrica da fibra de YLF puro: **(a)** fotografia e **(b)** simulação da direção cristalográfica.

Caracterização óptica

Ainda, a fim de verificar a qualidade óptica da fibra de YLF puro, foi feita a caracterização por espectroscopia Raman de espalhamento depolarizado. Para efeito comparativo, foram analisadas uma amostra da fibra e uma amostra de um cristal volumétrico crescido pelo método Czochralski. A **Tabela 4.2** apresenta uma lista das frequências de todos os fônons Raman do YLF.

Tabela 4.2 - Frequências e indicação dos fônons Raman ativos do YLF (300 K, 1 atm).

Frequência (cm ⁻¹)					Simetria do fônon
Ref. [127]	Ref. [128]	Ref. [129]	Ref. [130]	Ref. [131]	
			151	151	<i>A_g</i>
153	158	149	154	154	<i>E_g</i>
177	177	167	174	173	<i>B_g</i>
199	203	193	199	198,5	<i>E_g</i>
248	251	241	246	246	<i>B_g</i>
264	269	261	265	265	<i>A_g</i>
329	329	322	326	326	<i>E_g</i>
329	331	323	327	326,5	<i>B_g</i>
368	376	369	373	372,5	<i>E_g</i>
382	382	375	379	379	<i>B_g</i>
425	426	422	427	426	<i>A_g</i>
427	430	423	427	426	<i>B_g</i>
446	450	442	447	446	<i>E_g</i>

A **Figura 4.29** mostra os espectros Raman das amostras analisadas. Os espectros Raman apresentados são similares e os valores das larguras de banda à meia-altura são muito próximos, indicando que as amostras apresentam as mesmas propriedades estruturais e qualidade óptica. Nem todos os picos apresentados na **Tabela 4.2** puderam ser detectados, pois alguns deles podem apresentar intensidade de mesma magnitude do ruído experimental e/ou sua medida seria possível apenas com a polarização da radiação. Apesar disto, quatro dos principais picos dos espectros Raman puderam ser comparados. Os resultados do ajuste gráfico destes picos são mostrados na **Tabela 4.3** e, com base nos mesmos, pode-se concluir que não há diferenças significativas entre as duas amostras.

Tabela 4.3 - Resultados do ajuste gráfico dos picos dos espectros de deslocamento Raman do YLF puro na forma de fibra (μ -PD) e do cristal volumétrico obtido pela técnica Czochralski (Cz).

Pico #	Deslocamento Raman (cm-1)	Cristal Czochralski	Fibra cristalina μ -PD
1	Posição	267,5	267,7
	Largura $\frac{1}{2} h$	10,2	10,1
2	Posição	328,7	329,1
	Largura $\frac{1}{2} h$	10,5	10,7
3	Posição	381,1	380,9
	Largura $\frac{1}{2} h$	10,4	10,3
4	Posição	428,7	429,2
	Largura $\frac{1}{2} h$	10,4	10,1

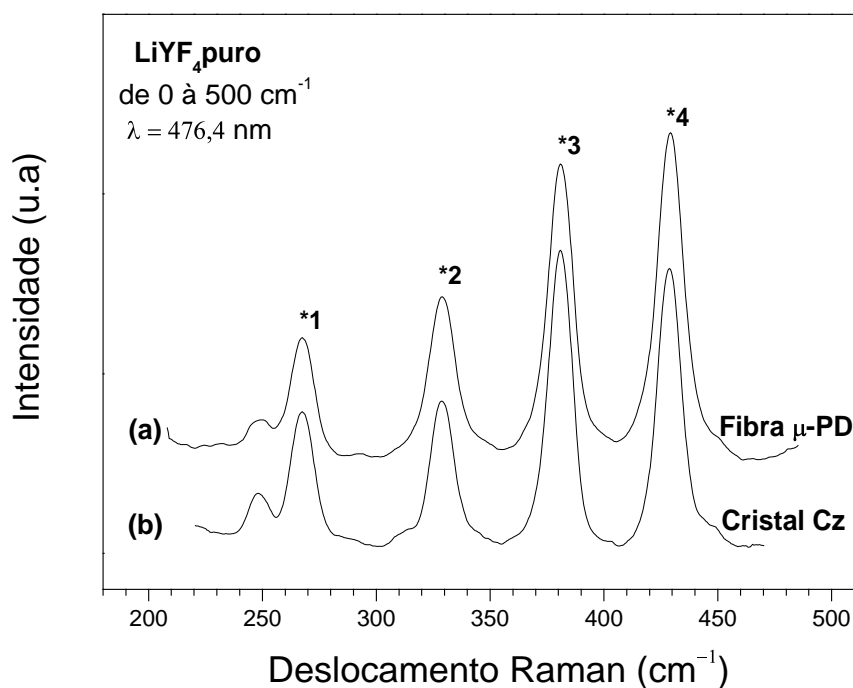


Figura 4.29 – Espectro do deslocamento Raman depolarizado do YLF puro: (a) cristal crescido pela técnica Czochralski (Cz) e (b) fibra crescida pela técnica de μ -PD.

Nas condições otimizadas, as fibras de YLF são obtidas de forma reprodutível e apresentam transparência, homogeneidade e qualidade óptica similares aos cristais volumétricos obtidos por outros métodos. Parte destes resultados foram publicados recentemente no Journal of Crystal Growth [90].

4.3 Crescimento de fibras de $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$

Uma vez estabelecidos os parâmetros experimentais para a obtenção de fibras monocristalinas de YLF não-dopadas com boa qualidade, passou-se ao estudo do procedimento para obtenção das fibras dopadas com terras raras. Optou-se, inicialmente, por dois elementos das terras-raras: Os íons trivalentes érbio (Er) e neodímio (Nd). O comportamento de fusão incongruente dos tetrafluoretos de lítio e terras raras diminui com o aumento do número atômico do lantanídeo. No caso da dopagem do LiYF_4 com érbio, o caráter de fusão incongruente deste composto reduz com o aumento da dopagem no mesmo, sendo que o Y pode ser totalmente substituído pelo Er resultando na formação do composto LiErF_4 .

Diferentemente do comportamento do Er na matriz YLF, o Nd, como dopante, aumenta o grau de incongruência e a concentração máxima de Nd nesta matriz é limitada. O coeficiente de segregação do íon Nd nos cristais de YLF crescidos pelo método Czochralski é de 0,33 [132], ou seja, o cristal tende a rejeitar a incorporação do dopante e sua distribuição não é homogênea ao longo do mesmo. No entanto, o YLF:Nd, em particular, é utilizado como meio laser ativo para diversas aplicações. Entre as matrizes de fluoretos, este material apresenta vantagens para o bombeamento por laser de diodo.

Em vista de suas propriedades diferentes, os íons de terras-raras Er e Nd foram escolhidos como dopantes para o crescimento da matriz YLF na forma de fibras. Contudo, é importante ressaltar que ambos são importantes nas aplicações em dispositivos ópticos. O estudo do processo de puxamento destes materiais se destina ao crescimento de fibras monocristalinas longas e com alta qualidade óptica para a construção de sistemas laser compactos bombeados por diodo.

4.3.1 Condições experimentais para o puxamento de fibras de LiYF_4 dopadas com erbio (Er) e neodímio (Nd)

Nas experiências de crescimento de fibras monocristalinas de YLF dopadas com Er, foram utilizados pedaços de cristais de YLF:Er crescidos pela técnica Czochralski com concentrações conhecidas do dopante. Nestas experiências foram utilizados cadinhos de Pt pura com capilar de 0,8mm de diâmetro e 2 mm de comprimento em condições de tratamento análogas às utilizadas para o crescimento do YLF puro. O material de partida utilizado foi preparado com 5 mol% de excesso de LiF e com dopagens de 40 mol% e 10 mol% de Er.

No processo de crescimento destas fibras foi observado que a migração de material nas paredes do cadinho durante o processo de fusão ocorre de forma um pouco mais intensa no material dopado, inclusive com o aumento do teor do dopante, como mostrado na sequência de fotos da **Figura 4.30**. Isto ocorre por causa da alteração do valor da tensão superficial do líquido, favorecendo o efeito de capilaridade. Entretanto, este efeito não impediu o ancoramento do menisco e, conseqüentemente, o crescimento da fase estequiométrica de forma controlada, **Figura 4.30.b**. Nesta figura, observa-se a região de transiente da reação peritética, com cerca de 1 cm de comprimento, dada pelo excesso de LiF na composição de partida, de forma análoga ao crescimento das fibras de YLF puro. A região final do capilar manteve-se livre do filme líquido e o crescimento foi alimentado apenas pelo material que era puxado pelo canal do tubo capilar, conforme pode ser observado na fotografia da **Figura 4.30.c**. A **Figura 4.30.d** mostra a parte interna do cadinho onde o material de partida foi depositado. Nesta fotografia pode ser observada a solidificação do material fundido migrado para as bordas do cadinho. O líquido que permaneceu na base do cadinho foi totalmente consumido no puxamento da fibra.

O aspecto geral das fibras de YLF:Er dopadas com 40 mol% e 10 mol% pode ser observado na **Figura 4.31**. As fibras são homogêneas, livres de trincas, e a fase estequiométrica é transparente e monocristalina.

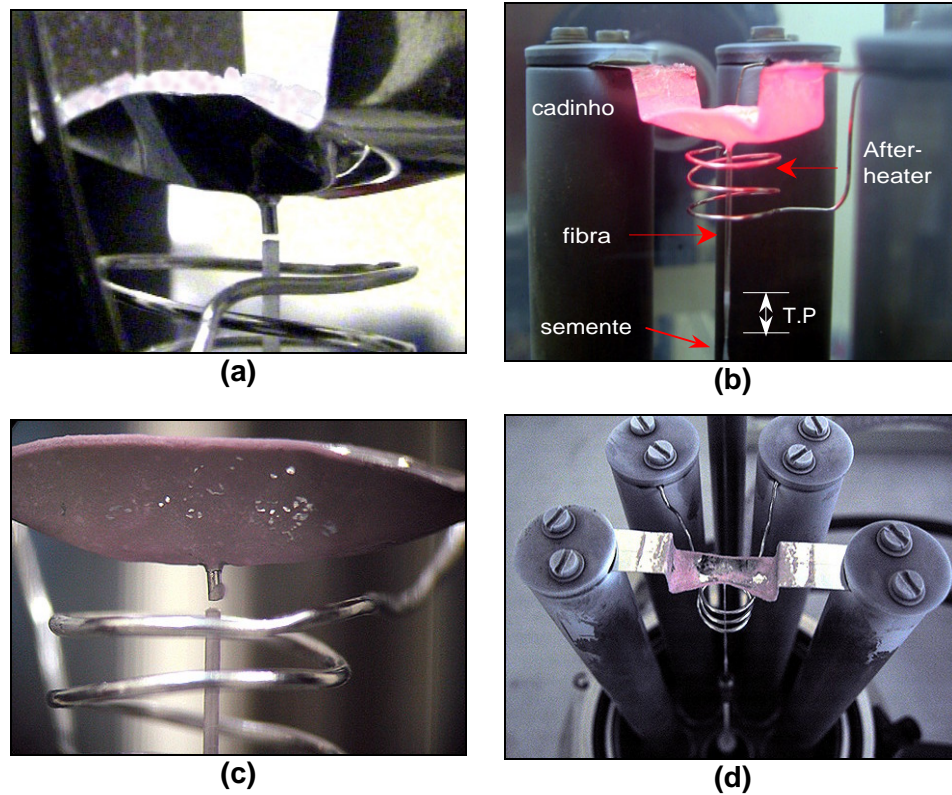


Figura 4.30 – Aspecto do cadinho durante o crescimento de uma fibra monocristalina de $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ (40 mol % Er): **(a)** antes do processo de fusão, **(b)** estado estacionário de crescimento da fibra (T.P. :transiente peritético), **(c)** final do processo de puxamento da fibra e **(d)** vista da parte interna do cadinho após o crescimento.

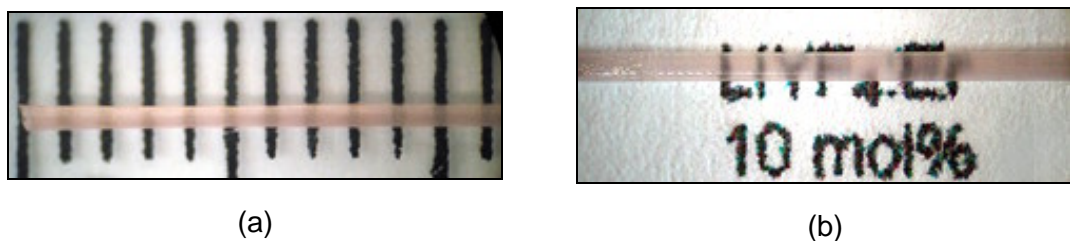


Figura 4.31 - Aspecto geral das fibras monocristalinas de $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ com dopagens de: **(a)** 40 mol % Er e **(b)** 10 mol% Er (escala da régua em mm).

As fibras de $\text{YLF}:\text{Nd}$ foram crescidas em condições análogas às fibras de $\text{YLF}:\text{Er}$. Para o crescimento foram utilizados pedaços de cristais de $\text{YLF}:\text{Nd}$ crescidos pela técnica Czochralski com concentração nominal de 1,7 mol% de Nd. A carga inicial

do material para o puxamento foi preparada com excesso de 5 mol% de LiF. A **Figura 4.32** mostra o aspecto geral da fibra de YLF:Nd obtida. A fibra tem comprimento total de 45 mm.

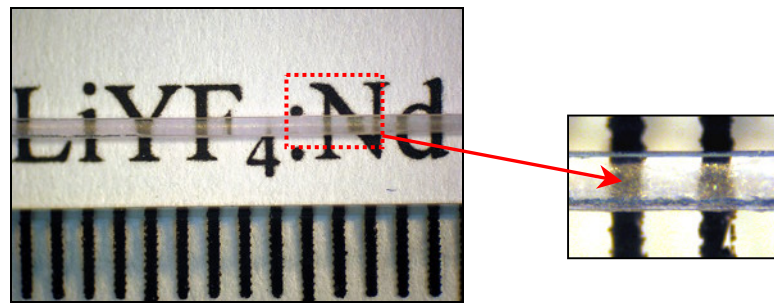


Figura 4.32 - Aspecto geral das fibras monocristalinas de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ com dopagem nominal de 1,7 mol % Nd (escala da régua em mm).

A fase estequiométrica, com cerca de 35 mm de comprimento, é transparente. No entanto, a micro-estrutura da fibra não é homogênea em toda a sua extensão, a mesma apresenta regiões com segregação e micro-trincas, como mostrado na **Figura 4.33**. As regiões com micro-trincas concentram-se na porção entre o transiente de reação peritética e a fase estequiométrica homogênea.

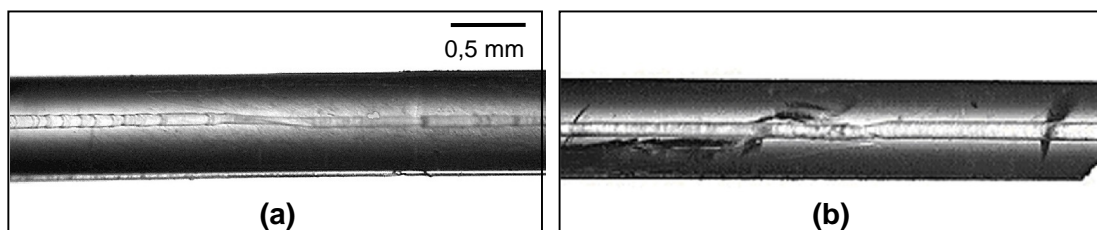


Figura 4.33 – Microscopia óptica de transmissão da fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ com dopagem nominal de 1,7 mol % Nd: **(a)** região sem trincas e **(b)** região com trincas.

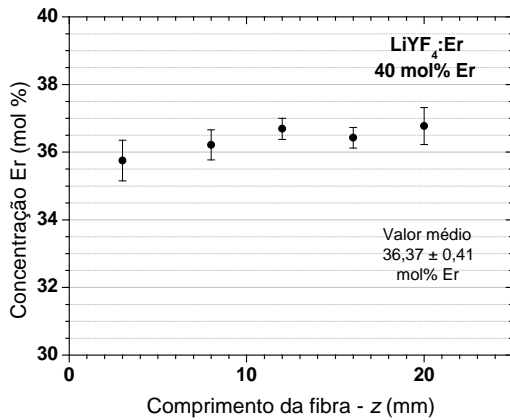
4.3.2 Caracterização das fibras de LiYF_4 dopadas com érbio e neodímio

Incorporação do dopante

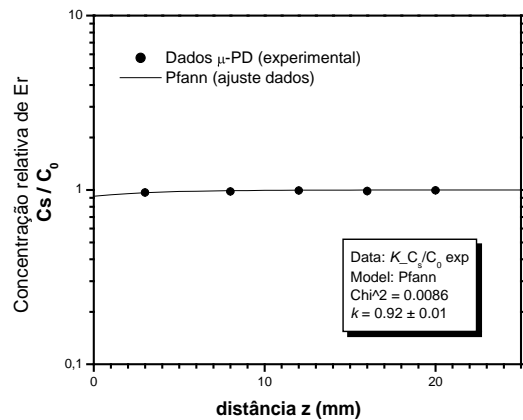
As fibras obtidas foram analisadas por fluorescência de raios-X para a determinação do teor de dopante. As medidas foram feitas após a reação peritética no sólido, ou seja, a referência do eixo de puxamento da fibra em $z = 0$ é dada no início da formação da fase estequiométrica YLF.

Como resultado, para o caso do Er^{3+} , é esperada uma distribuição homogênea ao longo da fase YLF, uma vez que este íon apresenta coeficiente de segregação efetivo próximo à unidade nesta matriz na forma volumétrica. As **figuras 4.34.a e 4.35.a** mostram os gráficos da concentração do dopante ao longo das fibras de YLF dopadas nominalmente com 40 mol% e com 10 mol% de Er, respectivamente. A concentração de Er é praticamente uniforme ao longo do comprimento das mesmas.

A distribuição de Er^{3+} ao longo das fibras foi aproximada pela relação de Pfann (**Equação 2.14**). Os dados experimentais foram ajustados graficamente à equação, como mostrado nas **figuras 4.34.b e 4.35.b**. O valor do coeficiente de distribuição efetivo k do Er^{3+} nas fibras de YLF é de 0.92 ± 0.01 e 0.90 ± 0.04 para as fibras com dopagens nominais de 40 e 10 mol%, respectivamente. Para estes ajustes, foram considerados $C_0 = 9,8$ mol% para a fibra dopada nominalmente com 10 mol% e $C_0 = 37$ mol% para a fibra dopada nominalmente com 40 mol%, indicados pelos valores máximos de medida do teor do dopante nas fibras. O comprimento l da zona líquida considerada é de 2,5 mm.

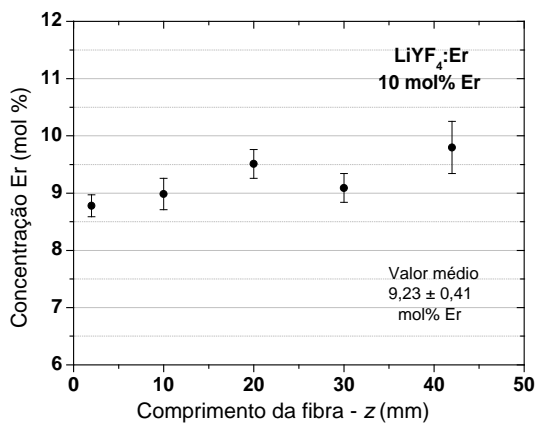


(a)

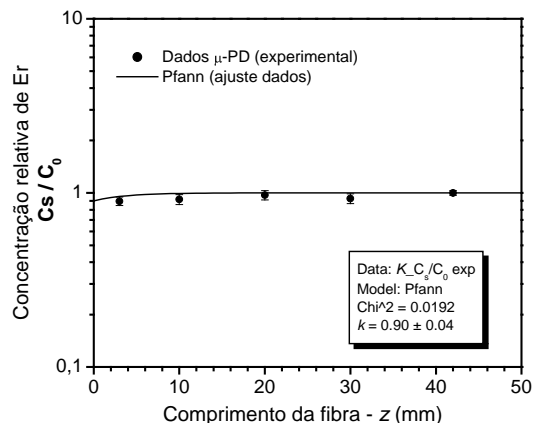


(b)

Figura 4.34 - Distribuição de dopante na fibra de LiYF₄:Er crescida com dopagem nominal de 40 mol %: (a) teor de Er³⁺ ao longo da fibra e (b) concentração relativa e ajuste gráfico para determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k .



(a)



(b)

Figura 4.35 - Distribuição do dopante na fibra de LiYF₄:Er crescida com dopagem nominal de 10 mol %: (a) teor de Er³⁺ ao longo da fibra e (b) concentração relativa e ajuste gráfico para determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k .

Os valores obtidos na medida da concentração de Nd^{3+} ao longo da fibra de YLF:Nd são apresentados na **Tabela 4.4**. A concentração do Nd^{3+} ao longo da fibra é irregular no início da fase YLF, como mostrado na **Figura 4.36**. Após dada posição ao longo do eixo da fibra, cerca de 10 mm, esta distribuição é uniforme. O transiente inicial de distribuição do dopante obedece as condições inerentes ao processo de crescimento da fibra.

A concentração relativa de Nd^{3+} ao longo da fibra de YLF:Nd é apresentada na **Figura 4.37**. A aproximação pela relação de Pfann, **Equação [2.14]**, mostrou-se adequada para o ajuste gráfico experimental, mostrado na **curva (a)**. O valor do coeficiente de distribuição efetivo, k , calculado é de $0,58 \pm 0,03$. Para este ajuste, foi considerado C_0 igual a 1,7 mol%, teor medido no material de partida, e o valor de 2,5 mm como comprimento l da zona líquida. Para efeito comparativo, foi feito o ajuste teórico da curva de distribuição do Nd considerando-se um cristal volumétrico de YLF crescido por solidificação direcional, mostrado na **curva (b)**. A curva foi levantada conforme a **Equação 2.13**, considerando-se $k = 0,33$ e $C_0 = 1,7$ mol%.

Tendo em vista que não foi utilizado todo o volume de material colocado no cadinho para o puxamento da fibra, foi considerado o valor da fração solidificada g (**Tabela 4.4**), correspondente à razão entre a massa de material solidificado (m_s) e a massa total do material inicialmente fundido (m_T) para o cálculo da **Equação [2.13]**. A fibra obtida corresponde à cerca de 8% da massa do material depositado no cadinho.

Tabela 4. 4 – Teor do íon Nd^{3+} ao longo da fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ - Concentração nominal (C_0) de 1,7 mol% Nd e massa total inicial (m_T) de 0,8 g.

Posição	Fração solidificada	Teor de Nd
z (mm)	g (%)	C_s (mol%)
1	0,2	$0,96 \pm 0,05$
5	0,9	$1,27 \pm 0,05$
11	2,1	$1,66 \pm 0,04$
21	4,0	$1,69 \pm 0,05$
31	5,8	$1,71 \pm 0,05$
40	7,5	$1,75 \pm 0,06$

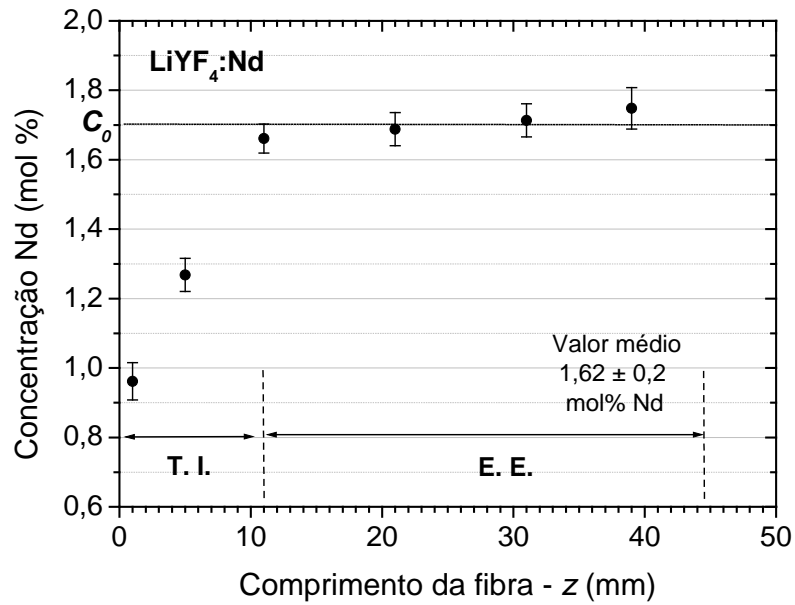


Figura 4.36 - Distribuição de Nd^{3+} ao longo da fibra de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ crescida com dopagem nominal de 1,7 mol% Nd: T. I. - Transiente Inicial; E. E. - Estado Estacionário.

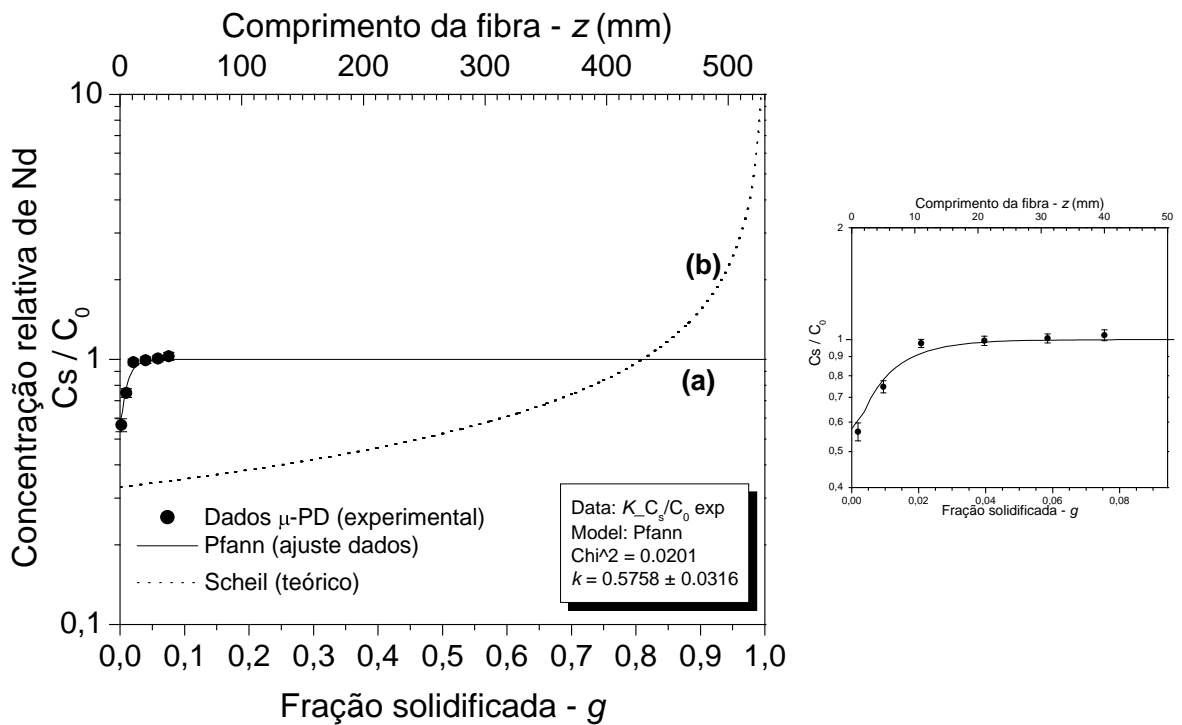


Figura 4.37 – Perfis da concentração relativa do Nd^{3+} em cristais de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$: (a) ajuste experimental para a determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k , para o método de μ -PD e (b) ajuste teórico para o método de solidificação direcional.

Diferentemente da distribuição do Nd^{3+} em cristais volumétricos crescidos pela técnica Czochralski, a incorporação deste íon e a uniformidade de sua concentração ao longo das fibras cristalinas são favorecidas pelas condições intrínsecas da técnica de μ -PD. Desta forma, pode ser obtida uma distribuição uniforme do dopante e com concentração próxima à nominal já no início da fase estequiométrica. No entanto, para uma estimativa mais precisa do valor de k na fibra de YLF:Nd obtida, seria necessária a determinação de um maior número de pontos da concentração de Nd no transiente inicial e no estado-estacionário, o que não foi possível no decorrer deste estudo.

Caracterização óptica e estrutural

A fim de verificar a qualidade estrutural e óptica das fibras obtidas, as mesmas foram caracterizadas por espectroscopia Raman. As amostras foram analisadas por espalhamento depolarizado, usando como excitação a linha 476,4 nm. Este deslocamento da linha em relação ao normalmente utilizado (Ar - 488 nm) foi justificado para evitar a superposição do espectro Raman com a fotoluminescência da amostra.

A largura dos picos à meia-altura está associada à qualidade cristalina e, conseqüentemente, à qualidade óptica do material. Quanto menor for este valor, maior será a qualidade cristalina da amostra. Desta forma, pode-se fazer uma comparação qualitativa entre as amostras analisadas. Os espectros do deslocamento Raman depolarizado e o ajuste gráfico do pico centrado perto de 268 cm^{-1} (pico #1) das fibras de YLF:Er são apresentados nas **Figuras 4.38 e 4.39**, respectivamente. No caso da fibra de YLF:Nd, estes gráficos são apresentados na **Figura 4.40**. O pico #1 foi escolhido por ser o pico de maior intensidade relativa observado nas amostras analisadas, com exceção à fibra de YLF:Er dopada com 40 mol% Er. Foi feita esta escolha porque os erros decorrentes de perturbações, tais como ruído de fundo do equipamento e sobreposição de picos, poderiam ser minimizados. Apenas para facilitar a comparação, os resultados do ajuste gráfico do pico #1 dos espectros Raman das fibras monocristalinas pura e dopadas são apresentados na **Tabela 4.5**.

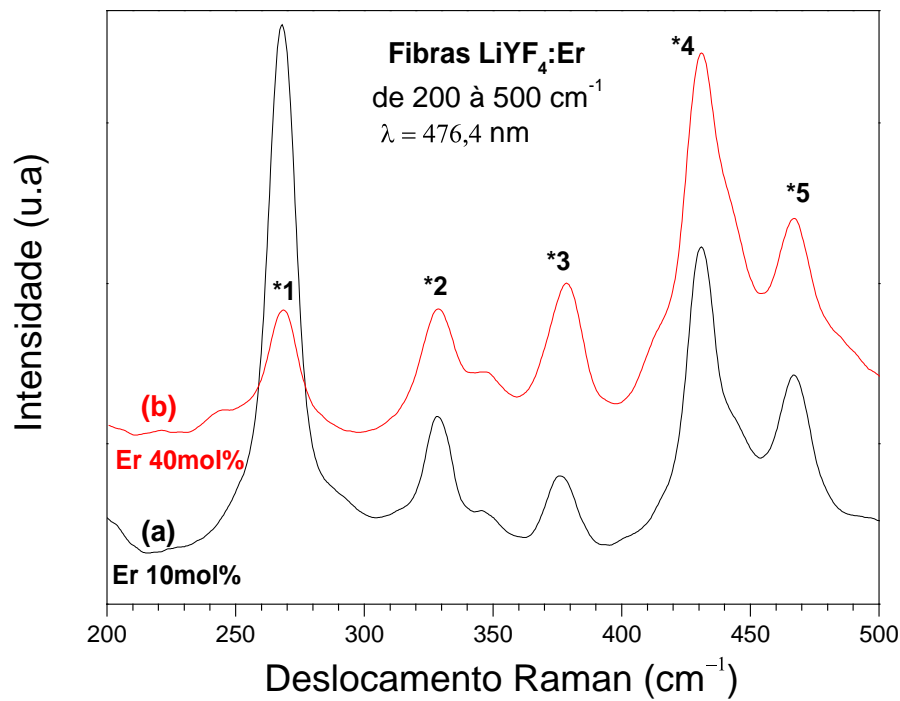


Figura 4.38 – Espectro de deslocamento Raman depolarizado das fibras de YLF:Er com dopagem nominal de: **(a)** 10 mol% Er e **(b)** 40 mol% Er.

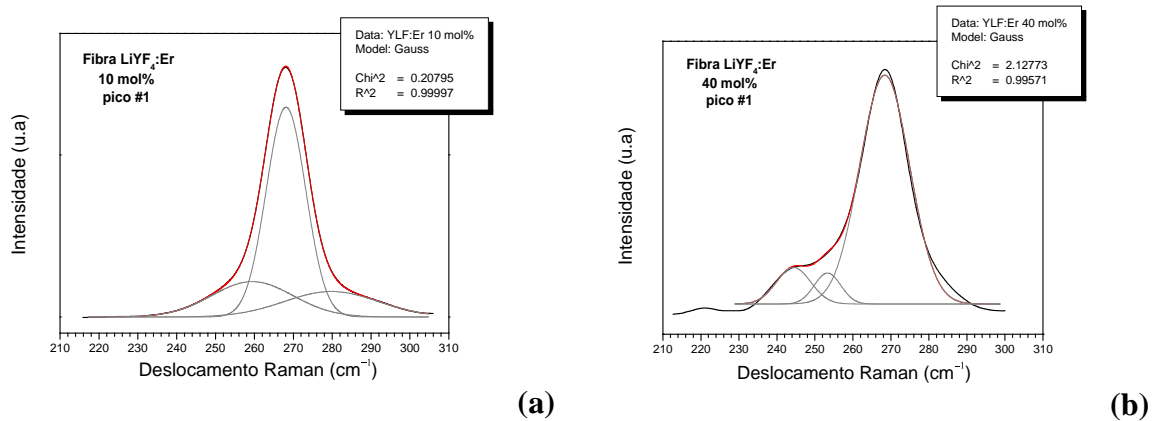


Figura 4.39 – Ajuste gráfico do pico # 1 das fibras de YLF:Er com dopagem nominal de: **(a)** 10 mol% Er e **(b)** 40 mol% Er.

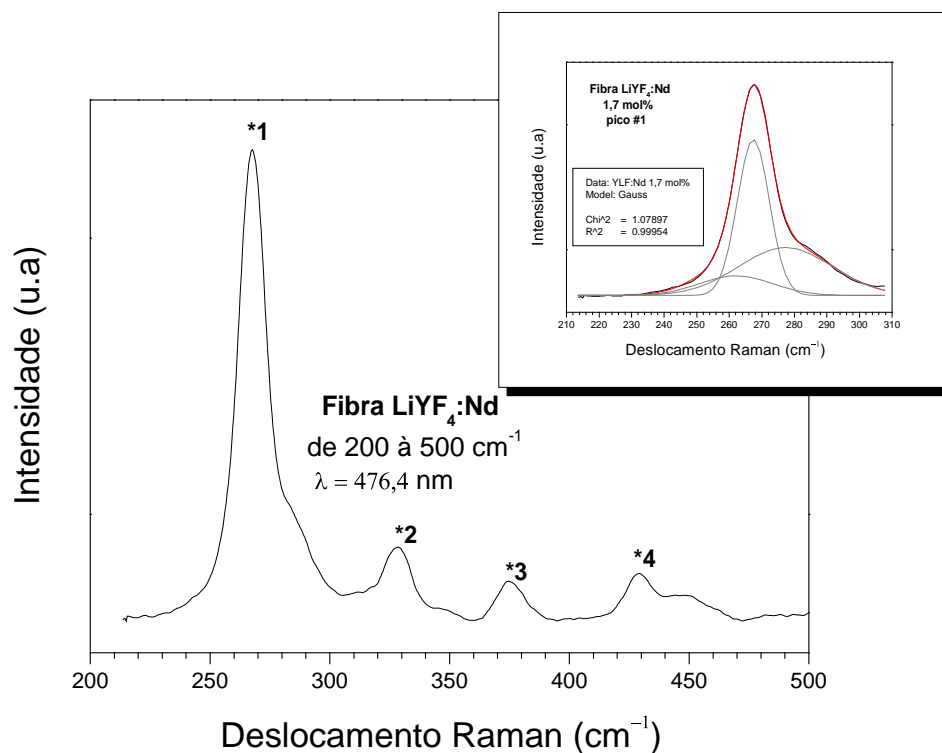


Figura 4.40 – Espectro do deslocamento Raman depolarizado e ajuste gráfico do pico #1 da fibra de YLF:Nd.

Tabela 4.5 - Resultados do ajuste gráfico do pico #1 dos espectros de deslocamento Raman das fibras de YLF (μ -PD).

Pico #	Deslocamento Raman	YLF puro	YLF:Er 10mol%	YLF:Er 40 mol%	YLF:Nd 1,7 mol%
1	Posição (cm^{-1})	267,7	268,1	268,4	267,4
	Largura $\frac{1}{2} h$ (cm^{-1})	10,1	10,2	13,1	9,9

Como mostrado na tabela acima, observa-se que não há variações significativas nos valores da posição centralizada deste pico. Entretanto, há uma variação nos valores de sua largura de banda à meia-altura nos espectros das amostras analisadas. O maior valor obtido foi para a fibra de YLF:Er dopada com 40 mol%. Neste caso, em particular, o pico de maior intensidade relativa é o pico #4, centrado em 430,45

cm^{-1} e com largura de banda à meia-altura de $8,01 \text{ cm}^{-1}$. Foi mencionado anteriormente que o íon Er no YLF reduz o grau de incongruência desta matriz e o mesmo pode substituir totalmente os íons de ítrio, resultando na formação de um outro composto, o LiErF_4 . A dopagem de 40 mol% de Er, descaracteriza o YLF como matriz hospedeira e o Er apenas como dopante, e tem-se a formação do composto misto $\text{LiY}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{F}_4$.

Espectroscopia óptica de absorção e emissão

Particularmente, há um maior interesse sobre o cristal de YLF:Nd, pois o mesmo é amplamente utilizado em sistemas lasers de estado sólido e a produção de fibras monocristalinas deste material com boa qualidade óptica possibilitará a produção de dispositivos ópticos de alto desempenho. Para uma verificação da possibilidade do uso da fibra em aplicações ópticas, foram feitas medidas de absorção e emissão óptica comparativamente ao cristal volumétrico [133]. A **Figura 4.41** mostra os espectros de absorção óptica dos íons Nd^{3+} nos cristais de YLF:Nd na forma de fibra, com dopagem nominal de 1,7 mol% de Nd, e na forma volumétrica, com dopagem nominal de 1 mol% de Nd.

Ambas amostras apresentam bandas de absorção equivalentes para o íon Nd^{3+} nas regiões do visível e do infravermelho próximo. Ainda, pode-se observar que as mesmas apresentam boa qualidade óptica e estrutural na região analisada, pois os sinais de absorção óptica são bem definidos e não apresentam distorções. De modo geral, os espectros das bandas de absorção do cristal e da fibra apresentam o mesmo número de linhas de multipletos e mesmo valor da separação dos máximos de absorção, indicando que as intensidades do campo cristalino das amostras são semelhantes. Em particular, a similaridade observada nas bandas de absorção na região de 800 nm leva a considerar a fibra de YLF:Nd como um importante material para a construção de um dispositivo laser compacto de alta potência e totalmente de estado sólido bombeado por laser de diodo.

A **Figura 4.42** mostra os espectros de emissão do YLF:Nd nas formas de fibra monocristalina e de cristal volumétrico perto de 1054 nm.

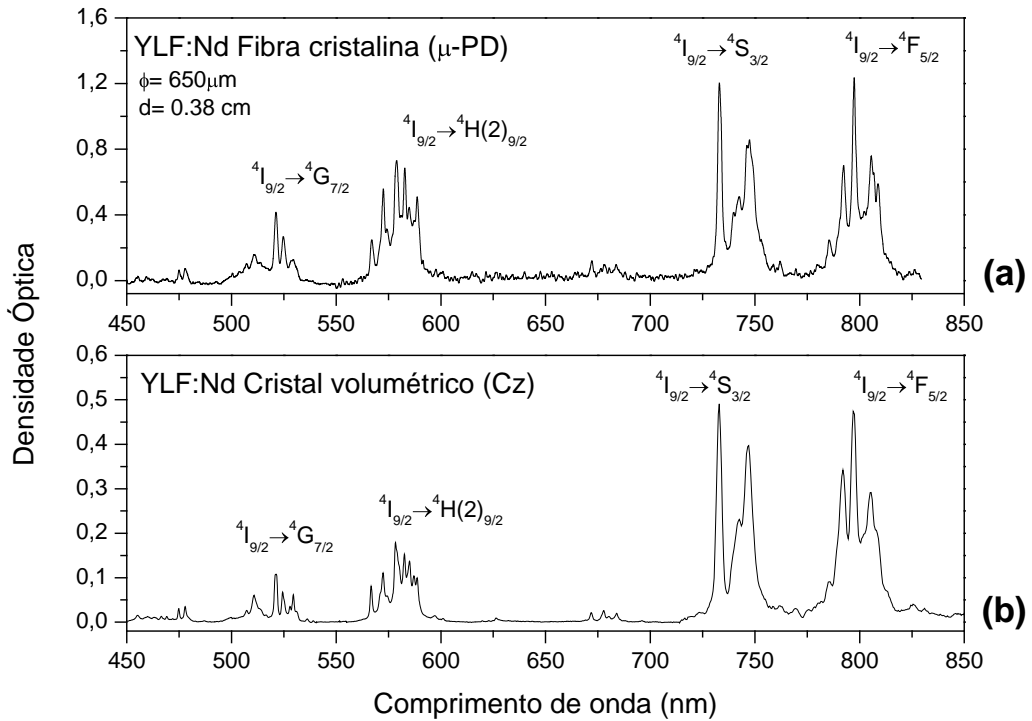


Figura 4.41 – Espectros de absorção óptica depolarizada do Nd^{3+} no YLF: (a) fibra cristalina (1,7 mol% Nd) e (b) cristal volumétrico (1 mol% Nd).

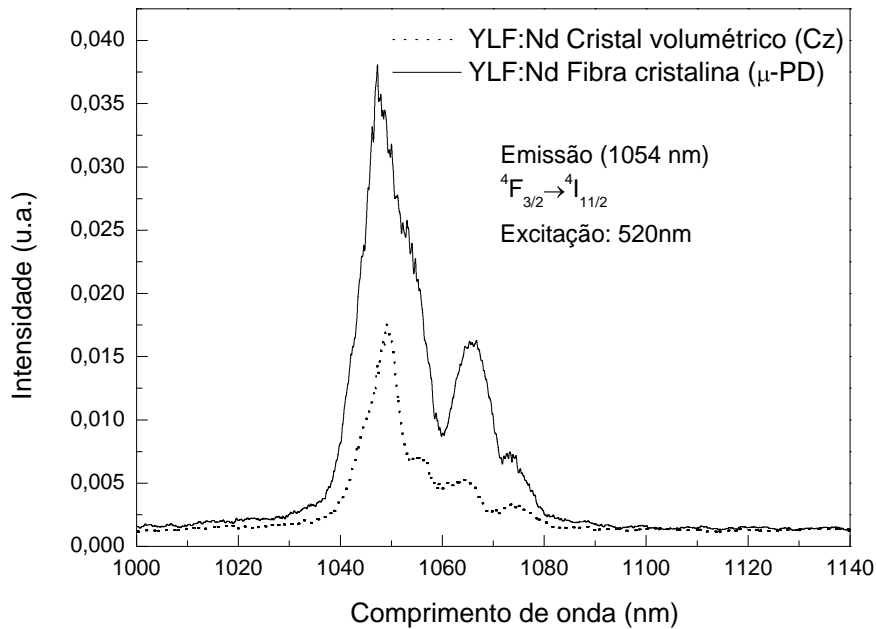


Figura 4.42 – Espectros de emissão óptica do YLF:Nd na forma de cristal volumétrico (linha pontilhada) e na forma de fibra cristalina (linha cheia). Base temporal de amostragem e largura temporal da janela integradora: 200ms and 2ns, respectivamente.

A fibra de YLF:Nd apresentou uma banda de emissão com máximo em 1047 nm, grosseiramente comparável com a banda de emissão de polarização pura ($\pi+\sigma$) observada no cristal volumétrico, perfeitamente orientado com o eixo-c perpendicular ao eixo de coleta da medida de emissão. Pequenos desvios de orientação do eixo-c em relação ao eixo de crescimento da fibra, pode resultar em mudanças na banda de emissão de composição polarizada em 1047 nm.

O tempo de vida de luminescência do estado $^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} foi medido para ambas amostras. Este nível foi atingido pelo bombeamento direto do nível $^4G_{7/2}$, o qual relaxa rapidamente para o estado $^4F_{3/2}$. O tempo de vida de luminescência observado para a fibra ($\approx 1,7$ mol% Nd) é de 390 μs , ao passo que o cristal volumétrico (≈ 1 mol% Nd) apresenta um tempo de vida de luminescência de 460 μs . O decréscimo de 17% observado no valor do tempo de vida de luminescência da fibra em relação ao cristal volumétrico pode ser explicado pelos processos de relaxação cruzada (*'quenching'*) entre os íons de Nd^{3+} , que depende fortemente da concentração destes íons na matriz. Quanto maior for o teor do dopante, maior será a intensidade dos processos de relaxação cruzada. Este efeito leva a uma redução da eficiência de luminescência do estado $^4F_{3/2}$ do Nd no YLF.

Sabe-se que, a incorporação e a distribuição do Nd na matriz YLF é melhorada nas fibras crescidas pela técnica de μ -PD, mantendo-se a mesma qualidade cristalina observada nos cristais volumétricos obtidos pela técnica Czochralski e, desta forma, possibilitando maiores potências de saída do dispositivo laser. No entanto, existe um limite máximo do teor de Nd na fibra de YLF de modo que não ocorra os processos de relaxação cruzada que reduzem esta eficiência. Portanto, existe um compromisso entre os limites máximo e mínimo de concentração de Nd na produção de fibras monocristalinas de YLF de modo que seja obtida a maior eficiência possível deste meio laser ativo.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi implantada a técnica de *micro-pulling-down* ou micro-puxamento invertido (μ -PD) para o crescimento de fibras monocristalinas no Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Laser e Aplicações do IPEN. Em particular, foi estabelecido um procedimento para o puxamento de fibras de cristais fluoretos, assim como um estudo sistemático dos processos de crescimento de fibras monocristalinas de $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ (TR = Er ou Nd); desde o componente-base LiF, passando para o composto ternário LiYF_4 (YLF) puro e dopado. Estes materiais são de interesse como meio laser ativo em dispositivos opto-eletrônicos. O uso desta técnica é inédito no Brasil, assim como o crescimento de fibras monocristalinas destes tipos de fluoretos, estabelecendo, deste modo, mais um segmento na pesquisa de materiais obtidos a partir da fusão neste laboratório.

O sucesso no procedimento de puxamento de fibras de fluoretos pelo método de μ -PD é determinado pela combinação adequada dos vários parâmetros experimentais. As dimensões do cadinho e a geometria do capilar têm grande influência na estabilidade do puxamento de fibras cilíndricas. A utilização de micro-tubos com 500 a 800 μm de diâmetro, torna o processo muito mais estável em virtude do ancoramento adequado do menisco, permitindo a obtenção de fibras longas e com diâmetro constante.

Este efeito pode ser particularmente observado no crescimento de fibras monocristalinas de LiF, onde foram obtidas fibras transparentes e homogêneas, com comprimentos entre 90 à 150 mm e diâmetros uniformes compreendidos entre 0,5 e 1 mm. Baseando-se nos dados obtidos com uma câmera termográfica, a estimativa do gradiente de temperatura próximo a interface sólido/líquido no processo de puxamento de fibras de LiF pela técnica de μ -PD no modo resistivo é de 1200 °C/cm.

As fibras obtidas apresentam, ainda, boa qualidade óptica e estrutural, sendo apropriadas para o uso em dispositivos ópticos. Com este objetivo, foi concluído um estudo sobre o potencial uso de fibras de LiF:F_2^- , comparativamente a cristais volumétricos, como meio laser ativo para lasers sintonizáveis no infravermelho. As propriedades espectroscópicas de absorção e emissão em fibras monocristalinas de LiF com centros de cor F_2^- são similares às propriedades de cristais volumétricos crescidos pela técnica Czochralski. Os resultados obtidos permitem considerar a preparação de fibras monocristalinas de LiF como potencial meio laser ativo para lasers sintonizáveis no

IV com propriedades análogas às dos cristais volumétricos. A principal vantagem é a facilidade e rapidez de crescimento destas fibras comparativamente aos cristais volumétricos obtidos, por exemplo, pela técnica Czochralski.

A atmosfera de crescimento é outro parâmetro experimental importante no processo de crescimento de fibras de fluoretos. Este exerce grande influência sobre o comportamento na fusão e no grau de pureza das fibras de fluoretos simples e ternários. Mesmo traços de umidade presentes na câmara de crescimento, resultam na contaminação por hidrólise, de forma mais acentuada do que a observada, em geral, nos processos de crescimento de cristais volumétricos. Estes fatores, em particular, afetam diretamente a qualidade óptica e estrutural das fibras monocristalinas. Foi estabelecido um procedimento para tratamento da câmara de crescimento, a qual deve ser aquecida e evacuada previamente. O crescimento das fibras monocristalinas deve ser efetuado sob utilização de atmosfera reativa (não agressiva). Os melhores resultados para o crescimento das fibras monocristalinas de YLF foram obtidos com a utilização de uma mistura de argônio e tetrafluoreto de carbono. Com este procedimento, os efeitos da contaminação das fibras de fluoretos decorrentes de reações parasitas foram fortemente reduzidos.

No procedimento de fusão do YLF foi observada a evaporação de componentes e, conseqüentemente, o desvio da estequiometria de partida. Ainda, foram observados fenômenos de capilaridade e molhamento do material fundido sobre o cadinho. Tais fenômenos dificultam a obtenção da fase estequiométrica YLF durante o puxamento da fibra. Estes efeitos foram minimizados pela otimização da geometria do cadinho, utilização de micro-tubo para o perfeito ancoramento do menisco sobre a extremidade bem definida do capilar e pelo ajuste adequado da atmosfera de crescimento, mais precisamente, pela determinação da proporção do fluxo misto utilizado durante a fusão e crescimento. Com as condições otimizadas, o estudo da composição inicial evidenciou que a composição de partida $YF_3:LiF$ de 48,8 : 51,2 mol%, ou seja, com excesso de 5 mol% de LiF, é ideal para a obtenção das fibras de YLF com grande aproveitamento da fase estequiométrica. Concluiu-se, também, que existe uma velocidade limite para o puxamento de fibras de fluoretos mais complexos, de fusão incongruente, como o YLF. As taxas elevadas de puxamento impedem a formação da fase principal, mesmo se a composição do líquido for adequada. Para o YLF a velocidade ideal foi de 0,75 mm/min.

A metodologia desenvolvida para a obtenção de fibras de YLF puras mostrou-se também adequada ao crescimento destas fibras dopadas com íons de terras raras. Fibras de YLF com dopagens nominais de 10 mol% e 40 mol% de Er e com 1,7 mol% de Nd foram crescidas com sucesso pela técnica de μ -PD no modo resistivo.

As fibras de YLF:Er apresentaram uma distribuição regular do dopante e concentração próxima ao valor nominal ao longo de seus comprimentos. O valor do coeficiente de distribuição efetivo k do Er^{3+} nas fibras de YLF é da ordem de 0,9, tanto para as fibras com dopagem nominal de 40 mol% como para as dopadas com 10 mol%. Uma vez que o Y pode ser totalmente substituído pelo Er resultando na formação do composto LiErF_4 , quanto maior for a concentração nominal do dopante, melhores serão as propriedades estruturais da matriz, conforme evidenciado pelos resultados de espectroscopia Raman.

As fibras de YLF:Nd, na concentração estudada, apresentaram uma distribuição uniforme do dopante após um transiente inicial de cerca de 10 mm. O perfil de distribuição do Nd foi ajustado pela relação de Pfann e o valor do coeficiente de distribuição efetivo k foi estimado em 0,58. Este valor é superior aos valores encontrados para cristais volumétricos obtidos pela técnica Czochralski, que é de cerca de 0,33. Este resultado indica que a incorporação de Nd no YLF é diferenciada nos cristais crescidos pela técnica de μ -PD. Entretanto, o limite máximo de concentração de Nd admitida por esta matriz, que está em torno de 1,5 mol%, se mantém. Acima deste valor, surgem efeitos de relaxação cruzada, causando perdas para o meio laser ativo, como indicado nos resultados da investigação das propriedades óticas de absorção e emissão das fibras crescidas. Contudo, a similaridade observada nas bandas de absorção na região de 800 nm, comparativamente a um cristal volumétrico de YLF:Nd obtido pela técnica Czochralski, leva a considerar a fibra de YLF:Nd como potencial componente como meio laser ativo em dispositivos óticos.

A caracterização ótica e estrutural das fibras puras e dopadas obtidas neste estudo indica que as condições de crescimento aqui estabelecidas permitem o crescimento estável e reprodutível de fibras monocristalinas com boa qualidade para aplicações óticas. Este resultado torna-se particularmente importante para o prosseguimento de estudos da viabilidade de uso de fibras de Nd:YLF para o desenvolvimento de sistemas laser compactos bombeados por diodo destinados à aplicações médicas e odontológicas.

Como sugestão para trabalhos futuros consideramos importante a execução de um estudo sobre o crescimento de fibras de YLF em uma ampla faixa de concentrações de Nd de modo a determinar a concentração ideal para que as propriedades óticas e estruturais não sejam comprometidas, permitindo a obtenção da maior eficiência de conversão possível para o desenvolvimento de sistemas laser de alta potência. Ainda, o crescimento de fibras de YLF dopadas e co-dopadas com outras terras-raras sugere um novo tema de pesquisa na obtenção e aplicações destes cristais.

APÊNDICE A

PRODUÇÃO CIENTÍFICA (2002 - 2005)

A.1. Publicações em periódicos

1. A. M. E. Santo, I. M. Ranieri, G. E. S. Brito, B. M. Epelbaum, S. P. Morato, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi. *Growth of LiYF₄ single-crystalline fibres by micro-pulling-down technique*, Journal of Crystal Growth **275** (2005) 528-533.
2. A. M. E. Santo, L. C. Courrol, I. M. Ranieri, N. U. Wetter, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi. *Optical properties of lithium fluoride fibres grown by micro-pulling-down method*, Optical Materials **27** (2004) 487-490.
3. A. M. E. Santo, B. M. Epelbaum, S. P. Morato, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi. *Growth and characterization of LiF single-crystal fibers by the micro-pulling-down method*, Journal of Crystal Growth **270** (2004) 121-123.

A.2. Artigos em submissão

1. A. M. E. Santo, A. F. H. Librantz, L. Gomes, P. S. Pisani, I. M. Ranieri, N. D. Vieira Jr, S. L. Baldochi. *Growth and characterization of LiYF₄:Nd single crystal fibers for optical applications*, *Journal of Crystal Growth*.
2. A. M. E. Santo, P. S. Pisani, N. D. Vieira Jr, S. L. Baldochi, *Er-doped YLF crystalline fibers grown by the micro-pulling-down technique*, *Materials Research Bulletin*.

A.3. Participação em congressos e conferências internacionais

1. A. M. E. Santo, A. F. H. Librantz, L. Gomes, P. S. Pisani, I. M. Ranieri, N. D. Vieira Jr, S. L. Baldochi. *Growth and characterization of $\text{LiYF}_4:\text{RE}$ (RE = Er or Nd) single crystal fibers for optical applications*. Submetido à apresentação no 4th. Brazilian MRS Meeting, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – SBPMat 2005, Recife, outubro de 2005.
2. A. M. E. Santo, B. M. Epelbaum, D. M. Zezzel, S. P. Morato, N. D. Vieira Jr. and S. L. Baldochi. Growth of fluoride single-crystalline fibers for optical applications. Apresentação em poster na XIV International Conference on Crystal Growth - ICCG14, Grenoble, França, agosto de 2004.
3. A.M. E. Santo, L. C. Courrol, I. M. Ranieri, N.U.Wetter, N. D. Vieira Jr, S. L. Baldochi. Optical properties of LiF single crystal fibers grown by micro-pulling-down method. Apresentação em poster na XIV International Conference on Crystal Growth - ICCG14, Grenoble, França, agosto de 2004. ICCG14.
4. A. M. E. Santo, B. Epelbaum, D. M. Zezzel, N. D. Vieira Jr, S. P. Morato, S. L. Baldochi: Growth of fluoride single crystal fibers for optical applications. Apresentação em poster na International School on Crystal Growth, Characterization and Applications - ISCGChA, La Pedrera, Rocha, Uruguai, dezembro de 2003.
5. A. M. E. Santo, B. Epelbaum, S. P. Morato, S. L. Baldochi: Fluoride fibers growth by Micro-pulling-down method. Apresentação oral na III International School on Crystal Growth and Advanced Materials – III ISCGAM, Guarujá, São Paulo, Brasil, outubro de 2002.
6. A.M. E. Santo, B. Filho S. Freitas, S. P. Morato and S. L. Baldochi. Micro-Pulling-Down growth system: CONSTRUCTION. Apresentação em poster na III International School on Crystal Growth and Advanced Materials – III ISCGAM, Guarujá, São Paulo, Brasil, outubro de 2002.

BIBLIOGRAFIA

-
- 1 T. H. Maiman, *Nature* **187** (1960) 493.
 - 2 H. E. La Belle, Jr., A. I. Mlavsky, *Mat. Res. Bull.* **6** (1971) 571.
 - 3 M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. Magel, R. Byer, *Laser Focus / ElectroOptics* **21:10** (1985) 60.
 - 4 K. Lebbou, H. Itagaki, A. Yoshikawa, T. Fukuda, F. Carillo-Romo, G. Boulon, A. Brenier, M. Th. Cohen-Adad, *J. Crystal Growth* **210** (2000) 655.
 - 5 R. S. Feigelson. In: *Crystal Growth of Electronic Materials*, ed. E. Kaldis, Elsevier Science Publ., Amsterdam (1985) p. 127.
 - 6 R. S. Feigelson, *J. Crystal Growth* **79** (1986) 669.
 - 7 R. S. Feigelson, *Mat. Sci. Eng.* **B1** (1988) 67.
 - 8 M. R. B. Andreetta, *Implantação da técnica de crescimento de cristais por fusão a laser e preparação de fibras monocristalinas óxidas*. Dissertação de Mestrado (1996) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos.
 - 9 D. H. Yoon, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **144** (1994) 201.
 - 10 W. Koechner, *Properties of solid state laser materials*. In: *Solid State laser Engineering*, A. L. Schawlow, A. E. Siegman, T. Tamir (eds.), Optical Sciences, 5a ed., v. 1, cap. 2 (1999).
 - 11 A. A. Kaminskii. In: *Laser Crystals*, Springer-Verlag, New York (1981).
 - 12 N. P. Barnes, M. E. Storm, P. L. Cross, M. W. Skolaut, *IEE J. Quantum Electr.* **26** (1990) 558.
 - 13 Moissan (1886), apud: T. A. O'Donnell. In: *Inorganic Chemistry: The chemistry of fluorine*, R. Maxwell (ed.), v. 5, cap. 1, Pergamon Press, 2^a ed. (1975).
 - 14 F. Rosenberger, *Purification of alkali halides*. In: *Ultrapurity methods and techniques*, M. Zeitf, R. Speights (eds), Dekker, New York, pp. 3-69 (1972).
 - 15 J. Granec, L. Lozano. In: *Preparative Methods: Inorganic Solid Fluorides - Chemistry and Physics*, P. Hagenmuller (ed.), cap. 2, Academic Press Inc. (1985).

-
- 16 S. L. Baldochi, S. P. Morato, *Fluoride bulk crystals: Growth*. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, K. Bushow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan (eds.), Amsterdam, Holanda, 2001, p. 3200–3205.
- 17 H. Guggenheim, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2482.
- 18 R. C. Pastor, K. Arita, *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 1037.
- 19 R. C. Pastor, M. Robinson, M. Braunstain, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 469.
- 20 R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, T. K. Keenan, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1096.
- 21 R. C. Pastor, M. Robinson, W. M. Akutawaga, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975) 501.
- 22 P. J. Walker, Melt growth of LiHoF_4 , *J. Crystal Growth* **49** (1980) 77.
- 23 A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, J. Y. Gesland, *Physical Review B* **65** (2002) 104102.
- 24 R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedman, H. Insley, H. A. Harris, H. A. Yakel Jr., *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1096.
- 25 H. Safi, I. R. Harris, B. Cockayne, J. G. Plant, *J. Mat. Science* **16** (1981) 3203.
- 26 I. M. Ranieri, S. P. Morato, L. C. Courrol, H. M. Shihomatsu, A. H. A. Bressiani, N. M. P. Moraes, *J. Crystal Growth* **209** (2000) 906.
- 27 I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo N. D. Vieira Jr, S. P. Morato, *Crescimento de cristais de LiYF_4 dopados com terras raras*, I Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais - I ESBC, Belo Horizonte, MG, Novembro de 1994.
- 28 P. Rudolph, *What do we want with fiber crystals? An introductory overview*. In: Fiber crystal growth from the melt, T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda (eds.), Advances in Materials Research, v. 6, cap. 1 (2004).
- 29 R. S. Feigelson, *J. Crystal Growth* **79** (1986) 669.
- 30 R. Balasubramanian, K. B. R. Varma, A. Selvarajan, *J. Crystal Growth* **151** (1995) 140.
- 31 P. Rudolph, T. Fukuda, *Cryst. Res. Technol.* **34:1** (1999) 3.
- 32 R. P. Poplawski, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1616.
- 33 K. Eickhoff, K. Gors, *J. Crystal growth* **6** (1969) 21.
- 34 D. B. Gasson, B. Cockayne, *J. Mat. Sci.* **5** (1970) 100.
- 35 J. S. Haggerty. Final Report NASA-CR-120948. Maio, 1972.
- 36 R. S. Feigelson In: Crystal Growth of Electronic Materials, ed. E. Kaldis, Elsevier Science Publ., Amsterdam (1985) p. 127.

-
- 37 M. R. B. Andreetta: *Implantação da técnica de crescimento de cristais por fusão a laser e a preparação de fibras monocristalinas óxidas*. Dissertação de mestrado (1996). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 38 S. Kawakami, T. Yamada, S. Sakakibara, H. Tabata. *J. Crystal Growth* **154** (1995) 193.
- 39 M. Adachi, K. Miyashita, Z. Chen. *Proc. Int. Symp. on Laser and Non Linear Optical Materials* (1997), Singapura, p. 196.
- 40 V. E. Gomperz, *Zs.f. Physik* **8** (1922) 184.
- 41 E. G. Linder, *Phys. Rev.* **26** (1925) 486.
- 42 A. G. Hoyem, E. P. T. Tyndall, *Phys. Rev.* **33** (1929) 81.
- 43 A. V. Stepanov, *Zh. technich. fiziki* **29** (1959) 381.
- 44 G. K. Gaulé, J. R. Pastore. In: *Metallurgy of elemental and compound semiconductors*, Interscience, New York (1961) p. 201.
- 45 H. E. La Belle, Jr., A. I. Mlavsky, *Nature* **216** (1967) 574.
- 46 H. E. La Belle Jr., A. I. Mlavsky, *Mat. Res. Bull.* **6** (1971) 571.
- 47 K. M. Kim, G. W. Cullen, S. Berkman, A. E. Bell, *Silicon sheet growth by the inverted Stepanov Technique*, Quaterly Progress Report, n.1(1976), ERDA/JPL/954465/76/1.
- 48 J. Ricard, *Proceedings of VI International Conference on Crystal Growth -ICCG-6*, vol. III, Moscou, p. 150 (1980).
- 49 Y. Minura, Y. Okamura, Y. Komazawa, CH. Ota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) L269.
- 50 H. Oguri, H. Yamamura, T. Orito, *J. Crystal Growth* **110** (1991) 669.
- 51 N. Schäfer. T. Yamada, K. Shimamura, H. J. Koh, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **166** (1996) 675.
- 52 B. M. Epelbaum, K. Inaba, S. Uda, K. Shimamura, M. Imaeda, V.V. Kochurikhin, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **179** (1997) 559.
- 53 D-H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi, *J. Crystal Growth* **142** (1994) 339.
- 54 D-H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, *Cryst. Res. Technol.* **29** (1994) 1119.
- 55 S. Uda, W. A. Tiller, *J. Crystal Growth* **121** (1992) 93.
- 56 D. R. Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreetta, *Rev. Sci. Inst.* **72:12** (2001) 4415.
- 57 R. C. Santana, M. C. Terrile, A. C. Hernandez, M. R. B. Andreetta, G. E. Barberis, *Sol. St. Comm.* **103:1** (1997) 61.
- 58 B. M. Epelbaum, D. Hofman, *J. Crystal Growth* **237-239:3** (2002) 2098.
- 59 D-H Yoon, P. Rudolph, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **144** (1994) 207.

-
- 60 V. I. Chani, K. Nagata, T. Fukuda, *Ferroelectrics* **218** (1998) 1.
- 61 V. I. Chani, K. Nagata, T. Kawaguchi, M. Imaeda, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **194:3-4** (1998) 374.
- 62 D-H Yoon, M. Hashimoto, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3510.
- 63 A. El Hassouni, K. Lebbou, C. Goutaudier, G. Boulon, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Opt. Mat.* **24** (2003) 419.
- 64 V. I. Chani, K. Shimamura, T. Fukuda, *Cryst. Res. Technol.* **34:4** (1999) 519.
- 65 Y. M. Yu, V. I. Chani, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **171** (1997) 463.
- 66 Y. M. Yu, V. I. Chani, K. Shimamura, K. T. Inaba, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **177** (1997) 74.
- 67 Y. Guyot, H. Canibano, C. Goutaudier, A. Novoselov, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, *Opt. Mat.* **27**(2005) 1658.
- 68 V. I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Hasegawa, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **204:1-2** (1999) 155.
- 69 C. Belouet, *J. Crystal Growth* **15** (1972) 188.
- 70 V. I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Inaba, K. Omote, T. Fukuda, *Mat. Res. Bull.* **35:10** (2000) 1615.
- 71 F. Cornacchia, M. Alshourbagy, A. Toncelli, M. Tonelli, H. Ogino, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **275** (2005) 534.
- 72 H. Takeda, T. Kato V. I. Chani, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Alloys Compounds* **290:1-2** (1999) 244.
- 73 V. I. Chani, A. Yoshikawa, H. Machida, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **212:3-4** (2000) 469.
- 74 V. I. Chani, A. Yoshikawa, H. Machida, T. Satoh, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **210:4** (2000) 663.
- 75 J. B. Shim, J. H. Lee, A. Yoshikawa, M. Nikl, D-H. Yoon, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **243** (2002) 157.
- 76 Y. Terada, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Alloys Compounds* **275-277** (1998) 697.
- 77 B. M. Epelbaum, K. Inada, S. Uda, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **178** (1997) 426.
- 78 K. Lebbou, A. Yoshikawa, T. Fukuda, M-Th Cohen Adad, G. Boulon, A. Brenier, M. Ferriol, *Mat. Res. Bull.* **35** (2000) 1277.
- 79 J. B. Shim, K. Yoshikawa, M. Nikl, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **245** (2002) 67.
- 80 A. Yoshikawa, B. M. Epelbaum, T. Fukuda, K. Suzuki, Y. Waku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L55.

-
- 81 B. M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, W.W. Kochurikhin, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **198-199** (1999) 471.
- 82 A. Yoshikawa, B. M. Epelbaum, K. Hasegawa, S. B. Durbin, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **205** (1999) 305.
- 83 A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S. B. Durbin, B. M. Epelbaum, D-H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, *J. Crystal Growth* **218** (2000) 67.
- 84 A. Suzuki, H. Park, S. Aoki, S. Echigo, K. Fujii, T. Hara, T. Iwashita, M. Kitamura, M. Kohama, G. Kume et al, *Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. A* **453:1-2** (2000) 165.
- 85 A. Yoshikawa, T. Akagi, M. Nikl, N. Solovieva, K. Lebbou, C. Dujardin, C. Pédrini, T. Fukuda, *Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. A* **486:1-2** (2002) 79.
- 86 L. B. Chaw, R. S. F. Chang, *J. Crystal Growth* **112** (1991) 731.
- 87 W. G. Pfann, *Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **194** (1952) 747.
- 88 A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **270** (2004) 427.
- 89 A. M. E. Santo, B. Epelbaum, S. P. Morato, N. D. Vieira Jr e S. L. Baldochi, *J. Crystal Growth* **270** (2004) 121.
- 90 A. M. E. Santo, I. M. Ranieri, G. E. S. Brito, B. M. Epelbaum, S. P. Morato, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi, *J. Crystal Growth* **275 3-4** (2005) 528.
- 91 D. T. J. Hurle, B. Cockayne. *Czochralski Growth*. In: Handbook of Crystal Growth - Bulk Crystal Growth, D. T. J. Hurle (ed.), North-Holland, Netherlands, v. 2a (1994), cap. 3.
- 92 P. I. Antonov, V. M. Krymov, E. Hartmann, *J. Crystal Growth* **104** (1990) 142.
- 93 T. Surek, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4384.
- 94 V. I. Chani, *Crystal-chemistry and fiber crystal growth of optical oxide materials*. In: Fiber crystal growth from the melt, T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda (eds.), Advances in Materials Research, v. 6, cap. 5 (2004).
- 95 V. A. Tatarchenko, *J. Crystal Growth* **37** (1977) 272.
- 96 P. Rudolph, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 5966.
- 97 B. M. Epelbaum, *Practice of micro-pulling-down growth*. In: Fiber crystal growth from the melt, T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda (eds.), Advances in Materials Research, v. 6, cap. 4 (2004).
- 98 J. P. Garandet, J. J. Favier, D. Camel, *Segregation phenomena in crystal growth from the melt – axial segregation*. In: Handbook of Crystal Growth - Bulk Crystal Growth, D. T. J. Hurle (ed.), North-Holland, Netherlands, v. 2b (1994), cap. 12.

-
- 99 B. M. Epelbaum, *Growth of single crystal fibers from the melt by micro-pulling-down method - Longitudinal inhomogeneities in μ -PD fibers*, apresentação de seminário, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Laser e Aplicações (CLA), São Paulo, agosto de 2002.
- 100 J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1987.
- 101 N. Schäfer, T. Yamada, K. Shimamura, H. J. Koh, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **166** (1996) 675.
- 102 H. J. Koh, N. Schäfer, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **167** (1996) 38.
- 103 W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers, *Acta Met.* **1** (1953) 428.
- 104 S. Uda, J. Kon, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **167** (1996) 64.
- 105 G. Guggenheim, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2482.
- 106 S. P. Morato, L. C. Courrol, L. Gomes, V. Kalinov, A. Schadarevich, *Phys. Stat. Sol.* **163 B** (1991) K61.
- 107 I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, L. Gomes, L. C. Courrol, L. V. G. Tarelho, W. de Rossi, J. R. Berreta, F. E. Costa, G. E. C. Nogueira, N. U. Wetter, D. M. Zzell, N. D. Vieira Jr, S. P. Morato, *J. Crystal Growth* **166** (1996) 423.
- 108 I. M. RANIERI: *Crescimento de cristais de $LiY_{1-x}TR_xF_4:Nd$ ($TR = Lu$ ou Gd) para aplicações ópticas*. Tese de Doutorado (2001) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, cap. 5, seção 5.1.
- 109 A. M. E. Santo: *Síntese e purificação de fluoretos para o crescimento de matrizes laser ativas: $BaLiF_3$ e $LiSrAlF_6$* , Dissertação de Mestrado (1997) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, cap. 3, seção 3.3.
- 110 Y. T. Zhu, J. H. Develletian, A. Manthiram, *J. Phase Equilibria* **15-1** (1994) 37.
- 111 A. M. E. Santo, S. L. Baldochi, S. P. Morato, *J. Crystal Growth* **198-199** (1999) 466-470.
- 112 J. Laugier, B. Bochu, *LMGP - Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments*, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, França.
- <http://www.inpg.fr/LMGP> e <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>
- 113 N. U. Wetter, *Opt. Laser Technol.* **33** (2001) 181.
- 114 Yoshikawa, A, Epelbaum B., Hasegawa K, Durbin, S.D., Fukuda, T. *J. Crystal Growth* **205**(1999) 305.
- 115 S. Uda, W. A. Tiller, *J. Crystal Growth* **121** (1992) 93.
- 116 S. L. Baldochi, S. P. Morato. *Fluoride Bulk Crystals Growth*. In: K. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, (Org.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Amsterdam - Holanda, 2001, p. 3200-3205.

-
- 117 W. Gellermann, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 249.
- 118 T. T. Basiev, S. B. Mirov In: Room Temperature Tunable Color Center Lasers, Harwood, Academic Publisher, Switzerland, 1994.
- 119 V. V. Ter-Mikirtychev, *Optics Communications* **119** (1995) 109.
- 120 O. Lammel, A. Penzkofer, T. Tsuboi, *Optics Communications* **206** (2002) 389.
- 121 W. Gellermann, A. Müller, D. Wandt, S. Wilk, F. Luty, *J. Appl. Physics* **61** (1987) 1297.
- 122 J. Nahum, *Phys. Ver.* **158** (1982) 2012.
- 123 A. M. E. Santo, L. C. Courrol, I. M. Ranieri, N. U. Wetter, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi, *Optical Materials* **27** (2004) 487.
- 124 R. C. Pastor, M. Robinson, W. M. Akutagawa, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975) 501.
- 125 R. E. Thoma. In: Progress in the science and technology of rare earths, vol. 2, L. Eyring (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1966, pp. 90-122.
- 126 R. C. Pastor, M. Robinson, *Mat. Res. Bull* **11** (1976) 1327.
- 127 S. A. Miller, H. E. Rast, H. H. Caspers, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 4172.
- 128 E. Schullteiss, A. Scarman, D. Schwabe, *Phys. Status Solidi B* **138** (1986) 465.
- 129 X. X. Zhang, A. Schulte, B. H. T. Chai, *Solid State Commun.* **89** (1994) 181.
- 130 S. Salaün, M. T. Fornoni, A. Bulou, M. Rousseau, P. Simon, J. Y. Gesland, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 6957.
- 131 E. Sarantopoulou, Y. S. Raptis, E. Zouboulis, C. Raptis, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 4154.
- 132 I. M. Ranieri, N. M. Moraes, H. M. Shihomatsu, S. P. Morato. *Determinação dos coeficientes de segregação de terras-raras em YLF utilizando cromatografia líquida de alta performance*. In: XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, p. 247 (1999).
- 133 A. F. H. Librantz, *Investigação dos processos de excitação multifotônica da configuração $4f^2 5d$ nos cristais de $LiYF_4$, $LuLiF_4$ e BaY_2F_8 dopados com neodímio trivalente*. Tese de Doutorado (2004) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, cap. 5, seção 5.1.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.