



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CRESCIMENTO DE FIBRAS DE LiYF_4 DOPADAS COM Nd^{3+} E
 Er^{3+} PARA APLICAÇÕES EM LASERS DE ESTADO
SÓLIDO**

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

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

Orientadora:
Dra. Sonia Licia **Baldochi**

São Paulo
2008



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CRESCIMENTO DE FIBRAS DE LiYF_4 DOPADAS COM Nd^{3+} e
 Er^{3+} PARA APLICAÇÕES EM LASERS DE ESTADO SÓLIDO**

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA



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

Orientadora:
Dra. Sonia Licia Baldochi

SÃO PAULO

2008

*Aos meus pais, Geni e José, às
minhas irmãs, Fabiana e
Fernanda, e à Maria pela
dedicação e amor.*

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

Ao Dr. Luiz Tarelho pela paciência durante as conversas e esclarecimentos ao longo do trabalho.

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

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

À Sra. Solange Mitani, Sra. Elsa, Sr. Tort, Sr. Marcos, Sr. Paulinho, Sr. Braga pelo apoio técnico de infra-estrutura.

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

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

Aos alunos do CLA e do IPEN: Douglas Ramos, Thiago Cordeiro, Fábio Lopes, Renata da Costa, Daniel Toffoli, Elaine Bueno, Heveline Vieira, Grazelea

Telles, Anelisa Zerlim, Diogo Vicente Leandro Matioli e Carolina de Mello (UFS), pela amizade, apoio e discussões, sempre produtivas.

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

Aos meus amigos da moradia Fabio Mendes, Eder Alencar, Luis André, e a turma do APROVE.

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

CRESCIMENTO DE FIBRAS DE LiYF_4 DOPADAS COM Nd^{3+} e Er^{3+} PARA APLICAÇÕES EM LASERS DE ESTADO SÓLIDO

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o crescimento de fibras monocristalinas de LiYF_4 (YLF) dopadas com Er^{3+} ou Nd^{3+} pelo método de *micro-pulling-down* (μ -PD) no modo resistivo. Para otimização do processo de crescimento foi, desenvolvida nova metodologia de confecção de cadinhos, de forma a torná-los mais rígidos permitindo sua utilização em mais de uma experiência, aumentando a reprodutibilidade do processo. A câmara de crescimento também foi modificada para obtenção de vácuo da ordem de 10^{-7} torr. Devido ao tratamento térmico do sistema sob alto vácuo, antes da fusão do material, não foram observados transientes iniciais no processo de puxamento das fibras de YLF dopadas. Foram crescidas fibras de YLF:Nd com concentrações de 0,5, 1 e 1,5 mol% e fibras de YLF:Er com 1, 10, 20 mol %, com diâmetros da ordem de 0,7 mm e comprimentos de até 120mm. Devido a problemas mecânicos do sistema, o ancoramento das fibras, ou seja, o equilíbrio na interface sólido-líquido, mostrou-se muito difícil, sendo necessárias várias correções nos parâmetros de crescimento para estabilização da interface sólido-líquido resultando na formação de defeitos, principalmente na superfície, em regiões ao longo das fibras. Nas condições do presente estudo, o uso de uma atmosfera estática mostrou-se desfavorável. Testes de ganho efetuados com a fibra de YLF:Nd dopada com 1,5mol%, mostraram um ganho superior às perdas comprovando seu potencial para ação laser.

SINGLE FIBER CRYSTAL GROWTH OF Nd³⁺ AND Er³⁺- DOPED LiYF₄ FOR SOLID STATE LASER APPLICATIONS

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

ABSTRACT

In the present work, we studied the growth of single crystal fibers of LiYF₄ (YLF) doped with Er³⁺ or Nd³⁺ by the resistive *micro-pulling-down* (μ -PD) technique. A new method for crucible preparation was developed to improve the growth process. The use of better-built crucibles allows their use in more than one experiment, increasing the process reproducibility. The growth chamber was also modified to achieve vacuum of approximately 10^{-7} torr. The previous thermal treatment under high vacuum before charge melting eliminate the initial transient reported in previous works of YLF doped fibers growth. Single crystal fibers of YLF:Nd (0.5, 1 e 1.5 mol%) and YLF:Er (1, 10 and 20 mol %), with 0.7 mm diameters and up to 120mm of length were grown. Mechanical problems in the micro-PD system equipment made difficult the control of the solid-liquid interface, and several corrections on the experimental parameters were necessary during the growth process, resulting in defects formation, mainly on the fibers surface. In the experimental conditions of this work, the use of a static atmosphere showed not appropriate for elimination of spurious contamination from ambient atmosphere. The Nd:YLF (1.5mol%) fiber demonstrated a gain higher that the losses, demonstrating the viability for laser action.

SUMÁRIO

<u>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA</u>	4
<u>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS</u>	11
3.1 Matrizes laser ativas: A matriz laser LiYF ₄	11
3.2 Síntese de Materiais Fluoretos.....	16
3.3 Método de micro-pulling-down (μ -PD).....	18
3.4 Métodos de caracterização.....	23
3.4.1 Microscopia ótica.....	23
3.4.2 Espectroscopia de absorção.....	23
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	24
3.4.4 Micro Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva..	25
<u>CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	26
4.1 Síntese dos Materiais de Partida.....	26
4.2 Crescimento de fibras monocristalinas.....	27
4.2.1 Preparação de cadinhos.....	27
4.2.2 Controle de atmosfera.....	31
4.2.3 Crescimento de fibras de LiYF ₄	32
4.2.4 Fibras YLF:Er.....	34
4.2.5 Fibras YLF:Nd.....	46
<u>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES</u>	57

LISTA DE TABELAS

TABELA I DE PROPRIEDADES DO YLF:Nd	15
TABELA II – ELEMENTOS OBSERVADOS EM DIFERENTES PONTOS DA FIBRA DE YLF:Er 10MOL%.....	40
TABELA III – ELEMENTOS OBSERVADOS EM DIFERENTES PONTOS DA FIBRA DE YLF:Er 12MOL%.....	44
TABELA IV ELEMENTOS OBSERVADOS EM DIFERENTES PONTOS DA FIBRA DE YLF:Nd 1,5MOL% COM TRATAMENTO PRÉVIO EM ATMOSFERA REATIVA POR 4HS.....	51
TABELA V. ELEMENTOS OBSERVADOS EM DIFERENTES PONTOS DA FIBRA DE YLF:Nd 1,5MOL%.....	55

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPOSTOS LiTRF_4 (TR: TERRAS RARAS) [11].	12
FIGURA 2 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA LiF-YF_3 [54].	13
FIGURA 3. DIAGRAMA DE NÍVEIS DO YLF:Nd^{3+}	15
FIGURA 4 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM SISTEMA DE MICRO-PULLING DOWN NOS MODOS (A) RESISTIVO E (B) INDUTIVO.	19
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CRESCIMENTO NA INTERFACE DURANTE O PROCESSO DE PUXAMENTO DE FIBRAS PELO MÉTODO μ -PD.	22
FIGURA 6: (A) CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA μ -PD NO MODO RESISTIVO PARA O INÍCIO DO CRESCIMENTO DE FIBRAS DE YLF; (B) OCORRÊNCIA DE VAZAMENTO DE LÍQUIDO ATRAVÉS DO CAPILAR DURANTE O CRESCIMENTO DA FIBRA DE YLF; (C) DETALHE DE (B); (D) FIBRA DE YLF OPACA RESULTANTE.	29
FIGURA 7: CADINHO CONFECCIONADO COM SOLDA PONTO NO LABORATÓRIO DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS. VISÕES (A) SUPERIOR E (B) LATERAL.	30
FIGURA 8. A) SISTEMA DE CRESCIMENTO μ -PD COM NOVO SISTEMA DE CONTROLE DE ATMOSFERA B) DETALHE BELLOWS METÁLICO.....	33
FIGURA 9: (A) FIBRA DE YLF PURO. (B) DETALHE DE (A) APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE EM CURTAS REGIÕES. (C) DETALHE DE (A) APRESENTANDO TRANSPARÊNCIA COM IRREGULARIDADES SUPERFICIAIS.	34
FIGURA 10: (A) FIBRA DE $\text{YLF:Er} 1\text{mol}\%$ COM DIÂMETRO CONSTANTE. (B) DETALHE DA FIBRA APRESENTANDO HOMOGENEIDADE E TRANSPARÊNCIA.....	35
FIGURA 11: INCORPORAÇÃO DO ÍON Er^{3+} AO LONGO DA FIBRA DE YLF.	36
FIGURA 12: (A) FIBRA DE $\text{YLF:Er} 10\text{mol}\%$ COM DIÂMETRO CONSTANTE. (B) DETALHE DE (A) APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE.	37
FIGURA 13: INCORPORAÇÃO DO ÍON Er^{3+} AO LONGO DA FIBRA DE YLF.	38
FIGURA 14. MICROGRAFIAS OBTIDAS UTILIZANDO MEV PARA FIBRA DE YLF DOPADA COM $10\text{mol}\%$ DE ER, A) CORTE LONGITUDINAL, B) DETALHE DO CORTE TRANSVERSAL COM INDICAÇÃO DOS PONTOS DE MEDIDAS POR EDS.	39
FIGURA 15 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA DE FIBRA DE YLF DOPADO COM $10\text{mol}\%$ DE ER.....	41
FIGURA 16 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA DE FIBRA DE YLF DOPADO COM $10\text{mol}\%$ DE ER.....	41

- FIGURA 17: (A) FIBRA DE YLF: ER 20MOL% COM DIÂMETRO VARIÁVEL. (B) DETALHE DE (A) APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE. 42**
- FIGURA 18. INCORPORAÇÃO DO ÍON ER³⁺ AO LONGO DA FIBRA DE YLF 43**
- FIGURA 19. MICROGRAFIAS OBTIDAS UTILIZANDO MEV PARA FIBRA DE YLF DOPADA COM 12MOL% DE ER MOSTRANDO: A) REGIÃO PRÓXIMA A BORDA COM CONTAMINAÇÃO POR OXIGÊNIO E, B) REGIÃO PRÓXIMA AO NÚCLEO COM MICRO-DEFEITOS EM FORMA DE ESTRIA. 45**
- FIGURA 20: (A) FIBRA DE YLF: Nd 0,5MOL% COM DIÂMETRO CONSTANTE. (B) DETALHE DE (A) APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE. 46**
- FIGURA 21. INCORPORAÇÃO DO ÍON Nd³⁺ AO LONGO DA FIBRA DE YLF..... 47**
- FIGURA 22: (A) FIBRA DE YLF:Nd 1MOL% COM DIÂMETRO CONSTANTE. (B) DETALHE DE (A) APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE E TRANSPARÊNCIA. 48**
- FIGURA 23. INCORPORAÇÃO DO ÍON Nd³⁺ AO LONGO DA FIBRA DE YLF..... 49**
- FIGURA 24: (A) FIBRA DE YLF:Nd 1,5MOL% COM DIÂMETRO CONSTANTE. (B) DETALHE DE APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE..... 50**
- FIGURA 25: INCORPORAÇÃO DO ÍON Nd³⁺ AO LONGO DA FIBRA DE YLF CRESCIDA COM MAIOR TEMPO DE REAÇÃO LÍQUIDO-ATMOSFERA 51**
- FIGURA 26. MICROGRAFIAS OBTIDAS UTILIZANDO MEV PARA FIBRA DE YLF DOPADA COM 1,5MOL% DE ND, A) MOSTRANDO REGIÃO COM CONTAMINAÇÃO POR OXIGÊNIO B)AMPLIAÇÃO DE ÁREA DA MICROGRAFIA (A). 51**
- FIGURA 27: (A) FIBRA DE YLF:Nd 1,5MOL% COM DIÂMETRO CONSTANTE. (B) DETALHE DE (A) APRESENTANDO DIÂMETRO CONSTANTE. 52**
- FIGURA 28: INCORPORAÇÃO DO ÍON Nd³⁺ AO LONGO DA FIBRA DE YLF..... 53**
- FIGURA 29. MICROGRAFIAS OBTIDAS UTILIZANDO MEV PARA FIBRA DE YLF DOPADA COM 1,5MOL% DE ND, A) CORTE LONGITUDINAL, B) CORTE TRANSVERSAL, C) AUMENTO NO CORTE TRANSVERSAL COM PONTOS DE EDS D) AUMENTO NO CORTE LONGITUDINAL COM PONTOS DE EDS..... 55**

INTRODUÇÃO

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 partir de cristais de pequenas dimensões ou fibras monocristalinas, os quais possibilitam a obtenção de lasers compactos.

Alguns cristais laser ativos sofrem fratura por motivos de aquecimento quando bombeados continuamente por laser de diodos. As fibras, em particular, 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 na região de bombeio e da relação superfície/volume. Além disto, as mesmas apresentam propriedades interessantes como guias de ondas, as quais podem ser bastante úteis 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 [1].

Em geral, entende-se por fibra qualquer material de forma alongada e com diâmetro da ordem de micrômetros à nanômetros [2]. As primeiras fibras monocristalinas foram crescidas em 1971 pelo método de EFG (*Edge-Defined Film Fed Growth*) [3]. Nos anos 1980-90, dois novos métodos foram desenvolvidos para o crescimento de fibras monocristalinas: crescimento pedestal por fusão a Laser *Laser Heated Pedestal Growth* – (LHPG) [1, 4, 5] e o método conhecido como *Micro-Pulling Down* (μ -PD) [2, 6]. A primeira é muito utilizada no crescimento de fibras de óxidos com alto ponto de fusão, a segunda é mais apropriada para materiais como os fluoretos, com pontos de fusão da ordem de 1000°C.

No método de LHPG existe a vantagem da não utilização de cadinhos; isto diminui a possibilidade de contaminação e permite a operação em temperaturas

elevadas. Contudo, o método de μ -PD apresenta algumas vantagens em relação ao método de LHPG, como por exemplo: o crescimento de fibras ultra-finas (10 μ m), com diâmetro constante por vários milímetros. Pode-se ainda realizar o crescimento das fibras com seções quadradas e em forma de placas, existindo também a possibilidade do puxamento de fibras com um revestimento sobre a sua superfície. No modo resistivo, o gradiente de temperatura próximo da interface de crescimento pode ser ajustado de forma mais precisa devido a utilização de um aquecedor secundário.

Uma grande variedade de comprimentos de onda de emissão laser pode ser encontrada em matrizes de fluoretos dopados com íons de terras raras. Entre estas matrizes destaca-se o cristal de LiYF₄ (YLF), a qual tem sido muito estudada nas últimas décadas graças à sua aplicabilidade, especialmente quando dopada com íons que emitem no infravermelho próximo. Devido às dificuldades inerentes de manipulação de compostos fluoretos, poucos grupos de pesquisa no mundo (comparativamente aos grupos dedicados ao estudo de cristais óxidos), têm se dedicado ao crescimento de cristais fluoretos. No país, o laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN vem desenvolvendo pesquisas do crescimento de cristais fluoretos para aplicações ópticas há mais de 25 anos. Em particular diversos trabalhos já foram publicados sobre o crescimento e caracterização óptica do cristal de YLF na forma volumétrica [7, 8, 9, 10], e mais recentemente, na forma de fibras monocristalinas [11, 12].

O objetivo do presente trabalho é o estudo do processo de crescimento de fibras monocristalinas de YLF:Nd³⁺ e YLF:Er³⁺. Este será realizado visando não apenas a obtenção de fibras com qualidade adequadas a realização de testes em sistemas com bombeamento por laser de diodo [13], mas também o aperfeiçoamento tecnológico desta técnica em relação ao crescimento por *micro-pulling down* de materiais fluoretos em geral.

Estudos anteriores [14, 2, 15, 36, 38,46], mostraram que 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 atmosfera de crescimento é

outro parâmetro experimental importante no processo de crescimento de fibras de fluoretos. Este último, 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.

Para atingir os objetivos acima propostos, foram investigados novos processos de confecção de cadinhos, bem como realizadas modificações no sistema instalado no Laboratório de Crescimento de Cristais para aperfeiçoamento do controle de atmosfera utilizado. Além disto, foi também avaliada a incorporação de dopantes ao longo das fibras crescidas e sua relação com a formação de defeitos.

No capítulo 2, é apresentada uma breve revisão sobre o estado da arte do crescimento de fibras cristalinas por micro-pulling down. No capítulo 3 são apresentados dados gerais sobre o composto YLF e os métodos de caracterização utilizados neste estudo. Finalizando, no capítulo 4 são discutidos os resultados experimentais e no capítulo 5 são descritas as principais conclusões sobre a otimização do crescimento de fibras monocristalinas de YLF:Nd e YLF:Er.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

O método de micro-pulling down (μ -PD) é relativamente recente, comparado as outras técnicas de crescimento, entretanto, sua popularidade vem crescendo rapidamente. De acordo com levantamento reportado por Chani [16] no período de 1994-2006 foram construídos, no mundo, cerca de 30 equipamentos de μ -PD, tanto em institutos de pesquisa como em laboratórios de indústrias, o que comprova o sucesso desta nova tecnologia.

A implementação do método de μ -PD teve início em 1992, no *Institute for Materials Research da Universidade de Tohoku*, Japão, por Fukuda e colaboradores [17]. Os autores descrevem, a partir do uso de um sistema de μ -PD com aquecimento resistivo, o crescimento de cristais de niobato de lítio (LiNbO_3) em forma de fibra e livres de discordâncias. 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. 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 nestes monocristais volumétricos crescidos pelo método Czochralski. Porém, fibras monocristalinas de até 0,5mm 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 [18] fizeram uma análise da influência destes fatores sobre a formação de facetar durante o crescimento de fibras de LiNbO_3 e concluíram que o

ancoramento do menisco sobre uma superfície perfeitamente delimitada é um dos fatores necessário para a eliminação dos defeitos estruturais.

O $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ (KLN) é um material utilizado para aplicações ópticas não-lineares graças à sua remarcável estabilidade quando exposto às radiações laser intensas e seus excelentes coeficientes eletro-ópticos não-lineares. 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. [19], 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 fibras mostraram excelente viabilidade e estabilidade contra choques mecânicos. As mesmas revelaram-se adequadas para geração de segundo harmônico no azul pela conversão do laser de safira dopado com Ti [20].

A obtenção de fibras de granadas (garnets) pelo método de μ -PD é realizada com sucesso desde 1996, sendo o $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ (YAG:Nd) um dos materiais mais estudados. Este cristal é um importante meio laser ativo para geração de radiação na região do infravermelho em 1,06 μ m. A utilização de fibras deste material tem aplicação direta na miniaturização de dispositivos eletro-ópticos. Chani *et. al.* [21] reportou o crescimento de fibras de YAG:Nd de 550mm 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 pôde ser fortemente melhorada. Foi obtida uma distribuição uniforme de Nd ao longo das fibras, que foram crescidas numa taxa de 5 mm/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 [22].

Recentemente, foi descrito por Lebbou et al. [23], a geração de emissão laser a partir de fibras de YAG:Nd crescidas pelo método de μ -PD com aquecimento indutivo. As fibras apresentam diâmetros entre 0,5-1,5 mm, aproximadamente 970 mm de comprimento e baixa dopagem de Nd³⁺ (da ordem de 0,2 at%). Os autores reportaram resultados otimizados de ação laser tanto para bombeamento no modo contínuo (CW) como em Q-switched.

O crescimento de fibras de YAG dopadas com outros elementos terras raras também são relatados na literatura. Fibras de YAG:Yb foram obtidas, entretanto, apesar de uma incorporação uniforme de dopante (coeficiente de distribuição estimado em 0,95), as fibras apresentaram baixa transmitância quando comparadas com cristais crescidos pelo método Czochralski [24]. O crescimento de fibras de YAG dopadas com Er foi reportado em 2005, objetivando sua aplicação como meio laser ativo [25]. Fibras com diâmetro de 0,8 à 1 mm e até 500mm de comprimento foram crescidas com uma taxa de puxamento de 30mm/h, sendo observada uma distribuição uniforme do dopante ao longo das mesmas. Maier et. al. [26] reportaram, ainda, o efeito da segregação de dopantes em fibras crescidas por μ -PD em cristais de YAG:Nd, Gd₃Ga₅O₁₂: Cr (GGG:Cr) e GGG:Yb. A distribuição radial nas fibras foi medida experimentalmente sendo observado que a mesma é modulada de acordo com a forma da interface de crescimento.

O método de μ -PD apresenta também uma grande versatilidade no puxamento de fibras compostas. Epelbaum et. al. [27], foram bem sucedidos na obtenção de fibras monocristalinas de LiNbO₃ com revestimento "in-situ" com dois capilares. Neste trabalho os autores conseguiram obter fibras de LiNbO₃ com diâmetro de 0,7mm recobertas com uma camada de MgO com 40-60 μ m de espessura.

Epelbaum et. al. [28] investigaram ainda a influência da taxa de puxamento sobre a estrutura de compostos eutéticos de altas temperaturas. Os autores obtiveram uma excelente reprodutibilidade da microestrutura de escrita chinesa nas fibras crescidas com altas taxas de solidificação. Com o método de μ -PD modificado e usando um cadinho de Iridio foi possível o crescimento de fibras de (Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂) com até 20 μ m de diâmetro. Melhor estabilidade foi obtida com fibras de 700-900 μ m de diâmetro com comprimento virtualmente sem limite [29].

A influência da incorporação de terras raras na estrutura deste composto eutético, na forma de fibras, também foi investigada [30].

Em 2006, Sato [31] publicou um estudo onde examinou diversas condições para o crescimento de cristais de Al_2O_3 (safira) em vários formatos como bastões com secções quadradas, placas, e tubos. A caracterização parcial das fibras demonstrou que as placas crescidas pela técnica de μ -PD têm qualidade similar aos cristais obtidos por outros métodos, como por exemplo, EFG, evidenciando seu potencial para produção destes materiais em larga escala. Fukuda et al. [32] reportou, ainda, o crescimento de multicristais, ou seja, o crescimento simultâneo de vários cristais mostrando a possibilidade de uso da técnica para produção industrial. Este estudo é relatado para o crescimento de cristais de óxidos de alumínio e lutécio dopados com praseodímio ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$).

Conforme foi visto, a técnica de μ -PD tem sido utilizada com sucesso para o crescimento de fibras monocristalinas homogêneas de diversos materiais. Entretanto, somente a partir de 2004 começaram a serem reportados estudos relativos ao crescimento de materiais fluoretos na forma de fibras pelo método de micro-pulling down. Antes deste período, um único estudo de crescimento de fibras de fluoretos foi reportado por Shaw e Chang em 1991 [33], relatando à 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 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. Foram obtidas fibras curtas de YLF: Tm e YLF: Nd com 15 mm de comprimento e de diâmetro regular em torno de 1 mm. As fibras apresentaram uma superfície ligeiramente vítrea. Os autores associaram este efeito à deposição de LiF evaporado do líquido em fusão. Os autores concluíram que o método de LHPG para o crescimento de fibras monocristalinas de YLF dopadas com Er e Tm é apropriado apenas para estudos fundamentais destes materiais, uma vez que há limitações de puxamento de fibras de grandes comprimentos e com diâmetros regulares.

Ito [34] reportou, em sua tese de Doutorado, o crescimento de fibras de fluoretos diversos, através de um sistema de LHPG modificado para permitir tratamento da atmosfera antes do processo de crescimento. Foram realizadas experiências de crescimento de fibras de CaF_2 , KY_3F_{10} e de LiYF_4 , todas dopadas com Yb em várias concentrações. As fibras apresentaram irregularidade no diâmetro, sendo utilizadas apenas regiões pequenas com diâmetros constantes para a caracterização espectroscópica. O crescimento de fibras de LiYF_4 também é relatado para comprimentos de 10-15 mm, contudo, tem-se a formação de inclusões brancas logo após esse comprimento ser atingido. Nenhuma publicação em periódico indexado internacional foi encontrada sobre os estudos deste autor.

O crescimento de fibras de fluoreto de lítio pela técnica de μ -PD foi relatado na literatura, pela primeira vez, por Santo et. al. [35] em 2004. Foi utilizado um sistema resistivo sendo obtidas fibras de LiF transparentes e uniformes com diâmetros de 0,5-0,8mm e 100mm de comprimento. Yoshikawa et. al. [36] descreve, neste mesmo ano, o crescimento de fibras de PrF_3 puras e dopadas com concentrações de Ce variando de 0 a 100%. O crescimento foi realizado utilizando-se um sistema μ -PD no modo indutivo sendo obtidas fibras com 3 mm de diâmetro e comprimentos entre 15 à 50mm. Em ambos os casos as fibras foram crescidas em uma atmosfera controlada em sistemas previamente tratados à vácuo.

Em 2005 Santo, et. al. [11], reportaram o primeiro trabalho sobre o crescimento de fibras de YLF puras por μ -PD. Foram crescidas fibras monocristalinas com diâmetros de 0,7-0,8 mm com até 60 mm de comprimento. Os autores descrevem a influência da atmosfera reativa (CF_4) e da composição inicial do composto no processo de crescimento. Devido a leve incongruência deste composto, acentuada em presença de traços de umidade e oxigênio, fibras uniformes e transparentes foram obtidas a partir de um líquido rico em LiF (5mol%). Durante o crescimento notou-se um transiente inicial de composição até se atingir a fase estequiométrica.

Em seqüência a estes estudos, em 2006, Santo et. al. [12] reportaram o crescimento de fibras de YLF dopadas com Nd. Foi investigada a incorporação de dopante ao longo das fibras e propriedades ópticas das fibras crescidas. O

coeficiente de segregação do Nd foi estimado em 0,58. Este valor é relativamente superior ao determinado para a mesma impureza em cristais de YLF crescidos pelo método Czochralski (0,33). Este efeito já havia sido anteriormente observado em fibras monocristalinas e cristais de YAG:Nd [37]. A caracterização espectroscópica (emissão e absorção) evidenciou uma diminuição no tempo de vida luminescente de aproximadamente 17% para as amostras dopadas com 1.7 mol% de Nd.

Satonaga e colaboradores [38], utilizando a técnica de μ -PD, com cadinhos de platina e no modo indutivo, relatam, mais recentemente, o crescimento de fibras de PrF_3 , com secções circulares (3 mm de diâmetro e 35mm comprimento), quadradas (4x4x40 mm), e na forma de placas (1x10x20 mm). As fibras obtidas não apresentavam inclusões ou trincas. Por processo semelhante os autores descrevem também a preparação de fibras de CaF_2 e BaF_2 .

Kim e colaboradores [39], relatam o crescimento de fibras de KY_3F_{10} (KYF) dopados com praseodímio (Pr), e codopadas com itérbio (Yb) visando à realização de estudos espectroscópicos para caracterização da eficiência de processos de transferência de energia.

Shimura et al [40] estudaram a formação de soluções sólidas no sistema $\text{GdF}_3\text{-YbF}_3$ através do processo de μ -PD. Foi obtida uma fibra de composição $\text{Gd}_{0,75}\text{Yb}_{0,25}\text{F}_3$ dopada com 1% de Pr. Observou-se, nas experiências realizadas que, com o aumento de Yb na matriz, o eixo c aumenta enquanto os eixos a e b diminuem. O tempo de fluorescência $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, em 1030nm, para o Yb é de 2,2ms; para a fibra observou-se uma significativa diminuição desse tempo (0,008 ms).

O crescimento de fibras de BaLiF_3 (BLF) puras e dopadas com Nd foram reportados por Silva et al [41] e Moraes et al. [42]. Em um sistema de μ -PD no modo resistivo, os autores tiveram sucesso no crescimento de fibras puras de BLF em atmosfera mista ($\text{Ar}+\text{CF}_4$). Porém as fibras dopadas com Nd apresentavam problemas de segregação.

Cruz [43] estudou o crescimento de fibras monocristalinas de BaY_2F_8 pela técnica de μ -PD, mas devido a problemas de molhamento e capilaridade não foi possível estabelecer condições estáveis durante o processo de crescimento,

sendo necessários estudos adicionais em relação ao crescimento deste material na forma de fibras monocristalinas.

Na área nuclear, a aplicação de fibras monocristalinas obtidas pela técnica de μ -PD em cintiladores tem sido investigada por alguns grupos de pesquisa [44, 45]. Recentemente, Cadatal et. al. [46], obtiveram sucesso no crescimento de fibras de $\text{Nd}^{+3}:(\text{La}_{1-x}\text{Ba})\text{F}_{3-x}$ para potencial aplicação como material cintilador. As fibras foram crescidas com velocidades de 0,1mm/min, com 20 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro, sem defeitos visíveis e inclusões. A atmosfera de crescimento usada foi uma mistura de Ar e CF_4 a pressão ambiente.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matrizes laser ativas : A matriz laser LiYF_4

O cristal laser ativo, também classificado na definição de matrizes hospedeiras, tem um papel importante na obtenção de ação laser. Quando um íon é introduzido na matriz hospedeira seus níveis de energia podem ser desdobrados em novos estados dependendo do potencial criado pela vizinhança (campo cristalino). No caso de metais de transição essa dependência associada com pequenas diferenças estruturais nos sítios de ocupação do dopante, originam largas bandas vibrônicas. No caso de íons de elementos terras raras (TR) ou dos chamados lantanídeos (Ln), observam-se bandas de emissão finas que dependem de forma muito sutil da matriz hospedeira. Isto ocorre em razão de que suas transições eletrônicas geralmente ocorrem dentro da camada 4f, a qual é relativamente blindada da matriz hospedeira pelas camadas eletrônicas externas opticamente passivas, reduzindo a influência da rede hospedeira no comprimento de onda, largura de bandas e seções de choque de transições ópticas relevantes para ação laser.

O hospedeiro deve possuir propriedades óticas, mecânicas e térmicas capazes de suportar as severas condições de operação laser. Entre as propriedades desejáveis podemos citar a resistência mecânica, a ausência de tensões internas, facilidade de fabricação e baixo custo. A matriz deve aceitar o dopante, isto é, no caso de uma matriz cristalina, o íon a ser substituído deverá ter a valência e raio iônico similares a do íon que substituirá na rede cristalina. A matriz deve também ser transparente na região da emissão e absorção de interesse do dopante.

Entre os mais conhecidos meios de ganho de estado sólido estão os cristais laser e vidros dopados com íons terras raras. Mais recentemente, pesquisas na área de materiais cerâmicos têm também despertado interesse. Dentre os vários cristais laser ativados com íons terras raras (TR), destacam-se o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), o YLF (LiYF_4) e o YVO (YVO_4). O YAG é um meio hospedeiro

com propriedades particularmente favoráveis para lasers de alta potência e lasers chaveados (Q-switched) emitindo em 1064nm, sendo uma dos mais utilizados para pesquisa e aplicações diversas [47, 48]. As alternativas mais populares ao Nd:YAG, dentre os lasers de Nd, são o Nd:YVO, o Nd:YLF e o Nd: YGVO

O cristal de YLF destaca-se como meio laser ativo, por apresentar características térmicas e estruturais que permitem a obtenção de feixes com qualidade superior ao YLF (apresenta distorções térmicas mais fracas, permitindo a obtenção de feixes com melhor qualidade). A relativa facilidade com que é crescido e dopado com diferentes íons TR faz dele um material bastante utilizado.

O LiYF_4 tem uma estrutura do tipo “sheelite”, pertencente ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 , com duas moléculas por célula primitiva. Seus parâmetros de rede são dados por $a = b = 5,155(5)\text{Å}$ e $c = 10,747(7)\text{Å}$ [49] e sua densidade é $3,99\text{g/cm}^3$ para o cristal puro. Na Figura 1, é apresentada a estrutura cristalina dos compostos do tipo LiTRF_4 .

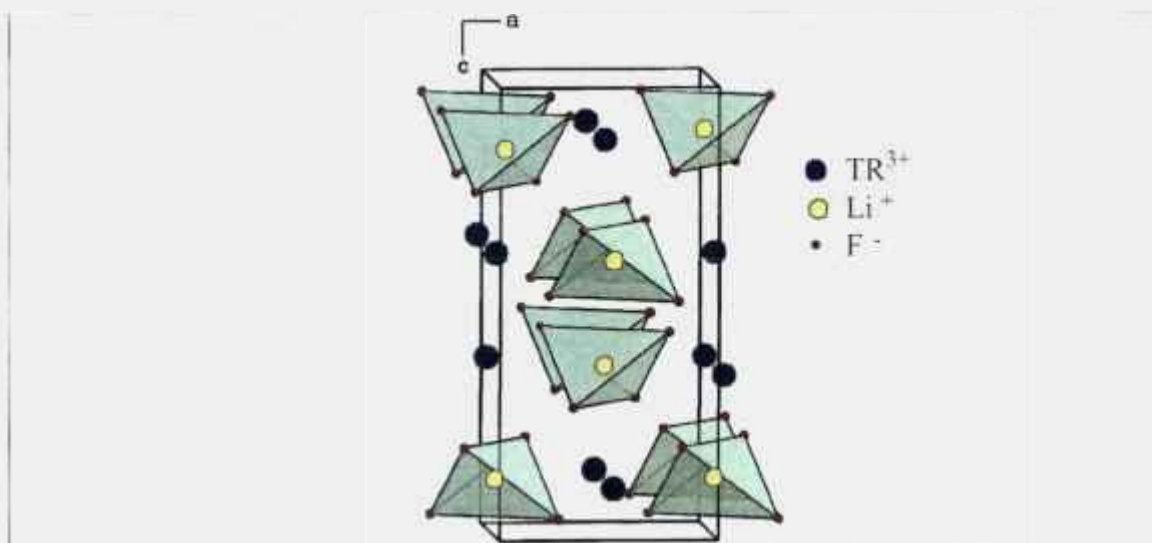


Figura 1. Estrutura cristalina dos compostos LiTRF_4 (TR: terras raras) [9].

Este cristal é biaxial positivo e apresenta bandas de absorção e emissão fortemente polarizadas. Esta é uma característica importante para sua utilização como meio laser ativo, pois durante a operação do laser, a birrefringência natural compensa parcialmente a birrefringência induzida pelo aquecimento por causa do bombeamento. As terras raras com raios iônicos próximos ao do ítrio podem substituir até 100% os íons de ítrio. Além disso, esta

matriz em vários casos, aceita dopagem simultânea de diferentes terras raras [50]. Os dopantes mais utilizados são o Ce, Pr, Nd, Ho, Er, Tm e o Yb.

O diagrama de fase do sistema LiF-YF₃ proposto por Thoma *et. al.* [51] (Figura 2), mostra que o YLF funde incongruente, apresentando uma reação peritética com composição de 49,5% YF₃: 50,5% LiF. Contudo alguns autores [52] já reportaram o crescimento de cristais de YLF a partir de uma composição estequiométrica pelos métodos Czochralski e Bridgman horizontal. Eles propuseram que o comportamento de fusão incongruente do YLF não era intrínseco, mas devido a contaminações por umidade e oxigênio que resultam na formação de oxifluoretos alterando o comportamento na fusão. Nestas condições, o caráter de fusão congruente é obtido se os traços de umidade forem totalmente removidos da atmosfera de crescimento.

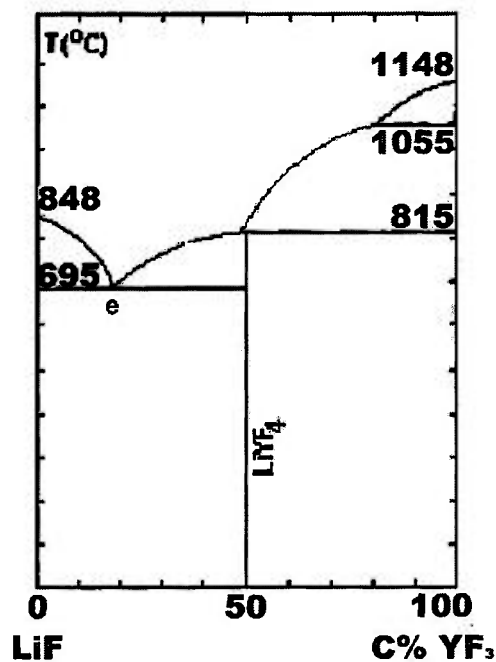


Figura 2 Diagrama de Fases do sistema LiF-YF₃ [51].

Ranieri *et. al.* [9] estudaram o comportamento da fusão do YLF, pelo processo de fusão por zona, sob atmosfera reativa, com composição inicial de 48% YF₃: 52% LiF. Foram obtidos lingotes com três regiões distintas, em acordo com as relações de fases do diagrama da Figura 2, ou seja: uma região inicial opaca na qual foi observado um excesso de YF₃, uma região central transparente, porém policristalina, onde o composto YLF é formado em composição estequiométrica, e uma região final na qual foi observada uma mistura de

composição eutética LiF+YLF. No crescimento de fibras monocristalinas de YLF, através do método de μ -PD, Santo *et. al.* [11,] relatam resultados semelhantes para uma composição inicial de 48,8: 51,2 mol%, isto é, fibras com as três regiões acima mencionadas.

O dopante mais comumente usado no YLF para aplicações como meio laser ativo é o neodímio (Nd^{3+}). O ganho e o comprimento de onda de emissão são dependentes da polarização: tem-se uma linha mais forte em 1047nm para polarização π e uma linha mais fraca em 1053nm para polarização σ . A linha em 1053nm coincide com o pico de ganho do Nd:vidro, o que torna o Nd:YLF adequado como laser de bombeio e pré-amplificadores neste tipo de sistema laser. [53].

Este material também oferece vantagens para o bombeamento por lasers de diodo, devido ao maior tempo de vida fluorescente do nível laser superior (duas vezes maior que o observado no YAG:Nd).

Diodos lasers têm potência limitada e, portanto, um tempo de bombeamento mais longo permitido pelo maior tempo de fluorescência, resultando no armazenamento do dobro de energia para um mesmo número de diodos [53]. Para o bombeamento por laser de diodo, o YLF: Nd apresenta três absorções importantes: 792, 797 e 806nm [54]. A maior absorção ocorre em 792nm, porém, o laser de diodo mais potente disponível comercialmente apresenta emissão em 806nm [55].

A **Figura 3** mostra um esquema simplificado do diagrama de níveis de energia do YLF: Nd. Todas as linhas são originadas do nível Stark $^4F_{3/2}$ nível superior. A **tabela I** mostra propriedades termo-físicas deste material laser ativo dopado com Nd^{3+} .

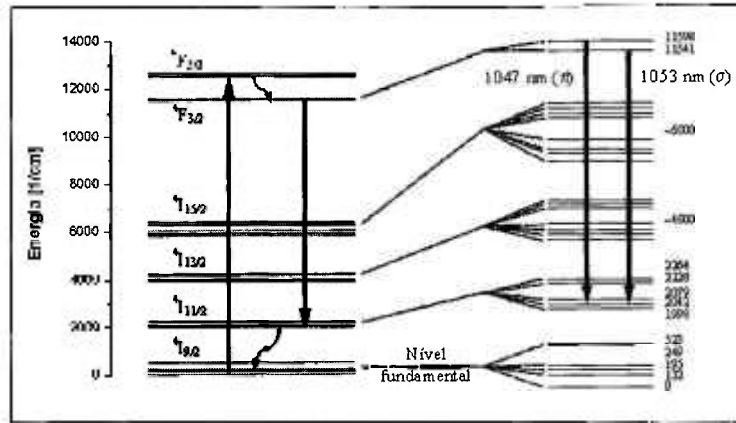


Figura 3. Diagrama de níveis do YLF:Nd [56]

Tabela I de Propriedades do YLF:Nd [53]

Comprimento de laser (nm)	1053 (σ) 1047 (π)
Índice de refração, $\lambda = 1.06\mu\text{m}$	$n_o = 1,4481$ $n_e = 1,4704$
fluorescência	480 μs
Emissão estimulada	$1,8 \times 10^{-19}$ (π)
Secção cruzada (cm^2)	$1,2 \times 10^{-19}$ (σ)
Densidade (g/cm^3)	3,99 (não dopado)
Dureza (Mohs)	4-5
Modulo de elasticidade (N/m^2)	$7,5 \times 10^{10}$
Resistência (N/m^2)	$3,3 \times 10^7$
Raio de Poisson	0,33
Condutividade térmica (W/cm K)	0,06
Coefficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	eixo a: 13×10^{-6} eixo c: 8×10^{-6}
Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	825

Dentre os cristais hospedeiros para o Er^{3+} , o YLF tem sido o mais atrativo para as investigações de ação laser, devido à facilidade de crescimento desse cristal e pelas excelentes propriedades que o YLF apresenta como hospedeiro. O laser ativado com íons de Er, que emitem em $2,75\mu\text{m}$, resulta de uma transição entre os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, que correspondem ao primeiro e segundo estado excitado. Para que ocorra uma inversão de população, o nível $^4I_{11/2}$ deve ter um tempo de vida razoável para armazenar energia, enquanto que o nível $^4I_{13/2}$ deve desativar-se muito rapidamente. No YLF:Er, contudo, o tempo de vida do nível laser inferior ($\sim 11\text{ms}$) é sempre maior do que o tempo de vida

laser superior (~4ms). Isto significa que haverá um acúmulo de população no nível laser inferior e como resultado haverá uma redução na inversão de população ocasionando uma menor emissão laser com o aumento da taxa de bombeamento pulsado. Uma das técnicas para atacar esse problema é codopar esses cristais laser com outro íon, cujas estruturas dos níveis de energia ajudam a relaxar mais rapidamente o nível laser inferior por meio de transições não radiativas [57].

3.2 Síntese de Materiais Fluoretos

Fluoretos de origem comercial apresentam normalmente impurezas associadas à água, em vista de alta susceptibilidade a hidrólise. A presença destas, mesmo em baixas concentrações, pode levar a uma perda das propriedades óticas e mecânicas dos cristais, bem como alterar seu comportamento na fusão (congruente e não congruente) [58]. A fim de minimizar este tipo de contaminação, é aconselhável na preparação de materiais fluoretos proceder à síntese sob atmosfera controlada e, se necessário, à purificação e/ou processamento dos compostos em atmosfera reativa, antes do processo de crescimento [59, 61].

A preparação de fluoretos envolve normalmente um vasto campo de procedimentos e estes necessitam de atenção especial quanto às condições de segurança para operação com flúor ou outros agentes fluorinantes. Devido ao seu forte poder de oxidação o flúor e alguns de seus derivados reagem espontaneamente com muitos compostos, resultando em reações fortemente exotérmicas. Além disso, estes materiais são geralmente tóxicos e corrosivos na presença de vapor de água, implicando em uma manipulação que exige rígidas normas de segurança e equipamentos apropriados.

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. Nos sistemas de crescimento de cristais fluoretos, o cobre é um material, por exemplo, bastante utilizado em conectores que conduzem a corrente elétrica até a resistência ou na tubulação de transporte dos gases reativos. Ligas de monel e inconel, embora de maior custo, também são aplicadas, principalmente para confecção das câmaras de crescimento. Estas

ligas são relativamente resistente aos fluoretos, em temperaturas entre 600-700°C [59].

A escolha de um processo de síntese em particular decorre, nestas condições, não apenas das propriedades físicas e químicas do composto a ser sintetizado, mas também, em termos práticos, da disponibilidade de equipamentos e condições de trabalho adequadas [60].

A contaminação de fluoretos por hidrólise pode ocorrer durante seu armazenamento ou durante o processamento do material para o crescimento de cristais. Devido ao fato dos íons F^- , O^{2-} , OH^- apresentarem raios iônicos similares, os mesmos podem ser facilmente substituíveis na rede cristalina. Em particular, no processo de fusão destes materiais 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 resultante devido a contaminação por umidade, é 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.

Para obtenção de haletos diversos em condições estritamente anidras utiliza-se o chamado processamento do material em atmosfera reativa (Reactive Atmosphere Processing — RAP) [61]. A técnica mais comum, reportada inicialmente por Guggenheim [62] e, posteriormente, desenvolvida por Pastor et al. [63, 64], consiste no aquecimento do material na presença de um agente fluorinante. Se durante a reação descrita pela **equação (1)**, é fornecida uma atmosfera 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 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.

3.3 Método de micro pulling-down (μ -PD)

A técnica de μ -PD foi descrita pela primeira vez por Yoon e Fukuda [6, 17,], em 1994, para o crescimento de fibras de materiais óxidos. Esta técnica consiste no puxamento de monocristais na direção vertical e sentido descendente a partir de um capilar localizado na base do cadinho. Após o escoamento do líquido pelo capilar uma semente é colocada em contato com o mesmo formando um menisco a partir do qual é iniciado o puxamento da fibra. Este método se destaca pela possibilidade de utilização de altas velocidades de crescimento, da ordem de 0,5-20 mm/min, as quais são viáveis devido aos altos gradientes de temperatura, presentes na interface sólido-líquido. Ele permite o puxamento de fibras com diâmetros entre 50 a 800 microns, sendo o comprimento limitado pelas características do sistema de translação de cada equipamento e também pela quantidade de material no contida no cadinho [Erro! Indicador não definido.].

Os sistemas de μ -PD apresentam duas formas de aquecimento: o resistivo e o indutivo. No modo resistivo (**Figura 4a**), o aquecimento consiste de um micro-cadinho retangular de platina com micro capilar (main-heater), acoplado a uma mini-bobina (after-heater). Tanto o cadinho quanto a mini-bobina são aquecidos pela passagem controlada de corrente nos mesmos. O segundo elemento resistivo, after-heater, permite um controle mais acurado dos gradientes de temperatura próximos à região do capilar e, localiza-se abaixo do cadinho. Permitindo um melhor controle do menisco e, portanto, das características da fibra.

No modo indutivo (**Figura 4b**) o cadinho tem um formato cilíndrico com um micro tubo capilar em sua base. Aquele é aquecido através de radio frequência (RF), originada por um gerador de RF e levada por uma bobina circundante ao cadinho, o que induz uma corrente elétrica neste. Este modo alcança maiores temperaturas que o modo resistivo e é indicado para materiais com maior ponto de fusão.

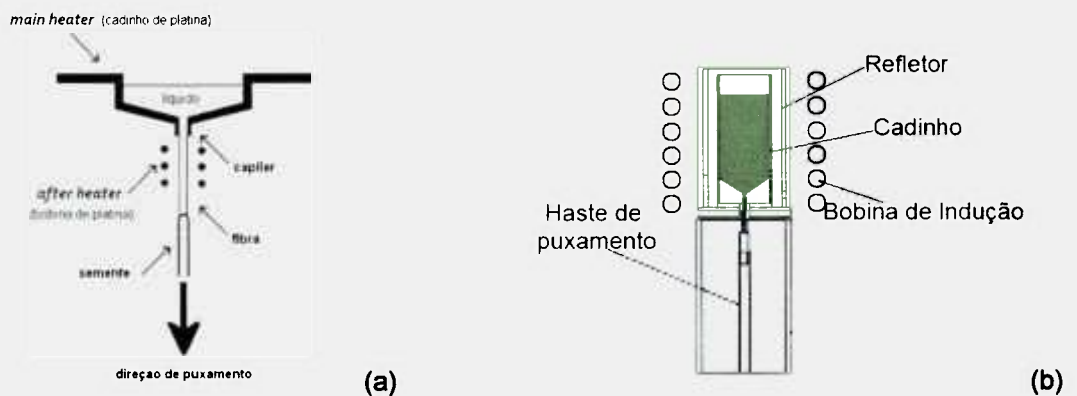


Figura 4 Diagrama esquemático de um sistema de micro-pulling down nos modos (a) resistivo e (b) indutivo.

A estabilidade do crescimento de uma fibra pela técnica μ -PD é controlada pelo efeito de capilaridade do menisco e a geometria do capilar deve ser devidamente analisada para que o processo de puxamento da fibra seja bem sucedido. Geralmente, a forma do menisco é conduzida pelo balanço de forças devido à tensão superficial, viscosidade do líquido e pressões hidrostática e dinâmica. Portanto, a obtenção de fibras longas com diâmetro constante surge como resultado do processo de estabilização no capilar [Erro! Indicador não definido.].

Conservação de Massa

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

$$(D_{cris})^2 v_{cris} = (D_{cap})^2 \bar{v}_{cap} \quad (3)$$

Onde D_{cris} , D_{cap} são o diâmetro do cristal e o diâmetro do capilar e v_{cris} , e v_{cap} são a velocidade de cristalização e a velocidade de puxamento de semente, respectivamente. Perturbações na velocidade facilmente violariam as condições de conservação de massa acarretando em flutuações no diâmetro de fibra.

Conservação de Energia

A conservação de energia é descrita por:

$$\rho_s \Delta H v_{cris} + K_L G_L = K_S G_S \quad (4)$$

onde ρ_s é a densidade do sólido, ΔH é o calor latente, K_L e K_S são a condutividade térmica no líquido e no sólido, respectivamente, G_L e G_S são o gradiente de temperatura no líquido e no sólido. O primeiro termo do lado esquerdo é o calor latente de cristalização, o segundo termo é o fluxo de calor do líquido em direção a interface de cristalização enquanto no lado direito é o fluxo de calor no cristal longe da interface de crescimento. O primeiro termo do lado esquerdo é muito menor que os outros dois termos na **equação 4**. O crescimento acontece por causa do alto gradiente de temperatura na interface. Isto permite o crescimento mais rápido de uma fibra comparativamente a um cristal volumétrico. De forma análoga a outros processos de crescimento a partir da fusão, a velocidade de cristalização na técnica de μ -PD é limitada pelo balanço de transferência de calor e é dada pela **equação (5)**:

$$v = \frac{1}{\rho_s \Delta H_f} (K_s G_s - K_L G_L) \quad (5)$$

Estabilidade do menisco

Para mantermos a estabilidade da fibra durante o crescimento é necessária respeitar a **equação (6)**:

$$\phi = \phi_0 \quad (6)$$

onde ϕ é o ângulo entre o menisco e eixo de crescimento e ϕ_0 é uma constante do material a qual é função da orientação cristalográfica mas é independente dos parâmetros de crescimento tais como velocidade de puxamento e diâmetro e comprimento da zona líquida. ϕ_0 é restrito pela relação de tensão superficial entre o sólido, líquido e gás descrita por:

$$\cos(\phi_0) = (\gamma_{SL})^2 + (\gamma_{LG})^2 - \frac{(\gamma_{SG})^2}{2(\gamma_{SL})(\gamma_{LG})} \quad (7)$$

Onde γ_{ij} é a energia interfacial entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás.

Os parâmetros fundamentais envolvidos no método de micro pulling down são: o raio do capilar R_1 , o raio da fibra R_2 e a altura da zona fundida. A relação entre esses parâmetros teoricamente é dada por:

$$H = R_2 \cos(\phi_0) \left[\cosh^{-1} \left(\frac{R_1}{R_2 \cos(\phi_0)} \right) - \cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cos(\phi_0)} \right) \right] \quad (8)$$

Deve-se manter a relação tridimensional desses parâmetros constante a durante o puxamento para conseguir o crescimento de uma fibra estável. O perfil do menisco da zona fundida é dado por:

$$Z(r) = R_2 \cos(\phi_0) \left[\cosh^{-1} \left(\frac{R_1}{R_2 \cos(\phi_0)} \right) - \cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cos(\phi_0)} \right) \right] \quad (9)$$

onde r é a distancia radial do eixo de crescimento $R_2 < r < R_1$, deve-se perceber que a estabilidade do menisco esta fortemente relacionada com a altura da zona liquida. Estes parâmetros são representados na **figura 5**.

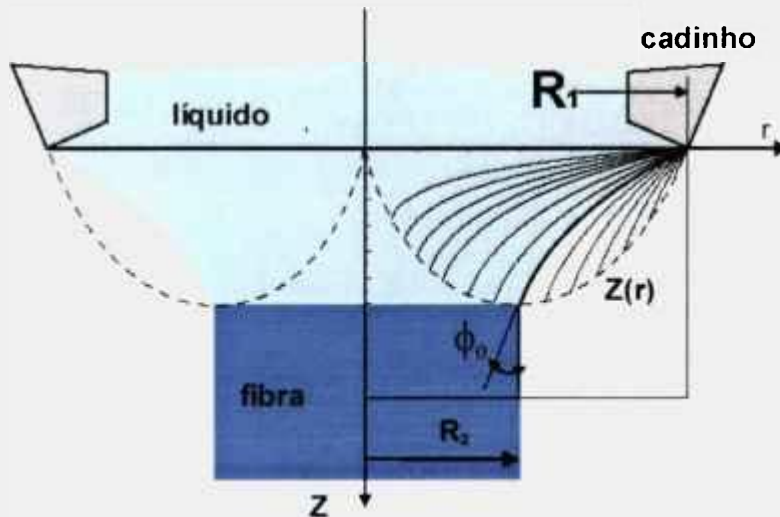


Figura 5. Representação dos parâmetros de crescimento na interface durante o processo de puxamento de fibras pelo método μ -PD.

Com o estabelecimento da velocidade de crescimento constante e assumindo-se que não há variações na altura da zona liquida o diâmetro da fibra será dado pela **equação (10)**:

$$\frac{dR}{dt} = v \cdot \tan \delta\phi \quad (10)$$

Segundo a **equação (10)** se durante o puxamento o ângulo de crescimento se mantiver constante e igual a ϕ_0 o diâmetro da fibra deve-se manter constante por tempo indefinido, esta é uma característica importantes do método

de puxamento de μ -PD, pois garante a estabilidade do diâmetro da fibra em crescimento. Contudo, existem limitações características de cada equipamento que podem limitar o comprimento das fibras e variações mecânicas que podem interferir na estabilidade do diâmetro.

3.4 Métodos de caracterização

3.4.1 Microscopia ótica

As fibras crescidas foram caracterizadas por microscopia ótica utilizando-se um sistema de vídeo-microscópio de inspeção modelo *InfiniVar* CFM-2TM produzido pela *INFINITY Photo-Optical Company* e um microscópio óptico da Leica Instruments modelo DM-LP com lentes de aumento de 5 à 100 vezes, com filtros de regulagem de polarização. Estes dispositivos acoplados a uma câmera digital possibilitaram o registro das imagens mostradas no capítulo 4. Avaliou-se, por microscopia ótica a qualidade da superfície e os possíveis defeitos macroscópicos.

3.4.2 Espectroscopia ótica de absorção

Os espectros de absorção foram registrados no intervalo de 200 à 2500nm em um espectrômetro de duplo feixe da empresa Varian (Cary 17 D) automatizado pela firma OLIS e interfaceado por um computador. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e o intervalo do espectro de absorção desse equipamento corresponde à região do ultravioleta, visível e infravermelho.

Os espectros de absorção no intervalo de 1500 à 4500cm⁻¹ foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 6700 da empresa *Thermo Scientific* interfaceado por um computador. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e o intervalo do espectro de absorção desse equipamento corresponde a região do infravermelho.

Na preparação das amostras foram utilizados cristais de LiF perfurados. As fibras eram embutidas nestes e fixadas com cera para desgaste

até a planificação da superfície e posterior polimento. Após essa preparação as amostras eram alinhadas em uma máscara de metal perfurado, a qual limitava a passagem de luz ao redor da fibra. As medidas foram realizadas na direção longitudinal de crescimento das fibras.

Nos espectros de absorção óptica obtidos a ordenada é expressa em coeficiente de absorção, sendo este normalizado segundo a equação:

$$k = \frac{A}{(\log e)d} \quad (11)$$

sendo A e d a absorbância e o comprimento da amostra, respectivamente.

O valor de k permite fazer a comparação entre as quantidade de radiação incidente e a absorvida pelo dopante presente na amostra, a qual é descrita pela lei de Beer-Lambert dada por:

$$I = I_0 e^{-kd} \quad (12)$$

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a codificação da energia emitida pelos elétrons. As medidas de MEV/EDS (*energy dispersive X-ray*) foram utilizadas para avaliar formação defeitos e composição química das fibras crescidas, principalmente em relação à presença de contaminantes nas mesmas.

Em uma coluna de alto vácuo, são gerados elétrons a partir de um filamento de tungstênio pela passagem de corrente. Estes são acelerados por uma diferença de potencial que pode chegar a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Acima da lente objetiva existem bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

Devido a interação do feixe com a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. As energias são identificadas e o número de fótons é contado por um detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o sistema gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra.

Foram selecionadas amostras de secções representativas das fibras a fim de se observar a secção transversal das mesmas. Estas foram embutidas em resina e polidas em politriz com lixas de carbetto de silício com granulometria de $3\mu\text{m}$ e, posteriormente, receberam um recobrimento de filme de carbono para as medidas de MEV. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura, LEO 440 do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT – EPUSP). O EDS deste sistema é o OXFORD Isis (EDS) integrado.

3.4.4 Micro Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

A técnica de μEDX (energy dispersive X-ray) é similar a técnica de EDS mas a excitação dos elétrons é feita através da irradiação de raios-X. O sistema conta com uma óptica que possibilita a análise em regiões de até $50\mu\text{m}$, com alta acurácia e sensibilidade.

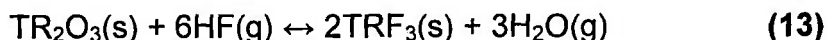
As fibras dopadas foram caracterizadas, também, pela técnica de μEDX para uma avaliação da distribuição de dopantes ao longo das fibras crescidas. Neste tipo de análise não foi necessária a preparação das amostras. Como não é possível medir a quantidade de Li e F nas amostras, os valores correspondentes destes íons foram fixados de acordo com a razão estequiométrica, sendo avaliados os elementos Y e dopantes (Er, Nd) com balanço em 100%. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Micro Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva $\mu\text{EDX}1300$ da Shimadzu localizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica (LEVB) do Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). As medidas foram realizadas utilizando-se o YLF puro como padrão de correção e utilizando-se um detector de Si(Li) com tensão de 50 kV, corrente de $50\mu\text{A}$ e tempo de 100 s e diâmetro a área medida $50\mu\text{m}$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Síntese dos materiais de partida

Os fluoretos base YF_3 , ErF_3 e NdF_3 , foram sintetizados a partir de seus correspondentes óxidos comerciais (grau de pureza 99,99%) pela hidrofiorinação do material a temperatura de 850°C . Cada composto foi colocado em uma navícula de platina com cerca de 20 cm de comprimento e inserido em um reator de platina. Em seguida o material foi lentamente aquecido até a temperatura inicial de processamento (550°C) sob fluxo de argônio de alta pureza (Ar 99,999%) para a desidratação do material de partida e do sistema. Um fluxo de ácido fluorídrico (HF), foi adicionado ao fluxo de Ar sendo o material aquecido (taxa de $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$) até a temperatura de reação permanecendo nestas condições por duas horas. Ao final do processo o material foi resfriado inercialmente sob um fluxo de gás inerte para a eliminação dos produtos da reação. As reações de hidrofiorinação podem ser descritas pela equação geral:



onde TR representa os íons de Y, Nd e Er.

No caso do segundo componente para a obtenção do YLF, o fluoreto de lítio (LiF), foi realizada, previamente, a purificação do reagente comercial na forma de pó (grau de pureza 99,99%), pelo método de fusão por zona. O processo de fusão por zona foi realizado sob fluxo de HF e Ar, em um total de 6 ciclos, a velocidade de $1\text{cm}/\text{h}$ [65].

O composto LiYF_4 (YLF) puro foi sintetizado sob fluxo de uma mistura de HF e Ar, também em barquinhas de platina. A fusão dos fluoretos base $\text{LiF}:\text{YF}_3$ foi realizada em composição não estequiométrica. De acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{LiF}-\text{YF}_3$ [51] utilizou-se a composição 50,5mol% LiF: 49,5 mol% YF_3 para obtenção da fase estequiométrica pelo processo de fusão por zona [66]. O processo de fusão por zona foi realizado utilizando-se os parâmetros de

crescimento já descritos na literatura [9], ou seja, em atmosfera controlada, velocidade de translação da zona quente de 100 mm/h e em um único ciclo em decorrência de seu comportamento levemente incongruente.

A síntese do composto YLF dopado, respectivamente com Er e Nd, foi realizada a partir do material puro previamente obtido no processo de fusão por zona. As seguintes concentrações de dopantes foram utilizadas para o YLF:Er – 1, 10, 12 e 20 mol%; e para o YLF:Nd - 0,5, 1,0, 1,5 mol%. Uma vez que estes compostos têm como finalidade o crescimento de fibras monocristalinas a partir da fusão, as sínteses foram realizadas sempre com um excesso de 5 mol% de LiF; de acordo com trabalhos anteriores esta é a concentração mais adequada para obtenção de fibras uniformes da fase YLF no processo de puxamento a partir do método de μ -PD [Erro! Indicador não definido.].

As concentrações descritas acima foram escolhidas visando abranger dopagens de interesse para estudos espectroscópicos e testes de ação laser em colaboração com os Laboratórios de Espectroscopia sob coordenação do Dr. Laércio Gomes e de Desenvolvimento de lasers de diodo sob coordenação do Dr. Niklaus U. Wetter do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

4.2 Crescimento de fibras monocristalinas

4.2.1 Preparação de Cadinhos

Neste trabalho foi utilizado o modo resistivo de μ -PD, o qual requer a confecção manual dos cadinhos utilizados em cada processo de crescimento. Tendo em vista as dimensões da peça e seus detalhes - diâmetros do orifício no fundo do cadinho e do capilar são da ordem de centésimos de milímetros – este fato constitui, inicialmente, uma desvantagem do método resistivo devido a dificuldade de manuseio para a montagem e solda do cadinho.

No procedimento padrão é necessário um novo cadinho a cada experiência. Portanto, tem-se um maior custo comparativamente ao processo de μ -PD indutivo. Entretanto, deve-se levar em conta também, no modo resistivo, a maior flexibilidade para alteração da geometria do cadinho, que pode ser bastante útil para adequação de gradientes de temperatura e correção de problemas

decorrentes de efeitos de capilaridade e/ou viscosidade do material no processo de crescimento da fibra [11].

Em vista da importância da correta confecção de cadinhos para o processo de puxamento de fibras uniformes, estudou-se uma nova metodologia de confecção dos cadinhos com o intuito de facilitar o procedimento bem como possibilitar sua utilização em mais de um experimento.

O procedimento padrão para confecção dos cadinhos de μ -PD consiste no corte de uma fina lamina de platina, com largura da ordem de 6 mm e comprimento adequado para posicionamento nos conectores de corrente. Esta lâmina é perfurada no centro e o capilar (de 0,6 a 0,8 mm de diâmetro e 1-2mm de comprimento) é ajustado e prensado manualmente sobre a mesma, sendo em seguida soldado via aquecimento no próprio sistema de μ -PD. O maior problema observado neste processo é a obtenção de uma solda perfeita entre o capilar e o cadinho e, conseqüentemente, a reprodutibilidade. Este procedimento é fortemente dependente da habilidade do crescedor na prensagem manual das duas peças previamente ao processo de soldagem, e é muito subjetivo, para aplicação científica.

Os primeiros experimentos foram realizados com cadinhos prensados manualmente, contudo não logramos sucesso na obtenção de fibras com aspecto característico de um monocristal. Durante estes ensaios, o material que deveria fluir unicamente por dentro do capilar, escoava externamente a ele, devido à falha na solda capilar-cadinho, molhando-o completamente até a superfície externa inferior. Este efeito favorece a formação de uma bolha líquida sob o capilar comprometendo a região onde se encontra a interface de solidificação.

Foram modificados vários parâmetros para obter-se o controle do processo de crescimento. Contudo, devido ao vazamento não era possível obter-se a estabilização do menisco (interface sólido-líquido). Esta ficava seriamente comprometida pelo não ancoramento da fibra, não permitindo a formação da fase monocristalina desejada (**Figura 6**).

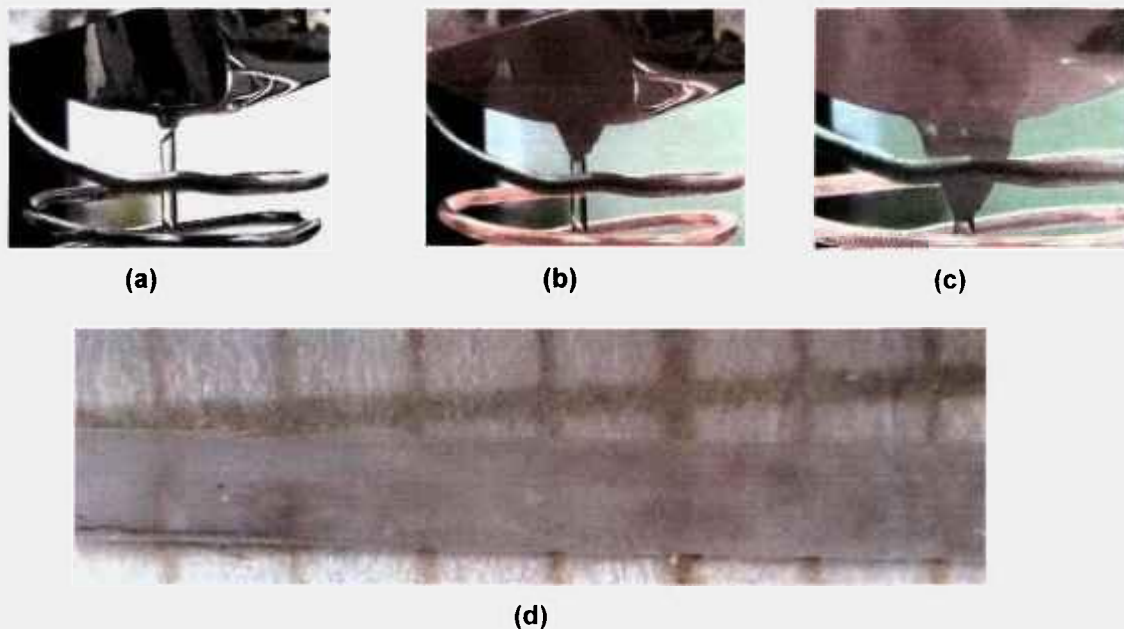


Figura 6: (a) Configuração do sistema μ -PD no modo resistivo para o início do crescimento de fibras de YLF; (b) Ocorrência de vazamento de líquido através do capilar durante o crescimento da fibra de YLF; (c) Detalhe de (b); (d) Fibra de YLF opaca resultante.

As falhas da solda entre o capilar e o cadinho, ocorrem devido ao contato incompleto entre as duas superfícies na soldagem. Conforme mencionado, em razão da pequena dimensão destes componentes torna-se difícil obter uma prensagem manual homogênea e, conseqüentemente, o aquecimento uniforme na soldagem. Variados métodos de acoplamento destes dois componentes foram testados sem sucesso para melhorar esse contato na soldagem pelo modo tradicional, ou seja, pela passagem de corrente através do cadinho no próprio sistema de μ -PD. Como a dificuldade de acoplamento uniforme persistia foram testados então outros tipos de solda, como por exemplo: a solda micro tig (μ -tig) e a solda ponto.

No caso da solda μ -tig a potência mínima do equipamento utilizado representava uma potência muito superior à necessária, e suportada, pela fina lamina de platina usada para confecção dos cadinhos, causando deformações e furos na mesma.

Melhores resultados foram, entretanto, obtidos com um equipamento de micro-solda Gruber, modelo 511A, também conhecida como solda ponto. O princípio de soldagem neste caso é similar, ou seja, uma carga elétrica é liberada na peça posicionada entre dois finos eletrodos de cobre. Contudo, como as pontas dos eletrodos podem ser adaptadas às dimensões da peça, e a potência aplicada controlada em uma faixa de corrente adequada à espessura da lâmina de Pt, foi possível com este processo estabilizar mecanicamente o capilar no orifício do cadinho para obtenção de uma soldagem homogênea. Para melhorar as condições de contato, foi ainda utilizada uma pequena chapa de platina com um furo concêntrico, sobre o capilar. Esta chapa facilmente entra em contato com a parte inferior do cadinho, permitindo uma solda perfeita. O cadinho obtido neste processo pode ser visualizado na **Figura 7**.

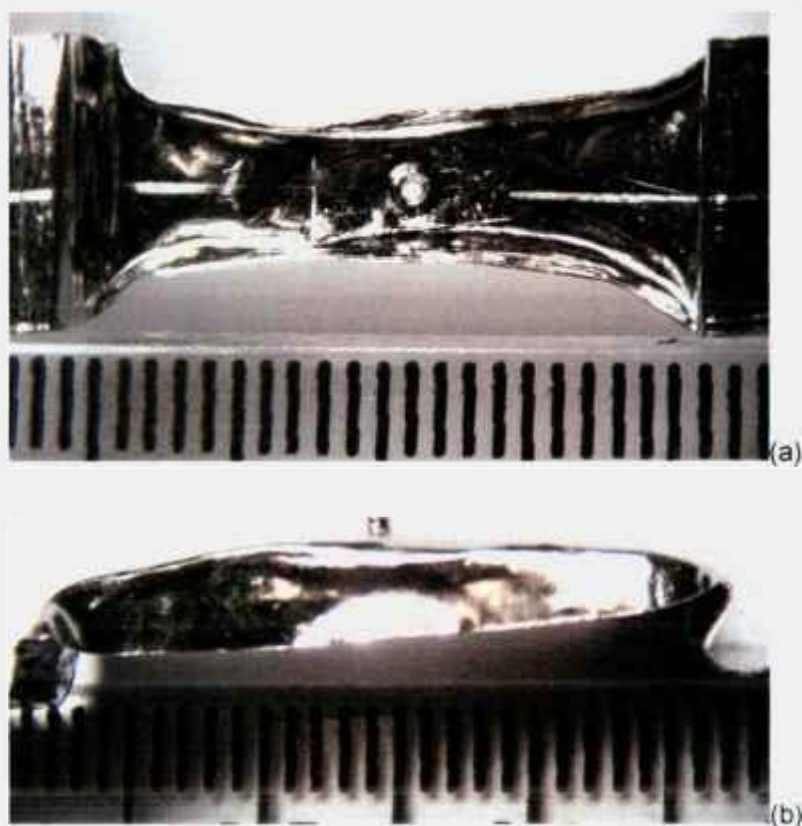


Figura 7: Cadinho confeccionado com solda ponto no Laboratório de Crescimento de Cristais. Visões (a) superior e (b) lateral.

4.2.2 Controle de atmosfera

Uma grande dificuldade na obtenção dos cristais fluoretos de boa qualidade óptica a partir da fusão é sua alta reatividade química e fácil contaminação por umidade ou oxigênio. A presença de traços de umidade na atmosfera de crescimento ou no material de partida pode resultar na formação de íons hidroxila e/ou oxifluoretos. Este tipo de contaminação pode ser extremamente prejudicial na eficiência de uma matriz laser ativa. Os principais efeitos ocasionados por estes contaminantes são o aumento da absorção multi-fônon e o aumento do nível de perdas por espalhamento [67]

O sistema de μ -PD resistivo do laboratório operava com uma bomba de vácuo mecânica permitindo tratamento do sistema e/ou crescimento de fibras a pressões da ordem de 4 à 6 $\times 10^{-2}$ torr. Ainda, como o sistema foi originalmente projetado para operação apenas sob fluxo gasoso, a conexão do sistema de vácuo a cúpula ou câmara de crescimento, adaptada inicialmente sem modificação significativa do sistema, era incompatível ao volume do mesmo, acarretando uma demora excessiva na obtenção de pressões adequadas para realização das experiências.

Tendo em vista a importância do controle da atmosfera no processo de puxamento de fibras de materiais fluoretos, no decorrer deste projeto, a conexão sistema de vácuo-cúpula foi totalmente re-projetada para aumento da vazão sendo também substituído o sistema vácuo. Uma bomba de vácuo turbo molecular Balzers, modelo THP240, cedida pelo Prof. Dr. Armando Mirage do Laboratório de Desenvolvimento de Lâmpadas de Catodo Oco do CLA – IPEN, foi instalada no sistema. Estas mudanças possibilitaram a operação do sistema com pressões na câmara de crescimento da ordem de 10^{-7} torr. Simultaneamente o tempo necessário para atingir a pressão adequada para o processo de tratamento /crescimento também diminuiu consideravelmente, de tal forma que o pré-tratamento térmico a vácuo que antes consumia 3 ou 4 dias passou a ser realizado em 24 horas.

Todavia, com a nova configuração não é possível realizar ainda o crescimento sob fluxo. Desta forma, todas as experiências de crescimento foram realizadas sobre pressões próximas a pressão atmosférica sendo o sistema preenchido sempre com a mistura de gases: Ar (75%) + CF₄ (25%).

4.2.3 Crescimento de fibras de LiYF₄ puras

Para obtenção de sementes e testes dos parâmetros de crescimento, foram realizadas experiências de puxamento de fibras de LiYF₄ puras. A metodologia descrita a seguir foi adotada para todos os crescimentos.

Os ensaios de crescimento são iniciados a partir da confecção (e/ou escolha) do cadinho com geometria adequada, conforme descrito no item 4.21. Antes do fechamento da câmara é realizado o pré-alinhamento da semente e do capilar a fim de minimizar desvios durante o puxamento das fibras. Cabe notar, entretanto, que a base do sistema mecânico de puxamento possui um sistema de translação X-Y que permite também um ajuste fino para correção do alinhamento durante o processo de toque da semente.

Após o alinhamento, o material de partida é colocado no cadinho e o sistema é vedado com uma cúpula de quartzo que permite o controle da atmosfera de crescimento. Antes de cada experiência, é realizado o tratamento térmico da cúpula sendo a mesma mantida aquecida por fitas aquecedoras sob vácuo de 10^{-7} torr por no mínimo 24hs. Após este período, o sistema é lavado com Ar algumas vezes para eliminação de traços de oxigênio e umidade.

Antes de iniciar o aquecimento do material, a câmara é preenchida com uma mistura de 75% Ar e 25% CF₄ para assegurar uma atmosfera reativa. Após estabilização da pressão na câmara o material é levado rapidamente a temperatura de fusão ocorrendo o escoamento do líquido através do capilar. No momento que o líquido atinge à extremidade inferior do capilar a semente é colocada em contato com o mesmo e após estabilização do menisco inicia-se o puxamento da fibra.

Nas primeiras experiências de puxamento de fibras de YLF puro, após a reforma do sistema, observou-se a formação de fibras com diâmetro não uniforme ao longo de seu comprimento (**Figura 9a**). Nota-se uma região inicial (da ordem de 3 mm) com diâmetro constante e logo em seguida surgem regiões de cerca de 1 mm de comprimento separadas por leves distorções.

Para possibilitar o movimento axial e lateral da semente, a haste de puxamento é conectada a um "bellows" (**Figura 8**) metálico que desliza por um pistão também metálico. Foi constatado que esta peça, devido a imperfeições tanto de alinhamento quanto de superfície, é responsável pela ocorrência de

translação irregular durante o puxamento mecânico da haste de sustentação do porta-sementes acarretando distorções nas fibras em crescimento. Para diminuir a quantidade e intensidade destas irregularidades, procurou-se melhorar a lubrificação do pistão. Paralelamente, o alinhamento do sistema era monitorado de forma constante durante o processo de crescimento, sendo feitas correções quando necessário. Essas mudanças trouxeram melhorias significativas nos crescimentos posteriores, entretanto, um novo "bellows", com maior flexibilidade, é necessário para eliminação deste problema no futuro.

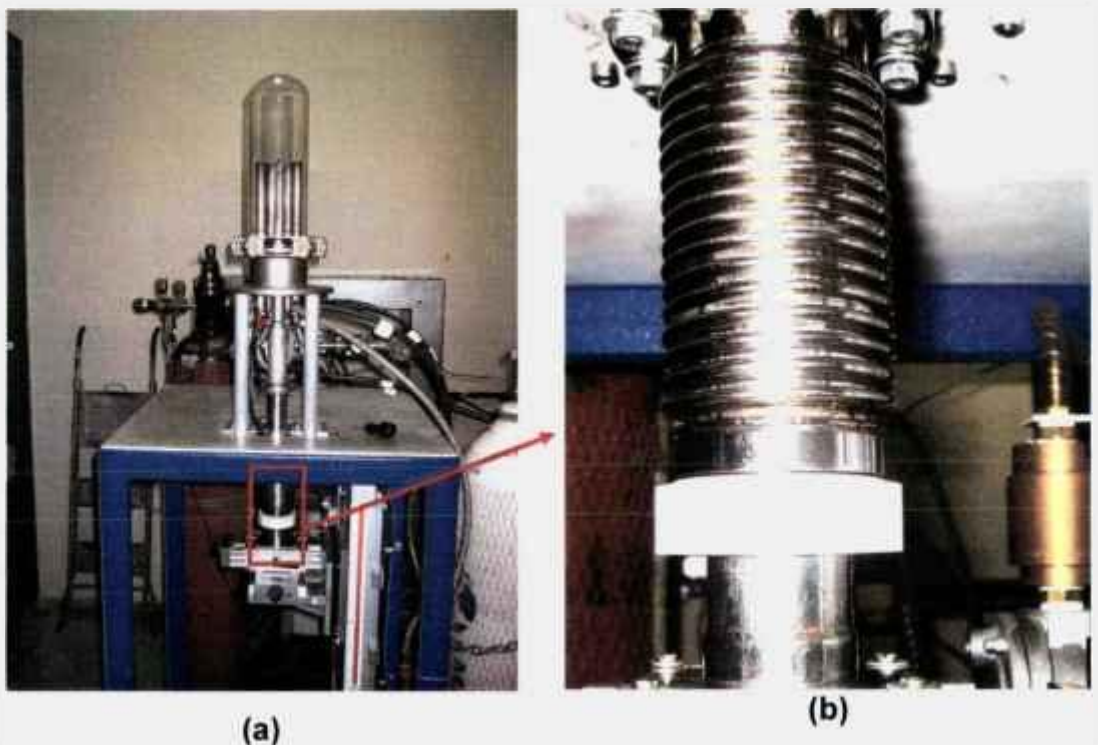


Figura 8. a) Sistema de crescimento μ -PD com novo sistema de controle de atmosfera b) detalhe bellows metálico.

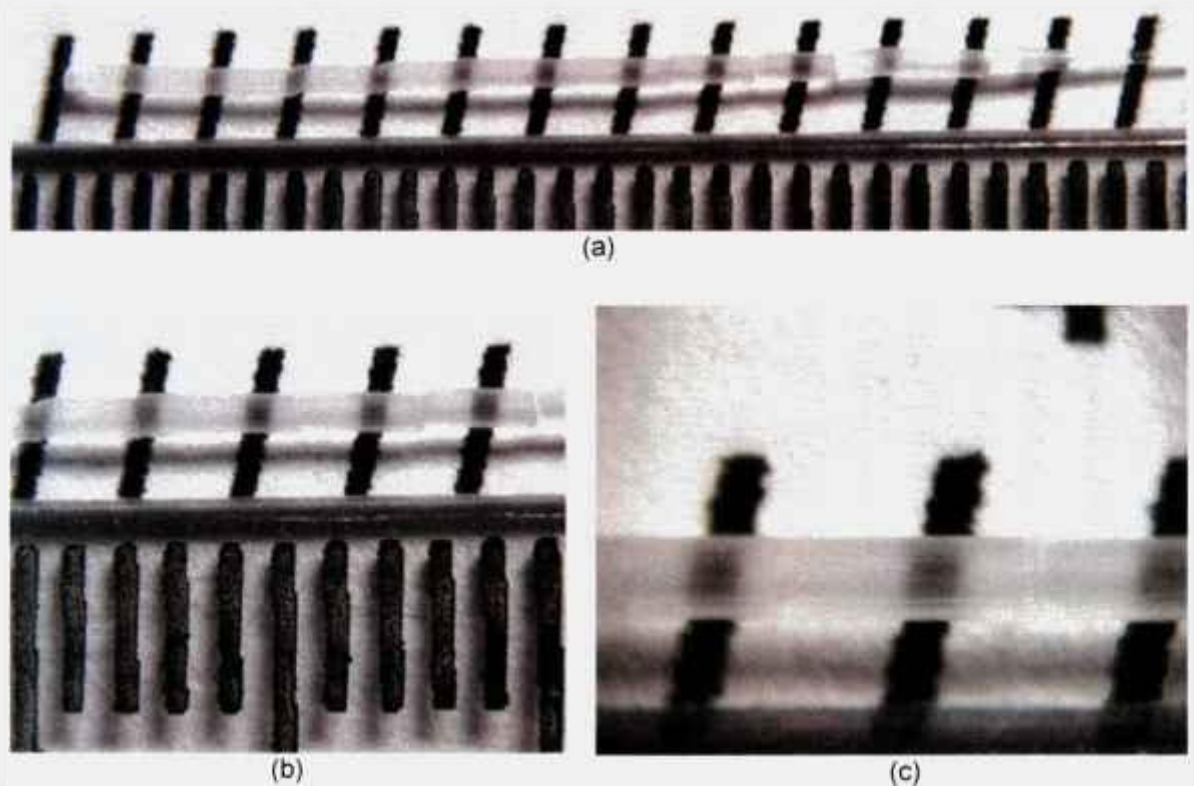


Figura 9: (a) Fibra de YLF puro. (b) Detalhe de (a) apresentando diâmetro constante em curtas regiões. (c) Detalhe de (a) apresentando transparência com irregularidades superficiais.

4.2.4 Fibras YLF: Er

Fibras de YLF: Er foram crescidas com concentrações de 1, 10 e 20 mol% sendo caracterizadas inicialmente por microscopia óptica em relação a sua uniformidade e transparência e, por micro-EDX, para determinação da distribuição de érbio ao longo de seu comprimento.

A fibra com dopagem de 1 mol% de Er é mostrada na **Figura 10**; a mesma tem diâmetro de aproximadamente 700 μm e 29mm de comprimento, apresentando boa uniformidade e transparência em toda sua extensão.

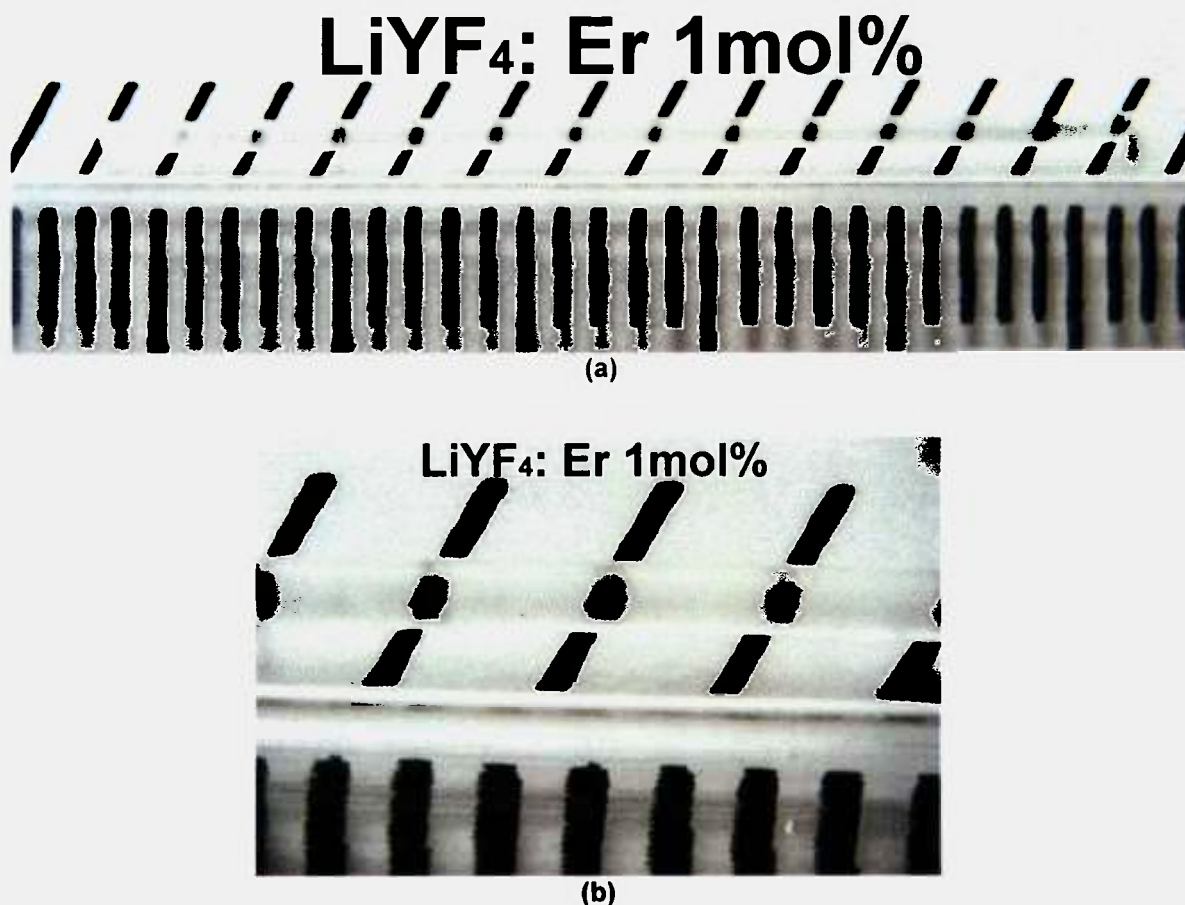


Figura 10: (a) Fibra de YLF:Er 1mol% com diâmetro constante. (b) Detalhe da fibra apresentando homogeneidade e transparência.

Medidas da concentração de Er foram realizadas a cada 5mm ao longo desta fibra; o resultado pode ser visualizado no gráfico da **Figura 11**. Observa-se que as concentrações medidas encontram-se em torno de 1mol%, com variações menores do que $\pm 0,15$ mol%. Considerando-se que o coeficiente de segregação do Er na matriz YLF é próximo à unidade, o resultado obtido está de acordo com o esperado.

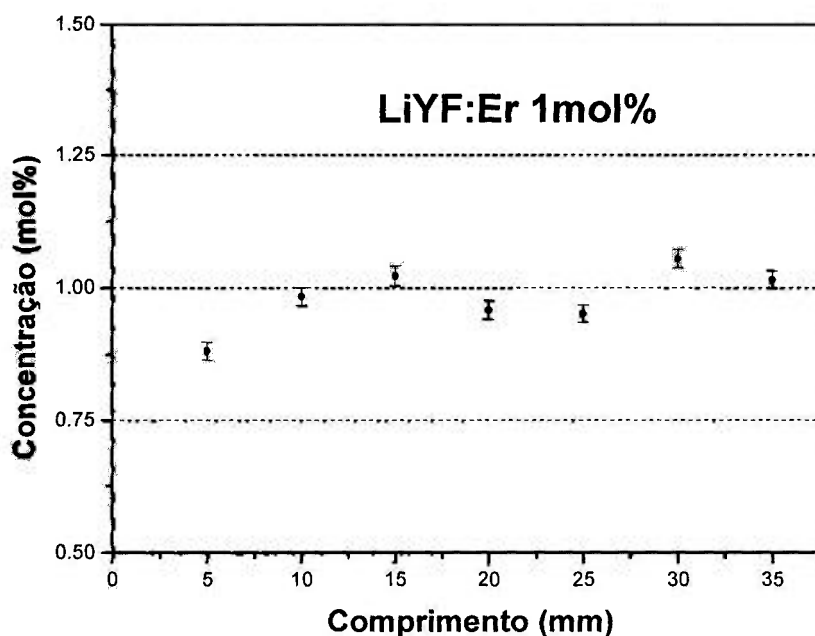


Figura 11: Incorporação do íon Er^{3+} ao longo da fibra de YLF.

A fibra YLF: Er 10mol% é apresentada na **Figura 12**, esta fibra foi crescida com 120 mm de comprimento, apresentando diâmetro constante e boa transparência em toda sua extensão. Apesar das melhorias realizadas, neste experimento, notam-se ainda pequenas distorções na fibra devido a irregularidades do sistema de translação, que não puderam ser totalmente eliminadas, devido aos problemas já relatados (bellows).

Um aspecto interessante que pode ser visualizado por microscopia óptica, é que a transparência e brilho da superfície se acentuam nos milímetros finais da fibra. Nos 40mm iniciais, a fibra mostra-se transparente, mas sua superfície apresenta algumas imperfeições que vão desaparecendo durante os 40mm posteriores e nos últimos milímetros a superfície mostra-se perfeita. Como estamos trabalhando com uma concentração alta de Er, uma hipótese para explicar este fenômeno seria a maior miscigenação do composto (dopante+YLF) no final do crescimento, devido ao aumento da convecção do líquido causado pela redução da quantidade de material no cadinho. Outra hipótese seria a obtenção de um melhor ancoramento da fibra, ao final do processo, devido a variações do gradiente térmico resultante da transferência de calor (condutivo)

através da fibra crescida (80mm) em relação ao gradiente presente no início do processo devido à condução de calor através da haste de alumina próxima a semente.

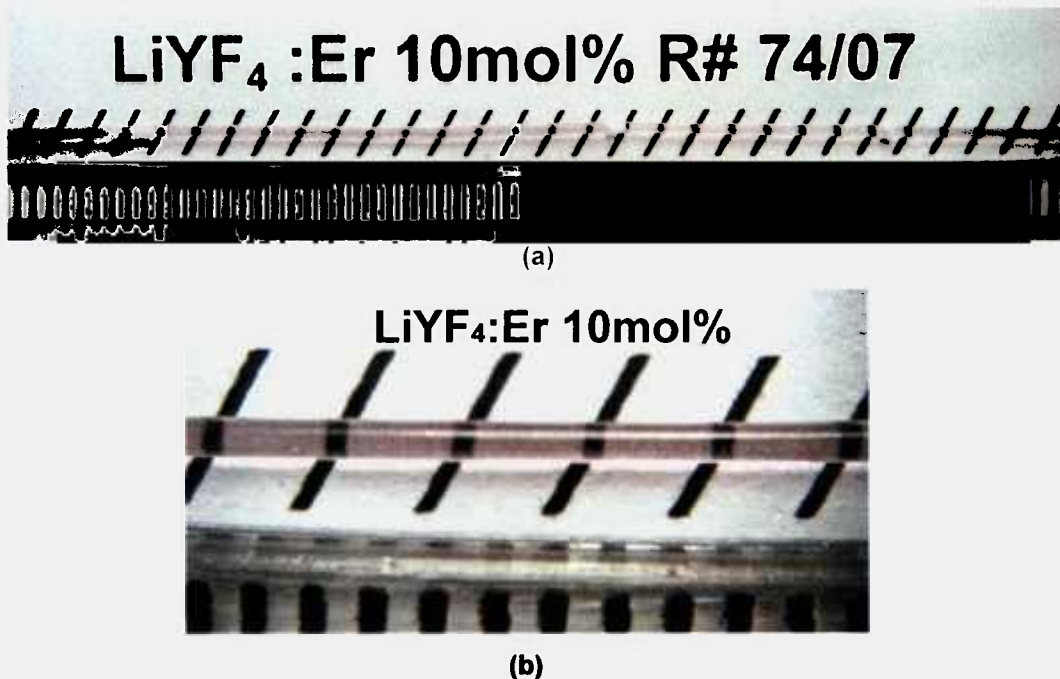


Figura 12: (a) Fibra de YLF:Er 10mol% com diâmetro constante. (b) Detalhe de (a) apresentando diâmetro constante.

A coloração da fibra é um indicio da incorporação do íon Er^{3+} , a qual foi confirmada na caracterização por micro-EDX, cujos resultados são apresentados no gráfico da **Figura 13**. Notam-se valores de concentração acima da concentração nominal, ou seja, ao redor de 11mol%, contudo é importante observar que a distribuição de dopante mostra-se aproximadamente constante ao longo da fibra.

É bem conhecido o fato de que a caracterização por EDX ou micro-EDX tem caráter mais qualitativo do que quantitativo, sendo em muitos casos classificada como uma técnica semi-quantitativa. Entretanto, a maior concentração observada pode também ser decorrente de variações na concentração radial de dopantes nas fibras crescidas, sendo por exemplo possível, a ocorrência de uma maior concentração de Er^{3+} na superfície do que no núcleo da fibra. Ainda, deve-se considerar também possibilidade de ocorrência

de segregação do dopante superficialmente devido a algum efeito decorrente do processo de crescimento.

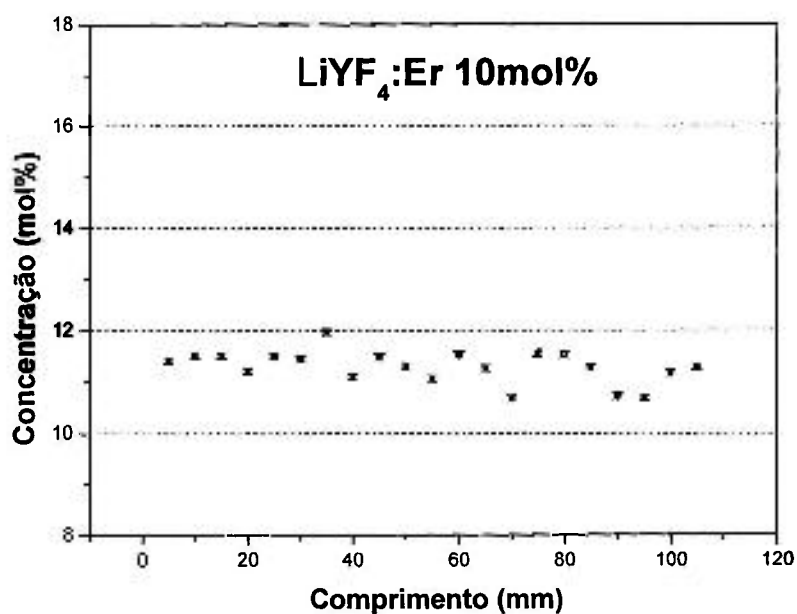


Figura 13: Incorporação do íon Er³⁺ ao longo da fibra de YLF.

Para investigação das hipóteses acima a fibra de Er:YLF 10mol% foi também submetida a análise por MEV sendo também realizadas medidas das concentrações de Y e Er por EDS acoplada a este equipamento. As micrografias obtidas são apresentadas na **Figura 14**.

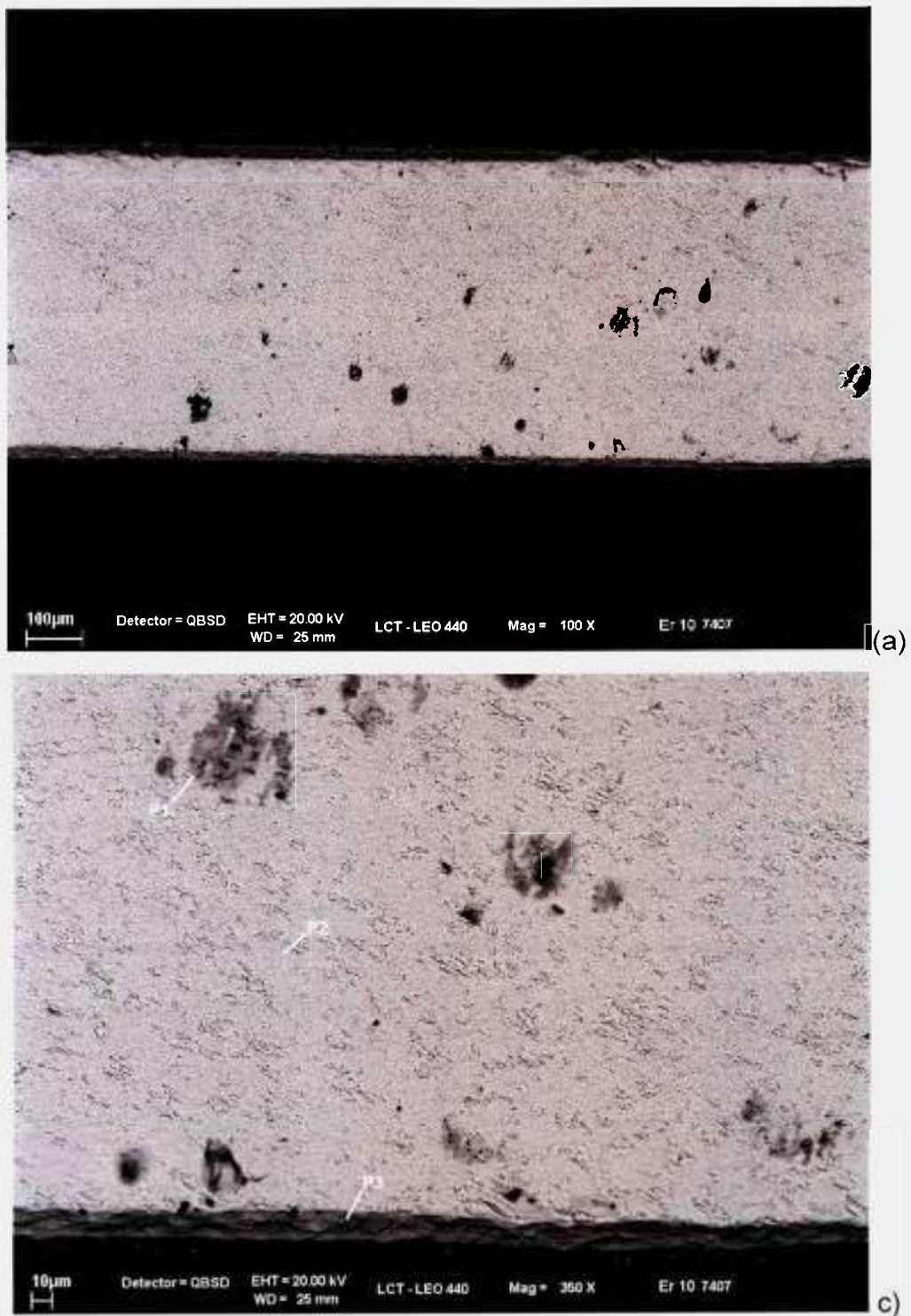


Figura 14. Micrografias obtidas utilizando MEV para fibra de YLF dopada com 10mol% de Er, a) corte longitudinal, b) detalhe do corte transversal com indicação dos pontos de medidas por EDS.

Observa-se nestas micrografias a formação de micro-inclusões e uma camada de composição diferenciada na superfície da fibra. Na Tabela 1 são listadas as concentrações medidas de Er nos pontos: P1 (micro-inclusão), P2 (meio da fibra), P3 (camada superficial). Além de Y e F foi observada também a presença do elemento O para algumas amostras, entretanto, a medida de concentração não foi considerada. É bem conhecido o fato de que a sensibilidade desta técnica está fortemente ligada à massa dos elementos químicos, sendo a resolução para detecção de elementos como o Flúor e o Oxigênio muito baixa. Desta forma nas tabelas a detecção do oxigênio foi apenas indicada como presente ou ausente na amostras.

Tabela II – Elementos observados em diferentes pontos da fibra de YLF:Er 10mol%.

elemento	Ponto I (inclusão) % molar	Ponto II (meio) %molar	Ponto III (superfície) %molar	Valore esperado %molar
Er	13,5	13,5	12,9	10,0
O	presente	ausente	presente	ausente

Embora a fibra apresente uma fase única (YLF), a presença de oxigênio nas micro-inclusões e na camada superficial indica a formação de oxifluoretos. Estas inclusões não são visíveis macroscopicamente, não sendo observadas na microscopia óptica, entretanto, sua presença compromete a qualidade óptica da fibra. Além disto, a presença de oxigênio nestas amostras indica que o tratamento realizado não totalmente eficaz na eliminação de oxigênio e/ou umidade da atmosfera de crescimento. A concentração de Er mostra-se constante, mas ainda levemente superior ao valor esperado em relação a concentração nominal.

Os espectros de absorção da fibra de YLF:Er, no VIS e IV, foram obtidos a partir de uma amostra da mesma, com 2mm de comprimento, e faces polidas. A Figura 9 mostra o espectro na região do IV; foi observada uma banda bastante alargada com absorção entre $3000-3600\text{cm}^{-1}$. Para efeito de comparação é mostrado também o espectro de absorção de um cristal de YLF:Er

com concentração nominal de 10 mol% crescido pelo método Czochralski cedido pela Dra. Izilda Márcia Ranieri do Laboratório de Crescimento de Cristais.

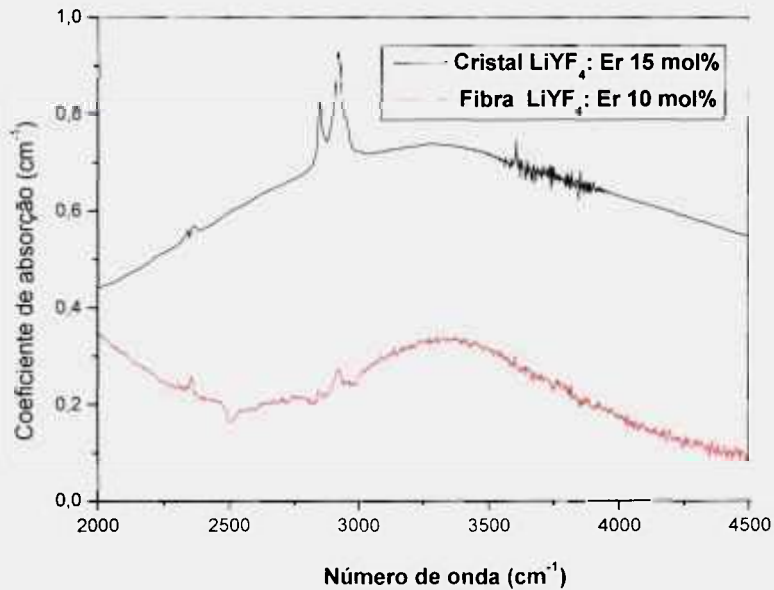


Figura 15 Espectros de absorção ótica de fibra de YLF dopado com 10mol% de Er.

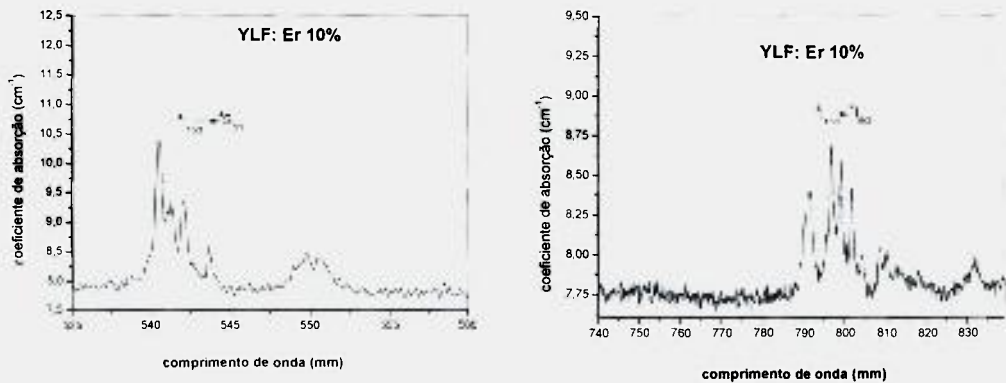


Figura 16 Espectros de absorção ótica de fibra de YLF dopado com 10mol% de Er

A Erro! Fonte de referência não encontrada. mostra os espectros de absorção na região do visível. Os mesmos evidenciaram a incorporação do érbio trivalente na fibra, sendo observadas as transições características do íon Er^{3+} na matriz YLF.

A fibra de YLF:Er 20 mol% foi crescida com diâmetro aproximado de 700 μm e comprimento de 84 mm. A mesma apresenta algumas regiões translúcidas e outras transparentes provavelmente decorrentes de pequenas variações no diâmetro ocorridas ao longo do processo de crescimento desta fibra. Não se teve sucesso em manter a interface de crescimento estável durante todo o processo. Foi possível manter o diâmetro constante apenas em uma região de 20 mm de comprimento, conforme pode ser visualizado na **Figura 17**.

As medidas de concentração de Er ao longo desta fibra estão representadas no gráfico da **Figura 18**. A distribuição de dopante mostrou-se aproximadamente constante em torno de 20 (± 1) mol%. A maior dispersão dos valores medidos neste caso está certamente relacionada às variações de diâmetro ocorridas ao longo do crescimento desta fibra. Estas fibras não foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.



Figura 17: (a) Fibra de YLF: Er 20mol% com diâmetro variável. (b) Detalhe de (a) apresentando diâmetro constante.

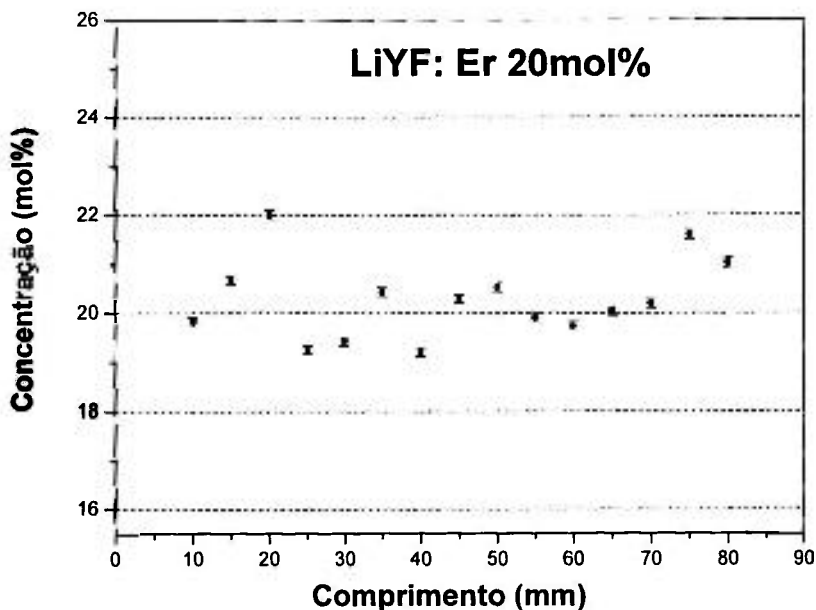


Figura 18. Incorporação do íon Er^{3+} ao longo da fibra de YLF

Testes preliminares de ação laser com as fibras anteriores evidenciaram a necessidade de fibras de YLF:Er com orientações bem definidas e concentração de dopante levemente superior a 10mol%. Desta forma, foi realizada também uma experiência de crescimento com material de partida com dopagem nominal de 12mol% de Er. Para assegurar a correta orientação foi preparada uma semente a partir de uma fatia de YLF seccionada de um monocristal crescido pelo método Czochralski. O eixo óptico (c) foi orientado perpendicularmente à direção de crescimento.

Não obtivemos sucesso na obtenção desta fibra devido a problemas com o equipamento. O uso repetitivo do “bellows” de metal resulta na perda de sua flexibilidade. Desta forma após a realização de várias experiências os problemas resultantes de alinhamento agravavam-se, impossibilitando o crescimento de fibras de forma estável e reprodutiva. Uma peça com alta flexibilidade e mais apropriada para o uso neste sistema foi importada, mas por razões diversas não pôde ser instalada a tempo para finalização deste estudo.

A fibra de YLF:Er com 12mol%, obtida mesmo em condições não favoráveis, foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura para estudo da formação de defeitos devido a instabilidade da interface de crescimento e a contaminação por oxigênio/umidade na atmosfera de crescimento. Esta contaminação decorre do desalinhamento do pistão de contacto do *bellows*, o qual permite a entrada/escape de gás durante o processo de crescimento.

As micrografias desta fibra são mostradas na **Figura 19**. As mesmas apresentam uma região próxima a superfície e uma região na parte central da fibra em um corte longitudinal. Pode ser observada, novamente, a formação de uma camada de composição diferenciada na superfície da fibra (Fig. 13a). Na parte central observa-se também a formação de micro-defeitos na forma de estrias (Fig. 13b). A Tabela III mostra os resultados das medidas por EDS acoplado ao MEV em vários pontos da fibra. Na região dos defeitos observa-se a presença de oxigênio e o aumento (ou segregação) da concentração de érbio.

Tabela III – Elementos observados em diferentes pontos da fibra de YLF:Er 12mol%.

	P1 %molar	P2 %molar	P3 %molar	P4 %molar	Valores esperados de %molar
Er	13,2	12,0	14,4	12,7	12
O	Não detectado	Não detectado	detectado	Não detectado	-

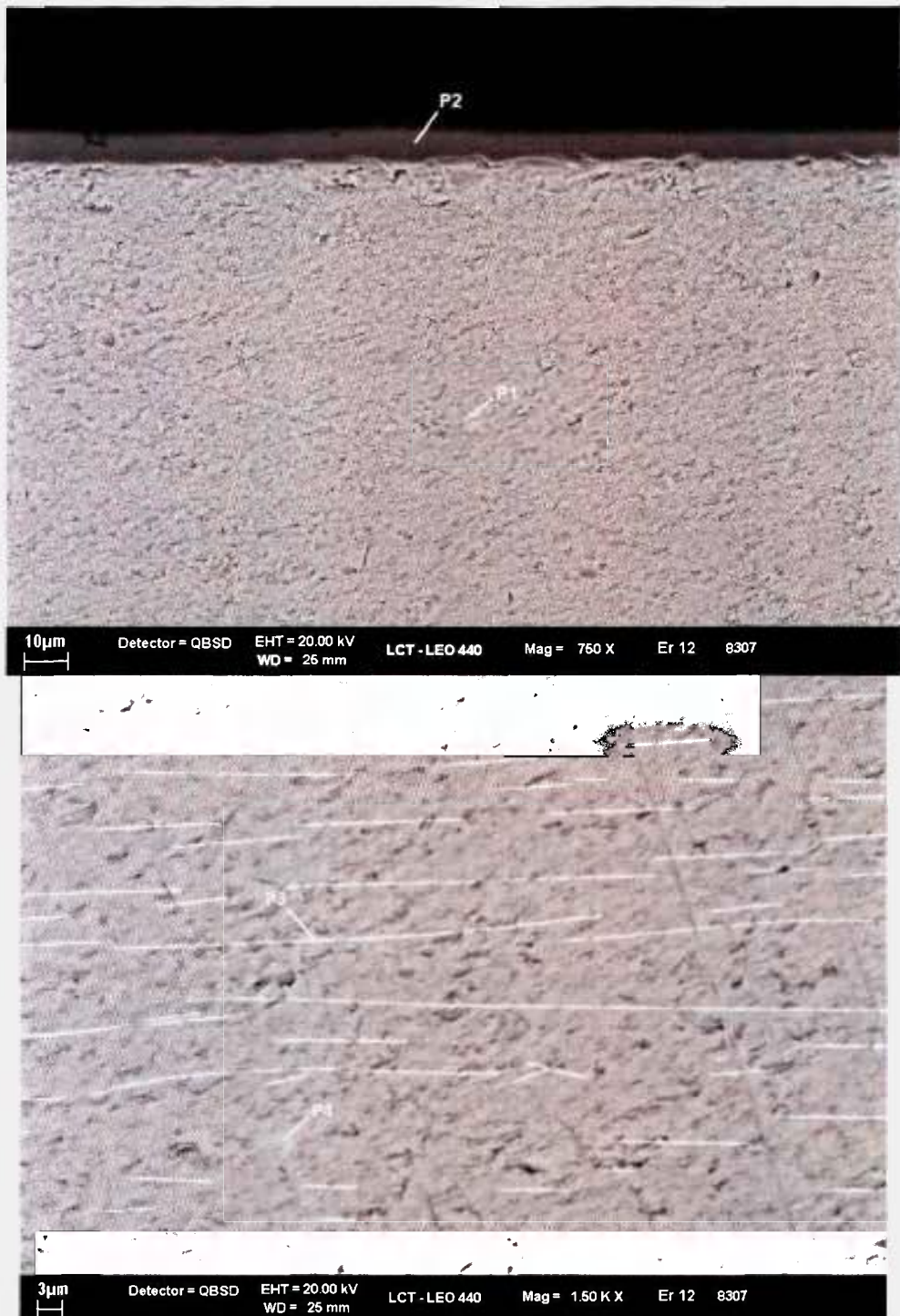


Figura 19. Micrografias obtidas utilizando MEV para fibra de YLF dopada com 12mol% de Er mostrando: a) região próxima a borda com contaminação por oxigênio e, b) região próxima ao núcleo com micro-defeitos em forma de estria.

4.2.5 Fibras YLF: Nd

Utilizando-se condições experimentais semelhantes às citadas nos itens anteriores, foram crescidas fibras monocristalinas de YLF dopadas com Nd com concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 mol%.

A **Figura 20** apresenta fotos da fibra de YLF:Nd crescida com a menor concentração (0,5 mol%). A mesma apresenta-se transparente em grande parte de sua extensão (122 mm) mas com a formação de defeitos em alguns pontos da superfície devido a variações de diâmetro (aproximadamente 700 μm) ocorridas ao longo do processo de crescimento.

A caracterização por micro-EDX da distribuição de dopante na parte inicial da fibra (60 mm) é apresentada na **Figura 20**. Conforme esperado, a incorporação de dopante está abaixo da composição nominal (da ordem de 0.15mol%), uma vez que o coeficiente de segregação do Nd no YLF é menor do que a unidade ($K_{CZ} \sim 0.33$; $K_{fibra} \sim 0.58$) [12].

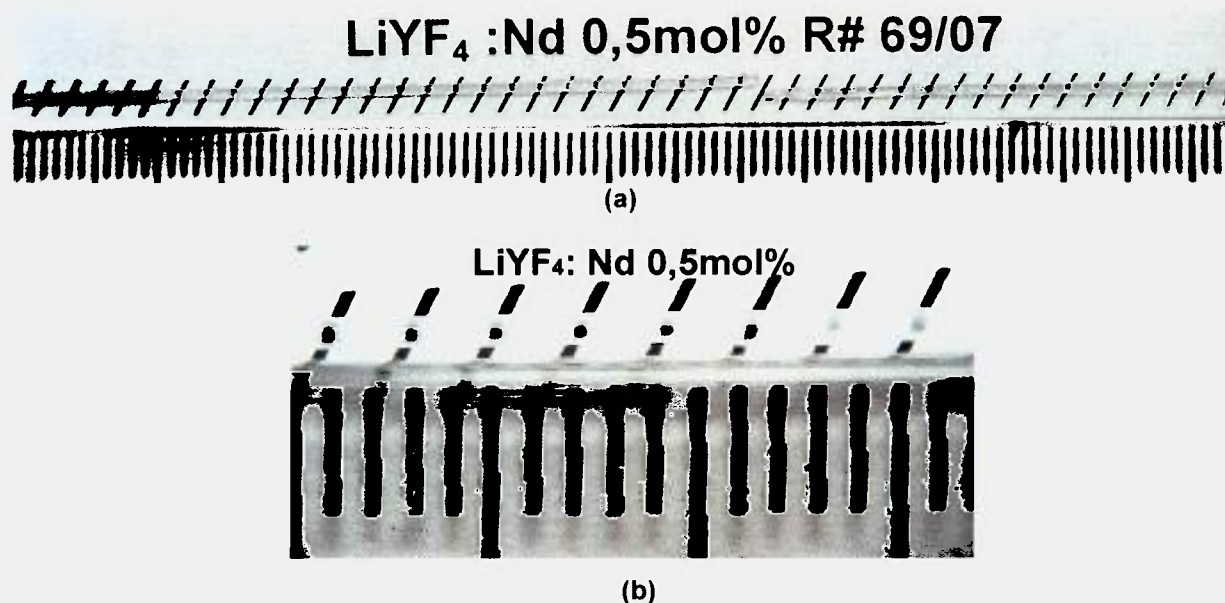


Figura 20: (a) Fibra de YLF: Nd 0,5mol% com diâmetro constante. (b) Detalhe de (a) apresentando diâmetro constante.

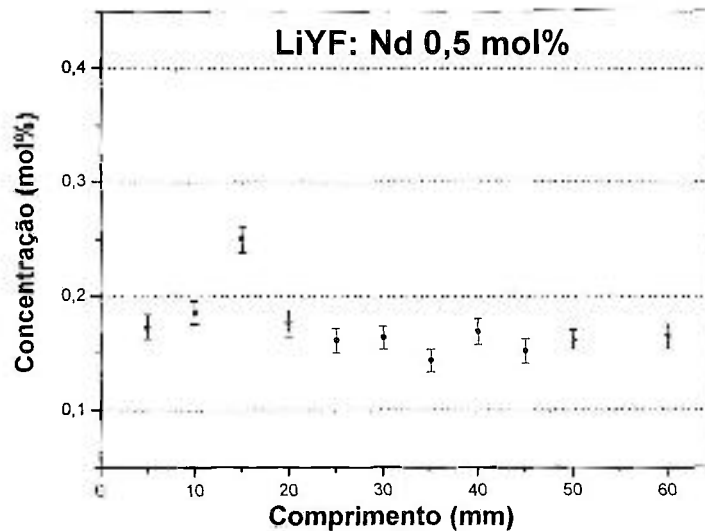


Figura 21. Incorporação do íon Nd^{3+} ao longo da fibra de YLF.

No ensaio com 1 mol% de Nd obteve-se uma fibra com 104 mm de comprimento e transparente em grande parte de sua extensão como pode ser visualizado na **Figura 22**. Apesar de apresentar-se transparente, a fibra tem imperfeições na sua superfície e manchas resultantes de algumas instabilidades durante o processo de crescimento. Estas perturbações na interface sólido-líquido são, principalmente, causadas por problemas mecânicos do sistema, conforme já mencionado anteriormente. A fibra mostra-se mais uniforme e sem imperfeições na superfície na sua região final (detalhe **Figura 22b**).

LiYF₄:Nd 1mol% R# 71/07



(a)



(b)

Figura 22: (a) Fibra de YLF:Nd 1mol% com diâmetro constante. (b) Detalhe de (a) apresentando diâmetro constante e transparência.

O gráfico de distribuição de dopante ao longo do comprimento revela uma incorporação variável. Este resultado era esperado devido às instabilidades ocorridas do processo de crescimento desta fibra. A geometria do menisco influencia fortemente a segregação de dopantes no crescimento por μ -PD. Para a obtenção de fibras homogêneas é necessário um controle preciso desta geometria, ou seja, a obtenção de uma interface sólido líquido estável só ocorre para um perfeito ancoramento (capilar-líquido-fibra) durante o processo de crescimento.

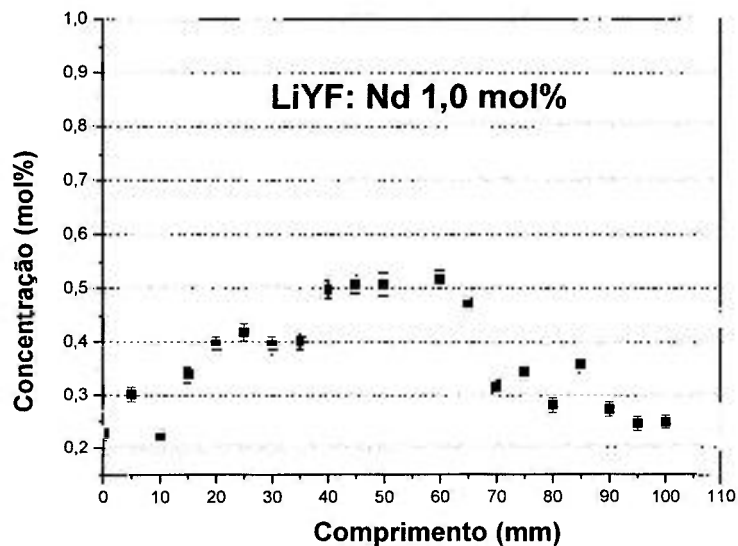


Figura 23. Incorporação do íon Nd^{3+} ao longo da fibra de YLF.

Nas experiências realizadas previamente constatou-se que, no final dos processos de crescimento, as superfícies das fibras monocristalinas tornavam-se mais brilhantes e transparentes, indicando uma melhora na qualidade ótica. Para explicar este efeito considerou-se a hipótese de que a interação por período prolongado do material em fusão com a atmosfera reativa (estática) resultava na reação/eliminação dos contaminantes residuais no líquido em fusão, permitindo assim a obtenção de regiões mais transparentes, isto é, com redução de defeitos superficiais que causam espalhamento da luz incidente na fibra.

A fim de avaliar esta hipótese, foi realizada uma experiência, no qual o líquido em fusão permaneceu em tratamento sob atmosfera reativa (CF_4) por 4 horas antes de iniciar-se o puxamento da fibra. Para este experimento foi utilizado como material de partida YLF dopado com 1,5 mol% de Nd. Conforme pode ser observado na **Figura 24** obteve-se uma fibra de 60 mm de comprimento, com diâmetro em torno de $700\mu\text{m}$ translúcida em toda sua extensão, o que evidenciou que o efeito de melhora da transparência no final do crescimento não pode ser atribuído ao maior tempo de reação do líquido em fusão com a atmosfera reativa. Conforme proposto no item anterior este efeito deve estar relacionado a obtenção de um melhor ancoramento da fibra, ao final do processo, devido a variações do gradiente térmico.

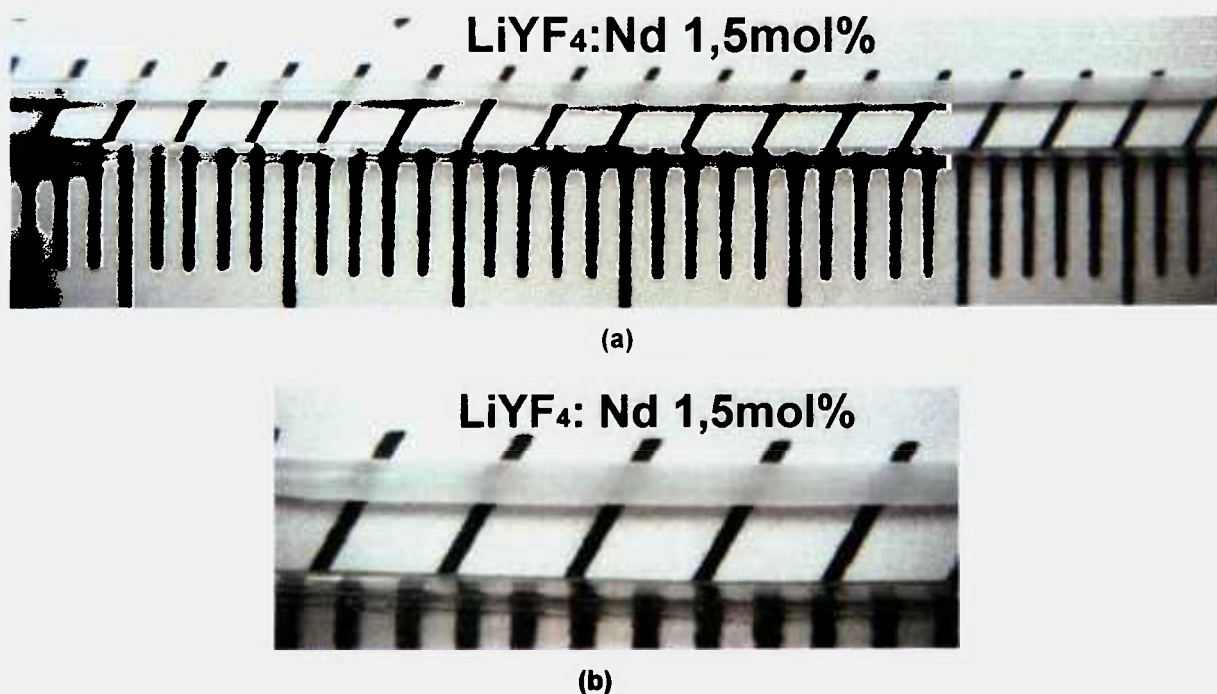


Figura 24: (a) Fibra de $\text{YLF}:\text{Nd } 1,5\text{mol}\%$ com diâmetro constante. (b) Detalhe de apresentando diâmetro constante.

A distribuição de dopante nesta fibra, determinada por micro-EDX, é mostrada na **Figura 25**; a caracterização por MEV é apresentada na **Figura 26**. Observa-se claramente a presença de segregações, nas quais foi identificada a presença de oxigênio (**Tabela IV**), indicando claramente a formação de oxifluoretos. A incorporação irregular de Nd ao longo da fibra deve-se a presença de segregações. Claramente, o resultado do tratamento do líquido em fusão previamente ao crescimento teve o efeito inverso ao esperado, resultando em maior contaminação.

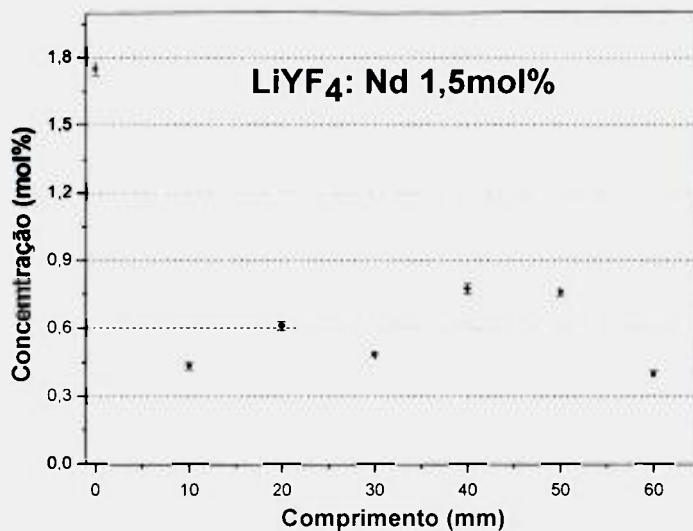


Figura 25: Incorporação do íon Nd^{3+} ao longo da fibra de YLF crescida com maior tempo de reação líquido-atmosfera

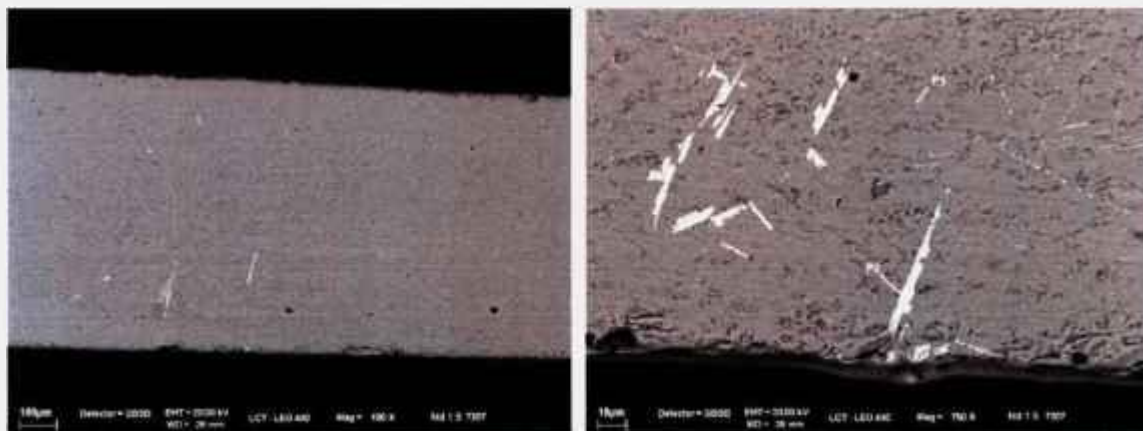


Figura 26. Micrografias obtidas utilizando MEV para fibra de YLF dopada com 1,5mol% de Nd, a) mostrando região com contaminação por oxigênio b) ampliação de área da micrografia (a).

Tabela IV Elementos observados em diferentes pontos da fibra de YLF:Nd 1,5mol% com tratamento prévio em atmosfera reativa por 4hs.

Elemento	P1 %molar	P2 %molar	Valores esperados %molar
Nd	1,93	3,85	1,5
O	Não detectado	detectado	

A experiência de crescimento de fibras de YLF:Nd – 1,5mol% foi repetida sem tratamento prévio do líquido em fusão. Obteve-se uma fibra de 124 mm de comprimento com características semelhantes às observadas para as fibras de 0,5 e 1 mol%: regiões transparentes, diâmetro constante e superfície inicial com algumas imperfeições que desaparecem no decorrer do puxamento (Figura 27).

A análise por micro-EDX nesta fibra mostrou uma incorporação média de $0.65 \pm 0,10$ mol% ao longo da fibra, correspondendo a metade do valor nominal (Figura 28). A incorporação torna-se mais uniforme na região final devido a melhor estabilidade no processo de puxamento.

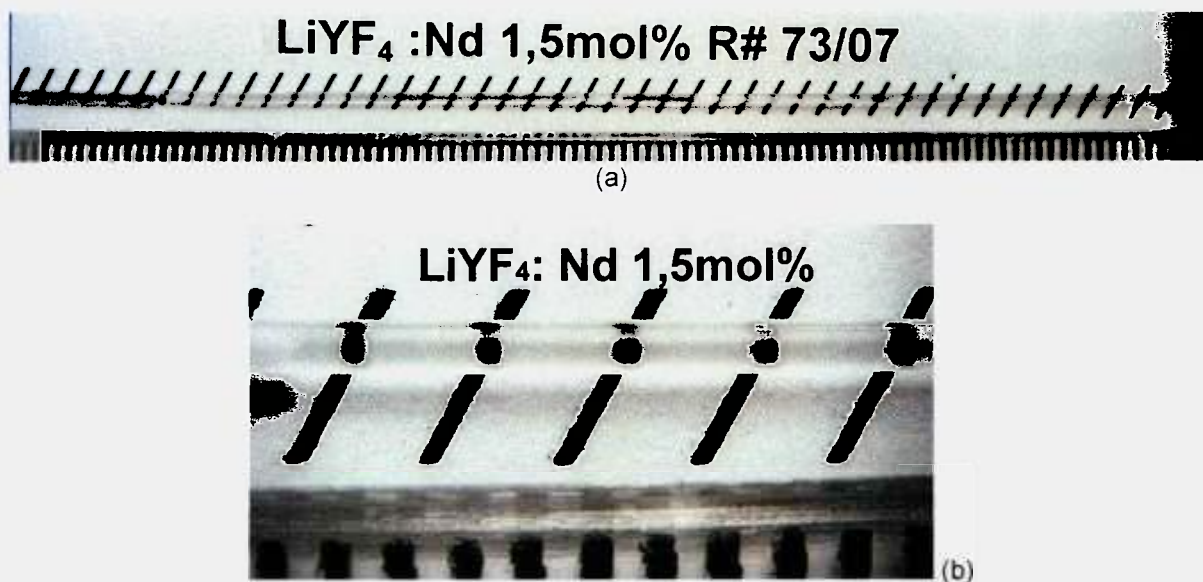


Figura 27: (a) Fibra de YLF:Nd 1,5mol% com diâmetro constante. (b) Detalhe de (a) apresentando diâmetro constante.

Os espectros de absorção da fibra de YLF:Nd 1,5mol%, no VIS e IV, foram obtidos a partir de uma amostra da região final da mesma. A Figura 23 mostra o espectro na região do IV; devido as bandas de absorção características do íon Nd³⁺ não é possível inferir sobre a presença de íons OH⁻. Para efeito de comparação é mostrado também o espectro de absorção de um cristal de LiLu_xY_{1-x}F₃:Nd (x=0,27) , com concentração nominal de 1 mol% crescido pelo

método Czochralski cedido pela Dra. Izilda Márcia Ranieri do Laboratório de Crescimento de Cristais.

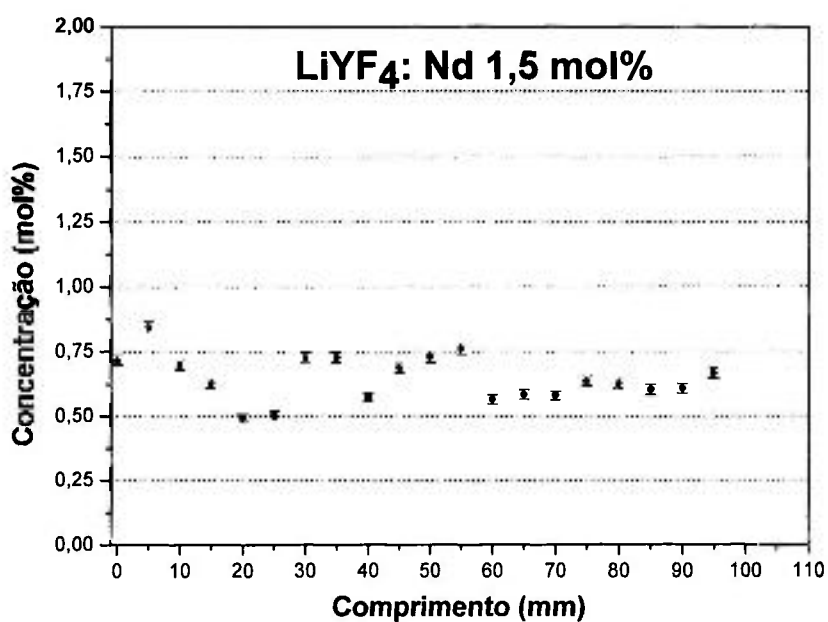


Figura 28: Incorporação do íon Nd³⁺ ao longo da fibra de YLF.

A região inicial da fibra foi utilizada para caracterização por MEV. As micrografias mostraram que houve a formação da fase YLF, contudo, nota-se claramente a formação de estrias de segregação devido a presença de oxigênio na atmosfera ou no material de partida (Figura 29).

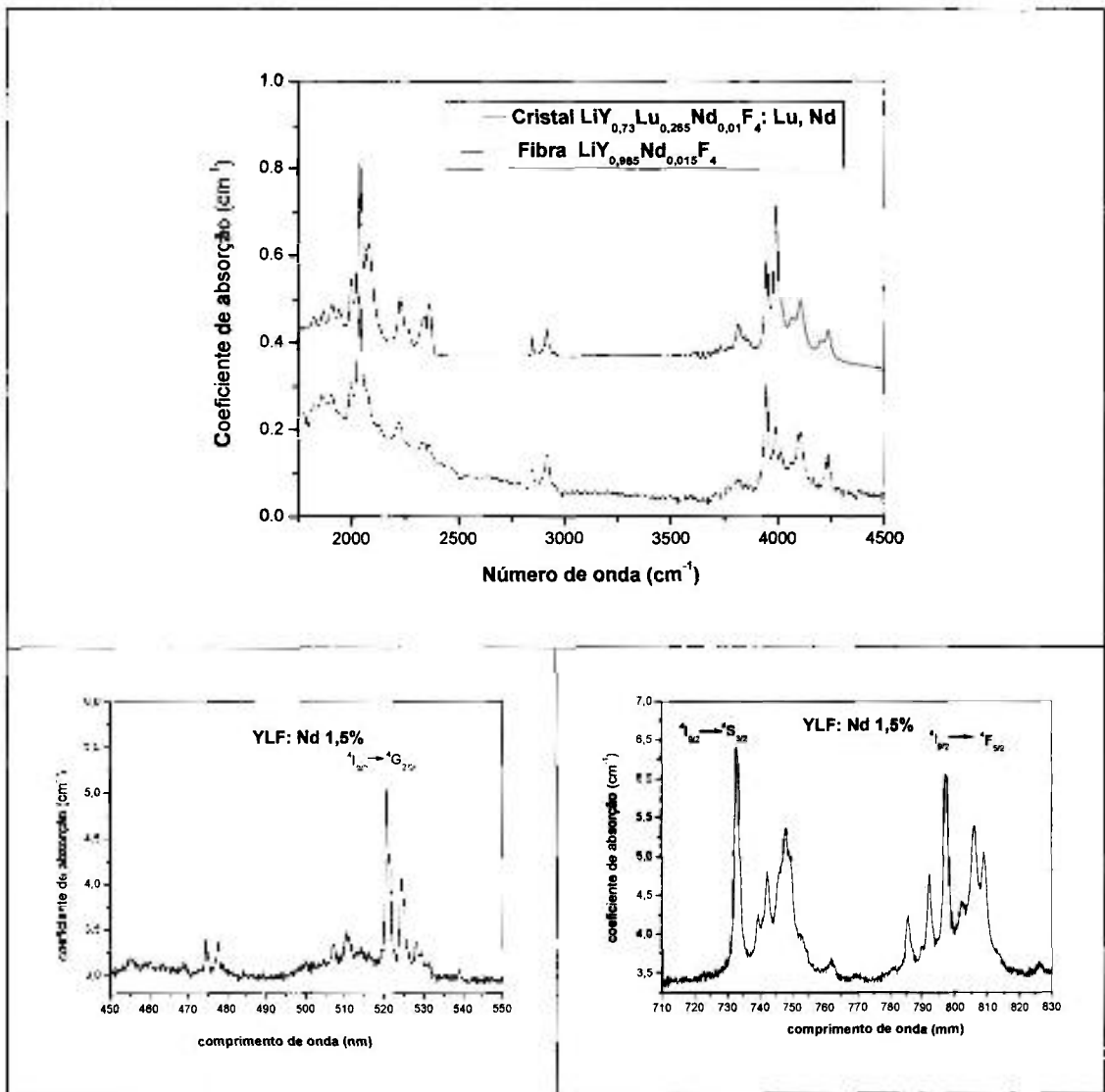


Figura 23. Espectros de absorção óptica de fibra de YLF dopado com 1,5mol% de Nd

A análise por EDS, em vários pontos da fibra, mostra ainda a ocorrência de uma incorporação acentuada do dopante nos pontos com contaminação por oxigênio. A formação de oxifluoretos fica evidente na determinação das porcentagens em massa dos diversos elementos presentes. (Tabela V).

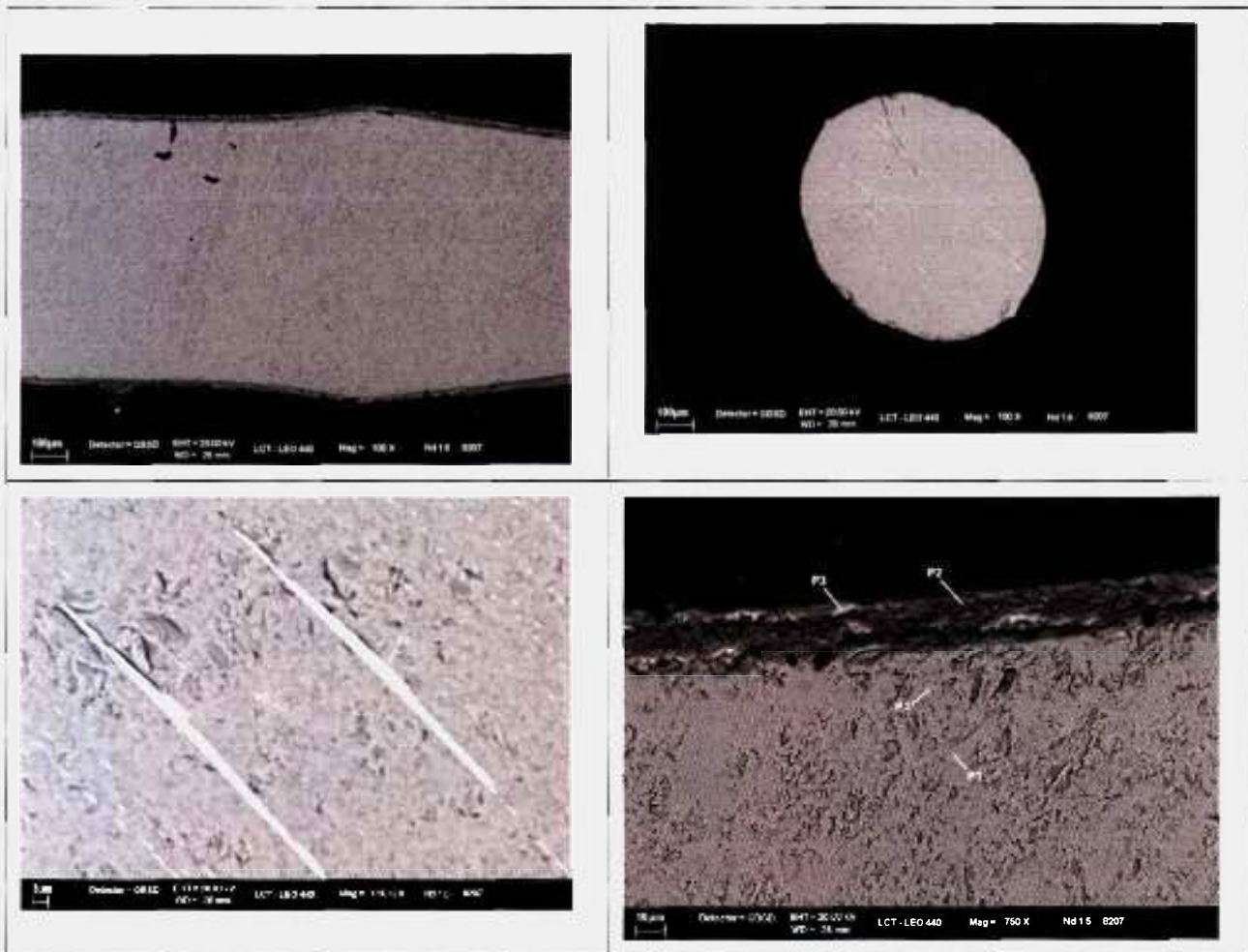


Figura 29. Micrografias obtidas utilizando MEV para fibra de YLF dopada com 1,5mol% de Nd, a) corte longitudinal, b) corte transversal, c) aumento no corte transversal com pontos de EDS d) aumento no corte longitudinal com pontos de EDS.

Tabela V. Elementos observados em diferentes pontos da fibra de YLF:Nd 1,5mol%

Elemento	P1 %molar	P2% %molar	P3 %molar	P4 %molar	P5 %molar	P6 %molar	Valores esperados de %molar
Nd	0,85	0,77	1,23	0,81	1,36	0,77	1,5
O	Não detectado	Não detectado	detectado	Não detectado	detectado	Não detectado	

Foram realizados testes de ganho na fibra de YLF: Nd³⁺ com 1,5 mol%, com bombeamento lateral e longitudinal, em colaboração com o Laboratório de Desenvolvimento de Lasers.

No testes com bombeamento lateral utilizou-se um laser de Nd:YLF operando em regime pulsado com 1,6 W de potência pico, no modo fundamental, sincronizado com um diodo laser emitindo em 792 nm e com 20 W potência de pico para o bombeamento da fibra. Para concentração do feixe no centro da fibra foi utilizada uma lente de 25 mm de distancia focal. Além disso, foram testadas configurações de passo único e passo duplo.

Para a configuração com passo único o ganho obtido foi de 1% e para a configuração com passo duplo o ganho foi de 2%. A razões para esses ganhos reduzidos é atribuída a não absorção total do feixe, pois a amostra utilizada era de apenas 0,7 mm as dimensões do feixe no foco foram de 150 μm por 350 μm na horizontal e vertical, respectivamente.

Para os teste com bombeamento longitudinal foi empregado uma barra de diodos laser emitindo em 805 nm, com 8,5 W de potência pico em regime pulsado sincronizado com um laser de YLF:Nd, com potência de pico de 17 W. Devido à baixa qualidade de feixe da barra de diodos foi utilizado um sistema ótico de focalização e um configurador de feixes, construído no Laboratório de Desenvolvimento de Lasers. A fibra apresenta ganho máximo de 0,176 cm^{-1} e o ganho por passo de 19,2% sendo as perdas de 1,9%, por essa razão existe a viabilidade para a ação laser [13].

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o processo de crescimento de fibras monocristalinas de YLF:Nd e YLF:Er, visando a obtenção de materiais para testes de ação laser e a otimização do processo de crescimento de fibras de fluoretos em geral pelo método de micro-pulling down resistivo.

Uma das maiores desvantagens desta técnica de crescimento consiste na necessidade de confecção artesanal de cadinhos de dimensões diminutas a cada experimento. Em razão disto, foi desenvolvido, neste trabalho, uma nova metodologia de confecção dos cadinhos com o intuito de facilitar o procedimento tornando-o menos dependente da habilidade do crescedor e mais reprodutível. O processo consiste na soldagem do capilar ao cadinho por meio de solda ponto com reforço em sua base pela soldagem conjunta de uma fina lamina de platina junto a conjunto capilar e base do cadinho. Este novo processo tem várias vantagens: permite a confecção de cadinhos mais rígidos possibilitando a reutilização do mesmo proporcionando uma diminuição de custo; diminui o tempo de preparação de uma experiência e, aumenta a reprodutibilidade dos parâmetros de crescimento.

O sistema de puxamento de fibras de μ -PD resistivo do Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN, foi modificado com a adaptação de uma bomba de vácuo turbo molecular. Esta alteração permitiu a obtenção de vácuo da ordem de 10^{-7} torr na câmara de crescimento e melhor controle da atmosfera durante a fusão do material fluoreto. Porém, a alteração eliminou a possibilidade de operação do sistema sob fluxo (atmosfera dinâmica) durante o processo de crescimento. Adicionalmente, devido a problemas com desgaste mecânico do bellows, pouco flexível, que conecta a câmara de crescimento ao sistema de translação, não foi possível manter a pressão constante (atmosfera estática) durante o crescimento, acarretando em contaminação das fibras crescidas.

Nas experiências realizadas, com tratamento prévio da cúpula de crescimento sob vácuo de 10^{-7} torr e atmosfera estática de CF_4 e Ar, notou-se que

as fibras não apresentaram o transiente peritético descrito em trabalhos anteriores [Erro! Indicador não definido.], onde foi feito o tratamento sob vácuo mecânico e o crescimento sob atmosfera dinâmica de CF_4 e Ar. A ausência deste transiente possibilitou o crescimento de fibras de YLF com maiores comprimentos. Entretanto, o ancoramento da fibra, ou seja, o equilíbrio na interface sólido-líquido mostrou-se muito difícil, sendo necessárias várias correções nos parâmetros de velocidade e temperatura para estabilização do processo de puxamento, o que acarretou na formação de defeitos estruturais nas fibras crescidas.

A diferença básica entre os dois processos foi o tratamento prévio sob menor pressão e o uso de uma atmosfera estática em vez de fluxo da mistura reativa. A hipótese para explicar as diferenças observadas é que o melhor tratamento a vácuo assegura uma atmosfera limpa, sem contaminação, permitindo a fusão do material sem a contaminação do mesmo. Desta forma o início do processo não leva a formação do transiente, assegurando diretamente, a cristalização da fase YLF, a partir da semente.

No decorrer do processo, devido ao movimento de translação e desalinhamento do *bellows* ocorre a contaminação da atmosfera devido a escape/entrada de gases pelo pistão em movimento, dificultando o controle do processo e acarretando a formação de defeitos superficiais ao longo das fibras. É provável que, nos trabalhos anteriores, o uso de um fluxo constante amenizou os problemas de contaminação da atmosfera devido ao desalinhamento do *bellows* durante o puxamento, resultando assim, após o transiente, em fibras de melhor qualidade. Concluindo, a atmosfera estática mostrou-se desfavorável na presente condição do sistema. Esperamos que com a adaptação do novo *bellows* mais flexível, estes problemas sejam contornados.

Comparativamente a trabalhos anteriores, foram crescidas fibras de YLF:Nd com o dobro do comprimento. Este resultado é importante porque viabiliza a utilização de fibras de YLF:Nd (onde em geral tem-se baixa incorporação de dopante), em sistemas laser mais eficientes, pois o aumento do comprimento de interação pode compensar a baixa concentração do íon laser ativo.

Constatou-se na realização dos vários experimentos, que a incorporação de oxigênio na matriz YLF provoca a segregação dos dopantes ocorrendo o aumento da concentração destes, nos centros de espalhamento

formados na matriz. Todavia as fibras crescidas sempre apresentaram regiões onde ocorria pouca variação da concentração e ausência de defeitos. Estas regiões foram utilizadas para teste de ação laser. Testes de ganho em fibras de YLF:Nd mostraram resultados promissores sendo bastante provável a obtenção de ação laser nas fibras caracterizadas.

Exceto pelos problemas de contaminação da atmosfera, o crescimento de fibras de YLF:Er mostraram-se mais reprodutíveis do que as fibras de YLF:Nd. Em vista das propriedades ópticas do Er, é bem conhecido o fato de que sistemas laser mais eficientes podem ser obtidos pelo uso de um sensitizador, como o Yb. Desta forma para estudos futuros propõe-se o crescimento de fibras co-dopadas que permitam processos eficientes de transferência de energia.

Ainda, como meta para trabalhos futuros planejamos a modificação do sistema de micro-pulling down através da instalação de um novo *bellows*, mais flexível, e a re-ativação no sistema de conexões que permitam a utilização de uma atmosfera dinâmica que permitam controle adequado da atmosfera para a realização do estudo de fibras co-dopadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. S. FEIGELSON. In: *Crystal Growth of Electronic Materials*, ed. E. Kaldis, Elsevier Science Publ., Amsterdam (1985) p. 127.
- [2] P. RUDOLPH, T. FUKUDA, *Crystal Research Technology, Fiber Crystal Growth From the Melt*, p. 3-40, vol. 34, 1999.
- [3] H. E. LA BELLE, JR., A. L. MLAVSKY, *Materials Research Bulletin, Growth Of Controlled Profile Crystals From Melt .1. -Sapphire Filaments*, p. 571-579, vol. 6, 1971.
- [4] R. S. FEIGELSON, *Journal Of Crystal Growth, Pulling Optical Fibers*, p. 669-680, vol. 79, 1986.
- [5] R. S. FEIGELSON, *Materials Science And Engineering B, Opportunities For Research On Single-Crystal Fibers*, 67-75, vol. 1, 1988
- [6] D. H.YOON, T. FUKUDA, *Journal Of Crystal Growth, Characterization Of LiNbO₃ Micro Single Crystals Grown By The micro-pulling-down method*, p. 201-206, vol. 144, 1994.
- [7] I. M. RANIERI, L.C. COURROL, A. F. CARVALHO, L. GOMES, S. L. BALDOCHI, *Journal Of Materials Science, Growth of YLF:Yb:Tm:Nd for optical applications*, p.2309-2313, vol. 42, 2007.
- [8] I. M. RANIERI, S. P.MORATO, A. H. A BRESSIANI, L.C. COURROL, E. MALDONADO, S. L. BALDOCHI, N. D. VIEIRA, K. SHIMAMURA T. FUKUDA, *Journal Of Alloys And Compounds, Growth of LiY_{1-x}Lu_xF₄ crystals under CF₄ atmosphere*, p.203-206, vol. 344, 2002.
- [9] I. M. RANIERI, *Crescimento de cristais de LiY_{1-x}TR_xF₄ (TR= Lu ou Gd) para aplicações ópticas . Tese de Doutorado (2001) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo.*
- [10] I. M. RANIERI, S. L. BALDOCHI, A. M. E. SANTO, L.C. COURROL, L. V. G. TARELHO, W. ROSSI, J. R. BERRETA, F.E. COSTA, G. E. C. NOGUEIRA, N. U. WETTER, D. M. ZECELL, N. D. VIEIRA, S. P.MORATO, *Journal Of Crystal Growth, Growth of LiYF₄ crystals doped with holmium, Erbium and Thulium*, p. 423-428, vol. 166, 1996.
- [11] A. M. E. SANTO, I.M. RANIERI, G. E.S. BRITO, B. M. EPELBAUM, S. P. MORATO, N. D. VIERA, S. L. BALDOCHI, *Journal Of Crystal Growth, Growth Of LiYF₄ Single Crystal Fibres By Micro-Pulling-Down Technique*, p. 528-533, vol. 275, 2005.
- [12] A. M. E. SANTO, A. F. H. LIBRANTZ, L. GOMES, P. S. PIZANI, I. M. RANIERI, N. D. VIERA, S. L. BALDOCHI, *Journal Of Crystal Growth, Growth And Characterization Of LiYF₄:Nd Single Crystal Fibers for Optical Applications*, p. 149-154, vol. 292, 2006.
- [13] J. J. NETO, *Laser de fibra monocristalina de fluoretos e caracterização de fibras dopadas com terras raras*, 2008. *Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.*
- [14] A.M.E. SANTO, *Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de fluoretos do tipo LiY_{1-x}TR_xF₄*, 2005. *Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.*
- [15] T. FUKUDA, V. I. CHANI, *Shaped Crystals Growth By Micro-Pulling-Down Technique*, Springer, Series Advances In Materials Research p. 3-26, vol.8, 2007.
- [16] V. I. CHANI, *Micro-Pulling-Down (μ -PD) and Related Growth Methods In: Shaped Crystals Growth By Micro-Pulling-Down Technique*, Springer, Series Advances In Materials Research p. 3-26, vol.8, 2007.

-
- [17] D. H. YOON, I. YONENAGA, N. ONISSHI, T. FUKUDA, Crystal-growth of dislocation-free LiNbO_3 single-crystals by micro-pulling-down method. *J. Crystal Growth*, v. 142 p. 339-343, Sep. 1994.
- [18] B. M. EPELBAUM, D. Hofmann, *Journal Of Crystal Growth, Facet Formation During Fiber Pulling From The Melt*, p. 2098-2103 vol. 237-239, 2002.
- [19] D.H. YOON, P. RUDOLPH, T. FUKUDA, Morphological Aspects of Potassium Lithium Niobate Crystals with Acicular Grown by The Micro-Pulling-Down Method, *Journal Of Crystal Growth*, p. 207-212. vol. 144, 2002.
- [20] D.H. YOON, M. HASHIMOTO, T. FUKUDA, *Japanese Journal Applied Physics, Growth And Characterization Of $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ Micro Single Crystals Formed By The m-Pulling Down Method for BLue SHG Applications*, p. 207-212, vol. 144, 1994.
- [21] V. I. CHANI, A. YOSHIKAWA, Y. KUWANO, K. HASEGAWA, T. FUKUDA, *Journal Of Crystal Growth, Growth Of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Nd Fiber Crystals By Micro-Pulling-Down Technique*, p. 155-162, vol. 204, 1999.
- [22] C. BELOUET, *Journal Of Crystal Growth, About the crystalline Perfection Of Nd-Doped YAG Single Crystals*, p. 188-194.vol. 15, 1972
- [23] K. LEBBOU, A. BRENIER, O. TILLEMENT, J. DIDIERJEAN, F. BALEMBOIS, P. GEORGES, D. PERRODIN, J. M. FOURMIGUE, *Optical Materials, Long (111)-oriented $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ Single Crystals By Modified Micro-Pulling Down Technology For Optical Characterization And Laser Generation*, p.82-84, vol. 30, 2007
- [24] I. V. CHANI, A. YOSHIKAWA, Y. KUWANO, K. INABA, K. OMOTE, T.FUKUDA, *Materials Research Bulletin, Preparation And Characterization Of Yb: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Fiber Crystals*, p.1615-1624, vol. 35, 2000.
- [25] F. CORNACCHIA, M. ALSHOURBAGY, A. TONECELLI, M. TONELLI, H. OGINO, A. YOSHIKAWA, T. FUKUDA, *Journal Of Crystal Growth, Growth And Spectroscopic Properties Of Er:YAG Crystalline Fibers*, p. 534-540, vol. 275,2005.
- [26] D. MAIER, D. RHEDE, R. BERTRAM, D.KLIMM, R. FORNARI, *Optical Materials, Dopant Segregation In Oxides Single-Crystal Fibers Grown By The Micro- Pulling- Down Method*, p. 11-14, vol. 30, 2007.
- [27] B. M. EPELBAUM, A. YOSHIKAWA, K. INABA, S. UDA, K. SHIMAMURA, M. IMAEDA, V. V. KOCHURIKHIN, T. FUKUDA, *Journal Of Crystal Growth, A Double-die Modification Of Micro-Pulling-Down Method For In Situ Clad/Core Dopind Of Fiber Crystal*, p. 559-556, vol. 179, 1997.
- [28] B. M. EPELBAUM, A. YOSHIKAWA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, K. SUZUKI, Y. WAKU, *Journal Of Crystal Growth, Microstructure Of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Fibers Grown By μ -PD Method*, p. 471-475, vol. 198/199, 1999.
- [29] A. YOSHIKAWA, B. M. EPELBAUM, K. HASEGAWA, S. D. DURBIN, T. FUKUDA, *Journal Of Crystal Growth, Microstructure In Oxide Eutectic Fibers Grown By Modified Micro-Pulling-Down Method*, p. 471-475, vol. 198/199, 1999.
- [30] A. YOSHIKAWA, K. HASEGAWA, J. H. LEE, S. D. DURBIN, B. M. EPELBAUM, D. H. YOON, T. FUKUDA, Y. WAKU, *Journal Of Crystal Growth, Phase Identification $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ And $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAl}_2\text{O}_3$ (RE= Sm-Lu, Y) Eutectis*, p. 67-73, vol. 218, 2000.

- [31] H. SATO, Shaped Sapphire: Rods, Tubes, and Plates In: Shaped Crystals Growth By Micro-Pulling-Down Technique, Springer, Series Advances In Materials Research p. 239-249, vol.8, 2007.
- [32] T. FUKUDA, Equipment Configuration In: Shaped Crystals Growth By Micro-Pulling-Down Technique, Springer, Series Advances In Materials Research p. 47-67, vol.8, 2007.
- [33] L. B. SHAW, R. S. F. CHANG, Journal Of Crystal Growth, Rare earth doped YLF Grwn By Laser-Heated Pedestal Growth Technique, p. 731-736, vol. 112, 1991.
- [34] M. ITO, Yb³⁺-Doped Fluorides Single Crystals (CaF₂, KY₃F₁₀, LiYF₄) Grown by "Laser Heated Pedestal Growth (LHPG)" Technique Spectroscopic Characterization, Concentration Quenching Analysis and Laser Application. Tese de Doutorado (2004) Universite Claude Bernard - Lyon I, UCBL, Lyon.
- [35] A. M. E. SANTO, B. M. EPELBAUM, S. P. MORATO, N. D. VIERA, S. L. BALDOCHI, Journal Of Crystal Growth, Growth And Characterization Of LiF Single-Crystal Fibers By The Micro-Pulling-Down Method, p. 427-432, vol. 270, 2004.
- [36] A. YOSHIKAWA, T. SOTONAGA, K. KAMADA, H. SATO, M. NIKL, N. SOLOVIEVA, T. FUKUDA, Journal Of Crystal Growth, Crystals Growth Of Ce: PrF₃ By Micro-Pulling-Down Method, p. 121-123, vol. 270, 2004.
- [37] V. I. CHANI, A. YOSHIKAWA, Y. KUWANO, K. HASEGAWA, T. FUKUDA, Journal Of Crystal Growth, Growth of Y₃Al₅O₁₂:Nd fiber crystals by micro-pulling-down technique, p. 155-162, vol. 204, 1999.
- [38] T. SOTONAGA, Shaped Fluorides In: Shaped Crystals Growth By Micro-Pulling-Down Technique, Springer, Series Advances In Materials Research p. 3-26, vol. 8, 2007.
- [39] K. J. KIM, A. JOUINI, A. YOSHIKAWA, R. SIMURA, G. BOULON, T. FUKUDA, Journal Of Crystal Growth, Growth And Optical Properties Of Pr, Yb-codoped KY₃F₁₀ Fluoride Single Crystals For Up-Conversion Visible Luminescence, p. 171-177, vol. 299, 2007.
- [40] R. SIMURA, A. JOUINI, K. KAMADA, A. YOSHIKAWA, K. AOKI, Y. GUYOT, G. BOULON, T. FUKUDA, Journal Of Crystal Growth, Growth And Characterization Of Pr³⁺-doped Gd_{1-x}Yb_xF₃ Fluoride Single Crystals For Visible Up-Conversion Luminescence Applications, p. 309-313, vol. 291, 2006.
- [41] F. R. SILVA, J. R. MORAES, S. L. BALDOCHI, Crescimento de Fibras de BaLiF₃ Pela Técnica de Micro-Pulling-Down. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço - MG, 2006.
- [42] J. R. MORAES, F. R. SILVA, S. L. BALDOCHI, Study of pure and Y, Nd-doped BaLiF₃ single crystal fiber growth by micro-pulling down method. In: 15th International Conference on Crystal Growth, 2007, Salt Lake City. 2007 Program Book, 2007.
- [43] S. F. A. CRUZ, Crescimento e caracterização de cristais de BaY₂F₈:Tr onde TR = Nd, Pr, Er, Tb, Dy, Tese de Doutorado (2008) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo.
- [44] A. SUZUKI, H. PARK, S. AOKI, S. ECHIGO, K. FUJII, T. HARA, T. IWASHITA, M. KITAMURA, M. KOHAMA, G. KUME et al, Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A, Design, Construction, and Operation Of SciFi Tracking Detector For K2K Experiment, p. 165-176, vol. 453, 2000.
- [45] A. YOSHIKAWA, T. AKAGI, M. NIKL, N. SOLOVIEVA, K. LEBBOU, C. DUJARDIN, C. PÉDRINI, T. FUKUDA, Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A, {Y_{3-x}, Yb.

$x\text{[Ga]}_2\text{(Ga)}_3\text{O}^{-12}$ and $\{\text{Lu}_2\text{Yb}_1\}\{\text{Al}\}_2\text{(Al)}_3\text{O}^{-12}$ Single Crystals For Scintillator Application Grown by the Modified Micro-Pulling-Down Method, p. 165-176, vol. 453, 2000.

[46] M. CADATAL, Y. S. SEO, S. ONO, Y. FUKURAMA, E. ESTACIO *et. al.*, Japanese Journal Of Physics, Nd^{3+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x$) Grown By Micro-Pulling- Down Method As Vacuum Ultraviolet Scintillator And Potencial Laser Material, p. L985-987, vol. 46, 2007.

[47] M. EICHHORN, S.T. FREDRICH-THORNTON, E. HEUMANN, G. HUBER, Applied Physics B, Spectroscopic Properties of Er^{3+} :YAG at 300–550K and Their Effects on the 1.6 μm laser transitions, p.249-256, vol. 91, 2008.

[48] A. P. MAYOR, V. WULFMEYER, P. WEIBRING, Applied Optics, Development of an eye-safe solid-state tunable laser transmitter in the 1:4–1:5 μm wavelength region based on Cr^{4+} :YAG crystal for lidar applications, p. 1522-1534, vol. 47, 2008.

[49] P. BLANCHFIELD, T. HAILING, A. J. MILLER, G. A. SAUNDERS e B. CHAPAMA, Journal. Physics C, Vibrational Anharmonicity of Oxides and Fluorides Sheelites, p. 3851-3858, vol. 20, 1993.

[50] P. J. WAIKER, Journal Of. Crystal Growth, Melt growth of LiHoF_4 , p. 77-80, vol. 49, 1980.

[51] R. E. THOMA, C.F. WEAVER, H. A.FRIEDMAN, H. INSLEY, L.A. HARRIS, H. A. YAKEL. JR, Journal Of Physical Chemistry, Phase Equilibria In The System LiF-YF_3 , p. 1096-1099, vol. 65, 1961.

[52] R. O. PASTOR, M. ROBINSON, W. M. AKUTAWAGA, Materials Research Bulletin, Congruent Melting and Crystal Growth of LiRF_4 , p. 501-509, vol. 10, 1975.

[53] W. KOECHNER, Proprieties Of Solid –State Laser Materials In: Solid –State Laser Engineering, Springer Series Optical Sciences, p. 38-101, vol. 6, 2006.

[54] L. FORNASIERO, T. KELLNER, S. KÜCK, J. P. MEYN, P. E. A. MÖBERT, G. HUBER, Applied Physics B Lasers And Optics, Excited State Absorption And Stimulated Emission Of Nd^{3+} In Crystals III: $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, CaWO_4 , And YLiF_4 , p. 67-72, vol. 68, 1999.

[55] Y. LOUYER, F. BALEMBOIS, M. D. PLIMMER, T. BADR, P. GEORGES, P. JUNCAR, M. E. HIMBERT, Optics Communications, Efficient CW Operation Of Diode-Pumped $\text{Nd}:\text{YLF}$ Lasers At 1312.0 and 1322.6 nm For A Silver Atom Optical Clock, p. 357-362, vol. 217, 2003.

[56] E. C. SOUSA, Otimização da Eficiência do Modo TEM_{00} em Lasers de $\text{Nd}:\text{YLF}$ de Alta Potência Bombeados Lateralmente Dissertação de Mestrado (2000) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo.

[57] F. H. JAGOSICH, Estudo espectroscópico para o desenvolvimento dos meios laser ativos de Ho^{3+} e Er^{3+} no YLF que operam na região de 3 microns. Tese de Doutorado (2000) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo.

[58] J. S. ABELL, I. R. HARRIS, B. COCKAYNE, J. G. PLANT, Journal of Materials Science A DTA Study Of Zone-Melt-Refined LiRF_4 (R= Y, Er), p. 1807-1611, 1976.

[59] S. L. BALDOCHI, I. M. RANIERI, Growth of alkali halide crystals. In: K. H. J. Buschow; R. W. Cahn; M. C. Flemings; B. Ilschner; E. J. Kramer; S. Mahajan. (Org.). Encyclopedia of Materials: Science and Technology.. Amsterdam - Holanda: PERGAMON, Elsevier Science, 2001, v. 1, p. 73-78.

[60] S. L. BALDOCHI, Síntese e Crescimento de cristais de BaLiF_3 puros e dopados com Chumbo. Tese de Doutorado (1993) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo.

[61] S. L. BALDOCH, S. P. MORATO, Fluoride bulk crystals: Growth. In: Encyclopedia of Materials Science and Technology, K. Bushow, R. W. Cahn, M. O. Fiemings, B. Iischner, E. J. Kramer, S. Mahajan (eds.), Amsterdam, Hoianda, 2001, p. 3200—3205

[62] H. GUGGENHEIN, Journal Of Applied Physics Growth Of Highly Perfect Fluorides Single Crystals For Optical Masers, p.2482-2489, vol. 34, 1963.

[63] R. C. PASTOR, K. ARITA, Material Resarch Bulletin, Crystal Growth Of Alkaline Earth Fluorides In A Reactive Atmosphere. Part II, p. 1037-1042, vol. 11, 1976.

[64] R. C. PASTOR, M. ROBINSON, M. BRAUNSTAIN, Material Resarch Bulletin, Crystal Growth Of Alkaline Earth Fluorides In A Reactive Atmosphere. Part IV, p. 469-475, vol. 15, 1980.

[65] I. M. RANIERI, S. L. BALDOCHI, A. M. E. SANTO, L. GOMES, L. C. COURROL, L.V.G. TARELHO W. V. ROSSI, J. R. BERRETA, G. E. C. NOGUEIRA, N. U. WETTER, D. M. ZECELL, N. D. VIERA JR., S. P. MORATO, Journal Of Crystal Growth, Growth of LiYF_4 Crystals Doped With Holmium, Erbium And Thulium, p. 423-428, vol. 166, 1996.

[66] W. G. PFANN, Journal Of Metals, Principles of Zone Melting Refining, p.747-753, vol. 4, 1952.

[67] H. SAFI, I. R. HARRIS, B. COCKAGUE, J. G. PLANT, Journal of Materials Science, A Study of the Oxidation Products of Some LiRF_4 Phases, vol. 16 p. 3203-, 1981.