

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Bruno Zaniboni Saggioro

**Puxamento de fibras cristalinas de compostos  
presentes no diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$   
e a sua caracterização estrutural e óptica**

São Carlos  
2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Bruno Zaniboni Saggiaro

**Puxamento de fibras cristalinas de compostos  
presentes no diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$   
e a sua caracterização estrutural e óptica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título do Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

São Carlos  
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Saggiore, Bruno Zaniboni.

Puxamento de fibras cristalinas de compostos presentes no diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e a sua caracterização estrutural e óptica. / Bruno Zaniboni Saggiore; orientador Antonio Carlos Hernandes.-- São Carlos, 2010.

148p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Fibras cristalinas. 2. LHPG. 3. Tantalatos de terras raras. 4. Estrutura cristalina. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, por me incentivar e auxiliar durante todo trabalho, pela paciência, atenção, compreensão e confiança nos momentos mais difíceis.

Ao meu “Co-orientador” o pesquisador Dr. Marcello R. B. Andreeta, pelo direcionamento da pesquisa, pelas valiosas sugestões e discussões propostas durante a pesquisa.

Aos professores do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, que direta ou indiretamente apoiaram-me nesse trabalho.

Aos técnicos do GCCMC, Dra Maria Inês Bernardi, Ms Eng. Luis C. Carashi, Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo e Manoel Roncon, pelo imenso apoio e amizade.

A secretária Érica do GCCMC, pela ajuda e as bibliotecárias do IFSC

A todos os companheiros que estão ou passaram pelo GCCMC.

Aos Professores Máximo Siu Li, pelas medidas de fotoluminescência, a Dra. Vera Lucia Mazzocchi pelas medidas de difração de nêutrons e a Dra. Florinda M. da Costa pela ajuda na caracterização do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A todos meus amigos, espero que todos saibam o quão importante são.

Um agradecimento muito especial a minha família, Daniela, Mônica, Matheus, David, Miriam e Larissa que sempre estiveram ao meu lado nas horas mais difíceis.

Enfim a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram pela realização deste trabalho.





## RESUMO

SAGGIORO, Bruno Zaniboni. **Puxamento de fibras cristalinas de compostos presentes no diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e a sua caracterização estrutural e óptica.** 2010. 148 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Nesta tese são apresentados resultados inovadores de puxamento e caracterização de fibras cristalinas de compostos presentes no diagrama de fases de equilíbrio  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Os compostos  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  (Ponto de Fusão: 2020 °C),  $\text{LaTaO}_4$  (1930 °C),  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  (1850 °C),  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  (1890 °C),  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  mais os óxidos precursores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1872 °C) e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2315 °C) foram crescidos pela técnica *Laser-heated pedestal growth (LHPG)*. Cristais no formato de fibras, com diâmetros que variaram de 250 a 2200  $\mu\text{m}$  e comprimentos de até 60 mm, foram obtidos em atmosfera aberta a partir da fusão de pedestais preparados por extrusão a frio e na composição estequiométrica desejada. Diagramas de velocidade de puxamento em função do diâmetro da fibra foram construídos para se definir as condições experimentais ideais para o crescimento de cristais transparentes e livres de defeitos, como microtrincas. Um estudo térmico na interface sólido-líquido foi realizado para o composto  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de modo a determinar o diâmetro do cristal máximo que é possível de se obter sem a ocorrência de trincas associadas ao *stress* térmico. A estrutura cristalina das fibras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  foi determinada como monoclínica, a exceção de quanto dopada com íons terras-raras em concentração nominal superior a 1 mol%; refinada como triclínica. Cristais de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foram crescidos transparentes, mas absorveram água do ambiente e transformaram-se em  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Os cristais  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ ,  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  puros e, quando possível dopados com íons terras-raras ( $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Tm}^{+3}$  e  $\text{Eu}^{+3}$ ), foram caracterizados estruturalmente, por difração de raios X e em alguns casos, por espectroscopia micro-Raman, e opticamente, usando as técnicas de absorção óptica e fotoluminescência.

Palavras-chave: 1. Fibras cristalinas. 2. LHPG. 3. Tantalatos de terras raras. 4. Estrutura cristalina.



## ABSTRACT

SAGGIORO, Bruno Zaniboni. **Crystalline fiber pulling of compounds in the  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  phase diagram and its structural and optical characterization.** 2010. 148 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Innovative results of crystalline fibers pulling of compounds in the  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  equilibrium phase diagram. Structural and optical characterizations were carried out to evaluate the quality of the crystals grown. Compounds such as  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  (Melt point: 2020 °C),  $\text{LaTaO}_4$  (1930 °C),  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  (1850 °C),  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  (1890 °C),  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  and more the  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1872 °C) and  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2315°C) oxides precursors were grown by laser-heated pedestal growth (LHPG). Fibers of lengths of up to 60 mm and with diameters ranging from 250 to 2200 $\mu\text{m}$  were obtained in open atmosphere from the melting of stoichiometric composition pedestals prepared by cold extrusion process. Diagrams of pulling rate on the fiber diameter were built to define experimental conditions for the growth of transparent and free defects crystals, such as microcracks. A study on thermal solid-liquid interface was performed for the  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  compound to determine the maximum diameter of the crystal it is possible to obtain without the occurrence of cracks associated with thermal stress. The crystal structure of the fibers of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  was monoclinic, with the exception of as-doped rare-earth ions in nominal concentration more than 1 mol% which was determined as triclinic. Transparent  $\text{La}_2\text{O}_3$  crystals were grown and verified which its absorbed water from the environment and transformed into  $\text{La}(\text{OH})_3$ . The crystals  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ ,  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  and  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  pure and, when possible doped rare-earth ions ( $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Tm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ), were characterized by X-ray diffraction, and in some cases, by micro-Raman spectroscopy, and optically, using the techniques of optical absorption and photoluminescence.

Keywords: 1. Crystalline fibers. 2. LHPG. 3. Rare earth tantalates. 4. Crystalline structural.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ .....	28
Figura 2 - Diagrama esquemático de uma célula de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , contendo átomos de Ta (círculo aberto) e átomos de O (círculo fechado). O comprimento das ligações entre o Ta e os vizinhos mais próximos são apresentados: (a) $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e (b) $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ .....	30
Figura 3 - Modelo estrutural tridimensional do $H\text{-Ta}_2\text{O}_5$ : (a) tetragonal e (b) monoclinica.....	30
Figura 4 - Região de formação polifórmica do $\text{R}_3\text{TaO}_7$ : W1: Ortorrômbica tipo weberite (G.E. $Cmcm$ ), W2: Ortorrômbica tipo weberite (G.E. $C222_1$ ), S1: pseudo-cúbica (tipo W1), S2: pseudo-cúbica (tipo W2), P: cúbica tipo pyrochlore, F: cúbica tipo fluorite.....	32
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura cristalina do composto $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .....	32
Figura 6 - Representação esquemática do composto $\text{LaTaO}_4$ . (a) temperatura ambiente (monoclinica); (b) temperatura de $300^\circ\text{C}$ (ortorrômbica). .....	34
Figura 7 - Representação esquemática do composto $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ .....	35
Figura 8 - Idealização simples da sub-célula cúbica para $\text{RTa}_3\text{O}_9$ .....	36
Figura 9 - Esquema da estrutura dos compostos $\text{RTa}_7\text{O}_{19}$ : projeção ao longo do eixo cristalográfico $a$ .....	38
Figura 10 - Intensidade da emissão luminescente de $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ ( $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ ) em função da concentração $x$ .....	38
Figura 11 - Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon $\text{Nd}^{3+}$ . $\Delta E$ corresponde à ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis .....	42

Figura 12 - Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos com valência 3+, de acordo com Dieke e Crosswhite (53) .....	43
Figura 13 - Esquema representando o processo de crescimento evidenciando o ângulo de molhamento da fibra monocristalina .....	49
Figura 14 - Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de solidificação, $J_{\text{cond}}$ , $J_{\text{rad}}$ e o $J_{\text{rad,conv}}$ são, respectivamente, os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o convectivo.....	50
Figura15 - Desenho esquemático dos principais componentes do arranjo experimental de LHPG implantado em nosso laboratório. (A) laser de CO <sub>2</sub> , (B) sistema de refrigeração, (C) divisor de feixe de ZnSe, (D) laser de He-Ne, (E) e (F) fontes de RF e alimentação, (G) sistema de controle e estabilização da potência do laser, (H) espelhos, (I) câmara de crescimento, (J) reflexicon, (L) espelho plano e esférico, (M) sistema de puxamento da fibra, (N) sistema de elevação da fibra.....	56
Figura 16 - Representação esquemática do sistema de focalização .....	57
Figura 17 - Casca cilíndrica do feixe de laser de CO <sub>2</sub> utilizando reflexicon .....	57
Figura 18 - Representação esquemática do processo de puxamento da fibra com aquecimento a laser .....	58
Figura 19 - Fluxograma relativo ao software de controle .....	59
Figura 20 - Formato da zona fundida e a tela do software utilizado para a realização do crescimento das fibras cristalinas .....	60
Figura 21 - Medidas de TG para o composto La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contendo La(OH) <sub>3</sub> para a eliminação da água .....	68
Figura 22 - Desenho esquemático do extrusor utilizado para a produção de pedestais.....	69
Figura 23 - Imagem de um pedestal obtida por extrusão a frio (escala em mm) .....	70

Figura 24 - Desenho esquemático do acoplamento das fibras em moldes de polietileno ou vidro. (a) medidas de Raman, (b) medidas de absorção óptica .....	71
Figura 25 - Difratoograma de raios X do pó precursor de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	73
Figura 26 - Medidas de DTA no pó precursor de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> durante aquecimento.....	75
Figura 27 - Fotografia das fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : a) diâmetro de 250 µm, b) diâmetro de 2200 µm.....	75
Figura 28 - Medida do perfil de temperatura longitudinal para uma fibra com 700 e 1200 µm de diâmetro .....	76
Figura 29 - Módulo do gradiente de temperatura na interface sólido/líquido e o máximo gradiente térmico em uma função do raio da fibra.....	77
Figura 30 - Fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> crescidas com 2600 µm ilustrando a presença de micro-trincas.....	78
Figura 31 - Micrografia das inclusões em fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 mol %).....	78
Figura 32 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro, das fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1- 3 mol%).....	79
Figura 33 - Fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 mol%) com e sem inclusões internas.....	79
Figura 34 - Difratoograma de raios X do pó das fibras transparentes e sem micro-trincas de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	80
Figura 35 - Difratoograma do pó das fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidos por difração de raios X e por nêutrons .....	81
Figura 36 - (a) Difratoograma de raios X de monocrystal. (b) Região ampliada para a fibra Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 mol%).....	82
Figura 37 - Espectro de fotoluminescência a 14 K obtido com um laser He-Cd (325 nm) para as fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puras .....	83



Figura 38 - (a) Espectros de fotoluminescência a 14 K com excitação de 325 nm para as fibras Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (b) Espectro estendido das transições observadas <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> nas fibras Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 mol%) e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 mol%).....	84
Figura 39 - Transmissão de 5.0 GHz para a cavidade ressonante (a) vazia, (b) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pura, (c) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 mol %), (d) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 mol %), e (e) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 mol %).....	86
Figura 40 - (a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pura e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,1mol%): difração de raios X do plano cristalográfico (1 1 10). O mesmo resultado foi encontrado para (1 -1 10). A superposição dos dois picos confirma o caráter monoclinico das fibras. (b) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1mol%): plano cristalográfico (2 1 0) indica a presença da fase triclinica devido à separação dos picos .....	87
Figura 41 - Espectro de fotoluminescência da fibras Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 mol%): (i) 14 K, (ii) 140 K e (iii) temperatura ambiente com excitação de 325 nm. Inserido: região ampliada da transição <sup>3</sup> H <sub>4</sub> - <sup>3</sup> H <sub>6</sub> .....	88
Figura 42 - Espectro de fotoluminescência da fibras Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 mol%) a temperatura ambiente com excitação 476 nm e 325 nm .....	89
Figura 43 - Espectro de fotoluminescência da amostra Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 mol%), com excitação de 476 nm. (a) função da temperatura: (i) 8K, (ii) 140K e (iii) temperatura ambiente. (b) região ampliada da transição <sup>1</sup> G <sub>4</sub> - <sup>3</sup> H <sub>4</sub> a 8K .....	89
Figura 44 - Fotografia de uma fibra de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
Figura 45 - Fotografia da fibra de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após flexão. ....	91
Figura 46 - Decomposição da fibra de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função do tempo. (a) após o crescimento, (b) após 36 h, (c) 36 h na borda da fibra, (d) 72h .....	91
Figura 47 - Medidas de DTA/TG realizadas no pó das fibras de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após 72h .....	92
Figura 48 - Difratoograma de raios X da fibra de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em comparação com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pó precursor) e La(OH) <sub>3</sub> .....	93
Figura 49 - Fibras de La <sub>3</sub> TaO <sub>7</sub> com diferentes diâmetros. (a) d = 500 μm, (b) d = 800 μm e (c) d = 1200 μm.....	94

Figura 50 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de $\text{La}_3\text{TaO}_7$ crescidas transparentes e livres de inclusões .....	94
Figura 51 - Difratoograma de raios X de pó das fibras transparentes e sem micro-trincas de $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .....	95
Figura 52 - Difratoograma de Laue para a fibra $\text{La}_3\text{TaO}_7$ . (a) foto perpendicular ao eixo de crescimento; (b) fotografia com padrão simulado pelo software OrientExpress; (c) Plano da face exposta; (d) Plano do eixo de crescimento .....	96
Figura 53 - Difratoograma de Laue para a fibra $\text{La}_3\text{TaO}_7$ rotacionada $90^\circ$ em relação à figura 53. (a) foto perpendicular ao eixo de crescimento; (b) fotografia com padrão simulado pelo software OrientExpress; (c) Plano da face exposta; (d) Plano do eixo de crescimento .....	97
Figura 54 - Difratoograma de raios X do composto $\text{La}_3\text{TaO}_7$ puro e dopado com $\text{Nd}^{3+}$ : $\text{La}_{2.95}\text{Nd}_{0.05}\text{TaO}_7$ .....	98
Figura 55 - Espectros Raman a temperatura ambiente de compostos $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$ ( $x = 3$ e 5% mol) com incidência do feixe de laser: a) perpendicular; b) paralelo ao eixo de crescimento.....	99
Figura 56 - Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$ ( $x = 1, 3$ e 5 mol%).....	100
Figura 57 - Espectro de luminescência da fibra $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$ ( $x = 1, 3$ e 5 mol%) obtidos à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 807$ nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon $\text{Nd}^{3+}$ .....	101
Figura 58 - Difratoograma de raios X do composto $\text{La}_3\text{TaO}_7$ puro e dopado com $\text{Tm}^{3+}$ : $\text{La}_{2.95}\text{Tm}_{0.05}\text{TaO}_7$ .....	102
Figura 59 - Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$ ( $x = 1, 3$ e 5 mol%).....	103
Figura 60 - Espectro de luminescência da fibra $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$ ( $x=1, 3$ e 5 mol%) obtido à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 476$ nm. ....	104

Figura 61 - Espectro de luminescência da fibra $\text{La}_{3-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_7$ ( $x=1, 3$ e $5$ mol%) obtido à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 413$ nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	106
Figura 62 - Fibras de $\text{LaTaO}_4$ com diferentes diâmetros. (a) $d = 360$ $\mu\text{m}$ , (b) $d = 500$ $\mu\text{m}$ , (c) $d = 750$ $\mu\text{m}$ .....	107
Figura 63 - Difratoograma de raios X de pó das fibras trincadas de $\text{LaTaO}_4$ .....	108
Figura 64 - Curvas de DTA do composto $\text{LaTaO}_4$ .....	109
Figura 65 - Medidas de DTA do composto $\text{LaTaO}_4$ puro e $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ ( $x = 5$ mol%).....	110
Figura 66 - Fibras de $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ com diferentes diâmetros. (a) $d = 300$ $\mu\text{m}$ , (b) $d = 500$ $\mu\text{m}$ , (c) pedestal após realização da técnica Pulling-down.....	111
Figura 67 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ crescidas transparentes e livres de inclusão.....	112
Figura 68 - Difratoograma de raios X de pó das fibras transparentes e sem trincas de $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ .....	112
Figura 69 - Espectros Raman a temperatura ambiente de compostos $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ com incidência do feixe de laser: perpendicular e paralelo ao eixo de crescimento .....	113
Figura 70 - Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ ( $x = 1, 3$ e $5$ mol%).....	115
Figura 71 - Espectro de luminescência da fibra $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ ( $x=1, 3$ e $5$ mol%) obtido à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 807$ nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon $\text{Nd}^{3+}$ .....	116
Figura 72 - Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ ( $x = 1, 3$ e $5$ mol%) .....	117

Figura 73 - Espectro de luminescência da fibra $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ ( $x=1, 3$ e $5$ mol%) obtido à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 476$ nm .....	118
Figura 74 - Espectro de luminescência da fibra de $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ ( $x=1, 3$ e $5$ mol%) obtido à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 413$ nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	120
Figura 75 - Fibras de $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ com diferentes diâmetros: (a) $d = 300$ $\mu\text{m}$ , (b) $d = 350$ $\mu\text{m}$ , (c) $d = 450$ $\mu\text{m}$ .....	121
Figura 76 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ transparentes livres de inclusões .....	121
Figura 77 - Difratoograma de raios X do composto $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ puro, comparado com a ficha da coleção JCPDS .....	122
Figura 78 - Fotografia da fibra de $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ com diferentes diâmetros e velocidades de puxamento: $d = 350$ $\mu\text{m}$ , $v_p = 30$ mm/h, (b) $d = 350$ $\mu\text{m}$ , $v_p = 12$ mm/h e (c) $d = 450$ $\mu\text{m}$ , $v_p = 12$ mm/h. ....	123
Figura 79 - Difratoograma de raios X do composto $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ puro .....	123
Figura 80 - Fibras de $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ com diferentes diâmetros: (a) $d = 350$ $\mu\text{m}$ , (b) $d = 400$ $\mu\text{m}$ , (c) $d = 500$ $\mu\text{m}$ .....	124
Figura 81 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ transparentes e livres de inclusões .....	125
Figura 82 - Difratoograma de raios X do pó das fibras transparentes e sem micro-trincas de $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .....	126
Figura 83 - Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ .....	127
Figura 84 - Espectro de luminescência da fibra de $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ obtido à temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 807$ nm .....	127

Figura 85 - Espectro de luminescência da fibra de  $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 413 \text{ nm}$ .....128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição estequiométrica dos compostos formados pelo sistema $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	28
Tabela 2 - Estruturas cristalinas do $\text{Ta}_2\text{O}_5$ encontradas na literatura Legenda: O – Ortorrômbica; H – Hexagonal; T – Tetragonal; M – Monoclínica; Tr – Triclínica.....	31
Tabela 3 - Configuração eletrônica de alguns íons de terras raras e dos íons de valência 3+ correspondentes.....	40
Tabela 4 - Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund.....	42
Tabela 5 - Mistura estequiométrica dos pós-precusores para formar 4g de compostos, de acordo com o diagrama de fases $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	68
Tabela 6 - Valores dos principais parâmetros do refinamento da estrutura do pó precursor de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	74
Tabela 7 - Valores dos principais parâmetros do refinamento da estrutura do pó da fibra de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . .....	81
Tabela 8 - Valores dos principais parâmetros do refinamento da estrutura do pó da fibra de $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .....	95
Tabela 9 - Valores dos principais parâmetros do refinamento da estrutura do pó da fibra de $\text{LaTaO}_4$ .....	108
Tabela 10 - Valores dos principais parâmetros do refinamento da estrutura do pó da fibra de $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ .....	113



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1 Motivação para a escolha dos materiais em estudo.....	24
1.2 Objetivos.....	25
1.3 Organização da tese.....	26
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	27
2.1 Diagrama de fases $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	27
2.1.1 Propriedades físico-químicas do $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	29
2.1.2 Propriedades físico-químicas do $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .....	31
2.1.3 Propriedades físico-químicas do $\text{LaTaO}_4$ .....	33
2.1.4 Propriedades físico-químicas do $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ .....	35
2.1.5 Propriedades físico-químicas do $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ .....	37
2.1.6 Propriedades físico-químicas do $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ .....	37
2.1.7 Propriedades físico-químicas do $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .....	37
2.2 Íons Terras raras .....	38
2.2.1 Aplicações dos íons terras raras deste trabalho .....	44
<b>3 ASPECTOS TEÓRICOS ASSOCIADOS AO PUXAMENTO DE FIBRAS</b> .....	47
3.1 Introdução.....	47
3.1.1 Conservação de massa.....	48
3.1.2 Conservação de energia.....	48
3.1.3 Conservação da geometria da zona fundida .....	50
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	55
4.1 Descrição da técnica utilizada: Laser Heated Pedestal Growth .....	55
4.1.1 Sistema de controle de diâmetro .....	58
4.2 Descrição das Técnicas Utilizadas .....	60
4.2.1 Difração de raios X.....	60
4.2.1.1 Método Rietveld .....	61
4.2.2 Análise Térmica.....	63
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	64
4.3.4 Absorção óptica .....	65
4.3.5 Fotoluminescência.....	66
4.3.6 Constante dielétrica .....	67



4.3	Preparação dos pedestais e sementes .....	67
4.4	Caracterização das fibras .....	70
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>73</b>
5.1	Crescimento de cristais de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puros e dopados com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
5.1.1	Caracterização estrutural, óptica e dielétrica das fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puras e dopadas com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
5.1.2	Caracterização estrutural, óptica e dielétrica das fibras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puras e dopadas com Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
5.2	Crescimento e caracterização de cristais de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
5.3	Crescimento de cristais de La <sub>3</sub> TaO <sub>7</sub> puros .....	91
5.3.1	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>3-x</sub> Nd <sub>x</sub> TaO <sub>7</sub> .....	98
5.3.2	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>3-x</sub> Tm <sub>x</sub> TaO <sub>7</sub> .....	102
5.3.3	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>3-x</sub> Eu <sub>x</sub> TaO <sub>7</sub> .....	105
5.4	Crescimento e caracterização de cristais de LaTaO <sub>4</sub> .....	107
5.5	Crescimento de cristais de LaTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> puros .....	111
5.5.1	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .....	114
5.5.2	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .....	116
5.5.3	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .....	119
5.6	Crescimento de cristais de La <sub>2</sub> Ta <sub>12</sub> O <sub>33</sub> puros.....	120
5.7	Crescimento de cristais de LaTa <sub>5</sub> O <sub>14</sub> puros .....	122
5.8	Crescimento de cristais de LaTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub> puros.....	124
5.8.1	Crescimento e caracterização de fibras de La <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> Ta <sub>7</sub> O <sub>19</sub> e La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> Ta <sub>7</sub> O <sub>19</sub> .....	126
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>129</b>
6.1	Propostas de Trabalhos Futuros .....	131
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>133</b>
	APÊNDICE A – Fichas dos dados estruturais dos compostos em estudo após o refinamento .....	145
	APÊNDICE B - Artigos científicos publicados e submetidos.....	148

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pelo aprimoramento das propriedades físicas dos materiais conhecidos, juntamente com a descoberta de novos compostos, representam um desafio constante que impulsiona o desenvolvimento científico e tecnológico. Materiais têm sido usados nas mais diversas aplicações, sendo que a escolha de um ou outro depende da propriedade física a ser explorada. Nesse contexto, a habilidade em se produzir materiais cristalinos, particularmente monocristais, é de fundamental importância, uma vez que determinadas aplicações requerem propriedades específicas que apenas os cristais podem oferecer. Para novas composições, os seus cristais são essenciais para a determinação das características eletrônicas, magnéticas, estruturais, ópticas, entre outras (1).

Cristais com dimensões em diâmetro inferior do que a 1 mm surgiram como alternativa para acelerar o desenvolvimento de novas composições e como uma nova opção de geometria para dispositivos (2). Esses cristais foram denominados na literatura científica como fibra – fibra monocristalina.

Fibras monocristalinas podem ser crescidas a partir de diferentes técnicas, como a fase líquida fundida, do vapor ou de solução. Atualmente existe uma bibliografia bastante ampla tratando de crescimento de fibras a partir da fase vapor ou por mecanismos vapor-líquido-sólido (3). No entanto, fibras obtidas a partir do fundido são as mais produzidas, uma vez que as técnicas de crescimento existentes são as que propiciam maior controle dos parâmetros experimentais.

Basicamente, existem duas maneiras de crescer monocristais no formato de fibra a partir do fundido: a solidificação direcional através de um orifício (técnica “micro-pulling”, por exemplo) e os processos de zona flutuante (4-6). Uma variação do método de zona flutuante, conhecido como crescimento pedestal, se mostrou até o momento, a técnica mais versátil, principalmente quando se utiliza o aquecimento a laser (técnica chamada de LHPG, do inglês Laser Heated Pedestal Growth). Ela consiste da fusão do topo de uma haste, chamada nutriente ou pedestal pela ação da energia do laser altamente focalizado. O processo de crescimento se realiza pela translação simultânea da semente e do pedestal, com velocidades que podem ser diferentes ou não. Assim como a técnica Czochralski, essa técnica

também possibilita o crescimento de monocristais com orientação pré-definida, utilizando para isso uma semente previamente orientada

Uma das vantagens da técnica LHPG está o fato de não ser necessário o uso de cadinhos, que podem gerar contaminações dos compostos em crescimento e que limitam a temperatura de fusão. Essa técnica de crescimento de fibras permite ao pesquisador a preparação de monocristais de alta qualidade em tempo extremamente curto (da ordem de 60 vezes mais rápido que as técnicas convencionais de preparação de monocristais volumétricos) e um custo relativo menor.

Em 1992 o Brasil, por meio do Grupo de Pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC) do IFSC – USP (7) tornou-se o quinto país no mundo a implantar a técnica LHPG. Desde então, várias pesquisas têm sido realizadas sobre o crescimento de diversos compostos, incluindo os ferroelétricos (8,9), matrizes para laser (10), fotorrefrativos (9,11), eutéticos (12) e supercondutores (13). O Grupo também introduziu várias inovações na técnica, como o uso de uma câmara fechada que permite a preparação de cristais em atmosfera controlada e sob altas pressões, um sistema de controle de diâmetro, entre outros (14-16).

Motivados pelos resultados alcançados na obtenção de fibras monocristalinas, este trabalho foi proposto visando o crescimento de cristais de compostos do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , para o estudo de suas propriedades estruturais e ópticas. A realização deste estudo é inédita e de grande importância para o desenvolvimento de novas matrizes ópticas, como matrizes laser.

## 1.1 MOTIVAÇÃO PARA ESCOLHA DOS MATERIAIS EM ESTUDO

O estudo de tantalatos e niobatos de terras raras tem sido objeto de várias pesquisas, devido às suas propriedades ferroelásticas, luminescentes, magnéticas e condutoras, bem como para estudos fundamentais como a estrutura cristalina e suas transições de fases, os problemas associados à síntese de algumas composições, entre outras (17).

Apesar disso, existe uma grande quantidade de tantalatos que ainda são muito pouco estudados, de modo que, é difícil encontrar estudos sobre a obtenção de cristais. Uma exceção é o composto  $\text{RMO}_4$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$  e  $\text{M} = \text{Nb}$  e  $\text{Ta}$ ) crescidos por Czochralski (18), LHPG (1,17), ou crescidos pelo método de cristalização direta

(19). O restante da série dos niobatos e tantalatos tem sido obtido como cerâmica policristalina ou por outros métodos de crescimento, tipo fluxo, em que os cristais são pequenos e de difícil remoção do cadinho e, em geral, têm grande quantidade de contaminantes, ou outros processos químicos especiais e que não resultaram em monocristais que pudessem ser usados para o estudo de propriedades. A dificuldade está associada, em geral, ao elevado ponto de fusão de compostos tantalatos e niobatos.

Ao analisar o diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , percebeu-se uma grande variedade de compostos que fundem congruentemente e que apresentavam pontos de fusão superior a  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , o que dificulta o crescimento de cristais pelas técnicas convencionais, como a técnica de Czochralski. Adicionalmente, não foi encontrado relato na literatura sobre a obtenção de cristais de algumas composições, o que despertou o interesse em obter novos cristais. Além disso, duas composições, com fusão incongruente, aparecem nos últimos anos como novas composições para o diagrama de fases.

Dentre as várias pesquisas já realizadas em nosso Grupo de Pesquisa, voltadas para o crescimento de fibras monocristalinas, em uma grande maioria a matéria-prima precursora continha o óxido de lantânio ou óxido de tântalo, como exemplo,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (20),  $\text{RE}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$ ) (21), e  $\text{LaAlO}_3$  (22),  $\text{GdTaO}_4$  (23) e  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  (24). Esse conhecimento prévio do comportamento desses compostos durante o processo de fusão a laser contribuiu, também, para que o desafio de obter cristais do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  fosse o tema central deste trabalho.

## 1.2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

(1) Realizar o crescimento de fibras monocristalinas de compostos do diagrama de fases do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ;

(2) Estudar as condições de crescimento, como por exemplo, velocidade de puxamento, estabilidade de diâmetro e defeitos macroscópicos para a obtenção de fibras transparentes e livres de trincas;

(3) Realizar a caracterização estrutural, usando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e análise térmica;

(4) Realizar o estudo de propriedades ópticas, usando as técnicas de absorção óptica e espectroscopia de luminescência, para as fibras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ;

(5) Estimar, através das caracterizações estruturais e ópticas, qual/quais destes compostos podem ser aplicados como novos candidatos a elementos ativos em laser do estado sólido.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está organizada na seguinte forma: o Capítulo 2 faz uma revisão bibliográfica sobre o processamento e as propriedades físico-químicas relevantes dos compostos do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Uma breve discussão sobre as características estruturais e espectroscópicas dos íons terras raras estudados foi também incluída; no Capítulo 3 são apresentados os parâmetros envolvidos no crescimento de cristais obtidos a partir da técnica LHPG. No Capítulo 4 descreve-se a técnica LHPG e as técnicas experimentais utilizadas durante a realização deste trabalho. No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões dos compostos estudados. No Capítulo 6 são apresentadas as considerações finais e as conclusões, bem como as propostas de trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 DIAGRAMA DE FASES $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

O sistema  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$  (R = terra raras: La, Eu, Gd, Tb, Er, Lu, Y) tem sido alvo de interesse em pesquisas de ciência e tecnologia de cerâmicas estruturais de alta temperatura como refratários e revestimentos, e de cerâmica funcional, como por exemplo, os lasers e opto - eletrônicas (25). Outras características observadas para este sistema são: os tantalatos de terras raras exibem elevados pontos de fusão, alta estabilidade química, baixa perda dielétrica e são bons isolantes (26).

De acordo com estes estudos, três compostos com estequiometrias 3:1, 1:1 e 1:3 ( $\text{R}_2\text{O}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) apresentam fases estáveis. Outros compostos com estequiometria de  $\text{R}_2\text{O}_3:n\text{Ta}_2\text{O}_5$  (onde  $n = 5, 6$  e  $7$ ) também têm sido estudados (25).

Particularmente, os primeiros estudos sobre o diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foi realizado por Afonskii e Neiman (27), devido ao interesse em estudar óxidos com um alto ponto de fusão e pelo pouco conhecimento dos compostos formados na época. O diagrama de fases do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  é apresentado na figura 1.

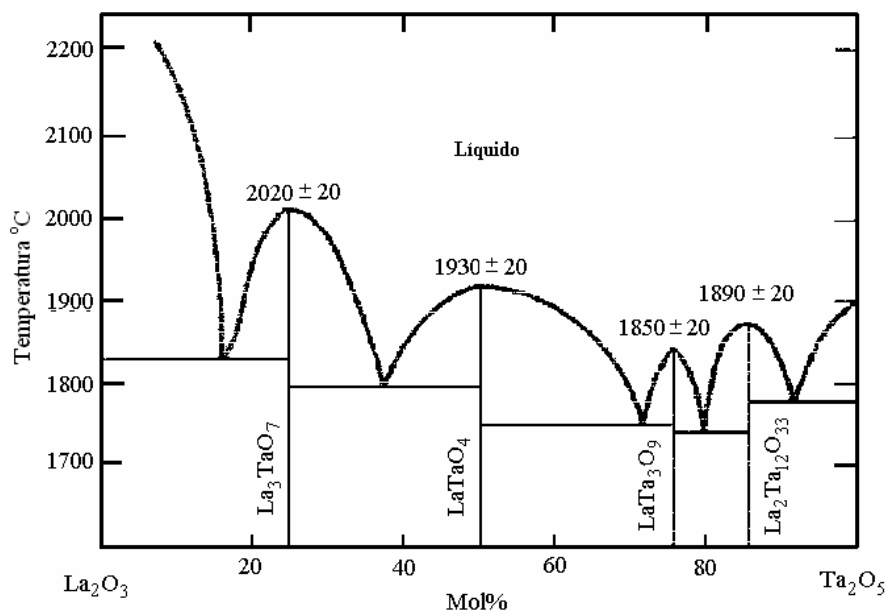


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (27).

De acordo com este diagrama, quatro compostos ( $\text{La}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  e  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ ) apresentam ponto de fusão congruente. Seus respectivos pontos de fusão estão indicados na figura 1. Estudos revelaram (28, 29) a formação de outros dois compostos deste sistema, cujas fórmulas químicas são  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

Na tabela 1 é apresentada a razão estequiométrica e molar de cada composto formado neste sistema, e os respectivos pontos de fusão.

Tabela 1 - Composição estequiométrica dos compostos formados no sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e os respectivos pontos de fusão.

	% mol		Razão molar	Ponto de Fusão (°C)
	$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$		$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$	
$\text{La}_3\text{TaO}_7$	75	25	3:1	2020±20
$\text{LaTaO}_4$	50	50	1:1	1930±20
$\text{LaTa}_3\text{O}_9$	25	75	1:3	1850±20
$\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$	14,29	85,71	1:6	1890±20
$\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$	16,66	83,34	1:5	Não encontrado
$\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$	12,5	87,5	1:7	Não encontrado

Como ilustrado na tabela 1, esses dois óxidos ( $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ ) formam compostos com uma ampla variedade de composições. Uma desvantagem no estudo desse diagrama de fases é que a maior parte dos tantalatos de terras raras exibe transições de fase durante o

resfriamento, ocasionando o aparecimento de trincas e/ou fases secundárias, que são características indesejáveis no crescimento de monocristais (30).

Abaixo é apresentada uma revisão bibliográfica dos compostos formados no sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . O enfoque principal encontrado na literatura foi referente à sua grande variedade estrutural.

### 2.1.1 Propriedades físico-químicas do $\text{Ta}_2\text{O}_5$

Compostos à base de óxido de tântalo vêm chamando à atenção de diversos pesquisadores devido a suas propriedades ópticas, dielétricas, catalíticas e químicas, que permitem uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Tamanho é o interesse neste material, que o número de publicações desde 1950 até 2000 cresceu exponencialmente (31).

Algumas aplicações mais recentes são: guia de onda em biossensores ópticos (32), promissor candidato a produzir memórias dinâmicas (DRAM) e portas isoladoras para dispositivos metal-óxido-semicondutores (devido a sua constante dielétrica  $\sim 21\text{-}35$  para a pura e 280 quando dopada com  $\text{TiO}_2$ ) (33-35), elevado índice de refração (2,1 - 2,2) e baixa resistividade (36). Devido ao seu alto ponto de fusão ( $1872^\circ\text{C}$ ) o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  também é considerado um óxido refratário e quimicamente inerte (37).

Com relação as suas propriedades ópticas, são excelentes matrizes para laser, devido à alta transparência e baixa perda em guias de ondas ópticos. Filmes de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , que são opticamente ativos, têm sido crescidos com a inclusão de íons  $\text{Re}^{3+}$  como  $\text{Er}^{3+}$  (38),  $\text{Pr}^{3+}$  (39) e  $\text{Nd}^{3+}$  (40,41), com o objetivo de desenvolver fontes compactas e amplificadores para aplicações em telecomunicação.

Apesar da grande variedade de estudos realizados, a estrutura cristalina do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ainda é uma questão em aberto.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  cristalino a baixas temperaturas pode existir com diferentes formas estruturais, sendo a mais encontrada a fase ortorrômbica ( $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ), como apresentado esquematicamente na figura 2a. Outra estrutura encontrada a baixa temperatura é a fase hexagonal ( $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ), esquematicamente apresentada na figura 2b, porém, não encontrada com tanta frequência.



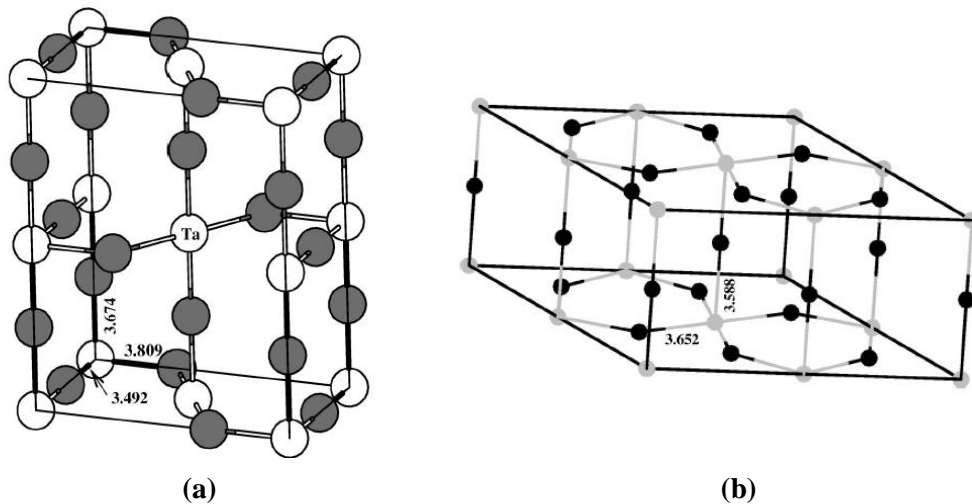


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma célula de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , contendo átomos de Ta (círculo aberto) e átomos de O (círculo fechado). O comprimento das ligações entre o Ta e os vizinhos mais próximos também são apresentados: (a)  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e (b)  $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ .

Em temperaturas acima de  $1360^\circ\text{C}$  ( $H\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ) (34-37), há uma concordância entre os pesquisadores, em que a fase encontrada é a tetragonal (figura 3 a), mas que durante o resfriamento, desenvolvem-se outras fases metaestáveis como a monoclinica (entre  $320$  e  $940^\circ\text{C}$ ) e triclinica (temperatura ambiente), exibindo uma distorção nos parâmetros tetragonais (figura 3 b).

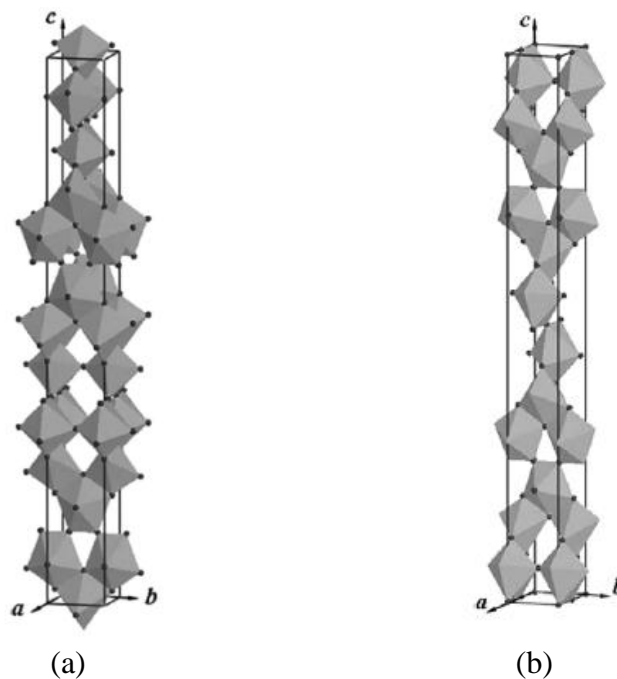


Figura 3 - Modelo estrutural tridimensional do  $H\text{-Ta}_2\text{O}_5$ : (a) tetragonal e (b) monoclinica.

Na tabela 2 são apresentados os parâmetros estruturais do  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e  $H$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontrados na literatura, mostrando as divergências referentes a estrutura do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabela 2 - Estruturas cristalinas do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontradas na literatura. Legenda: O – Ortorrômbica; H – Hexagonal; T – Tetragonal; M – Monoclínica; Tr – Triclínica.

$\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Autores/fontes	Ano	Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetros de rede					
					a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	Brenneka (35)	2006	O		6,19	40,29	3,88			
	Sahu (42)	2004	O	<i>P2mm</i>	11,74	6,94	14,7			
			H		13,69		7,33			
$H$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Autores/fontes	Ano	Estrutura	Grupo Espacial	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	Lagergren (43)	1953	O		35,6	3,79	3,73	90	90	90
	Zaslavskii (44)	1955	T		3,80		35,67	90	90	90
	Laves e Petter (45)	1964	M		3,78	3,80	35,82	90	91	90
			T		3,79		35,54	90	90	90
	Waring e Roth (44)	1968	T		3,81		36,09			
			M		5,32	5,36	35,7		91,42	
			Tr		3,79	3,80	35,70	90,54	90,11	89,59
	Stepherson e Roth (46)	1971	M	<i>C<sub>2</sub></i>	35,96	3,81	3,81		96,7	
	Makoveca (37)	2006	M		3,79	3,81	35,7		90,8	
	Liu (44)	2007	T	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	3,86		36,18	90	90	90

Percebe-se uma grande variedade de estruturas encontradas para o composto. Para o  $H$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, os parâmetros de rede e os ângulos das fases são muito próximos, mostrando que o aparecimento das fases monoclínica e triclínica são provenientes de pequenas distorções da fase tetragonal.

### 2.1.2 Propriedades físico-químicas do La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>

Compostos do tipo R<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> são alvos de diversos estudos (47-49) por apresentarem variações de sua estrutura cristalina, dependendo do íon terra rara R<sup>3+</sup>. Para íons com pequenos raios iônicos (R = Ho, Lu) a estrutura é cúbica do tipo “defect-fluorite”. Os compostos R<sup>3+</sup> com raio iônico maior que Ho<sup>3+</sup> cristalizam em uma célula ortorrômbica do tipo “weberite”. A estrutura cristalina do tipo weberite é agrupada em dois tipos, diferenciando no seu grupo espacial: *Cmcm* para R<sup>3+</sup> com raios grandes (R=La, Pr) e *C222<sub>1</sub>* para R<sup>3+</sup> médios (R = Y, Nd), como ilustrado na figura 4.

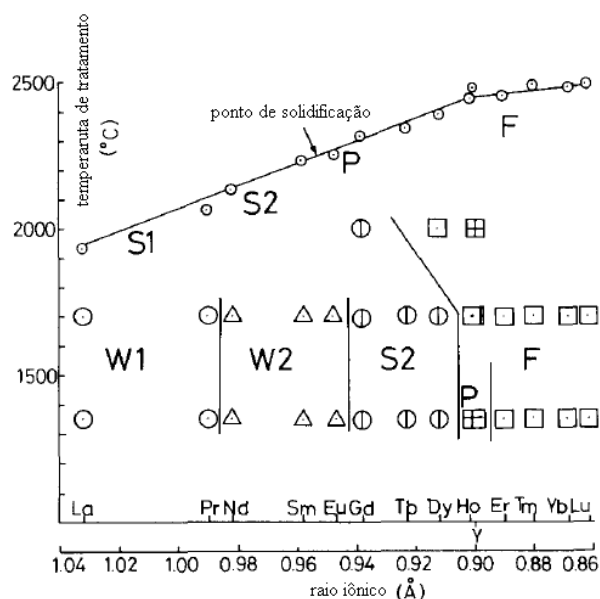


Figura 4 - Região de formação polifórmica do  $R_3TaO_7$ : W1: Ortorrômbica tipo weberite (G.E.  $Cmcm$ ), W2: Ortorrômbica tipo weberite (G.E.  $C222_1$ ), S1: pseudo-cúbica (tipo W1), S2: pseudo-cúbica (tipo W2), P: cúbica tipo pyrochlore, F: cúbica tipo fluorite (50).

Earlier (26) indica uma temperatura de transição de fase em  $1600^\circ\text{C}$  para o composto  $La_3TaO_7$ . Em temperaturas superiores a  $1600^\circ\text{C}$ , a fase é cúbica “defect fluorite” com  $a = 5.398 \text{ \AA}$ .

Em baixas temperaturas, o composto  $La_3TaO_7$  possui uma estrutura cristalina ortorrômbica do tipo “weberite” com grupo espacial  $Cmcm$  e parâmetros de rede  $a = 11.1863(4)$ ,  $b = 7.6152(3)$  e  $c = 7.7556(3)$  (47). Um desenho esquemático da estrutura cristalina do composto  $La_3TaO_7$  é ilustrado na figura 5.

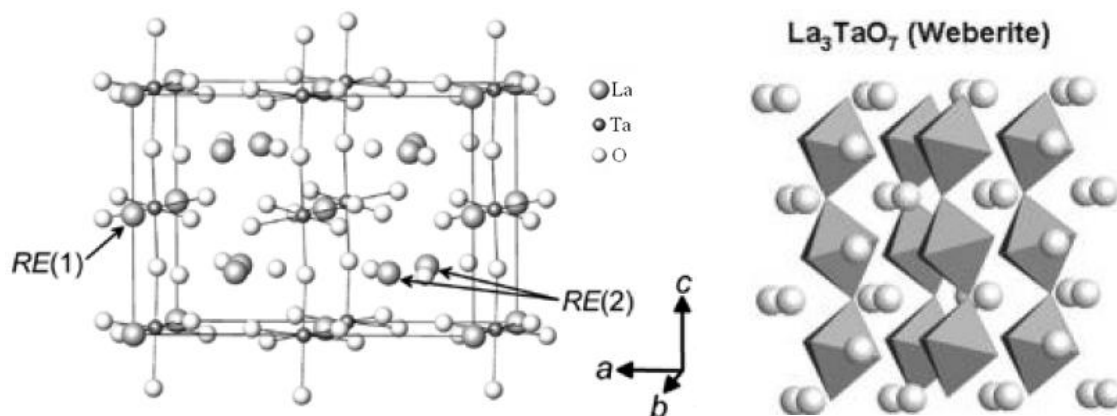


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura cristalina do composto  $La_3TaO_7$  (47).

Diferentes métodos de preparação para este composto foram encontrados na literatura, mas em destaque estão: 1) reação do estado sólido (47-49), voltado para o estudo das diferentes estruturas cristalinas, substituindo o íon  $R^{3+}$  por outro terra rara; 2) ou método de polimerização complexa (PC) (51). Neste último, foram realizadas medidas da atividade

fotocatalítica em água para a obtenção de  $H_2$  e  $O_2$  em diferentes compostos  $R_3MO_7$  ( $R = Y, Yb, Gd$  e  $La$ ;  $M = Ta$  e  $Nb$ ). Os resultados apontaram que a atividade fotocatalítica é fortemente dependente da estrutura cristalina, sendo a mais destacada no composto com fase ortorrômbica e grupo espacial  $Cmcm$ .

Com relação a suas propriedades ópticas, os compostos que apresentam uma estrutura “weberite” oferecem boas possibilidades de introduzir íons lantanídeos luminescentes (52). Pei (522) estudou a luminescência de compostos  $Ln_3MO_7$  ( $Ln = Y, La, Gd$  e  $M = Nb$  e  $Ta$ ) dopados com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ , preparados por reação do estado sólido. Para o composto  $La_3TaO_7$  puro, uma banda de absorção em 250 nm e uma emissão em 410 nm é apresentada quando excitado com  $\lambda_{exc} = 252$  nm (4,9 eV). O composto  $La_3TaO_7$  apresenta um valor de band gap de 4,6 eV (53).

Na forma monocristalina, não se encontrou nenhum estudo sobre o composto  $La_3TaO_7$ . Uma das dificuldades associadas à obtenção desses cristais é seu elevado ponto de fusão. Da série  $R_3TaO_7$ , somente o compostos  $Yb_3TaO_7$  se apresenta na forma cristalina, crescido pelo método de zona flutuante (50).

### 2.1.3 Propriedades físico-químicas do $LaTaO_4$

Duas estruturas diferentes são encontradas para compostos do tipo  $LaTaO_4$ , diferenciando na temperatura de tratamento. Uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $A2_1am$  é encontrada em temperaturas elevadas e outra estrutura monoclínica do tipo “fergusonite” com grupo espacial  $P2_1/c$  é encontrado a baixas temperaturas (54).

Na figura 6 são ilustradas as representações esquemáticas destas diferentes estruturas, monoclínica (tipo “fergusonite”) a temperatura ambiente (figura 6 a), e a outra ortorrômbica (tipo “scheelite”) a uma temperatura de 300°C (figura 6 b).

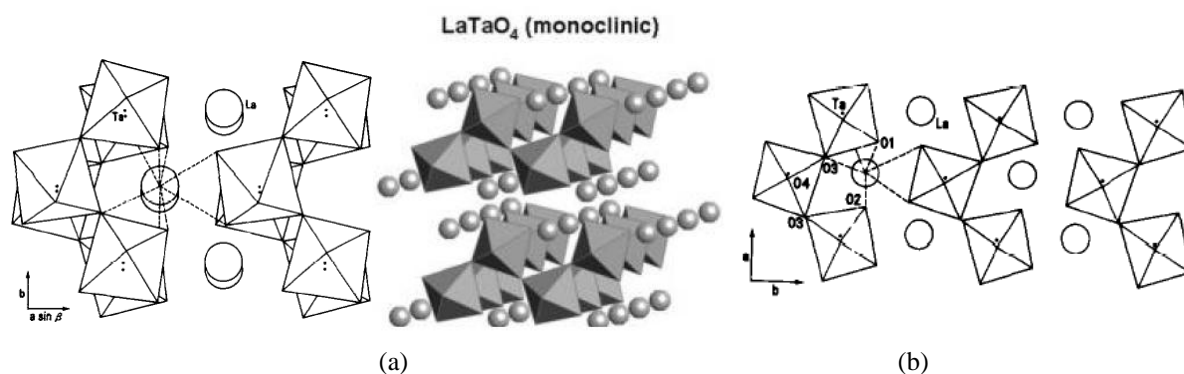


Figura 6 - Representação esquemática do composto LaTaO<sub>4</sub>. (a) temperatura ambiente (monoclínica); (b) temperatura de 300°C (ortorrômbica) (55).

Vullum et al. (56) realizaram medidas de DSC no composto LaTaO<sub>4</sub> puro, e mostraram uma transição da fase ortorrômbica para a monoclinica em torno de 230° C. Utilizando um dopante (LaTa<sub>0,8</sub>Nb<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>), o valor da temperatura desta transição aumenta. Apesar de utilizar uma concentração de dopante elevada (20 mol%), a estrutura permanece a mesma do composto puro.

Com relação às propriedades ópticas, ortotantalatos de terras raras, RTaO<sub>4</sub> (R=terra rara), se mostraram eficientes matrizes para material com luminescência ativada por raios X (57).

O valor do band gap dos compostos RTaO<sub>4</sub> foi medido por Machida (58), e o valor encontrado para R = La, Pr, Nd e Sm é de 3,8-3,9 eV. Somente para R = Ce o valor é mais baixo, 2,2 eV.

As propriedades luminescentes de YTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> foram investigadas por Blasse et al. (59). Brixner e Chen (60) investigaram a luminescência de NbO<sub>4</sub><sup>3+</sup> em YTaO<sub>4</sub>, bem como de YTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub> ativados com Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> sob excitação de raios X. Blasse investigou a fotoluminescência e a luminescência excitada por raios X de LuTaO<sub>4</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> (61).

Almeida (1) obteve com sucesso o crescimento de cristais GdTaO<sub>4</sub> puros e dopados com Nd<sup>3+</sup>, pela técnica LHPG. Também foram obtidos monocristais com gradiente controlado de parâmetros de rede para os sistemas GdTaO<sub>4</sub> - ErTaO<sub>4</sub> e GdTaO<sub>4</sub> - YbTaO<sub>4</sub>, utilizados em aplicações ópticas de raios X.

Wolten e Chase (62) cresceram pequenos cristais de RTaO<sub>4</sub> (R = Sm até Lu) em formas de agulhas for fluxo usando KF. Tsunekawa et al. (63) cresceram monocristais com dimensões de cm de NdTaO<sub>4</sub>, HoTaO<sub>4</sub> e ErTaO<sub>4</sub> pelo método de fona flutuante, utilizando um forno de lâmpadas. Eles reportaram que estas fases apresentam características ferroelásticas (pseudoelasticidade) e propriedades magnéticas, sendo materiais interessantes

do ponto de vista de interação férroica. Kazakova et al.(19) obtiveram monocristais com dimensões de (7x7x1 mm) para  $RTaO_4$  com  $R = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  e  $Y$ . Segundo reportado, estes cristais obtidos pelo método de cristalização direta da fase líquida possuíam muitos defeitos como inclusões. Para o composto  $LaTaO_4$  não foi encontrado nenhuma referência sobre cristais.

Medidas da atividade fotocatalítica em água destes compostos foram realizadas por Machida et al. (58), no qual  $LaTaO_4$  mostrou-se o composto com maior eficiência da série  $RTaO_4$  na separação de  $H_2$  e  $O_2$ , quando preparadas pelo método da sinterização dos pós.

### 2.1.4 Propriedades físico-químicas do $LaTa_3O_9$

Tantalatos de terras raras com fórmula  $RTa_3O_9$  (“metatantalato”) possui uma estrutura do tipo “perovskite”. Esta estrutura é válida para  $R =$  terras raras, exceto  $Sc$  e  $Pm$  (64). Para os terras raras ( $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y$  e  $Yb$ ), a estrutura muda de acordo com o raio atômico. Para íons com raios atômicos pequenos ( $Dy, Y$  e  $Yb$ ), a estrutura é monoclínica e para as demais terras raras, as estruturas encontradas foram a tetragonal e a ortorrômbica. Em particular, o  $LaTa_3O_9$  é o único composto da série  $RTa_3O_9$ , para o qual todos os pesquisadores especificam como uma simetria tetragonal, com grupo espacial  $P4/mmm$  e parâmetros de rede cuja razão  $c/2a$  é próxima de 1 ( $a = 3,919$  e  $c = 7,906$ ). Uma representação esquemática do composto  $LaTa_3O_9$  é apresentado na figura 7.

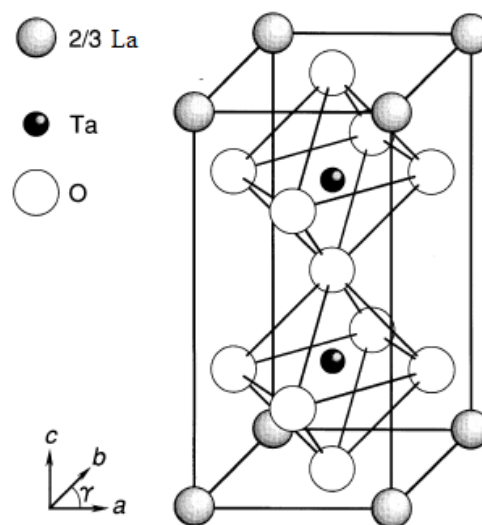


Figura 7 - Representação esquemática do composto  $LaTa_3O_9$  (63).

A organização desta célula unitária para este tipo de estrutura, chamada defect-perovskite, é formada pelo empilhamento de duas células unitárias cúbicas perovskite. A célula unitária é completada por todos os átomos R da parte de fora da interface e 1/3 dos átomos R da parte do plano da base (64). Um esquema representativo desta célula unitária cúbica é apresentado na figura 8.

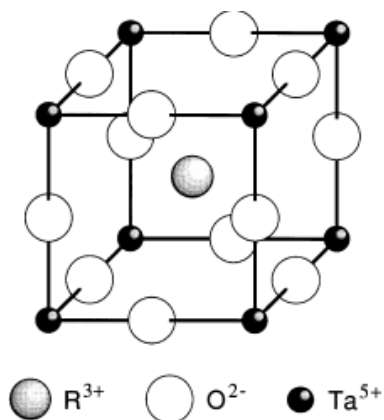


Figura 8 - Idealização simples da sub-célula cúbica para  $RTa_3O_9$  (63).

A susceptibilidade magnética destes compostos  $RTa_3O_9$  foi medida em função da temperatura (64). Para a maioria das terras raras estudadas ( $R = La, Nd, Ce, Pr, Eu$  e  $Sm$ ) uma diminuição da susceptibilidade magnética ocorre com o aumento da temperatura, exceto para o íon  $La^{3+}$ , no qual permanece constante e com um valor médio de  $1,53 \times 10^{-3}$  emu/mol durante o tratamento. Isso ocorre devido ao íon  $La^{3+}$  não apresentar elétrons nos orbitais 4f.

Devido a sua alta densidade, Zych (30) estudou a possibilidade de utilizar compostos com fórmula  $RTa_3O_9$  como materiais cintiladores para a detecção de raios  $\gamma$ . O composto  $LaTa_3O_9$  foi utilizado por ser o único desta série que não apresenta uma transição de fase em altas temperaturas. Foi utilizado como dopante o  $Ce^{3+}$  por apresentar raio atômico similar ao  $La^{3+}$  ( $Ce: 1,01 \text{ \AA}$  e  $La: 1,03 \text{ \AA}$ ) e o composto  $CeTa_3O_9$  possuir uma estrutura similar ao  $LaTa_3O_9$  (perovskite, tetragonal), podendo assim utilizar altas concentrações do dopante (até 30 at%).

Salak (65) realizou um estudo comparativo entre as propriedades estruturais e dielétricas dos compostos  $LaR_3O_9$  ( $R = Ta$  e  $Nb$ ) e mostrou uma transição de fase para o composto  $LaTa_3O_9$  em torno de 220K ( $-53^\circ C$ ) para a fase ortorrômbica, com grupo espacial  $Cmmm$ . O band gap encontrado para o  $LaTa_3O_9$  é de 3,08 eV (66).

### 2.1.5 Propriedades físico-químicas do $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$

Apesar de citado como um composto do diagrama de fases  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  - $\text{La}_2\text{O}_3$  (figura 1) com uma razão estequiométrica (1:6), não foram encontrados na literatura estudos sobre este composto. Provavelmente devido ao fato deste ser o único composto  $\text{R}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{e Y}$ ) que apresenta fusão congruente (25).

### 2.1.6 Propriedades físico-químicas do $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$

Poucos estudos sobre este composto são registrados na literatura, porém na forma cristalina. Os artigos encontrados mostram apenas o estudo da estrutura cristalina de compostos com fórmula  $\text{RTa}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{R} =$  terras raras). Para o íon  $\text{La}^{3+}$ , foram encontradas divergências nas estruturas com relação ao grupo espacial. A simetria encontrada é a ortorrômbica. Para Iyer (67), os cristais em forma de agulhas, aquecidos a  $1650^\circ\text{C}$  apresentam grupo espacial  $Pmc2_1$ . Para Schaffrath (28) e Lykova (68) os cristais crescidos por transporte químico fundidos a  $1685^\circ\text{C}$ , apresentam um grupo espacial  $Cmmm$ , com parâmetros de rede de  $a = 16,977(1)$ ,  $b = 17,594(1)$  e  $c = 3,8480(4)$  Å.

### 2.1.7 Propriedades físico-químicas do $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Compostos do tipo  $\text{RTa}_7\text{O}_{19}$  ( $\text{R} =$  terras raras, exceto  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ ), são conhecidos por possuírem a mesma estrutura do  $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$ , isto é, com simetria hexagonal, grupo espacial  $P6_3/mcm$  e parâmetros de rede:  $a = 6,238$  e  $c = 19,996$  Å (69-71), como ilustrado esquematicamente na figura 9.



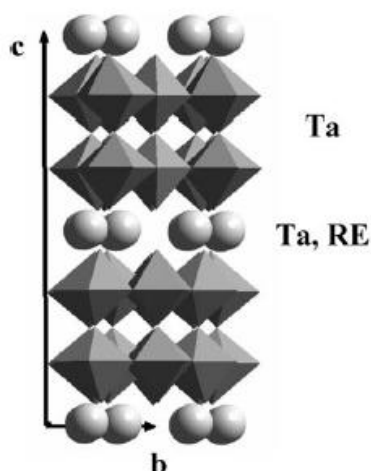


Figura 9 - Esquema da estrutura dos compostos  $RTa_7O_{19}$  projetado ao longo do eixo cristalográfico  $a$  (69).

As propriedades luminescentes de soluções sólidas dos compostos  $La_{1-x}R_xTa_7O_{19}$  ( $R = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}$ ) foram obtidas por, e mostram uma concentração crítica para a máxima luminescência. Quando excitados por uma radiação ultravioleta (396.3 nm), a concentração crítica do dopante é  $x = 0,9$  para o  $Tb^{3+}$ ,  $0,14$  para o  $Tm^{3+}$  e  $1,0$  para o  $Eu^{3+}$  (69), como ilustrado na figura 10.

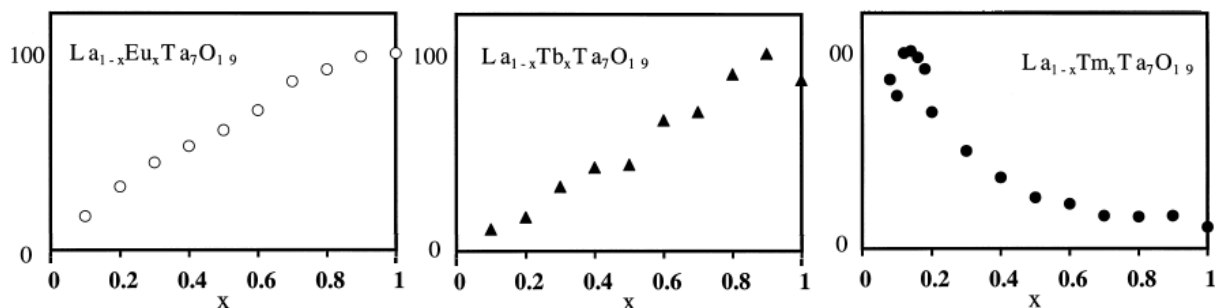


Figura 10 – Intensidade da emissão luminescente de  $La_{1-x}R_xTa_7O_{19}$  ( $R = Eu^{3+}, Tb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ ) em função da concentração  $x$  (70).

## 2.2 ÍONS TERRAS RARAS (72)

Os elementos terras raras compõem a série dos lantanídeos da tabela periódica juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y). Com exceção dos elementos Sc e Y, as configurações eletrônicas desses elementos apresentam a configuração do gás nobre xenônio (Xe) seguida pelo preenchimento progressivo da camada 4f. Os íons lantanídeos geralmente apresentam estado de oxidação 3+ e possuem características espectroscópicas especiais de

emissão luminescente. Estas características estão relacionadas à existência de inúmeros níveis metaestáveis que levam a transições radiativas desde o ultravioleta até a região do infravermelho próximo. A posição destes estados metaestáveis é influenciada pelo ambiente químico dos íons (campo ligante). A variação na estrutura local de cada íon lantanídeo, que depende da matriz, faz com que ocorra uma distribuição na posição dos níveis de energia. Essa distribuição leva a emissão radiativa em diferentes comprimentos de onda, cada uma com sua largura intrínseca, tendo como principal efeito o alargamento da banda observada no espectro de emissão. Esse alargamento é denominado de não homogêneo.

Utilizando a luz laser na região do ultravioleta, visível ou mesmo infravermelho, elétrons de íons de terras-raras em níveis de menor energia podem ser promovidos a níveis metaestáveis. Em seguida, após um tempo característico denominado tempo de vida, estes elétrons são desexcitados radiativamente para níveis de menor energia emitindo fótons, ou são desexcitados não radiativamente transferindo, neste caso, uma parte da energia para a rede na forma fônons. Antes do processo de desexcitação radiativa, pode ainda ocorrer à transferência de energia entre íons.

Com a finalidade de compreender a origem das propriedades espectroscópicas dos íons terras raras, torna-se necessário determinar as bandas de energia destes elementos, ou seja, a sua configuração eletrônica. Isso pode ser feito a partir do modelo simples do átomo de hidrogênio. Consideremos que o átomo esteja isolado e que seus elétrons, supostamente independentes, estejam submetidos a um potencial central. A resolução da equação de Schrödinger conduz à determinação dos números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , e  $m_s$  do elétron. Os números quânticos  $n$  e  $l$  representam, respectivamente, o número quântico principal e o número quântico orbital e designam a órbita na qual está o elétron, que denotamos  $nl$  (ex:  $4f$ ). A distância entre o núcleo e a camada eletrônica cresce com  $n$ . Associa-se igualmente a cada elétron os números  $m_l$ , projeção do momento orbital, e  $m_s$ , projeção do momento de spin. A cada elétron está associada uma única combinação destes quatro números (Regra de Pauli). A repartição dos elétrons nas órbitas define a configuração eletrônica de um átomo. Por exemplo, se temos três elétrons externos no orbital  $4f$ , então a configuração do átomo será  $4f^3$ . Como não consideramos as interações entre elétrons neste estágio do modelo, esta configuração corresponde a um único nível energético, significando que os três orbitais têm a mesma energia. Este nível é então dito degenerado e o número de orbitais deste nível de energia é denominado de degenerescência. A configuração eletrônica de alguns átomos de terras raras bem como aquela associada aos íons  $3+$  é ilustrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Configuração eletrônica de alguns íons de terras raras e dos íons de valência 3+ correspondentes.

Elemento	Configuração eletrônica	
	átomo	Íon (3+)
Ítrio (Y)	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]
Neodímio (Nd)	[Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
Európio (Eu)	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
Túlio (Tm)	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
Érbio (Er)	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
[Kr] = 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>		
[Xe] = 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>		

Quando estes íons estão no estado de valência 3+, eles perdem seus dois elétrons 6s e o elétron 5d (ou um elétron 4f caso não possua elétron 5d). É preciso enfatizar que o orbital correspondente aos elétrons 4f está mais próximo do núcleo que os orbitais 5s e 5p. Estando estes últimos completos (5s e 5p), os elétrons no orbital 4f são blindados com relação à influência do exterior. Como veremos em seguida, as interações entre elétrons induzem uma separação dos orbitais 4f em diferentes níveis de energia. As transições ópticas no visível e infravermelho próximo ocorrem majoritariamente entre estes níveis. A blindagem do nível (4f) significa que as linhas de emissão dos íons de terras raras serão muito pouco afetadas quando incluídos em diferentes matrizes.

Para determinar a posição dos níveis de energia na camada 4f, é preciso modificar o modelo inicial incluindo a interação entre os elétrons. A primeira interação entre os elétrons a ser incluída é a eletrostática, ou coulombiana, que causa uma separação da camada 4f em diferentes níveis de aproximadamente 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>. Estes níveis são denominados como <sup>2S+1</sup>L, onde L é o momento angular orbital dado por  $L = \sum m_l$ , e S é o momento de spin total dado por  $S = \sum m_s$ . L é representado pelas letras S, P, D, F, G, H, e I correspondendo respectivamente aos valores 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Uma análise mais precisa dos níveis de energia é realizada considerando a interação entre o momento magnético de spin dos elétrons e o momento magnético orbital, denominado de interação spin-órbita. Esta interação conduz a uma separação dos níveis <sup>2S+1</sup>L em aproximadamente 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>. A representação dos níveis assim determinados é realizada através da notação de Russel-Saunders <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> completando a notação anterior introduzindo o momento orbital total J dado por  $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$ . Da regra de Hund, o nível

fundamental do íon é aquele que corresponde aos maiores valores de  $S$  e  $L$ . Para este nível,  $J$  é igual à  $J_{\min} = |L - S|$  se a camada está com preenchimento inferior à metade, e  $J_{\max} = |L + S|$  no caso do preenchimento ser superior à metade. Temos assim, uma boa descrição dos diferentes níveis de energia dos íons de terras raras. A posição destes níveis é em geral quase idêntica de um material hospedeiro a outro.

A tabela 4 traz o preenchimento da camada 4f dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , de acordo com a regra de Hund.

Tabela 4 - Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund.

Terra rara 3+	Configuração eletrônica	4f $n = 4$ $l = 0$ até $n - 1$ $m_l = 2l+1$ entre $-l$ até $l$							$S^a$	$L^b$	$J^c$	$^{2S+1}L_J$
		$m_l$										
		-3	-2	-1	0	1	2	3				
$\text{Eu}^{3+}$	$4f^6$	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	$^7F_0$
$\text{Nd}^{3+}$	$4f^3$	↓	↓	↓					3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
$\text{Tm}^{3+}$	$4f^{12}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	1	5	6	$^3H_6$

<sup>a</sup> $S = |\sum m_s|$  com  $m_s = +1/2$  (↑) ou  $m_s = -1/2$  (↓)

<sup>b</sup> $L = |\sum m_l|$

<sup>c</sup> $J = |L - S|$  (até a metade da camada preenchida),  $J = |L + S|$  (outro caso)

<sup>d</sup>Estado fundamental de acordo com a regra de Hund

A figura 11 mostra os níveis de energia dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  obtidos a partir das correções do estado  $4f^3$  pelas interações coulombiana residual e spin-órbita. O estado fundamental do íon  $\text{Nd}^{3+}$  é 4 vezes degenerado ( $^4I$ ), e devido à interação spin-órbita há uma subdivisão em 4 multipletos  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{15/2}$ ,

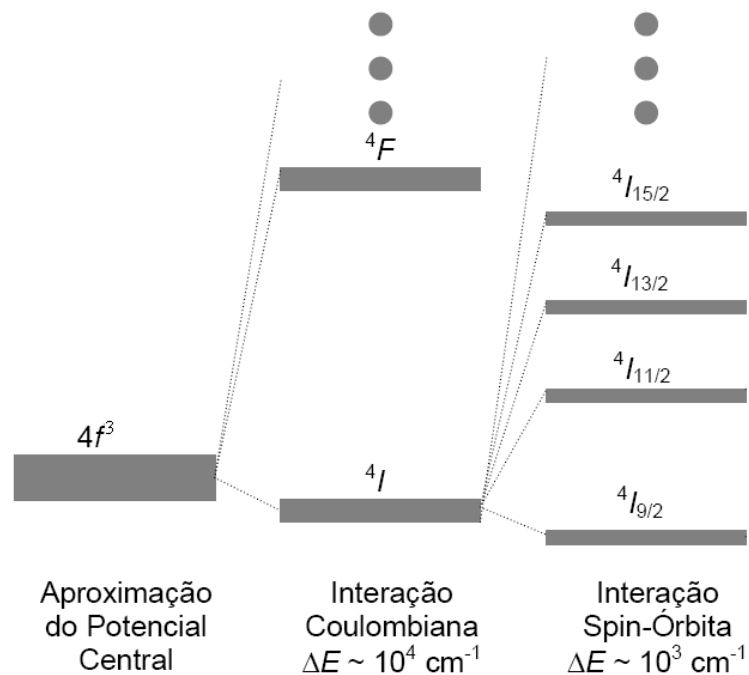


Figura 11 - Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .  $\Delta E$  corresponde à ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis.

Entretanto, quando analisamos os espectros de emissão obtidos experimentalmente, observa-se que a forma dos espectros é diferente de uma matriz à outra. A origem desta diferença decorre do fato de que o íon de terra rara na matriz hospedeira não poderá mais ser considerado como isolado. Os níveis  $^{2S+1}L_J$  podem então ser parcialmente divididos em subníveis devido ao efeito Stark originado pela existência de um campo cristalino do meio hospedeiro (73).

A determinação dos níveis de energia dos íons de terras raras em diferentes matrizes hospedeiras tem sido objeto de numerosas pesquisas teóricas e experimentais. A representação mais corrente dos níveis de energia dos íons de terras raras corresponde aos níveis observados no cristal de  $\text{LaCl}_3$  (figura 12). A largura dos traços de cada nível corresponde à possível divisão dos níveis  $^{2S+1}L_J$  em subníveis Stark.

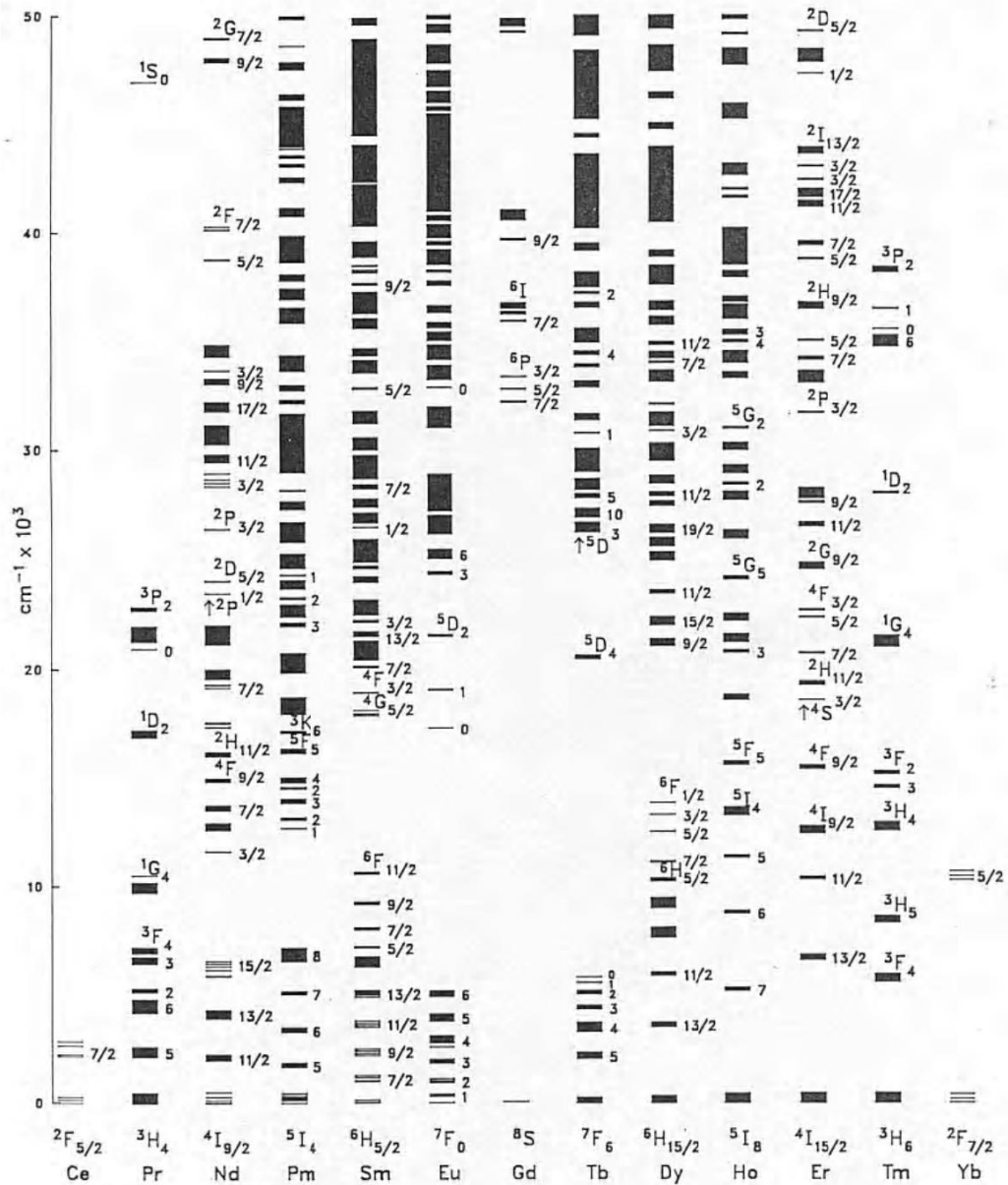


Figura 12 - Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos com valência 3+, de acordo com Dieke e Crosswhite (72).

De acordo com a mecânica quântica, as transições envolvendo somente a configuração  $4f$  são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por apresentarem a mesma paridade. Contudo, essas emissões são observadas nos íons terras raras. Assim, houve a necessidade da proposição de uma nova teoria que explicasse estas transições. Judd e Ofelt formularam independentemente uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico induzido para os estados da configuração  $4f^n$ , na qual eles consideraram uma mistura de estados  $4f^n$  e  $5d$  de maneira que a paridade dos estados  $4f^n$  não é

mais bem definida e as transições podem ocorrer. Detalhes sobre esta teoria podem ser obtidos nas referências (74) e (75).

### 2.2.1 Aplicações dos íons terras raras deste trabalho

Atualmente, entre os lasers de estado sólidos mais importantes, destacam-se aqueles baseados em cristais e vidros dopados com íons terras raras trivalentes. Estes íons apresentam altas seções de choque de emissões em vários comprimentos de onda nas regiões do infravermelho (IV) e do visível, que correspondem a transições discretas entre os níveis da subcamada  $4f$ , semipreenchida. Dentre eles, o íon  $\text{Nd}^{3+}$  é o mais estudado, por constituir um sistema laser ideal de quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser (76), tanto que o cristal laser mais conhecido atualmente é o cristal de  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  (*Yttrium Aluminum Garnet*) (77). As emissões em 1,06 e 1,34  $\mu\text{m}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  encontram aplicações tanto em pesquisas científicas (Ex.: espectroscopia óptica), como em áreas industriais (Ex.: laser de alta potência para cortes precisos em metalurgia), para aplicações em telecomunicações (Ex.: amplificadores ópticos), medicina odontológica (Ex.: lasers para remoção de tecidos duros) (78,79). Vários cristais dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  são apontados como candidatos a meio ativo, mas poucos lasers desse tipo estão disponíveis comercialmente.

Atualmente, outro sistema de grande importância tecnológica são os lasers obtidos a partir das emissões estimuladas nos íons  $\text{Tm}^{3+}$ . Este íon apresenta emissões intensas em torno de 1,45 e 1,48  $\mu\text{m}$  e outra em 1,8  $\mu\text{m}$ , que também possui várias aplicações. A emissão em 1,45  $\mu\text{m}$  normalmente se apresenta como uma banda larga, sugerindo a utilização como amplificadores ópticos para aumentar a janela de telecomunicação em torno de 1,55  $\mu\text{m}$  (80,81), enquanto que a emissão em 1,8  $\mu\text{m}$  corresponde a uma região de energia de alta absorção da água, permitindo que lasers compactos de  $\text{Tm}^{3+}$ , obtidos com emissão nessa região de comprimento de onda, sejam utilizados para realizar cortes poucos incisivos em tecidos biológicos, com grande precisão tanto em cirurgias médicas, como odontológicas (82).

Uma grande vantagem das emissões no infravermelho próximo, citadas para os lasers de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , está no fato de as mesmas poderem ser bombeadas por laser de diodo de alta potência na faixa espectral entre 650 e 980 nm que estão disponíveis comercialmente, e a baixo custo. Vale ressaltar ainda que os íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  também apresentam emissões nas

regiões do IV ou do visível, a partir do mecanismo de conversão ascendente de energia (*upconversion*) (83).

Um outro terra rara bastante estudado é o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , visto que suas transições cobrem um vasto intervalo do espectro eletromagnético, desde o visível até o infravermelho, podendo ser utilizado em diversas aplicações opto-eletrônicas, como displays, amplificadores, LEDs, lasers, fibras ópticas entre outras (84).





### **3 ASPECTOS TEÓRICOS ASSOCIADOS AO PUXAMENTO DE FIBRAS**

#### **3.1 INTRODUÇÃO (2)**

A preparação de fibras monocristalinas, a exemplo do crescimento de cristais volumétricos, é um processo dinâmico que envolve uma troca recíproca de átomos, ou moléculas, ou íons entre a fase cristalina e a fase de origem. No equilíbrio termodinâmico, o balanço efetivo desta troca é zero, ou seja, uma fase não cresce em relação à outra. Para que o crescimento de uma das fases ocorra, este equilíbrio deve ser perturbado, por uma mudança adequada em uma, ou mais variáveis do processo, como a temperatura, pressão, concentração, etc. Para que ocorra o crescimento contínuo de uma das fases, o sistema tem que trocar energia com sua vizinhança para compensar a diminuição da entropia ocasionada pelo ordenamento das unidades de crescimento, e a liberação do calor latente de solidificação.

No domínio macroscópico, as variáveis de estado termodinâmico são fixadas, ou alteradas dinamicamente de acordo com um programa particular, dependendo do material e método de crescimento utilizado. Entretanto, é principalmente na interface do cristal em crescimento que todos os fenômenos morfológicos, de segregação, defeitos estruturais e composição, etc., surgem em um evento de cristalização. Assim, o entendimento de todo o processo requer uma descrição em termos das variáveis de estado termodinâmico e seus gradientes na interface de crescimento.

Pelo menos três considerações básicas devem ser feitas para descrever os processos de crescimento de fibras monocristalinas através da técnica de fusão a laser: a conservação de massa, a estabilidade da forma e a conservação de energia.

### 3.1.1 Conservação de massa

A estabilidade dimensional da fibra em crescimento exige que o volume e o comprimento da zona fundida sejam constantes. Para isso é necessário que a quantidade de material que entra na interface de fusão,  $M_n$ , seja igual à quantidade de material que cristaliza na interface de crescimento,  $M_c$ , desde que as densidades do pedestal,  $\rho_n$  e do cristal em crescimento,  $\rho_c$ , sejam iguais. Portanto, podemos escrever a condição de crescimento no estado estacionário considerando uma geometria cilíndrica nas interfaces em termos dos raios do cristal e do pedestal,  $r_f$  e  $R_n$  respectivamente, e dos comprimentos do pedestal e de cristal crescido,  $L_n$  e  $l_c$ , respectivamente, como:

$$M_n = \rho_n \pi R_n^2 L_n = M_c = \rho_c \pi r_f^2 l_c \quad (1)$$

como  $\rho_c = \rho_n$ :

$$\frac{L_n}{l_c} = \frac{r_f^2}{R_n^2} \quad (2)$$

ou em termos das velocidades de translação do pedestal e do cristal,  $V_n = \frac{L_n}{\Delta t}$  e  $v_c = \frac{l_c}{\Delta t}$  respectivamente, e substituindo na eq. 2:

$$R_n^2 V_n = r_f^2 v_c \quad (3)$$

ou seja

$$\frac{R_n}{r_f} = \sqrt{\frac{v_c}{V_n}} \quad \text{ou} \quad r_f = R_n \sqrt{\frac{V_n}{v_c}} \quad (4)$$

A partir da equação 4 podemos, a priori, definir o raio da fibra ajustando os parâmetros experimentais  $R_n$ ,  $V_n$  e  $v_c$ . Também, variações nesses parâmetros podem acarretar em flutuações em diâmetro da fibra em crescimento.

### 3.1.2 Estabilidade da forma (85)

Em crescimento de cristal como técnicas de fusão, como Czochralski, zona flutuante, e outras, a estabilidade da forma do cristal ou a uniformidade da secção transversal está

fortemente vinculada com a forma do menisco do cristal ou da tri-junção sólido-líquido-gás. A forma do menisco ou tri-junção é caracterizada pelo ângulo  $\varphi$  (ângulo de molhamento) o qual é o ângulo formado entre a tangente do menisco com o eixo de crescimento do cristal e está relacionado com a tensão superficial do fundido e com sua capacidade de molhar o cristal.

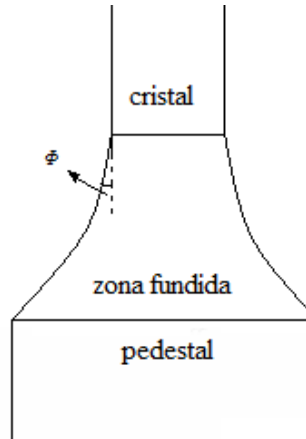


Figura 13 - Esquema representando o processo de crescimento evidenciando o ângulo de molhamento da fibra monocristalina (85).

A condição de equilíbrio estável é encontrada quando  $\varphi = \varphi_0$ , onde  $\varphi_0$  é uma constante do material que independe da velocidade de crescimento e das dimensões da zona fundida, mas depende da orientação cristalográfica do cristal em crescimento. Portanto, em uma condição de equilíbrio o ângulo de molhamento pode ser escrito em função das tensões superficiais do sistema, da seguinte maneira:

$$\cos \varphi_0 = \frac{\sigma_{sg}^2 + \sigma_{lg}^2 - \sigma_{sl}^2}{2\sigma_{sg}\sigma_{lg}} \quad (5)$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial entre as interfaces, sólido-líquido (sl), sólido-gás (sg) e líquido-gás (lg). A manutenção da estabilidade da zona fundida é extremamente importante durante o processo de crescimento do cristal, principalmente quando se deseja manter o diâmetro da fibra constante. Qualquer perturbação em  $\varphi$ , leva a uma variação no raio da fibra tal que:

$$\frac{dr_f}{dt} = V \tan(\varphi - \varphi_0) \neq 0 \quad (6)$$

Essas variações são indesejáveis para todos os aspectos de aplicações em dispositivos.

### 3.1.3 Conservação de energia

Em solidificação a partir da técnica de fusão, o parâmetro de controle fundamental está associado aos fluxos de calor. Uma representação esquemática dos vários fluxos de calor existentes durante o processo pode ser visto na figura 14. Todo o calor fornecido pelo laser é utilizado para a fusão do material, conduzido através da fibra e pedestal, irradiado para o ambiente devido à emissão do material e, ainda, perdido por convecção para o fluido existente dentro da câmara de crescimento. Somando a este balanço energético temos o calor de solidificação na interface sólido/líquido.

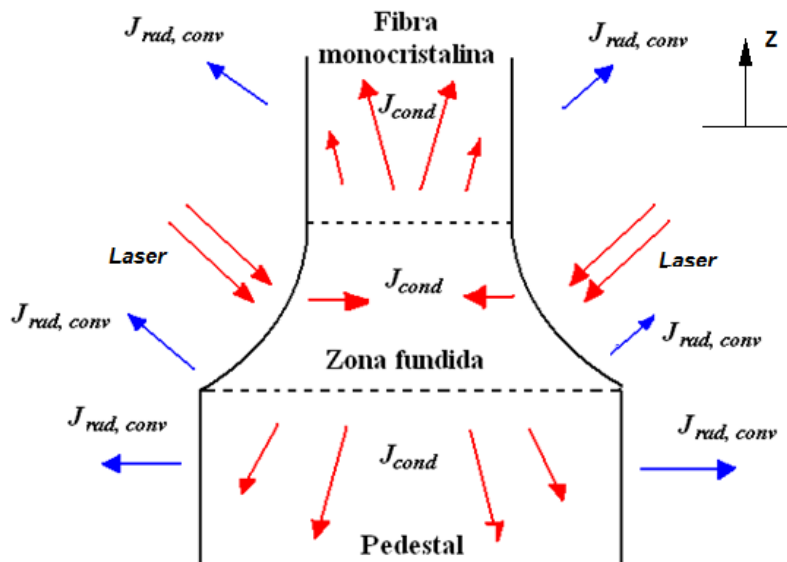


Figura 14 - Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de solidificação,  $J_{cond}$ ,  $J_{rad}$  e  $J_{rad,conv}$  são, respectivamente, os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o convectivo.

Neste processo, podemos considerar a transferência de calor durante a solidificação em uma dimensão, como uma primeira aproximação (86). De uma maneira geral, para um sólido opaco, isotrópico, com interface plana e movendo-se com uma velocidade  $V$ , na direção  $z$ , a solução da equação da transferência de calor para a temperatura longitudinal em função da distância da interface sólido/líquido e do raio da fibra é dada pela equação:

$$\rho c_p \left( \frac{dT}{dt} + V \frac{dT}{dz} \right) = \frac{d}{dz} \left( K \frac{dT}{dz} \right) \quad (7)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material,  $c_p$  é o calor específico e  $K$  é a condutividade térmica da fibra.

Uma correção deve ser efetuada nessa equação para um processo real de crescimento de cristal. O transporte de calor não é realizado somente através da condução, mas também por radiação e convecção. É razoável, em uma primeira análise, que a perda de calor por radiação possa ser desprezada perante a convecção da atmosfera de crescimento. Será assumido, portanto, que o calor perdido para o ambiente ocorra somente através da condução pelo cristal e por perdas para o gás que envolve o cristal em crescimento. Se considerarmos que o calor dissipado em um elemento de volume cilíndrico ocorre nas suas superfícies externas e que a perda de calor pode não ser constante, uma média no elemento de volume é necessária. O calor dissipado é escrito na forma:

$$q_{diss} = \frac{Q_{conv}}{A^s} = Kh(T - T_o) \quad (8)$$

onde  $q_{diss}$  é o calor total dissipado,  $A^s$  é a área superficial do cilindro,  $Q_{conv}$  é o calor dissipado por convecção no ambiente de crescimento,  $h$  é a constante de resfriamento, definido como a razão entre o coeficiente de transferência de calor e a condutividade térmica, e  $T_o$  e  $T$  são respectivamente, a temperatura do ambiente de crescimento nas vizinhanças do cristal e a temperatura na superfície do cristal. Multiplicando a equação 8 por  $2/r$  ( $r$  é o raio do cristal), obtemos a quantidade de calor dissipada por unidade de volume como desejado ( $V_{cilindro} = (A^s \cdot r)/2$ ), assim:

$$\frac{2q_{diss}}{r} = \frac{Q_{conv}}{V_{cil}} \quad (9)$$

Podemos então reescrever a equação 7 de forma a considerar as perdas de calor por convecção do fluido existente na atmosfera de crescimento, obtendo

$$\rho c_p \left( \frac{dT}{dt} + V \frac{dT}{dz} \right) = \frac{d}{dz} \left( K \frac{dT}{dz} \right) - \frac{2q_{diss}}{r} \quad (10)$$

Novamente podemos reescrever essa equação de maneira a facilitar sua solução utilizando as seguintes mudanças de variáveis:

$$\theta = \frac{T - T_o}{T_i - T_o} \quad Z = \frac{z}{r} \quad \tau = \frac{V \cdot t}{r} \quad (11)$$

onde  $T_i$  é a temperatura da interface de crescimento e  $t$  é o tempo. A equação geral para o fluxo de calor torna-se:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} - 2P_t \frac{\partial \theta}{\partial Z} - 2(Bi_{conv})\theta = 2P_t \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (12)$$

em que:

$$Bi_{conv} = hr \quad \text{é o número de Biot} \quad (13)$$

$$P_t = \frac{v\rho c_p r}{2K} \quad \text{é o número de Péclet} \quad (14)$$

O número de Biot pode ser descrito como a relação entre o calor dissipado na superfície do cristal em comparação a condição de irradiação de calor do cristal, e o número de Péclet é a razão entre o fluxo de calor devido ao movimento do cristal e o conduzido axialmente.

Para o estado estacionário:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0 \quad \text{e} \quad \theta = \theta(Z) \quad (15)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} - 2P_t \frac{\partial \theta}{\partial Z} - 2(Bi_{conv})\theta = 0 \quad (16)$$

Com as condições de contorno:

$$\theta = \theta(Z=0) = 1 \quad (17)$$

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial Z} \right)_{Z=L_c} = -(Bi_{conv})\theta \quad (18)$$

em que  $L_c$  é um tamanho característico.

Temos que a  $T(z)$  pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} - 2P_t \frac{\partial \theta}{\partial Z} - 2(Bi_{conv})\theta = 0 \quad (19)$$

A solução característica desse tipo de equação é a seguinte:

$$T(z) = T_0 + (T_i - T_0) \exp - \left\{ P_t^2 + 2(Bi_{conv}) \right\}^{1/2} - P_t \left\} \frac{z}{r} \quad (20)$$

Deste modo, o gradiente de temperatura longitudinal (ao longo do eixo da fibra) na interface sólido/líquido ( $z=0$ ), que é um importante parâmetro macroscópico de controle do processo de solidificação, visto que quase a totalidade dos fenômenos físico-químicos ocorrem nesta região, é

$$G'(0) = \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = -(T_i - T_0) \left\{ P_t^2 + 2(Bi_{conv}) \right\}^{1/2} - P_t \left\} \frac{1}{r} \quad (21)$$

É importante ressaltar a dependência explícita do gradiente de temperatura longitudinal na interface de crescimento com o raio do cristal. Um mesmo material crescido com diferentes diâmetros estará, portanto, sujeito a diferentes gradientes de temperatura e, conseqüentemente, a diferentes velocidades reais de crescimento.

A tensão térmica gerada por um elevado gradiente de temperatura, é a principal causa de defeitos e trincas nas fibras crescidas. Se essa tensão interna gerada exceder a tensão elástica máxima que o material pode suportar, surgirão trincas na fibra. Baseado na relação para a distribuição de temperatura em cristais cilindros, Brice (87) mostrou que um alto gradiente de temperatura da superfície do cristal pode ser expresso por:

$$\left| \frac{dT}{dz} \right|_{\max} = \frac{4\varepsilon_b}{\alpha_e r_{fib}^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{1}{h_{eff}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{1}{2} h_{eff} r_{fib} \right) \quad (22)$$

onde  $\varepsilon_b$  é a tensão de ruptura,  $\alpha_e$  o coeficiente de expansão e  $h_{eff}$  é a constante de resfriamento efetivo, que leva em conta a transferência de calor radiativo e convectivo.





## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 DESCRIÇÃO DA TÉCNICA UTILIZADA: LASER HEATED PEDESTAL GROWTH

A técnica de crescimento pedestal empregada para a obtenção dos monocristais utiliza como fonte de aquecimento um laser de CO<sub>2</sub> (Synrad – 125 W nominal e comprimento de onda de  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ), operando no modo contínuo, o que a torna bastante versátil e economicamente interessante comparada às convencionais, como por exemplo, a de radiofrequência, pois não há necessidade de utilização de cadinhos especiais (Ir, Mo, Pt, etc.) para o crescimento em temperaturas elevadas, evitando assim a contaminação. Outras vantagens da técnica são:

1. O feixe de laser pode ser precisamente focalizado produzindo um pequeno volume de zona fundida (88).
2. O elevado gradiente de temperatura permite taxas de crescimento elevadas o que pode levar a um aumento da incorporação de dopantes e o alinhamento preferencial do cristal ao longo do eixo de crescimento (89).
3. A visualização da forma da interface sólido-líquido durante o processo de crescimento de cristais transparentes.
4. A pequena quantidade de compostos necessária para a realização de um experimento.

Os métodos de zona flutuante permitem também o crescimento de materiais com fusão incongruente (88,90) e sem a mudança de composição ao longo do comprimento da fibra. Por outro lado, existe uma dificuldade em se obter fibras a partir de materiais voláteis ou que sofram decomposição na fusão (91).

No arranjo experimental utilizado em nossos laboratórios (92), o laser de CO<sub>2</sub> é refrigerado a água durante todo processo de puxamento através de um circulador que mantém a temperatura em  $(19,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$  para que sua potência permaneça estável, mantendo constante o tamanho de sua cavidade. Como o feixe do laser de CO<sub>2</sub> é invisível a olho nu, um

laser de He-Ne (Opto-eletrônica, 1 mW nominal e  $\lambda = 632,8$  nm) foi introduzido no mesmo caminho óptico do feixe de CO<sub>2</sub> a fim de facilitar o alinhamento. Isto é feito utilizando-se um divisor de feixe de ZnSe, o qual é transparente em ambos os comprimentos de onda utilizados. Um diagrama esquemático do método pode ser visto na figura 15.

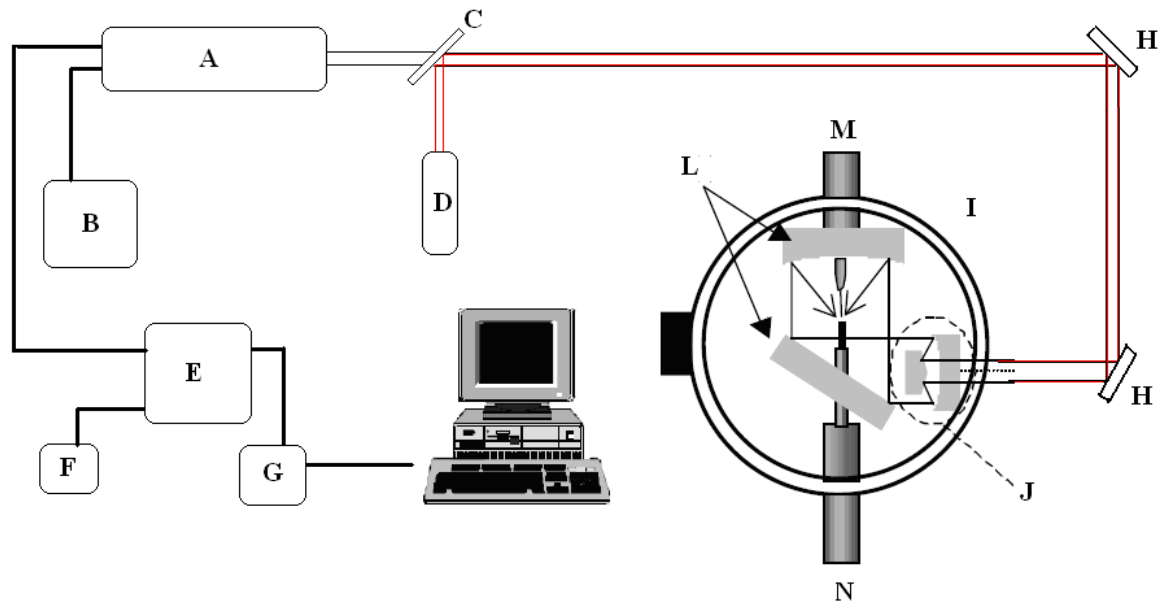


Figura 15 – Desenho esquemático dos principais componentes do arranjo experimental de LHPG implantado em nosso laboratório. (A) laser de CO<sub>2</sub>, (B) sistema de refrigeração, (C) divisor de feixe de ZnSe, (D) laser de He-Ne, (E) e (F) fontes de RF e alimentação, (G) sistema de controle e estabilização da potência do laser, (H) espelhos, (I) câmara de crescimento, (J) reflexicon, (L) espelho plano e esférico, (M) sistema de puxamento da fibra, (N) sistema de elevação da fibra (92).

Todo sistema de crescimento foi construído sobre uma mesa óptica com o propósito de eliminar possíveis vibrações que poderiam afetar a estabilidade do processo de crescimento e provocar um contínuo desalinhamento do feixe.

Os feixes dos lasers utilizados penetram na câmara de crescimento através de uma janela de ZnSe e seguem direto para o sistema de focalização, ilustrado na figura 16. O feixe do laser incide no sistema de focalização, que é constituído por um reflexicon (um espelho plano com furo elíptico e um espelho esférico com furo circular ao seu centro). O reflexicon consiste de dois cones acoplados feitos de cobre, com a superfície espelhada que converte o feixe do laser cilíndrico em uma casca cilíndrica, como apresentado na figura 17. A utilização de um espelho esférico foi utilizado para concentrar a casca cilíndrica. Este componente óptico permite uma distribuição radial da energia sobre a zona fundida. Dessa forma, esta técnica permite fundir materiais na geometria cilíndrica, tendo pontos de fusão de até 3000 °C.

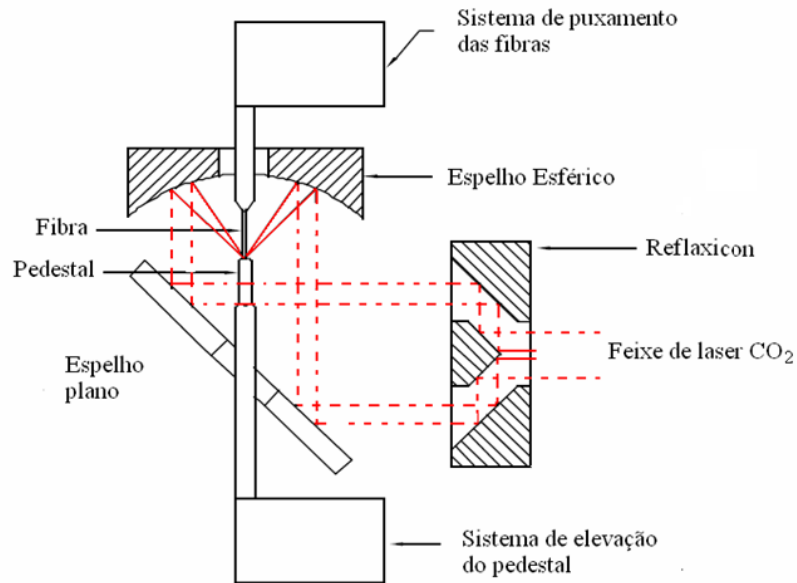


Figura 16 - Representação esquemática do sistema de focalização (92).

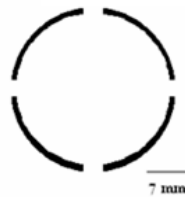


Figura 17 - Casca cilíndrica do feixe de laser de CO<sub>2</sub> utilizando reflexicon.

O processo de crescimento (figura 18) pode ser descrito da seguinte maneira: a fase líquida mantém-se presa entre duas regiões sólidas (pedestal e semente) por tensão superficial. O puxamento da fibra é então, um processo controlado pelo menisco e é iniciado somente quando se encontra uma condição estável entre a fusão do pedestal e a cristalização da semente (volume constante da fase líquida). Quando a condição estável é atingida, a semente e o pedestal são transladados simultaneamente, com velocidades que podem ser iguais ou não, dependendo do diâmetro final da fibra desejado. O crescimento de uma fibra monocristalina com diâmetro controlado requer um volume e forma da zona fundida estável. Dessa forma, um dos problemas operacionais associados com esta técnica é controlar as flutuações de diâmetro da fibra em crescimento devido a perturbações no processo. O diâmetro da fibra em puxamento altera-se em resposta a variações no ângulo de contato entre o valor de equilíbrio e um valor instantâneo na interface líquido/sólido.

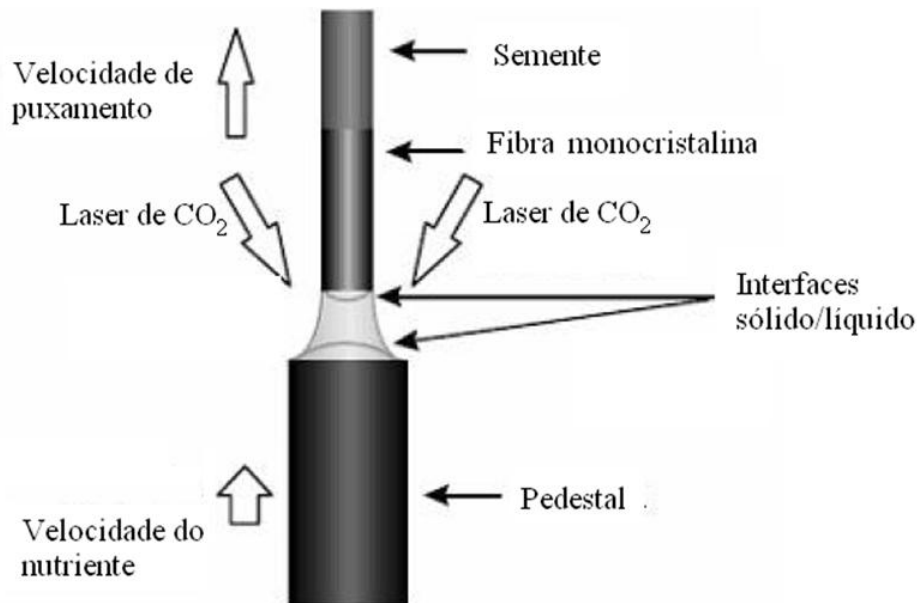


Figura 18 - Representação esquemática do processo de puxamento da fibra com aquecimento a laser (92).

#### 4.1.1 Sistema de controle de diâmetro

As características macroscópicas importantes das fibras monocristalinas para aplicações em dispositivos de óptica são o seu comprimento, diâmetro e sua atenuação óptica. O espalhamento da luz pode ser proveniente de imperfeições no volume do cristal, de variações do índice de refração, flutuações de diâmetro e defeitos de superfície. As duas primeiras causas de atenuação do sinal estão presentes também em cristais volumétricos, enquanto que as duas últimas são exclusivas da geometria das fibras. A principal fonte de defeitos superficiais e de flutuação de diâmetro é a instabilidade do processo de crescimento, o que conseqüentemente relacionado à estabilização da potência do laser.

Para aumentar a estabilidade do processo, foi desenvolvido e implantado (92,93) um sistema simplificado de visão artificial. O sistema é constituído de arranjo óptico tipo microscópio acoplado a uma câmera CCD ligada a uma placa de aquisição de imagens (Interactive Techonoly, modelo MYLITE), cuja velocidade de captura é de aproximadamente 0,4 segundos entre duas imagens, incluindo-se também o tempo de processamento. Um software foi desenvolvido para controlar o laser e o motor de puxamento.

A imagem capturada é em tons de cinza, com dimensões de 460 x 380 pixels, onde os pixels podem assumir valores de 0 a 255, sendo 0 para o preto e 255 para o branco.

Para que possa obter o máximo de estabilidade no processo de crescimento, duas estratégias de controle devem atuar simultaneamente: o controle da zona fundida e o controle do diâmetro da fibra durante o processo de crescimento. A estratégia via controle da altura da zona fundida, durante o crescimento, visa estabilizar o processo através da alteração da potência do laser de CO<sub>2</sub>, o que acaba por controlar a temperatura do processo diretamente. As interfaces de fusão e cristalização recuam e avançam quase que instantaneamente a um aumento ou um decréscimo da potência do laser, respectivamente. Atuando simultaneamente ao controle da altura da zona fundida, o controle do diâmetro da fibra é realizado através da retroalimentação do motor que controla a velocidade de puxamento da fibra. Quando o sistema detecta uma diminuição no diâmetro da fibra, este provoca uma diminuição da velocidade de puxamento e vice-versa. Ambas as estratégias estão esquematizada no fluxograma de figura 19. Outros detalhes podem ser encontrados na referência 92. Uma imagem do formato da zona fundida, e a tela do software utilizado para a realização de crescimento das fibras estão ilustradas na figura 20.

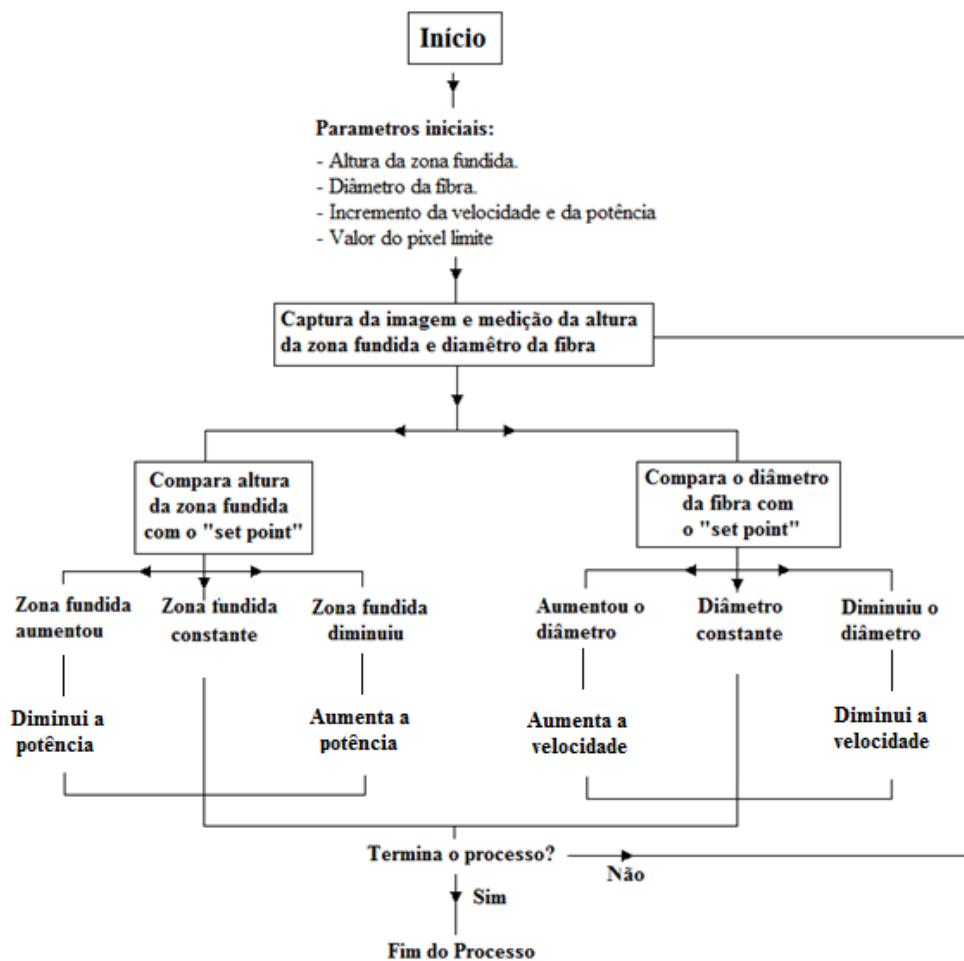


Figura 19 - Fluxograma relativo ao software de controle.

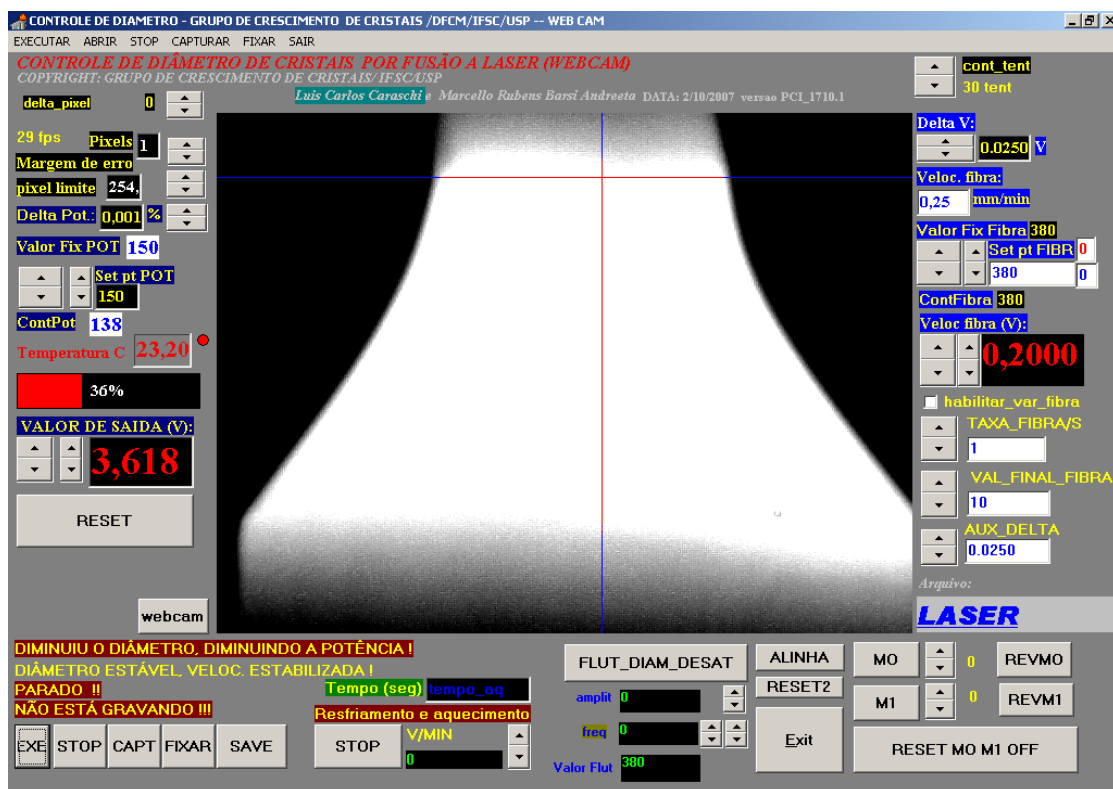


Figura 20 - Formato da zona fundida e a tela do software utilizado para a realização do crescimento das fibras cristalinas.

## 4.2 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Nesta seção, serão descritas resumidamente, as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das fibras referentes aos compostos do diagrama de fases em estudo. Foram abordados apenas conceitos básicos, uma vez que estas técnicas são bastante conhecidas e detalhes podem ser encontrados em diversas teses e livros textos específicos.

### 4.2.1 Difração de Raios X

O padrão de difração de raios X de uma substância define sua estrutura cristalina ou, mais especificamente, a forma e o tamanho da cela unitária é determinado O arranjo dos átomos na cela é determinado através da intensidade das linhas de difração. Uma das técnicas

utilizadas foi a difratometria de raios X, pelo método do pó. Por pó, entende-se uma massa de diminutos cristais aleatoriamente distribuídos, de modo que alguns dos microcristais irão satisfazer a relação de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{\text{hkl}} \sin \theta \quad (23)$$

em que  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio monocromático,  $d_{\text{hkl}}$  é o espaçamento interplanar do cristal,  $\text{hkl}$  são os índices de Miller do plano cristalino e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg.

Os difratogramas foram obtidos passo a passo (step-scan) em um difratômetro Rigaku Rotaflex – RU-200B, com radiação  $K_{\alpha}$  do Cu, em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre 5 e 100°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 3 s.

Também foram realizadas medidas de raios X, usando o método do monocristal, na universidade de Aveiro, Portugal, sob coordenação da Profa. Dra. Florinda M. da Costa, utilizando um difratômetro Bruker-AXS D8, com radiação  $K_{\alpha 1,2}$  do Cu, na qual as fibras giram com uma velocidade de 300 rpm durante o experimento, em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre 20 e 120°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 5 s

#### 4.2.1.1 Método Rietveld (94)

Inicialmente criado para estudos com difração de nêutrons, o método Rietveld (95) posteriormente adaptado para difração de raios X (DRX), vem sendo cada vez mais usado pelos cientistas em todo o mundo, com o intuito de se obter informações estruturais, tais como parâmetros de rede, coordenadas atômicas, quantificação de fases, entre outros parâmetros estruturais. O método consiste em produzir o refinamento (ajuste) dos parâmetros de estrutura cristalina utilizando-se dos dados de DRX, através de um procedimento de minimização das somas dos quadrados da diferença entre as intensidades experimentais (observadas) e calculadas, em todo o padrão de difração. Assim, os parâmetros são refinados através de um método de mínimos quadrados, como mostra a equação 24, até obter a convergência do padrão teórico com o experimental (96).

$$S = \sum_i w_i (I_{(obs)i} - I_{(cal)i})^2 \quad (24)$$



onde  $I_{(obs)i}$  e  $I_{(calc)i}$  são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e  $w_i$  é o peso para cada ponto medido. Para a realização dos refinamentos foram utilizados os programas GSAS (Single crystal and powder diffraction) ou Fullprof Suíte Programs (97), tendo como base de dados o ICSD – “Inorganic Crystal Structure Database”, e o PDF – “Powder Diffraction File” distribuído por JCPDS. A intensidade calculada para cada ponto  $i$  no padrão de difração é uma expressão que depende de vários fatores, como de estrutura, Lorentz, polarização e multiplicidade. O objetivo aqui não é trazer uma descrição matemática completa das equações envolvidas no método Rietveld, e sim em linhas gerais, mostrar como se dá o funcionamento da metodologia do processo. Para se obter a intensidade calculada, é preciso introduzir no programa a função perfil de reflexão utilizada, que neste trabalho foi a função do tipo pseudo-Voight, que é uma convolução de uma gaussiana com uma lorentziana. Na verdade, esta função reflete uma aproximação muito boa da função de Voight, que é muito complexa para ser implementada em uma rotina de refinamento.

Durante o processo de refinamento, alguns parâmetros da intensidade calculada ( $I_{calc}$ ) devem ser ajustados até que o erro residual seja minimizado. Para se obter um refinamento confiável, alguns fatores são utilizados para se avaliar a qualidade do refinamento. Aqui, serão mostrados os valores dos fatores de peso-padrão,  $R_{WP}$  e o fator de Bragg,  $R_B$ . O termo  $R_{WP}$ , basicamente indica se o refinamento está convergindo ou não a estrutura teórica. O fator de Bragg indica a adequação da estrutura real ao modelo teórico. Estes fatores,  $R_{WP}$  e  $R_B$  são dados pelas equações 25 e 26.

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{(obs)i} - I_{(cal)i})^2}{\sum_i w_i (I_{(obs)i})^2}} \quad (25)$$

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{(obs)i} - I_{(cal)i}|}{\sum_i I_{(obs)i}} \quad (26)$$

onde  $I_i$  é a intensidade para cada ponto do padrão de difração.

No processo, a diminuição de  $R_{WP}$  indica que o refinamento está convergindo. Quando  $R_{WP}$  torna-se invariante, significa que o refinamento não pode mais ser melhorado, e o mínimo já foi atingido. No entanto, se  $R_{WP}$  aumenta, o refinamento deve ser interrompido, pois significa que alguns parâmetros estão divergindo do valor real.

#### 4.2.2 Análise térmica

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permite estudar a evolução de um material quando sujeito a um programa linear de temperatura, As técnicas usadas nesta tese foram a termogravimetria e a análise térmica diferencial (DTA).

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permite tirar conclusões sobre estabilidade térmica e composição da amostra original, estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que podem ter sido formados e ainda a composição de resíduos, se houver. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processo térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais.

Análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas simultaneamente ao aquecimento ou ao resfriamento.

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) e são representadas, respectivamente, por vales e picos nesta curva. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeito exotérmico.

O equipamento utilizado para as análises de DTA e TG foi o STA Netzsch 409C, medidas na faixa de temperatura de 25 a 1550 °C. As condições das análises foram: razão de aquecimento 10°C/min, atmosfera de ar sintético (fluxo de 40 ml/min), massa da amostra de 50 mg, cadinhos de alumina e alumina pura na forma de pó como material de referência.

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

O princípio físico da espectroscopia Raman consiste basicamente no espalhamento inelástico da radiação pela matéria. Por uma análise teórica semi-clássica, quando um fóton de luz visível com energia insuficiente para excitar uma transição eletrônica interage com uma molécula, ele pode ser espalhado em direções diferentes à radiação incidente. Diferentes direções de espalhamento correspondem a diferentes frequências da radiação espalhada. Fótons incidentes espalhados elasticamente correspondem ao espalhamento Rayleigh e apresentam grandes picos de intensidade; os demais picos correspondem aos espalhamentos inelásticos Brillouin e Raman, tipicamente separados por duas faixas de frequências. A componente Brillouin, resultado do espalhamento por ondas acústicas, ocorre próximo às frequências da luz incidente, com variações de aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$ . A componente Raman é resultado do espalhamento por vibrações intra moleculares ou arranjos de átomos e, normalmente, localizam-se em regiões de frequências  $10 \text{ cm}^{-1}$ , acima ou abaixo da radiação incidente.

A contribuição inelástica está dividida em radiações com frequência menor que a frequência da luz incidente (componente Stokes -  $\omega_s$ ), e radiações com frequências maiores que a frequência da luz incidente (componente anti-Stokes -  $\omega_{AS}$ ). Cada fóton espalhado na componente Stokes está associado com o ganho de um quantum de energia  $\hbar\omega$ , onde:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s \quad (27)$$

sendo que  $\omega_i$  e  $\omega_e$  referem-se a frequência da radiação incidente e espalhada pela amostra, respectivamente. Similarmente, o material perde um quantum de energia para cada fóton espalhado na componente anti-Stokes:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_{AS} - \hbar\omega_i \quad (28)$$

A ocorrência de fótons espalhados com frequências particulares  $\omega_s$  e  $\omega_{AS}$  depende da capacidade do material em absorver ou emitir um quanta de energia com magnitude  $\hbar\omega$  determinado pelas equações citadas, os quais podem ter suas frequências alteradas em amostras sujeitas a tensões induzidas ou alterações microestruturais provenientes de processos de fabricação.

Uma interessante informação que se pode retirar dos espectros de Raman é a máxima energia de fônons. O conhecimento da distribuição da energia máxima de fônons auxilia na avaliação da matriz como adequada ou não para ser usada como matriz para meio ativo laser.

Isso porque quando maior a energia de fônons da matriz, maior a probabilidade de decaimento via fônons (decaimento não radioativo). Para que isso ocorra, deve haver um acoplamento chamado elétrons-fônons (e-fônon), ou seja, dos níveis de energia do íon com as vibrações da matriz hospedeira, e quanto maior a energia dos fônons maior a probabilidade de ocorrer esse acoplamento, o que resultará em perdas de eficiência radiativa (98).

Espectros Raman foram obtidos com um sistema micro-Raman confocal (WiTec, modelo CRM 200) equipado com um piezo scanner e objetivas de microscópio de 100X (N.A.:0,90; Nikon, Tokyo, Japão). A resolução espacial é de 400 nm neste equipamento. As amostras foram excitadas utilizando um laser de argônio refrigerado a ar (Melles Griot, modelo 35-LAL-515-230) operando em 514,5 nm com potência de 1 mW.

#### 4.2.4 Absorção Óptica

Os átomos ou moléculas possuem um número limitado de níveis energéticos quantizados, sendo o mais baixo denominado estado fundamental. Quando um feixe de radiação passa através de um meio material, pode ocorrer a absorção de uma parte desta radiação. O processo envolve uma transferência de energia para o sistema, com a conseqüente excitação dos átomos ou moléculas do sistema. A absorção ocorre se a energia do fóton excitador for igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado do centro absorvedor.

A absorção óptica de um determinado material está relacionada com a razão entre as intensidades de radiação incidente,  $I_0$ , e transmitida,  $I$ , através de uma espessura  $x$  do material, do coeficiente de extinção,  $a$ , e da concentração de centros absorvedores,  $c$ . Segundo a lei de Lambert - Beer, estes parâmetros estão relacionados através da seguinte equação:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot c \cdot x} \quad (29)$$

O produto  $a \cdot c$  é conhecido como coeficiente de absorção linear,  $\alpha$ . Os espectrômetros geralmente medem a transmissão,  $(I/I_0)$  100, ou densidade óptica;

$$OD = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = a \cdot x \text{Log}_{10} e \quad (30)$$

Tendo-se o espectro da densidade óptica de um determinado material e sua espessura, é possível calcular o coeficiente de absorção linear:

$$\alpha = \frac{OD.2,303}{x} \quad (31)$$

O espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorção óptica foi Acton Research Corporation (SC-I SpectraCard), acoplado a um microscópio Olympus BX51, com objetivas Implan IR de 10 a 100x. Os espectros foram obtidos na região de 600 nm a 1000 nm.

#### 4.2.5 Fotoluminescência (99)

Luminescência é o fenômeno no qual um átomo emite luz quando elétrons excitados retornam a um nível de mais baixa energia. Para que os elétrons sejam excitados de um nível para outro é necessário uma fonte de excitação externa, como por exemplo, uma descarga elétrica ou mesmo calor, aplicados a um material (100). Existem vários tipos de processos onde ocorre luminescência gerada por diferentes fontes de excitação: radioluminescência (partículas de alta energia), catodoluminescência (raios catódicos e feixe de elétrons), eletroluminescência (Campo elétrico), termoluminescência (recombinação de íons e ativação térmica), quimioluminescência (reação química de oxidação) e a fotoluminescência. Em nosso caso, trabalhamos com o efeito de fotoluminescência, que consiste em emissão de luz pela amostra devido a excitação gerada por outra fonte de luz (ex. laser).

Nas medidas experimentais, o feixe do laser foi focalizado através de uma lente e um prisma na parte inferior da fibra, estando na posição horizontal, perpendicular à fenda do monocromador. A emissão proveniente da fibra é focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador através de uma lente e um filtro utilizado sobre a fenda de entrada para eliminar as linhas do laser. As medidas foram realizadas com o auxílio do Prof. Dr. Máximo Siu Li, no laboratório da fotônica do IFSC. Os comprimentos de onda utilizados neste experimento foram:  $\lambda = 807, 476$  e  $413$  nm

Também foram realizadas medidas de fotoluminescência na Universidade de Aveiro, utilizando um monocromador Spex 1704 (1 m,  $1200 \text{ nm}^{-1}$ ), com comprimentos de onda de 325 nm (laser He-Cd) e 476 nm (laser Ar). Tais medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a 14 K.

#### 4.2.6 Constante dielétrica

Medidas da constante dielétrica do material ( $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ ) foram realizadas, utilizando o método de perturbação da cavidade, empregando uma cavidade retangular, operando no modo  $TE_{1,0,11}$  com 5 GHz de frequência. No centro da cavidade, onde o campo elétrico é máximo, a amostra é colocada, provocando uma perturbação no campo.

De acordo com a teoria da perturbação, uma relação linear é válida entre a variação da frequência  $\Delta f$  causada pela inserção da amostra na cavidade e a parte real da constante dielétrica do material  $\epsilon'$ . O mesmo comportamento é observado na mudança do inverso do fator de qualidade da cavidade  $\Delta(1/Q)$ , relatado para a parte imaginária,  $\epsilon''$ . Quando considerado a primeira ordem da perturbação do campo elétrico causado pela amostra, a expressão é simplificada (101):

$$\epsilon' = K \frac{\Delta f}{f_0} \frac{V}{\nu} + 1 \quad (32)$$

$$\epsilon'' = \frac{K}{2} \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) \frac{V}{\nu} \quad (33)$$

onde  $K$  é uma constante relacionada ao fator de despolarização, no qual depende dos parâmetros geométricos,  $f_0$  é a frequência ressonante da cavidade,  $\nu$  e  $V$  os volumes da amostra e da cavidade respectivamente. Utilizando uma amostra com constante dielétrica conhecida, pode-se determinar a constante  $K$ . A amostra utilizada foi Teflon.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DOS PEDESTAIS E SEMENTES

De uma forma geral, os pedestais utilizados para o crescimento de fibras monocristalinas de óxidos podem ser obtidos através de cortes em monocristais convencionais e cerâmicas, ou ainda através de extrusão do material no formato cilíndrico (102). Para este estudo, os pedestais foram preparados por extrusão, pela simples mistura dos óxidos precursores sem a realização de nenhum tratamento térmico após a mistura.

Foram utilizados como óxidos precursores o  $Ta_2O_5$  (TEP, 99,99%) e o  $La_2O_3$  (Vetec 99,99%). Observado em estudos anteriores (92), o pó de  $La_2O_3$  absorve água a temperatura ambiente, formando um novo composto  $La(OH)_3$ . Portanto, antes de realizar a mistura

estequiométrica para a formação dos compostos do diagrama de fases em estudo, o  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi aquecido até uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 12h para a eliminação total da água. Esta temperatura foi escolhida após a realização de medidas de TG, que permitiu a escolha de uma temperatura em que toda a água tivesse sido eliminada. Este resultado é ilustrado na figura 21.

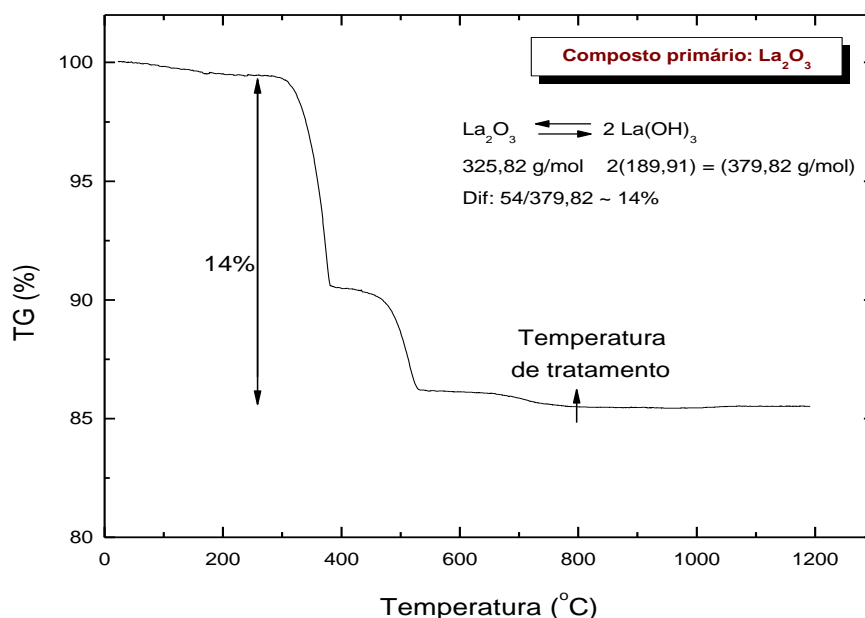


Figura 21 - Medidas de TG para o composto  $\text{La}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{La}(\text{OH})_3$  para a eliminação da água.

Imediatamente após o término do tratamento, o pó de  $\text{La}_2\text{O}_3$  era pesado e misturado ao outro óxido precursor  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , na proporção estequiométrica exata de cada composto formado. A quantidade de cada óxido precursor para se formar 4 g de cada composto é apresentada na tabela 5.

Tabela 5 - Mistura estequiométrica dos pós-precursores para formar 4 g de compostos, de acordo com o diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Matéria prima Compostos	$\text{La}_2\text{O}_3$ (g)	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ (g)	Equação Estequiométrica
$\text{La}_3\text{TaO}_7$	2,7546	1,2454	$3 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{La}_3\text{TaO}_7$
$\text{LaTaO}_4$	2,3024	1,6976	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{LaTaO}_4$
$\text{LaTa}_3\text{O}_9$	0,7892	3,2108	$\text{La}_2\text{O}_3 + 3 \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{LaTa}_3\text{O}_9$
$\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$	0,4377	3,5623	$\text{La}_2\text{O}_3 + 6 \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$
$\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$	0,5140	3,4860	$\text{La}_2\text{O}_3 + 5 \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{LaTa}_5\text{O}_{14}$
$\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$	0,3812	3,6188	$\text{La}_2\text{O}_3 + 7 \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Aos pós da mistura estequiométrica, foi adicionado gradativamente, uma solução aquosa de álcool polivinílico (1g de PVAI / 10 ml de H<sub>2</sub>O) em um almofariz de ágata, até que a mistura adquirisse um aspecto uniforme e bastante maleável. Quando se atinge esta condição, realiza-se o processo de extrusão a frio do material. A extrusão foi realizada em um sistema desenvolvido exclusivamente para este propósito. Este consiste de uma prensa manual e um corpo em aço inoxidável com extremidades removíveis em que se pode alterar o diâmetro final do pedestal. Existe internamente um revestimento de teflon para evitar possíveis contaminações devido ao contato com o metal. A figura 22 ilustra um desenho esquemático em corte do corpo do extrusor.

O processo de extrusão é realizado tentando-se manter constante a velocidade de abaixamento do pistão para que os pedestais produzidos sejam uniformes. As vantagens deste processo são:

- ✓ A pequena quantidade de material utilizada (4 g) para a produção de aproximadamente 5 a 6 pedestais de 10 cm de comprimento e 1,6 mm de diâmetro;
- ✓ A não necessidade de cortes, uma vez que o pedestal já possui as dimensões desejadas;
- ✓ A possibilidade da não utilização de tratamentos térmicos nos pedestais.

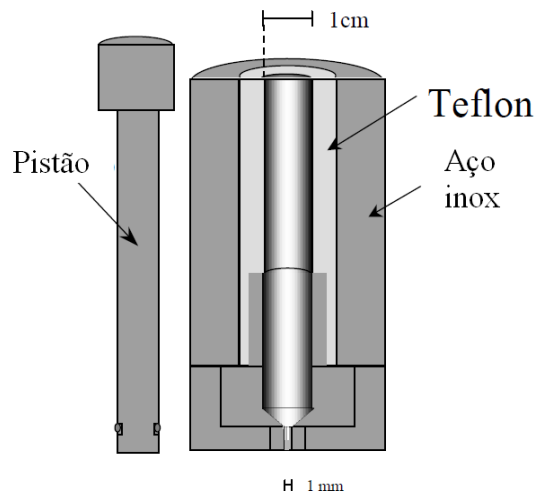


Figura 22 - Desenho esquemático do extrusor utilizado para a produção de pedestais.

A imagem de um pedestal de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida em um microscópio óptico é apresentada na figura 23.



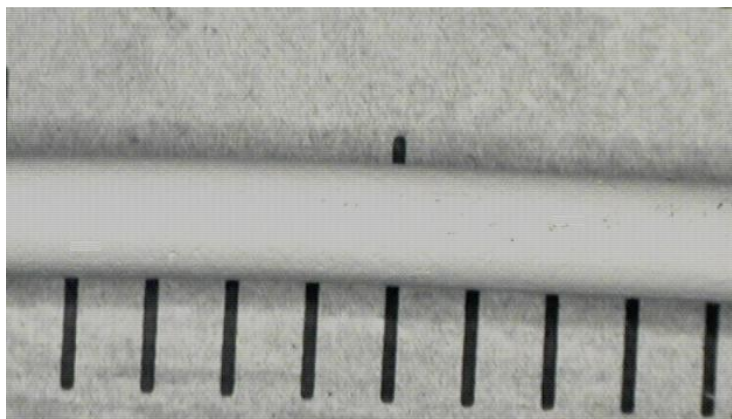


Figura 23 - Imagem de um pedestal obtida por extrusão a frio (escala em mm).

Após a secagem a temperatura ambiente por aproximadamente 24 h, os pedestais estão prontos para a produção dos monocristais. Uma pequena parte do pedestal é usada como semente.

Os óxidos de terras raras utilizados neste trabalho foram:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Merck 99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich Chem. Co 99,999%) e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (Aldrich Chem. Co 99,999%), com concentrações de 1 até 5% em mol, por simples substituição do íon terra rara pelo íon  $\text{La}^{+3}$ . Após a mistura dos óxidos, o procedimento para a obtenção dos pedestais é idêntico ao já apresentado anteriormente.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

Para as medidas de difração de raios X e DTA/TG, as fibras eram limpas, secas e trituradas em um almofariz de ágata. Uma porção deste pó (50mg) era retirado do almofariz e levado para a realização das medidas de análise térmica, e o restante era usado para as medidas de raios X.

Para a realização das medidas experimentais (absorção óptica, espectroscopia Raman) as fibras foram acopladas em um molde de polietileno ou vidro utilizando cola de secagem rápida. Um desenho esquemático do molde com as fibras é apresentado na figura 24.

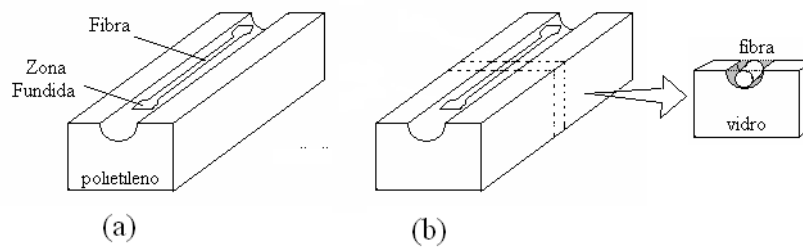


Figura 24 - Desenho esquemático do acoplamento das fibras em moldes de polietileno ou vidro. (a) medidas de Raman, (b) medidas de absorção óptica.

As fibras eram polidas utilizando abrasivo solto de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com diferentes granulações em uma matriz de ferro fundido, até chegar à granulação de  $3\ \mu\text{m}$  e utilizar uma matriz de cera. Não foram realizados tratamentos térmicos nas fibras após o polimento. Para as realizações das medidas de fotoluminescência, não foram utilizados nenhum método de preparação, utilizando a fibra em seu formato cilíndrico inicial.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na preparação dos compostos do diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , incluindo os estudos realizados nos óxidos precursores, bem como os parâmetros experimentais que foram atingidos para a obtenção de fibras cristalinas.

### 5.1 Crescimento de cristais de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ puros e dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$

Inicialmente realizou-se um estudo do pó precursor de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , com o objetivo de determinar a estrutura cristalina e a existência de transição de fase estrutural. Para isso, uma porção do pó de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  foi triturado e levado para realização de medidas de difração de raios X pelo método do pó. Foi utilizado o programa GSAS para realizar o refinamento do difratograma. O difratograma de raios X obtido é apresentado na figura 25.

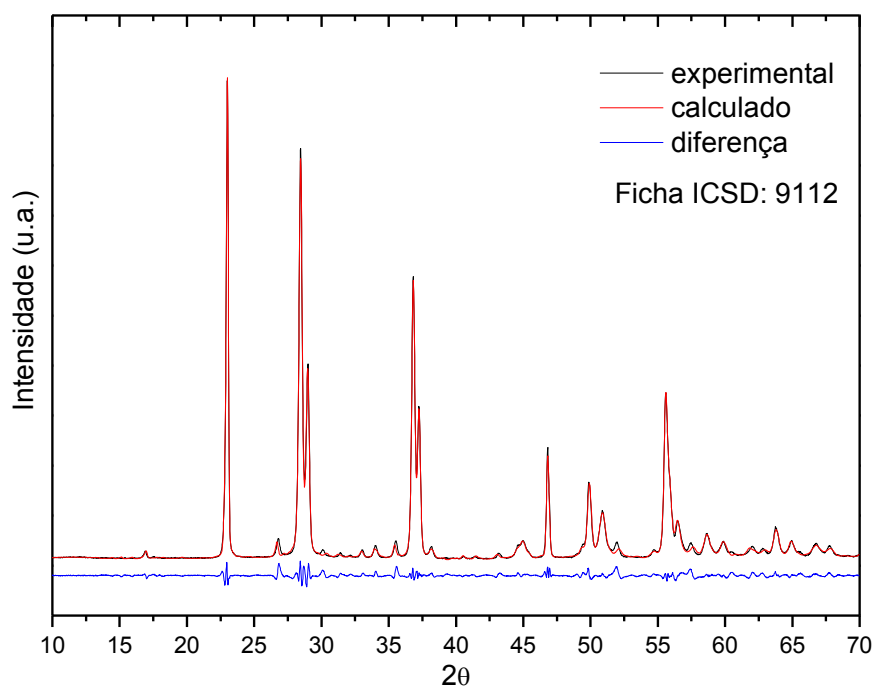


Figura 25 - Difratograma de raios X do pó precursor de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Os parâmetros estruturais encontrados foram: fase ortorrômbica, com grupo espacial  $P2mm$  e parâmetros de rede  $a = 6,195$  (0,001),  $b = 40,311$  (0,001) e  $c = 3,893$  Å (0,001). Os valores dos principais parâmetros de refinamento da estrutura cristalina são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos principais parâmetros do refinamento da estrutura do pó precursor de  $Ta_2O_5$ .

<b>Parâmetros do refinamento</b>	<b>Valores obtidos</b>
$R_{WP}$	7%
$R_B$	3%
Densidade	8,526 g/cm <sup>3</sup>
Volume	972,3() Å <sup>3</sup>

De acordo com a tabela 6 foram observados baixos valores dos índices de  $R_{Bragg}$  e  $R_{WP}$ , indicando que o modelo proposto foi representativo da estrutura cristalina e da característica física da amostra. Os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento estão de acordo com os reportados na literatura (42).

Medidas de DTA realizadas no pó de  $Ta_2O_5$  mostraram um pico endotérmico com início em 1350 °C durante o aquecimento, como apresentado na figura 26. De acordo com a literatura (34-37), nas proximidades desta temperatura ocorre uma transição de fase estrutural de ortorrômbica ( $\beta$ - $Ta_2O_5$ ) para tetragonal ( $H$ - $Ta_2O_5$ ). No resfriamento, não foram observadas alterações na curva de DTA, que poderiam mostrar outras transições de fases (tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica  $\rightarrow$  triclínica) que podem ocorrer neste composto, como explicado na seção 2.1.1. Provavelmente, o não aparecimento das outras transições de fases durante o resfriamento seja devido à pequena variação dos parâmetros de rede para cada estrutura (seção 2.1.1).

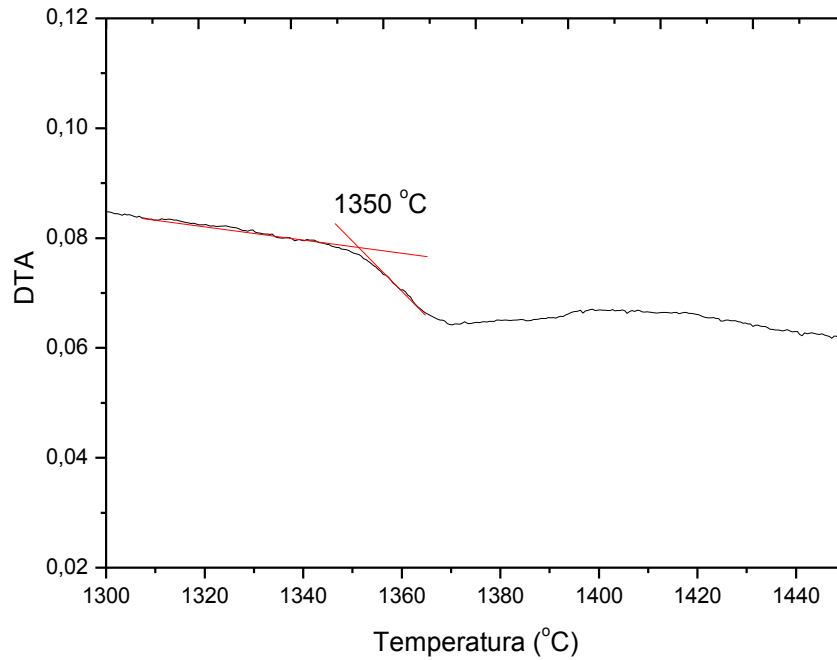


Figura 26 – Medida de DTA no pó precursor de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  durante aquecimento.

Os pós precursores do  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foram usados para a confecção dos pedestais com diâmetros que variam de 1,6 a 3,0 mm para a realização do crescimento das fibras.

Fibras cristalinas de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  foram crescidas sem a necessidade de tratamento térmico no pedestal, sem rotação e utilizando atmosfera ambiente. Foram crescidas fibras transparentes e incolores, livres de micro-trincas ou inclusões, com diâmetros que variaram de 250 a 2200  $\mu\text{m}$ , como ilustram as figuras 27 a e 27 b. A velocidade de puxamento variou de 90 a 12 mm/h enquanto a razão de puxamento fibra/pedestal foi de 2.5 a 0.5 para fibras com pequenos e grandes diâmetros, respectivamente.

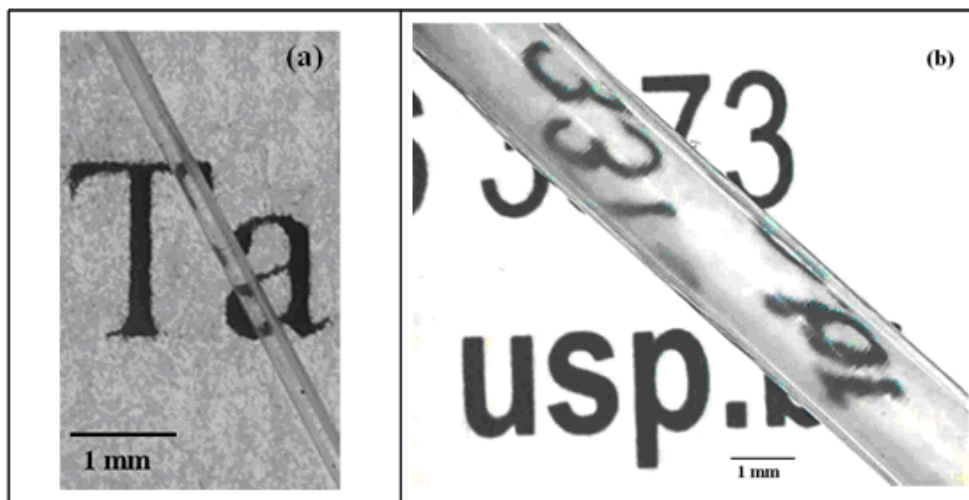


Figura 27 - Fotografia das fibras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ : a) diâmetro de 250  $\mu\text{m}$ , b) diâmetro de 2200  $\mu\text{m}$ .

Medidas do perfil de temperatura longitudinal, durante o processo de puxamento foram realizadas para diferentes diâmetros. Um resultado típico obtido é apresentado na figura 28 para fibras com 700 e 1200  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Para a realização das medidas, foi utilizado um pirômetro óptico (Minolta/Land model Cyclop 152A) e considerou-se a temperatura na interface de crescimento como o ponto de fusão do composto (1872  $^{\circ}\text{C}$ ) (37). O valor da emissividade da fase líquida foi obtido pelo ajuste do pirômetro até se conseguir efetuar a leitura da temperatura na interface de crescimento como o ponto de fusão. Deste modo, o valor da emissividade encontrado foi de  $(0.50 \pm 0.05)$ .

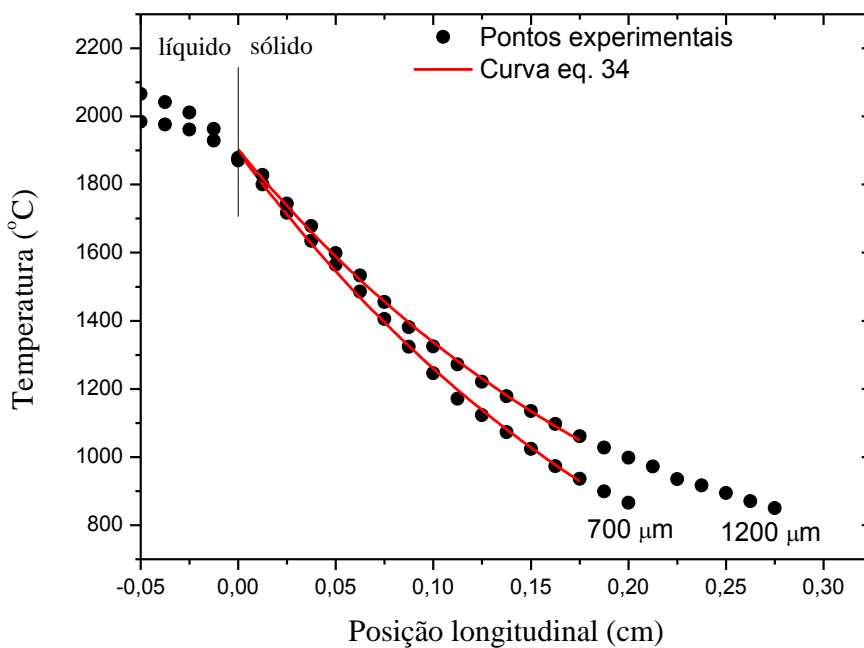


Figura 28 - Medida do perfil de temperatura longitudinal para uma fibra com 700 e 1200  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

O perfil de temperatura longitudinal durante o crescimento das fibras, nessas condições, pode ser expresso pela equação 20. Uma boa aproximação pode ser realizada, admitindo que a contribuição do número de Péclet seja muito menor que o número de Biot. Assim, a equação 20 pode ser reescrita na seguinte forma: (87,103).

$$T(z) = T_o + (T_m - T_o) \exp \left[ - \left( \frac{2h_{eff}}{r_{fib}} \right)^{1/2} z \right] \quad (34)$$

onde  $r_{fib}$  é o raio da fibra,  $T_m$  e  $T_o$  a temperatura de fusão e a temperatura do gás em torno do cristal, respectivamente. Os valores encontrados para os valores do  $h_{eff}$  e  $T_o$ , para as curvas características (figura 28) com diferentes raios foram de  $(0,9 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$  e  $(380 \pm 50) ^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Derivando a equação 34 em função da posição longitudinal, é possível obter o gradiente de temperatura na interface sólido/líquido, como mostra a equação 35.

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} = - \frac{(\sqrt{2h_{eff}})(T_m - T_o)}{(r_{fib})^{\frac{1}{2}}} \quad (35)$$

A figura 29 ilustra o módulo do gradiente de temperatura obtido na interface sólido/líquido em função do raio da fibra. A linha tracejada representa a curva baseada na equação 35, onde é possível observar um bom ajuste entre os pontos experimentais e a curva tracejada.

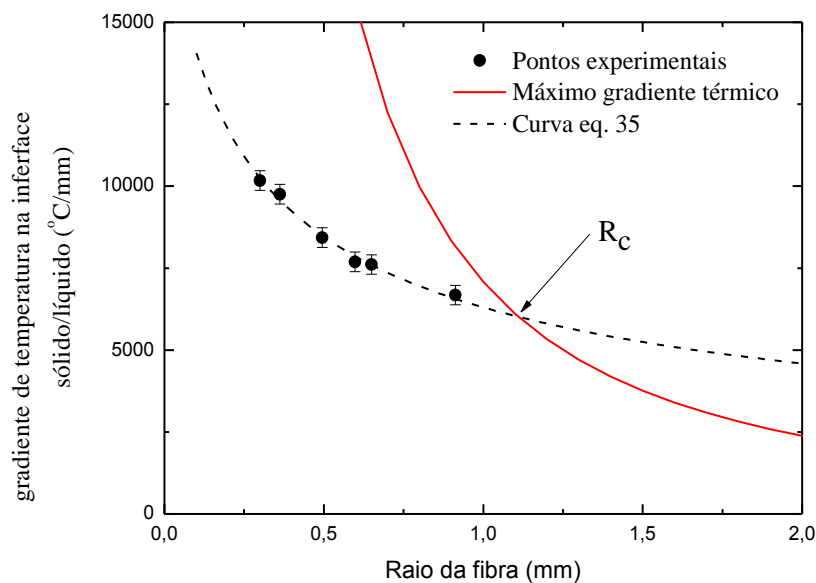


Figura 29 - Módulo do gradiente de temperatura na interface sólido/líquido e o máximo gradiente térmico em função do raio da fibra.

A figura 29 ilustra também o máximo gradiente térmico (linha contínua) em função do raio da fibra. Utilizando a eq. 22 e o valor experimental do  $h_{eff}$ , foi possível mostrar um diâmetro crítico ( $R_c$ ), acima disto as fibras trincam. Como não encontramos um valor de  $\epsilon_b$  para o composto  $Ta_2O_5$  puro na literatura, foi estimado que este tivesse um valor similar ao encontrado para outros óxidos, como por exemplo,  $Bi_2O_3$  e  $LiNbO_3$ . O valor utilizado em nossos estudos foi de  $2 \times 10^{-4}$  (104). O valor do coeficiente de expansão respectivamente utilizado foi de  $3,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (105). Determinou-se um diâmetro crítico de aproximadamente 2200  $\mu\text{m}$ . Fibras com diâmetro menor que 2200  $\mu\text{m}$  são livres de trincas, como apresentado na figura 27 b, enquanto que em fibras crescidas com 2600  $\mu\text{m}$ , a presença de micro-trincas internas são evidenciadas, como ilustra a figura 30.



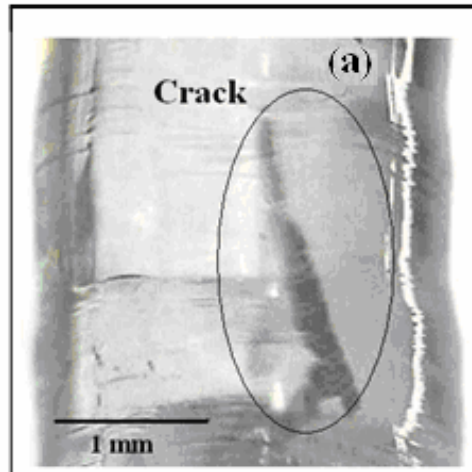


Fig. 30 - Fibras de  $Ta_2O_5$  crescidas com diâmetro de 2600  $\mu m$  ilustrando a presença de micro-trincas.

Fibras de  $Ta_2O_5$  também foram crescidas dopadas com  $Eu_2O_3$ , em concentrações de 1 a 3 mol%. Para concentrações de 2 e 3 mol%, dependendo da velocidade de puxamento e do raio da fibra, as fibras apresentavam inclusões, como ilustra a figura 31. Tais inclusões são provocadas pelo excesso de  $Eu_2O_3$  presente na zona fundida, e que não foram incorporados na matriz de  $Ta_2O_5$  pelo fato do coeficiente de segregação ser menor que um.

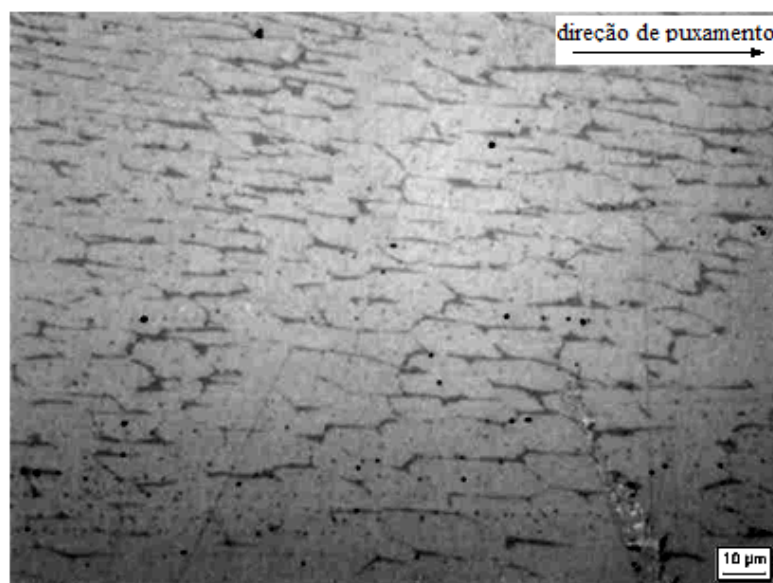


Figura 31 - Micrografia das inclusões em fibras de  $Ta_2O_5:Eu_2O_3$  (3 mol %).

A fim de investigar as melhores condições de puxamento, as fibras dopadas foram crescidas com diferentes velocidades de puxamento e diâmetros. Os resultados podem ser observados na figura 32, na qual uma região bem definida foi estabelecida, para o puxamento de fibras transparentes e livres de inclusões. Fibras com um diâmetro abaixo de 450  $\mu m$  e com

uma velocidade de puxamento menor que 60 mm/h são transparentes. Para a fibra com 1 mol%, o limite para a qual as fibras ainda são transparentes é maior, chegando a obter cristais com 1 mm de diâmetro. A figura 33 ilustra uma fibra transparente e outra que apresenta inclusões.

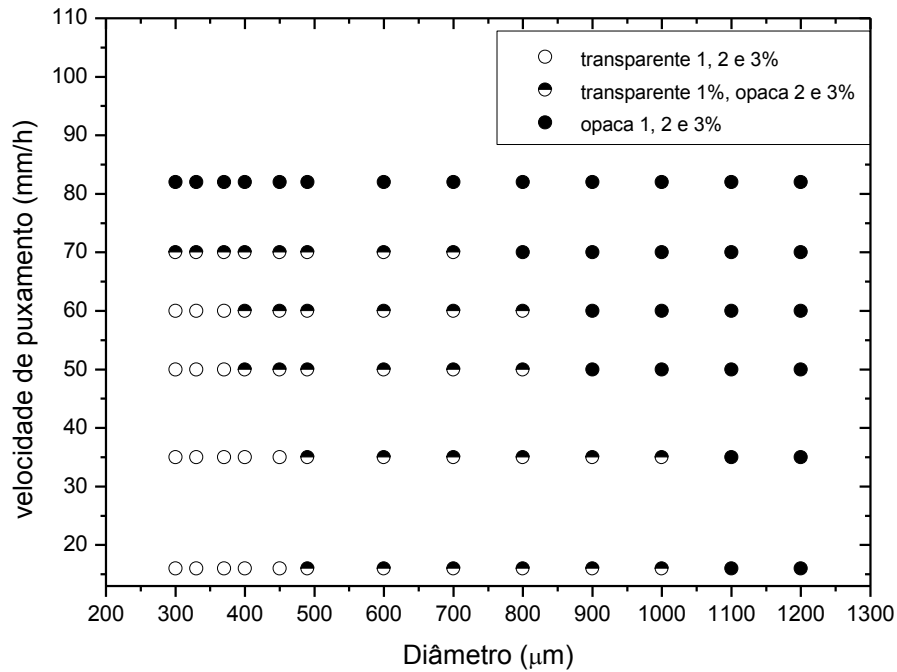


Figura 32 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro, das fibras de  $Ta_2O_5:Eu_2O_3$  (1-3 mol%).

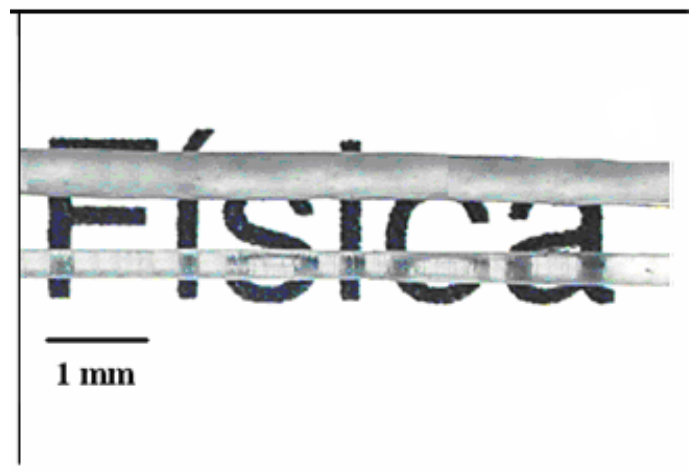


Figura 33 - Fibras de  $Ta_2O_5:Eu_2O_3$  (3 mol%) com e sem inclusões internas.

A transição de um único grão (monocristal) para um material com muitos grãos (policristal) aparece com o aumento da taxa de crescimento, sugerindo que o desarranjo pode ser devido a um superesfriamento constitucional (SC). A condição para evitar SC pode ser descrito como (106):

$$\frac{G}{v} \geq \frac{m C_s}{D} \left( \frac{1-k}{k} \right) \quad (36)$$

onde  $G$  é o gradiente de temperatura na interface de crescimento,  $v$  é a taxa de crescimento linear,  $m$  o grau de inclinação da curva líquidus,  $C_S$  é a concentração do soluto da fase sólida e  $k$  é a constante de distribuição de equilíbrio (a razão entre a concentração no sólido e líquido -  $C_S/C_L$ ). A razão  $G/v$  para as fibras transparentes dopadas com 2 e 3 mol % (450  $\mu\text{m}$ ) foi de  $115 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}^2$  e de  $57 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}^2$  para a fibra com 1 mol%.

### 5.1.1 Caracterização estrutural, óptica e dielétrica das fibras de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ puras e dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Fibras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  crescidas sem trincas foram usadas para a determinação da estrutura cristalina, usando o método do pó e o método do monocristal. O difratograma de raios X usando o método do pó é apresentado na figura 34.

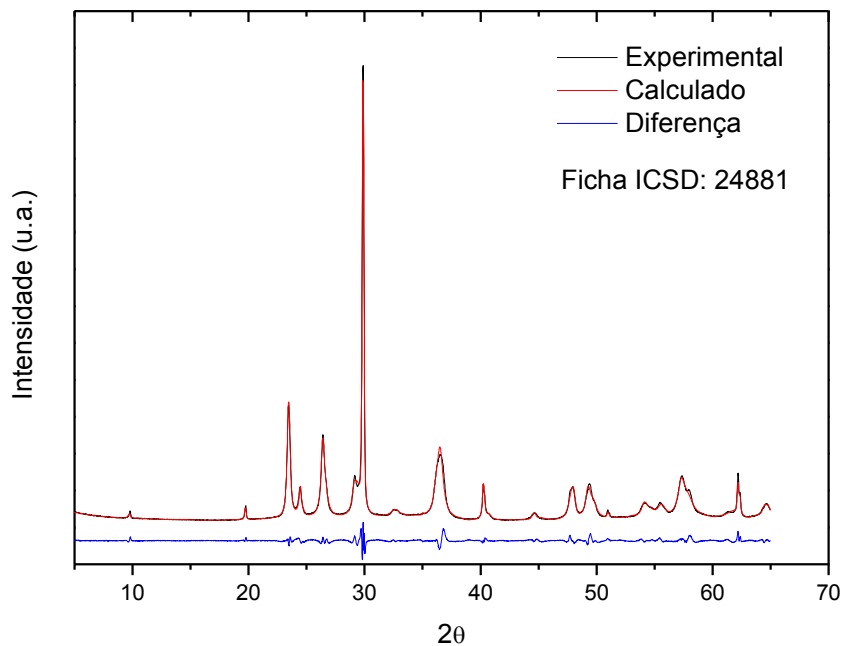


Figura 34 - Difratograma de raios X do pó das fibras transparentes e sem micro-trincas de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

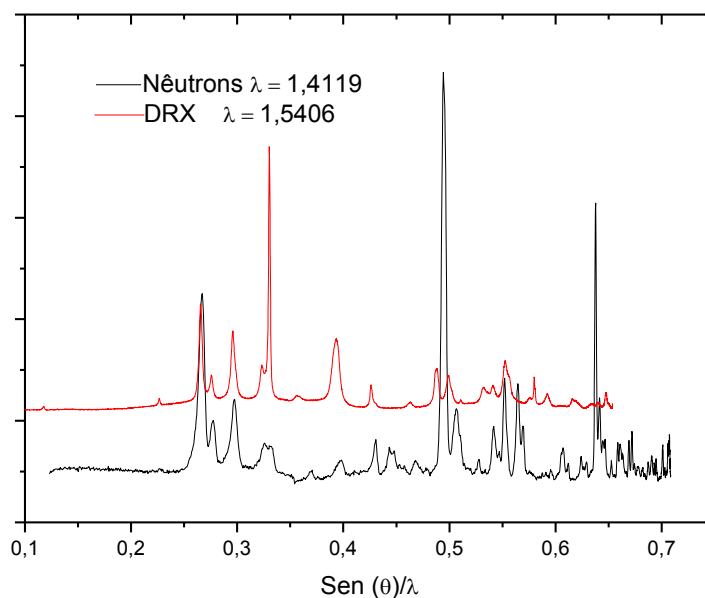
Os parâmetros estruturais determinados para as fibras foram: fase monoclinica, com grupo espacial  $I2$  e parâmetros de rede  $a = 3,791$  (0,001),  $b = 3,793$  (0,001) e  $c = 35,789$  (0,001) Å. Os valores dos principais parâmetros da estrutura cristalina, obtidos do refinamento são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Valores dos principais parâmetros de refinamento da estrutura do pó da fibra de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Parâmetros do refinamento	Valores obtidos
$R_{WP}$	5%
$R_B$	4%
Densidade	8,556 g/cm <sup>3</sup>
Volume	514,5 (1) Å <sup>3</sup>

Observa-se um ótimo ajuste entre os difratogramas calculado e refinado (figura 34 e tabela 7), sugerindo a presença de uma fase estrutural única para o composto Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Para avaliar possíveis distorções do oxigênio no Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que levaria a interpretações errôneas da estrutura cristalina, realizou-se um estudo da estrutura usando difração de nêutrons. Medidas de difração de nêutrons foram realizadas no laboratório do IPEN com a ajuda da pesquisadora Vera Lucia Mazzocchi. O difratograma obtido não foi refinado, porém pode-se comparar o difratograma com o obtido por raios X através de uma conversão, em que as posições de Bragg se tornam independente do comprimento de onda usado. Esta conversão é conhecida como fator de espalhamento da onda  $f = \text{sen}(\theta)/\lambda$ . Os difratogramas obtidos, já convertidos pelo fator de espalhamento, estão apresentados na figura 35.

Figura 35 - Difratograma do pó das fibras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos por difração de raios X e por nêutrons.

Percebe-se uma concordância nos picos dos difratogramas apresentado na figura 35. Isto significa que a fase obtida por difração de raios X é a mesma que por nêutrons, concluindo que para o composto Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a baixas temperaturas, a estrutura cristalina é a

monoclínica. Esse resultado está de acordo com o obtido por outros autores que cresceram  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pela técnica LHPG (36 e 98).

Para as medidas de raios X usando o método do monocristal, utilizou-se radiação  $K_{\alpha 1,2}$  do Cu. Os picos de difração de Bragg revelaram a presença de uma estrutura monoclínica para a fibra pura e com 1 mol% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , de acordo com a ficha JCPDS: 73-2323. A direção de crescimento foi  $[1\bar{1}0]$ . O aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  levou ao aparecimento de uma estrutura triclínica, de acordo com a ficha JCPDS: 21-1198, como ilustra a figura 36.

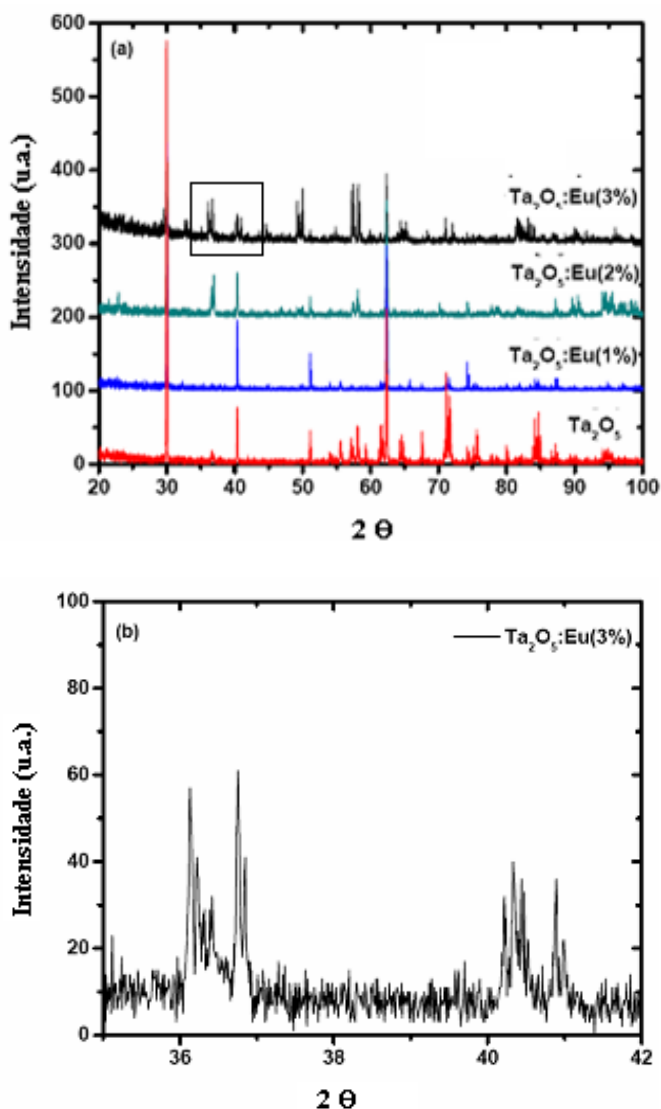


Figura 36 - (a) Difratoograma de raios X de monocristal. (b) Região ampliada para a fibra  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3 mol%).

A diferença entre as fases identificadas, monoclínica e triclínicas, foi apenas os valores dos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A fase monoclínica tem  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta > 90^\circ$  enquanto a fase triclínica exibe  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ , com a introdução de novos picos de difração. Para a fase

monoclínica apenas dois picos são esperados próximo de  $36^\circ$ , enquanto para a fase triclínica até 8 picos podem estar presentes (107), como ilustra a região ampliada na figura 36 b.

Os espectros de fotoluminescência foram medidos a temperatura de 14 K, como ilustram as figuras 37 e 38. As amostras foram excitadas com laser He-Cd (325 nm), que corresponde a energia de band gap de  $\sim 4$  eV do composto  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (108). Todos os espectros foram normalizados em suas respectivas intensidades máximas. A baixa temperatura (14 K), a fibra de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pura exhibe uma curva gaussiana com a largura meia altura máxima de 435 meV e intensidade máxima na região do espectro em  $\sim 500$  nm, como ilustrado na figura 37.

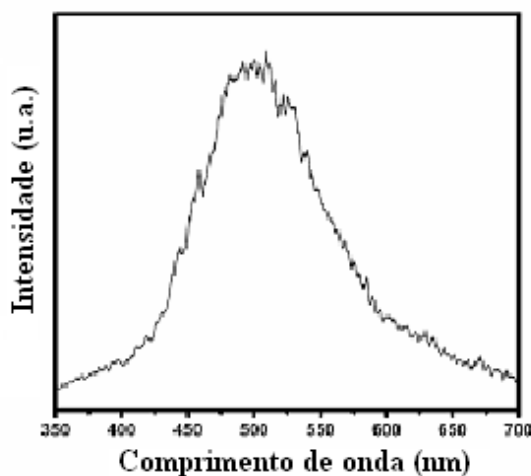
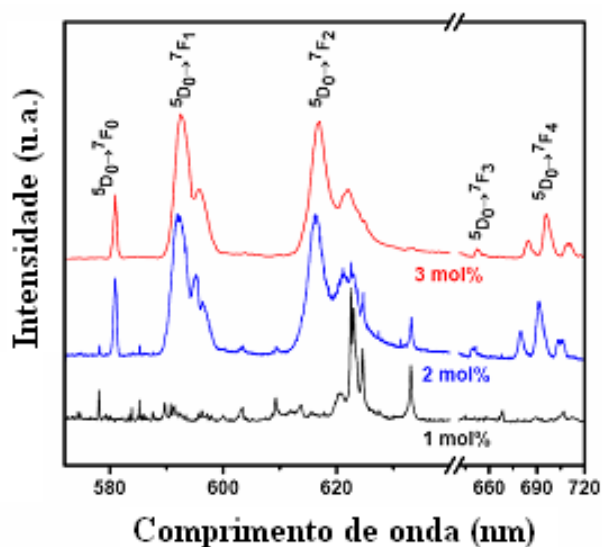


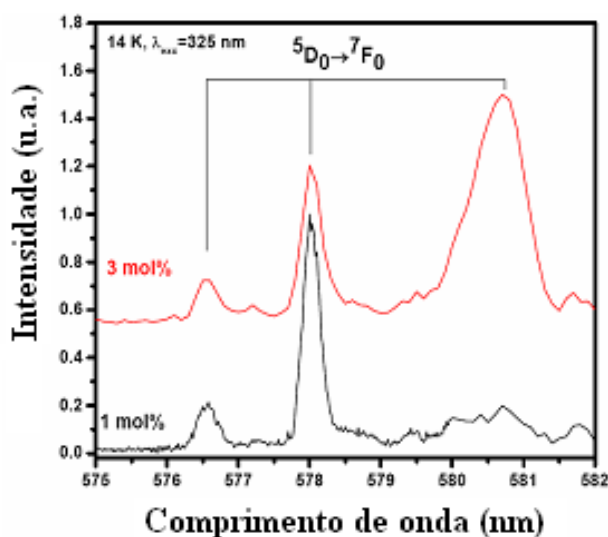
Figura 37 – Espectro de fotoluminescência a 14 K obtido com um laser He-Cd (325 nm) para as fibras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  puras.

Os espectros das fibras dopadas  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}_2\text{O}_3$  (figura 38) são dominados por transições  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em um meio cristalino. Devido ao fato que íons  $\text{Eu}^{3+}$  possuem uma estrutura  $^{2S+1}L_J$  com estado fundamental ( $^7F_0$ ) e primeiro estado excitado ( $^7D_0$ ), estes íons lantanídeos são considerados como indicadores espectroscópicos para se conhecer o local dos sítios em alguns hospedeiros (109). Informações sobre o local envolvendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  são obtidas a partir da separação das emissões de transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ), e a simetria do íon pode ser deduzida.

No intervalo do comprimento de onda de 570 a 720 nm a luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é devida às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=0-4}$ , como apresentado na figura 38 a. A figura 38 b ilustra o espectro ampliado no comprimento de onda da região da emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ .



(a)



(b)

Figura 38 - (a) Espectros de fotoluminescência a 14 K com excitação de 325 nm para as fibras  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}_2\text{O}_3$ . (b) Espectro ampliado das transições observadas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  nas fibras  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1 mol%) e  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3 mol%).

As intensidades relativas das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (conhecida como razão assimétrica) é frequentemente usada como um parâmetro para entender o aumento da assimetria dos poliedros de coordenação em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na rede (tende a zero quando o íon está em um centro de simetria). É importante mencionar a natureza das emissões  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (em torno 590 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (em torno de 611 nm). A primeira é uma transição dipolar magnética e sua intensidade pouco varia com mudanças estruturais ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que a segunda ocorre por dipolos elétricos, sendo muito sensível ao campo cristalino nas vizinhanças do íon (110).

Para a fibra dopada com 1 mol% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , duas transições em 576,5 nm e 578 nm são observadas, como apresentado na figura 38 b. Conseqüentemente, o comportamento é consistente com dois diferentes locais para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  na fibra com 1 mol%.

A presença da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  revela que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  devem estar em um ambiente de baixa simetria, podendo ser um sitio de simetria  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ . Assumindo que os íons lantanídeos substituem o íon tântalo em fibras com estrutura cristalina monoclinica, dois diferentes sítios são válidos para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , coordenados por sete e seis átomos de oxigênio, desde que o tântalo seja rodeado por bi-piramides pentagonais de oxigênio e por octaedros distorcidos respectivamente (37), de modo que para fibras  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1mol%), os íon  $\text{Eu}^{3+}$  devam estar em sítios simétricos  $C_2$  ou  $C_s$ .

Como observado na figura 38 a, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é praticamente inexistente em baixas concentrações do dopante, o que também é coerente com os íons lantanídeos de locais do campo cristalino de baixa simetria.

O aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  nas fibras  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  promove o aparecimento da fase cristalina triclinica, como ilustra do na figura 36. Simultaneamente, como apresentado na figura 38 a e b, os espectros revelam uma adicional transição de emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  em 581 nm e a diminuição da intensidade das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Uma boa resolução da intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (apenas observadas quando a fase triclinica está presente) em três componentes com máximo em 592.5, 595.3 e um ombro em 596.5 nm sugerem que este terceiro  $\text{Eu}^{3+}$  também ocupe sítios de baixa simetria. Entretanto, a redução desta assimetria é um indicador que este novo centro deve estar em um local menos simétrico quando comparado com os outros dois detectados para as fibras monoclinica de 1 mol%. Isto sugere que este novo centro óptico relatado para o  $\text{Eu}^{3+}$  nas fibras dopadas com 2 e 3 mol% deva estar relacionado com íons  $\text{Eu}$  localizados em sítios simétricos  $C_{2v}$ .

Medidas da constante dielétrica foram realizadas pelo método da cavidade. Na figura 39 é apresentado o coeficiente de transmissão para a cavidade vazia, para o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  puro e com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O máximo da frequência ressonante diminui com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , indicando que a constante dielétrica aumenta, como apresentado na equação 32. Além disso, o alargamento das curvas com a concentração do dopante indica que a perda dielétrica aumenta.



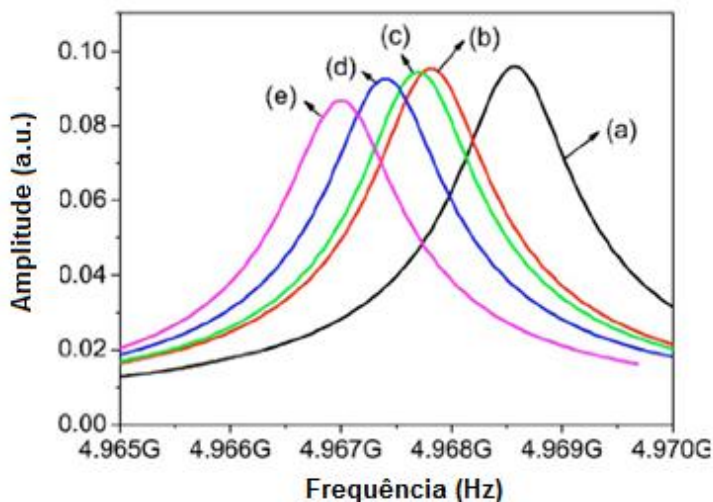


Figura 39 - Transmissão de 5.0 GHz para a cavidade ressonante (a) vazia, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pura, (c) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 mol %), (d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 mol %), e (e) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 mol %).

O valor  $\varepsilon'$  calculado para a amostra de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pura é de 21, um pouco abaixo dos valores encontrados na literatura (34,37). Para as fibras dopadas com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 1, 2 e 3 mol%, os valores encontrados são de 24, 32 e 36, respectivamente. A resolução e a sensibilidade do equipamento não permitiram o cálculo do valor exato de  $\varepsilon''$ , mas assegura-se um valor de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$ . Este aumento da constante dielétrica com a concentração foi associado ao aparecimento da fase triclinica e também às propriedades de polarização específicas dos poliedros coordenados de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.1.2 Caracterização estrutural, óptica e dielétrica das fibras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopadas com Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fibras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopadas com Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em concentrações de 0,1 e 1 mol%, foram puxadas com diâmetros de  $(450 \pm 10)$   $\mu\text{m}$  e com uma velocidade de puxamento de 30 mm/h.

Com o objetivo de determinar a fase cristalina das fibras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopadas com Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram realizadas medidas de difração de raios X pelo método do monocristal, como ilustra a figura 40 a para a fibra pura e 40 b para a fibra com 1 mol% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os picos de Bragg revelam a presença dominante da estrutura cristalina monoclinica para as fibras pura e com 0,1 mol% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença de um único pico em torno das direções cristalográficas (1 1 10) e (1 -1 10) confirmam esta conclusão. A presença de outras fases não pode ser descartada, mas isso implicaria na divisão do pico de difração. Este é o caso apresentado na

figura 40 b, o que indica um padrão de difração da fase triclinica nas principais direções cristalográficas  $[1\ 0\ 0]$  e  $[0\ 1\ 0]$  não ortogonais e são responsáveis pela separação dos picos. Novamente, não podemos excluir a presença de uma pequena fração de fase monoclinica, que pode aparecer misturada à fase triclinica (108).

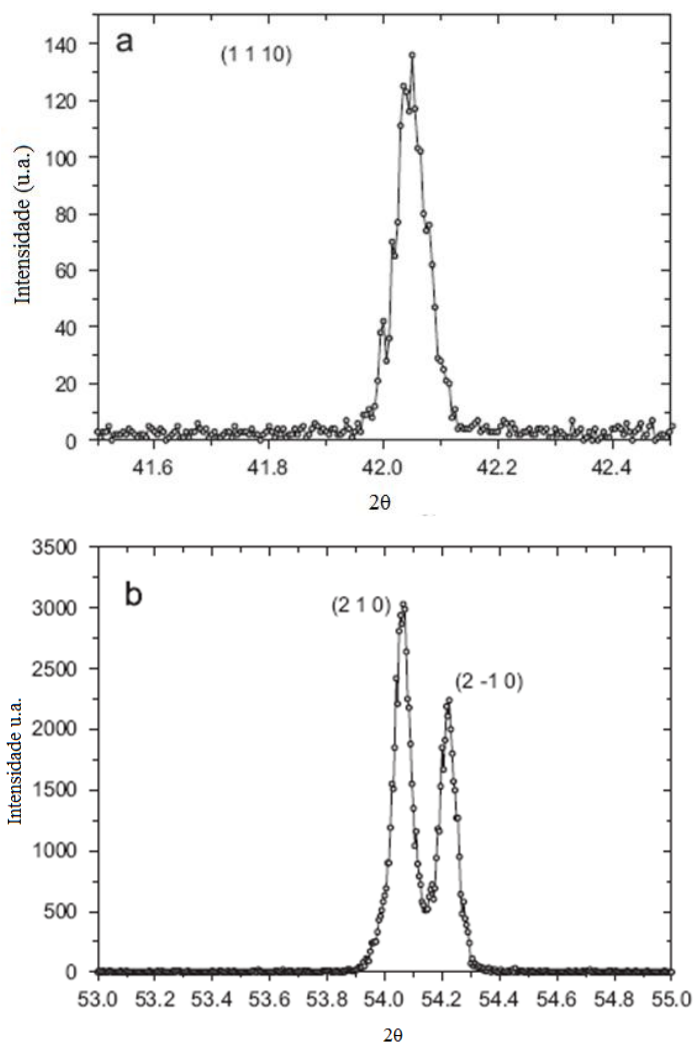


Figura 40 – (a)  $Ta_2O_5$  pura e  $Ta_2O_5:Tm_2O_3$  (0,1mol%): difração de raios X do plano cristalográfico  $(1\ 1\ 1\ 0)$ . O mesmo resultado foi encontrado para  $(1\ -1\ 1\ 0)$ . A superposição dos dois picos confirma o caráter monoclinico das fibras. (b)  $Ta_2O_5:Tm_2O_3$  (1 mol%): plano cristalográfico  $(2\ 1\ 0)$  indica a presença da fase triclinica devido à separação dos picos.

Com uma configuração  $4f^{12}$ , os níveis de energia do íon  $Tm^{3+}$  contido em  $Ta_2O_5$  com amplo band gap (326 nm a temperatura ambiente) correspondem a vários modos  $(^{2S+1}L_J)^1G_4$ ,  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$ ,  $^3H_4$ ,  $^3H_5$ , e  $^3H_6$  (111). Com uma excitação de 325 nm (próximo ao band gap do  $Ta_2O_5$ ), os espectros de fotoluminescência a 14 K entre 340 a 850 nm para  $Ta_2O_5:Tm_2O_3$  (1 mol%) são dominados pelas transições  $^3H_4 - ^3H_6$  (800 nm), como apresentado na figura 41.

Sobreposta com a banda da fibra pura, em 500 nm (ver figura 37), a transição  $^1G_4-^3H_6$  (486 nm) também é identificada.

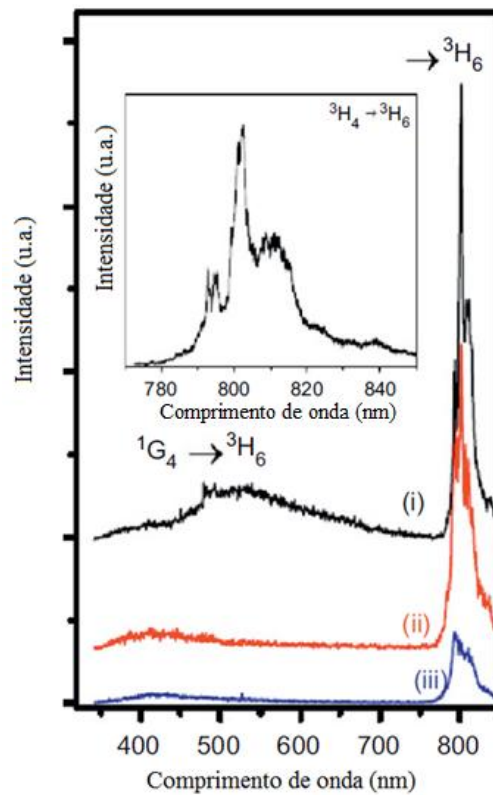


Figura 41 - Espectro de fotoluminescência da fibras  $Ta_2O_5:Tm_2O_3$  (1 mol%): (i) 14 K, (ii) 140 K e (iii) temperatura ambiente com excitação de 325 nm. Inserido: região ampliada da transição  $^3H_4 - ^3H_6$ .

Usando excitação de 325 nm, as transições  $^1G_4-^3F_4$  (650 nm) e  $^1G_4-^3H_5$  (780 nm) não são detectadas. Observações de mudanças no espectro ocorrem para uma excitação de 476 nm (figura 42), onde transições  $^1G_4-^3F_4$  (650 nm) e  $^1G_4-^3H_5$  (780 nm) são claramente detectadas, o que significa que diferentes centros de emissão do  $Tm^{3+}$  coexistem em algum lugar da amostra, sugerindo que os íons estão necessariamente localizados em sítios simétricos diferentes.

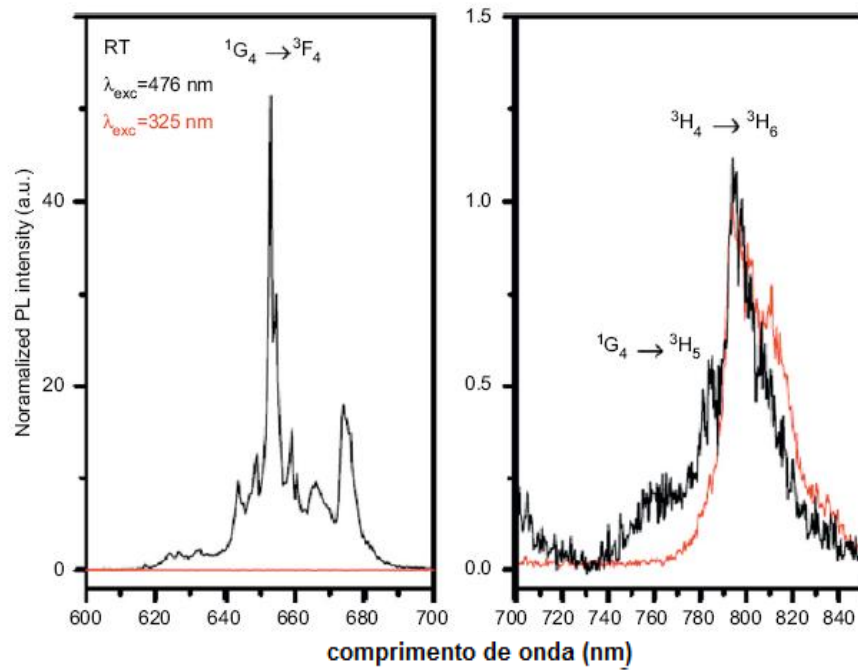


Figura 42 - Espectro de fotoluminescência da fibras  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm}_2\text{O}_3$  (1 mol%) a temperatura ambiente com excitação 476 nm e 325 nm.

Usando a mesma excitação, mas observando em outra região do espectro (1100 a 1800 nm), as transições  $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_4$  (1200 nm),  $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{F}_4$  (1500 nm) e uma transição próxima a 1750 nm são detectadas, como mostrado na figura 43.

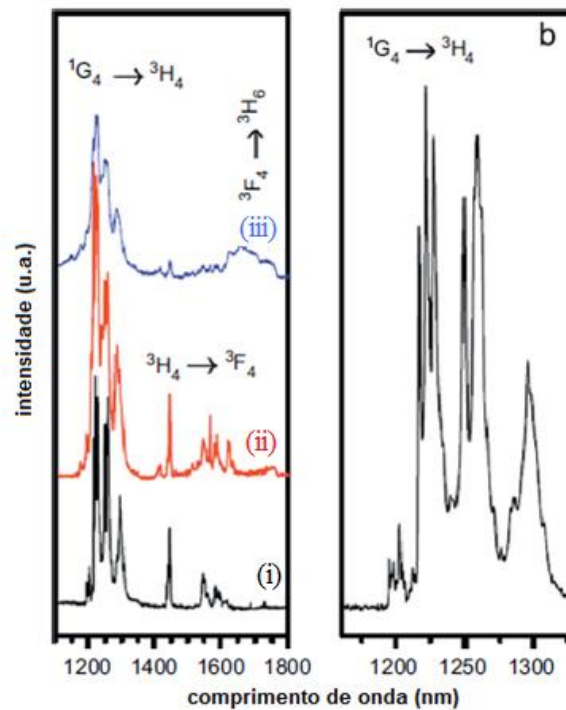


Figura 43 – Espectro de fotoluminescência da amostra  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm}_2\text{O}_3$  (1 mol%), com excitação de 476 nm. (a) função da temperatura: (i) 8 K, (ii) 140 K e (iii) temperatura ambiente. (b) região ampliada da transição  $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_4$  a 8 K.

A uma temperatura de 8 K, e assumindo que a origem da emissão é devido à perda de energia do campo cristalino da componente do estado excitado  $^1G_4$ , um total de  $2J+1=9$  linhas são esperadas para íons  $Tm^{3+}$  em sítios de baixa simetria (Ex: triclínico e monoclínico). A figura 43 b claramente evidência que o número de emissões observadas é maior que o esperado.

Medidas do valor da constante dielétrica das fibras  $Ta_2O_5:Tm_2O_3$  medidas pelo método da cavidade não exibem variações significantes, ainda que ocorra a transição monoclínica para triclínica. Para a amostra pura, este valor é de 21, e para as amostras dopadas com 0,1 e 1 mol% tem-se valores de 20 e 18, respectivamente.

## 5.2 Crescimento e caracterização de cristais de $La_2O_3$

Fibras transparentes de  $La_2O_3$  com diâmetros de  $(500 \pm 10) \mu m$  foram puxadas a uma velocidade de 30 mm/h, e com uma razão de puxamento fibra/pedestal de 1,25, sem rotação do pedestal e utilizando atmosfera ambiente, como ilustra a figura 44.

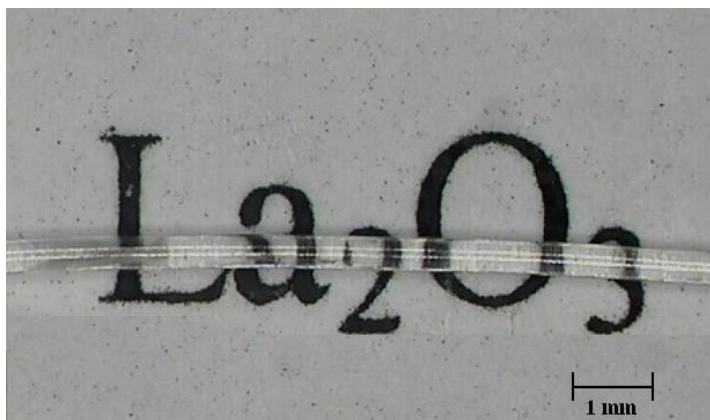


Figura 44 - Fotografia de uma fibra de  $La_2O_3$ .

As primeiras observações mostraram que as fibras cresciam transparentes e que eram bastante flexíveis para diâmetros pequenos. Uma dessas fibras foi “moldada” em forma de arco sem que quebrasse, para mostrar sua flexibilidade, como ilustrado na figura 45.



Figura 45 - Fotografia da fibra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  após flexão.

Entretanto, após certo tempo expostas a atmosfera ambiente, as fibras transparentes, como apresentado nas figuras 44 e 45 se tornavam pó. A absorção de água pela fibra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  levou à formação do composto  $\text{La}(\text{OH})_3$ , do mesmo modo que a matéria prima (figura 21). Na figura 46 é possível acompanhar a alteração da fibra para tempos de exposição à atmosfera ambiente de até 72 h.

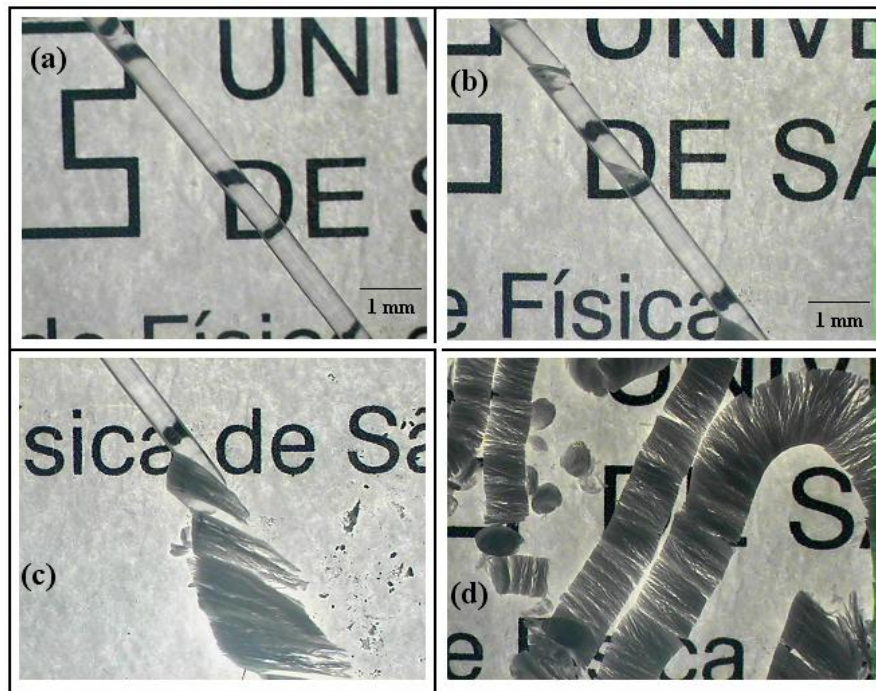


Figura 46 - Decomposição da fibra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  em função do tempo. (a) após o crescimento, (b) após 36 h, (c) 36 h na borda da fibra, (d) 72h.

Na figura 47 avaliou-se, por medidas de DTA/TG simultâneo, os processos envolvidos no pó das fibras após 72 h no ambiente. Existe uma semelhança entre as medidas



de DTA/TG realizadas no pó da fibra decomposta com a do composto precursor  $\text{La}(\text{OH})_3$  apresentado na figura 21. Três picos endotérmicos foram observados, representando os estágios durante esta transformação.

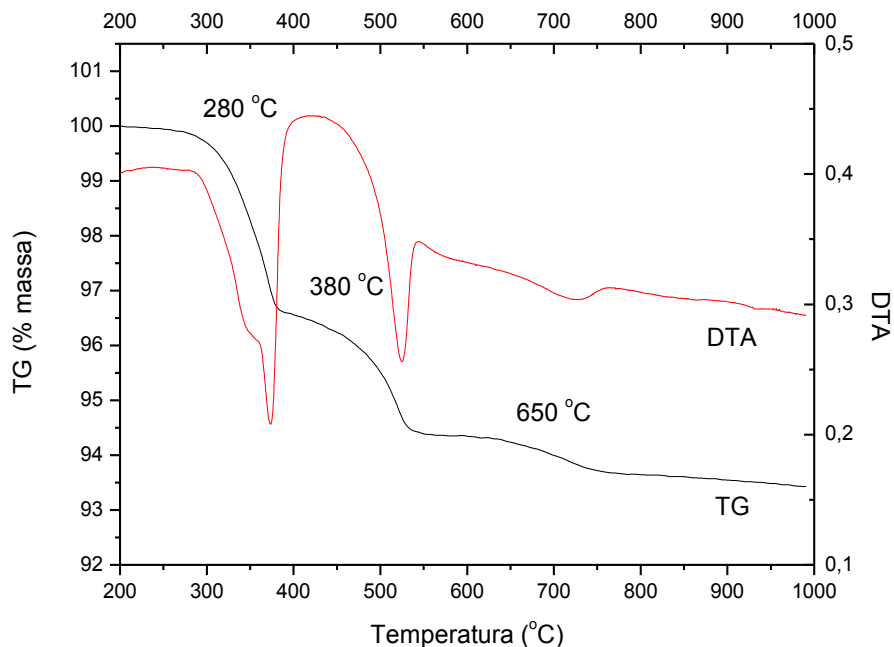


Figura 47 - Medidas de DTA/TG realizadas no pó das fibras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  após 72h.

Marques (112) sugere que a primeira perda de massa entre 47 e 310°C seja atribuída à perda pela água absorvida, enquanto que para o segundo estágio, entre 318 e 383°C corresponde à desidratação do composto. Como o óxido de lantânio possui grande facilidade em absorver água e dióxido de carbono provenientes da atmosfera, o último estágio da perda de massa, em torno de 650°C, é atribuído a liberação do  $\text{CO}_2$ . No entanto, o total da perda de massa observado na figura 21 é de 14%, enquanto que na figura 48 é de 6,5%. Uma possível explicação para a diferença é que não houve tempo suficiente para que a fibra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  absorvesse a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  para se transformar completamente em  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

Das fibras transparentes obtidas, e antes de iniciar a decomposição, foi possível a realização de um difratograma de raios X (método do pó), como ilustra a figura 48.

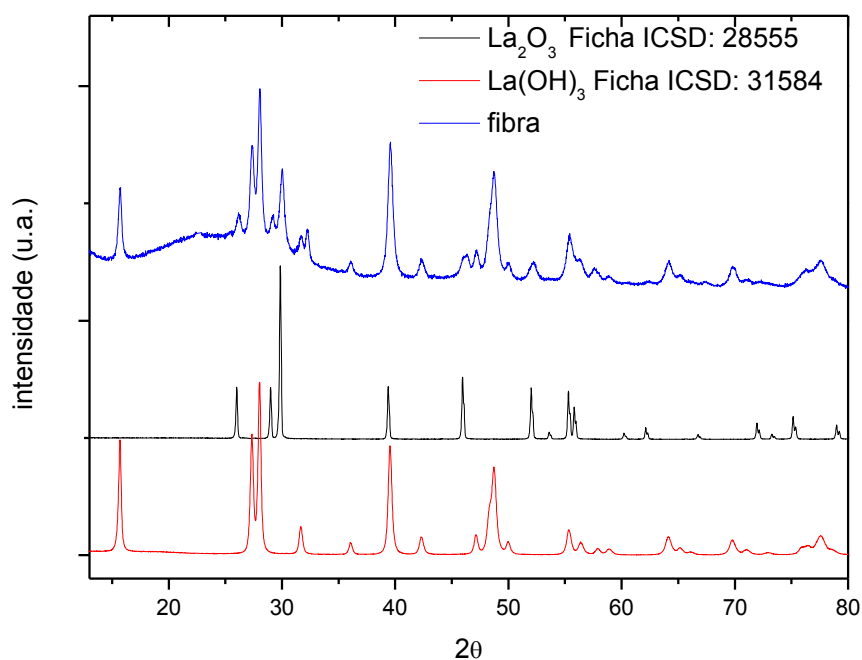


Figura 48 - Difratoograma de raios X da fibra de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em comparação com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pó precursor) e La(OH)<sub>3</sub>.

No difratograma de raios X obtido para fibra de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se uma superposição das fases cristalinas do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La(OH)<sub>3</sub>. Isto significa que durante o processo de preparação da medida (moagem, principalmente), a fibra já absorveu água. A estrutura do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é hexagonal, com grupo espacial  $P6_3/mmc$  e parâmetros de rede  $a = 3,0373(1)$  e  $c = 6,129(1)$  Å, enquanto que a estrutura cristalina do La(OH)<sub>3</sub> também é hexagonal, mas com grupo espacial  $P6_3/m$  e parâmetros de rede  $a = 6,523(1)$  e  $c = 3,851(1)$  Å (113).

Os resultados alcançados com as fibras de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deixaram claro que o cristal não é quimicamente estável. Um estudo que precisa ser melhor detalhado é a capacidade de flexão das fibras cristalinas. Esse resultado fica como sugestão para trabalhos futuros.

### 5.3 Crescimento de cristais La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> puros

Fibras cristalinas de La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> foram crescidas transparentes e livres de trincas com diâmetros que variaram de 250 a 1000 μm e comprimento de até 40 mm (figura 50 a e b). As fibras foram puxadas no intervalo de velocidade de 18 a 78 mm/h, para as de maior e menor diâmetro respectivamente enquanto a razão de puxamento fibra/pedestal foi de 2.0 a 0.4 para



fibras com pequenos e grandes diâmetros. Fibras crescidas com um diâmetro superior a 1000  $\mu\text{m}$  e uma velocidade maior que 78  $\text{mm/h}$  trincaram como ilustrado na figura 49 c.

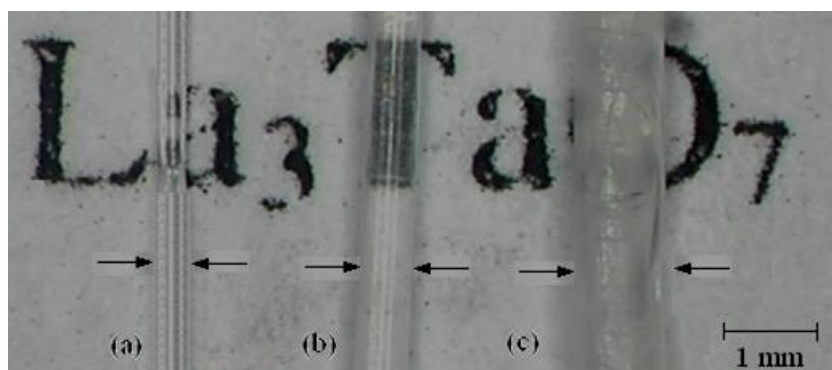


Figura 49 - Fibras de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  com diferentes diâmetros. (a)  $d = 500 \mu\text{m}$ , (b)  $d = 800 \mu\text{m}$  e (c)  $d = 1200 \mu\text{m}$ .

Na figura 50 é apresentado um diagrama da velocidade de puxamento em função do diâmetro da fibra, o qual permite estabelecer os parâmetros experimentais adequados para obter fibras do composto  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  transparentes e livres de inclusões.

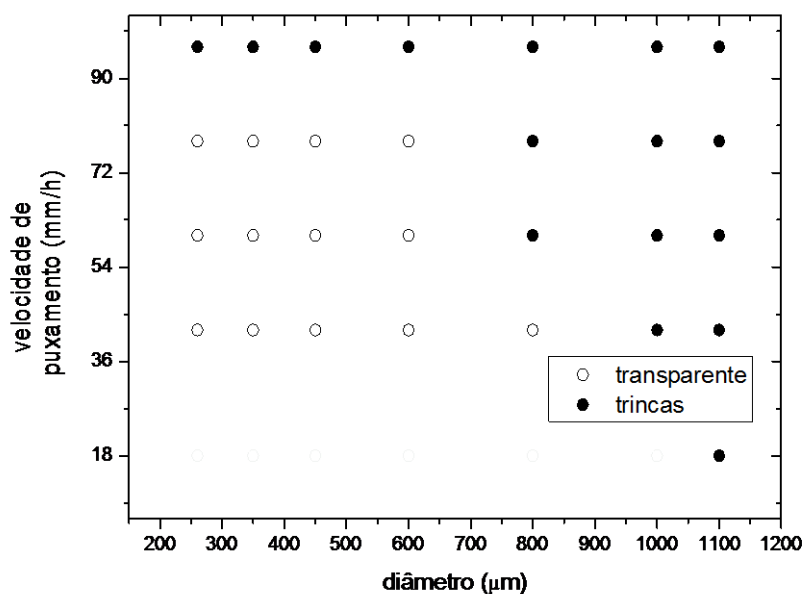


Figura 50 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  crescidas transparentes e livres de inclusões.

A figura 51 ilustra o difratograma de raios X obtidos a partir do pó de fibras transparentes e sem trincas. As informações estruturais encontradas após o refinamento para este composto foram: fase ortorrômbica, com grupo espacial  $Cmcm$  e parâmetros de rede  $a = 11,175 (0,001)$ ,  $b = 7,614 (0,001)$  e  $c = 7,755 (0,001)$  Å. Os valores dos principais parâmetros do refinamento são apresentados na tabela 8.

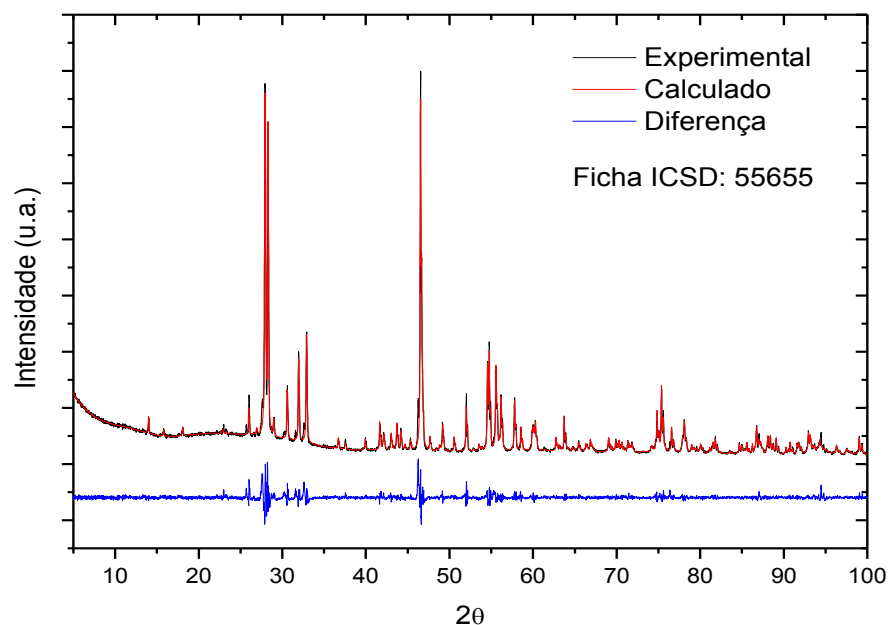


Figura 51 - Difratoograma de raios X de pó das fibras transparentes e sem micro-trincas de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .

Tabela 8 - Valores dos principais parâmetros de refinamento da estrutura do pó da fibra de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .

Parâmetros do refinamento	Valores obtidos
$R_{WP}$	7.6%
$R_B$	5%
densidade	7,057 $\text{g/cm}^3$
volume	660,00(2) $\text{Å}^3$

Como observado, foram encontrados baixos valores dos índices de  $R_{Bragg}$  e  $R_{WP}$ . Os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento estão de acordo com os reportados na literatura (47).

A densidade deste composto medida pelo método de Arquimedes é de  $(7,2 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ , valor muito próximo do encontrado na literatura ( $7,12 \text{ g/cm}^3$  (114)) e do obtido pelo programa GSAS (tabela 8).

Para determinação da orientação cristalina das fibras de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  foram feitas fotografias de retroreflexão Laue. Empregou-se uma potência de 800 W proveniente de um gerador de raios X Phillips PW 1140 com alvo de Cu e diâmetro do feixe de aproximadamente 2 mm para uma distância amostra-filme de aproximadamente 20 mm. As fotografias obtidas foram então, comparadas com fotografias criadas pelo programa OrientExpress para a definição da orientação cristalográfica.

Na figura 52 (a) é ilustrado uma fotografia Laue do plano de uma das faces da fibra de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  e, na figura 52 (b), a mesma fotografia com a superposição do padrão simulado pelo software Orientex. Na figura 52 (c) e (d), mostram os planos da face exposta e a sua rotação ao eixo de crescimento. Depois de realizada a medida, a fibra foi rotacionada em  $90^\circ$  em relação ao eixo de crescimento (z), e a mesma medida foi realizada, a qual é apresentado na figura 53.

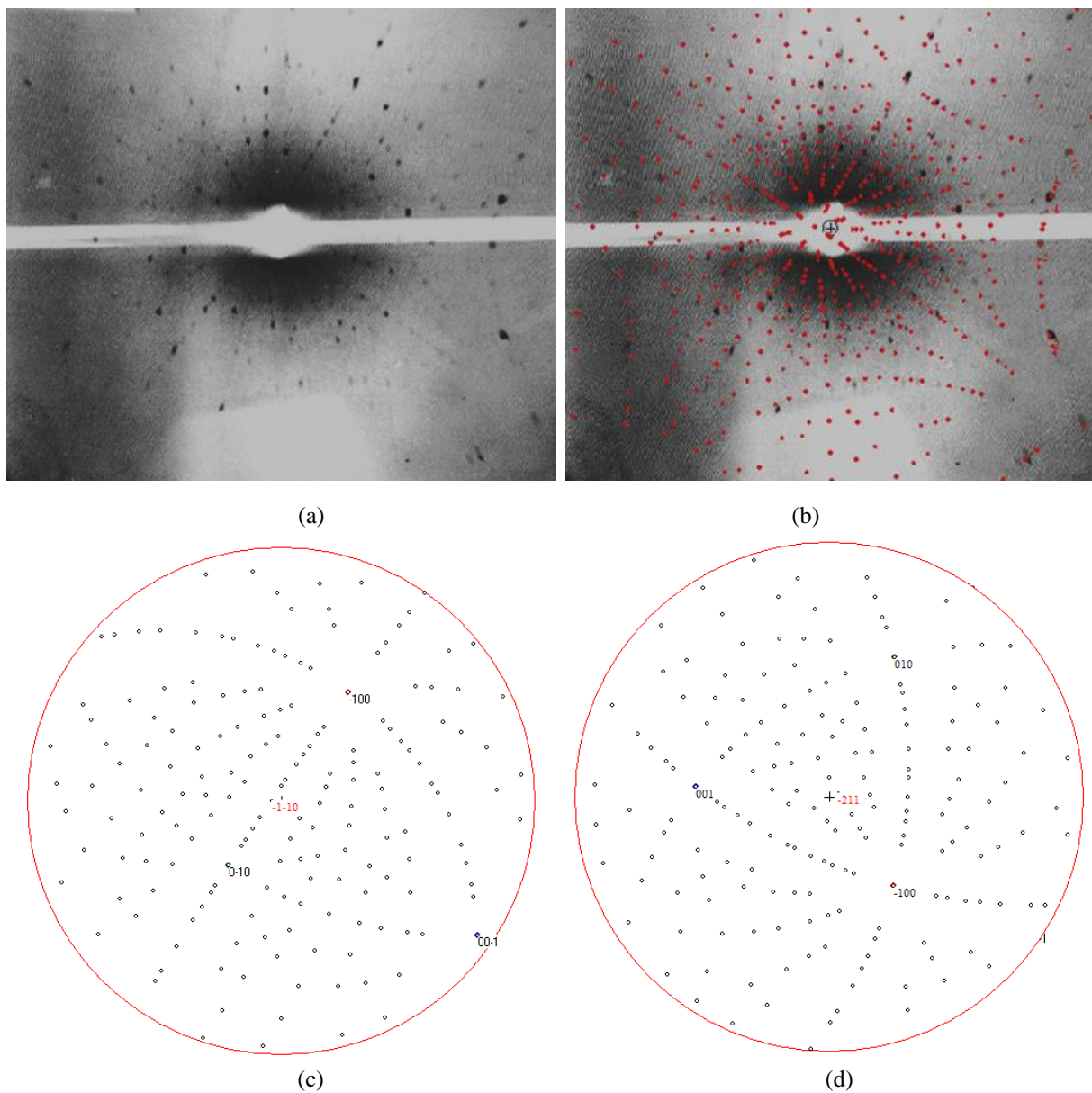


Figura 52 - Difratoograma de Laue para a fibra  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ . (a) foto perpendicular ao eixo de crescimento; (b) fotografia com padrão simulado pelo software OrientExpress; (c) plano da face exposta; (d) plano do eixo de crescimento.

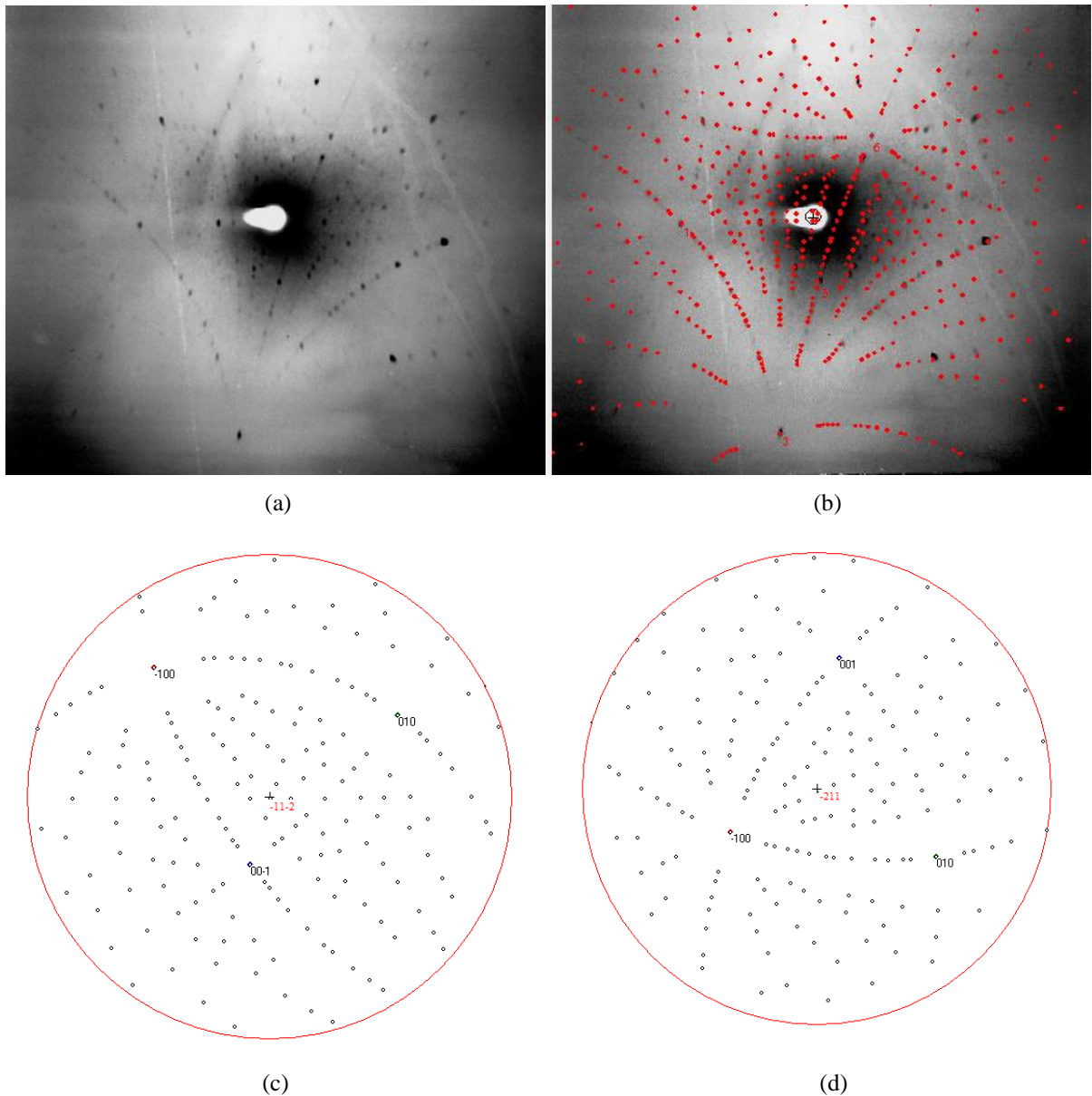


Figura 53 - Difratoograma de Laue para a fibra  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  rotacionada  $90^\circ$  em relação à figura 53. (a) foto perpendicular ao eixo de crescimento; (b) fotografia com padrão simulado pelo software OrientExpress; (c) plano da face exposta; (d) plano do eixo de crescimento.

O padrão de difração de Laue de raios X de modo retro-reflexão, com o eixo da fibra perpendicular ao feixe de raios X apresenta reflexões bem definidas, características da alta qualidade cristalina (Fig 52 a e 53 a). Percebe-se uma boa aproximação da simulação dos pontos cristalográficos, mostrando que os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento do difratograma de raios X estão corretos (ver figura 51). Em ambos os casos (Fig. 52 d e 53 d) obtivemos a mesma orientação de crescimento  $[-2\ 1\ 1]$ .

### 5.3.1 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%), para verificar possíveis alterações na estrutura cristalina e o estudo de suas propriedades ópticas. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 50.

Medidas de difração de raios X foram realizadas nas fibras puras e dopadas (5 mol%) pelo método do pó, como ilustra a figura 54. O resultado evidencia que não houve o aparecimento de fase secundária. A única fase cristalina presente tem a mesma estrutura cristalina ortorrômbica, com grupo espacial  $Cmcm$ . Também é observado que a intensidade de alguns picos se altera devido a substituição do íon terra rara com o íon  $\text{La}^{3+}$  na rede cristalina.

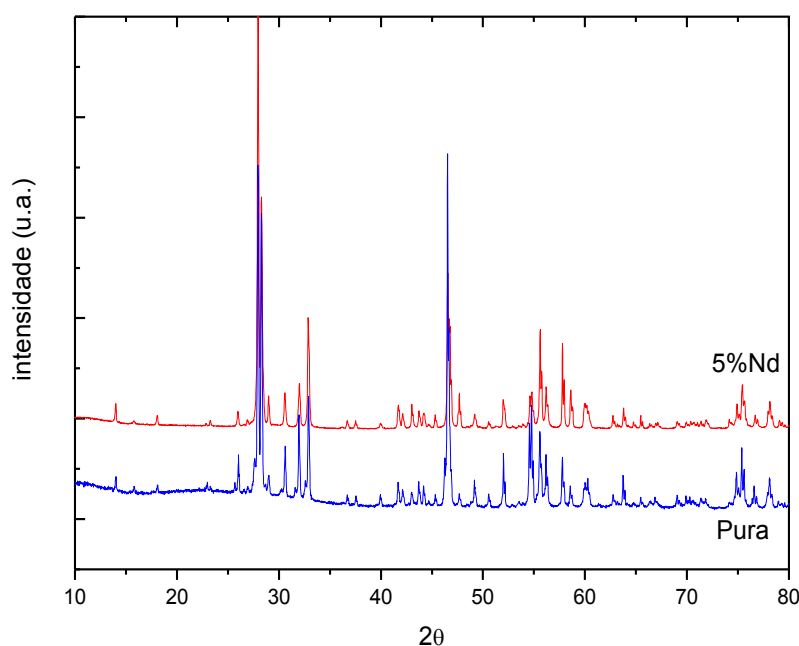


Figura 54 - Difratoograma de raios X do composto  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  puro e dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{La}_{2.95}\text{Nd}_{0.05}\text{TaO}_7$ .

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com o objetivo de avaliar uma possível mudança da ordem local nos cristais dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  como ilustra a figura 55.

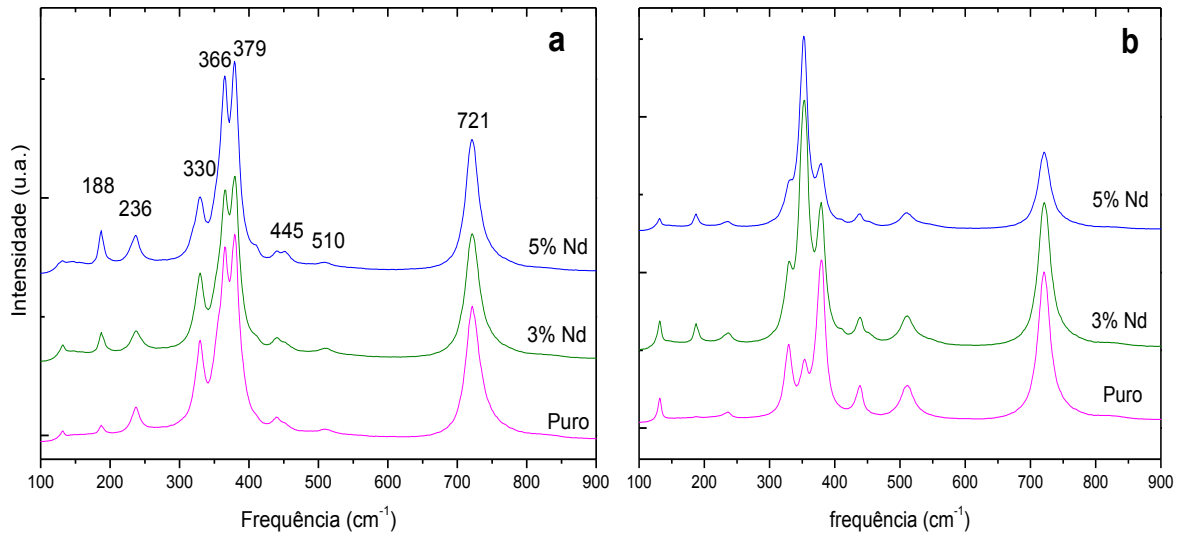


Figura 55 - Espectros Raman a temperatura ambiente de compostos  $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 3$  e  $5\%$  mol) com incidência do feixe de laser: a) perpendicular; b) paralelo ao eixo de crescimento.

Nota-se que tanto na incidência perpendicular como na paralela ao eixo de crescimento, os picos são coincidentes. Um aumento na intensidade no pico em  $188\text{ cm}^{-1}$  na figura 55 a e uma inversão nas intensidades das bandas centradas em  $350\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com uma diminuição na intensidade em  $720\text{ cm}^{-1}$  na figura 55 b foram observadas.

Segundo Abe, (51), os modos entre  $100$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações O-Ta-O (e também contribuições Ta-O-Ta) (flexão) no octaedro  $\text{TaO}_6$  e os modos de maior energia (entre  $450$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  estão associados as vibrações Ta-O (estiramento). As alterações relativas das intensidades nos modos próximos a  $700\text{ cm}^{-1}$  são provocados por um aumento da desordem estrutural, devido aos diferentes raios iônicos entre o Nd ao substituir o La.

A máxima energia de fônons obtida para o  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  foi de  $770\text{ cm}^{-1}$ . Este valor é da ordem daqueles de vidros teluretos e de outros cristais laser comerciais eficientes como o  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) (98) e  $\text{YVO}_4$  ( $890\text{ cm}^{-1}$ ) (115).

Os espectros de absorção óptica da fibra de  $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5\text{ mol}\%$ ) são apresentados na figura 56. O espectro contém três conjuntos de bandas espectrais correspondentes às transições a partir do nível fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  para os níveis excitados  $^4\text{F}_{3/2}$  em torno de  $890\text{ nm}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{5/2}$  em torno de  $810\text{ nm}$ , e  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{7/2}$  em  $750\text{ nm}$ . A partir deste espectro, é possível conhecer as principais regiões de bombardeio da matriz dopada, o perfil de absorção e a largura das linhas.

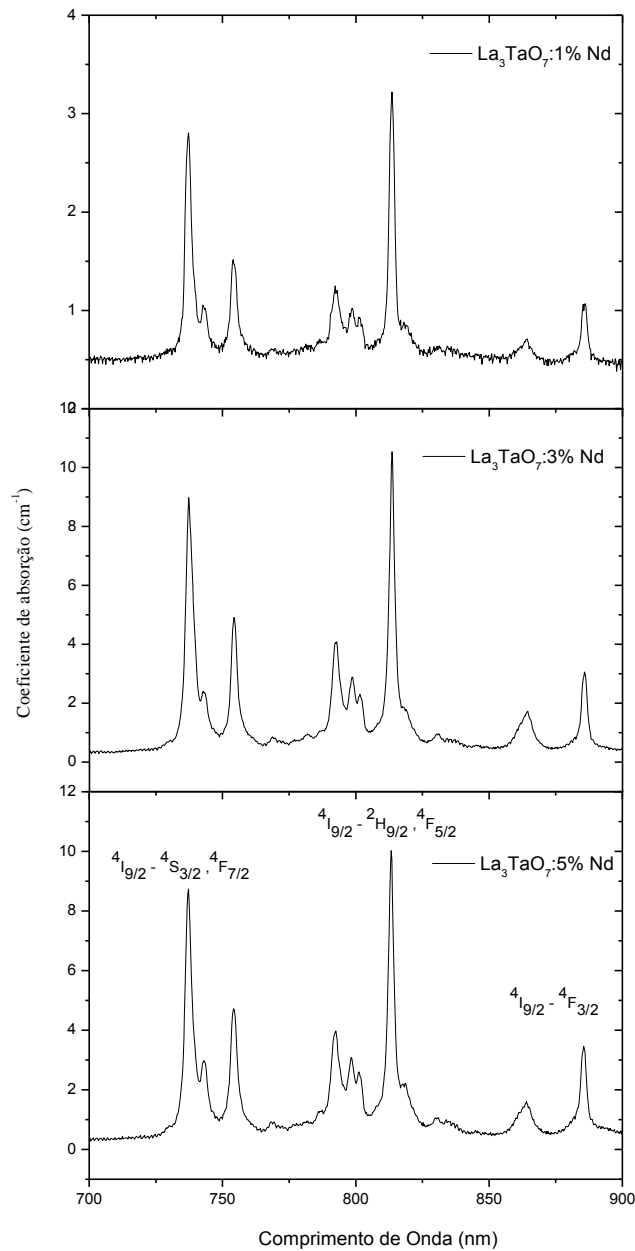


Figura 56 – Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra  $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%).

Os espectros foram convertidos para coeficiente de absorção conforme apresentado na equação 31. Todas as bandas deste íon foram visualizadas, diferenciando nas intensidades de seus picos, como mostrado para a fibra dopada com 1 mol% de Nd, onde a absorção ocorre de maneira menos intensa. A transição em torno de 810 nm é particularmente interessante para o bombeio com lasers de diodo como discutido anteriormente. A temperatura ambiente, a largura meia altura (FWHM) para esta banda é de aproximadamente 2,6 nm para as fibras dopadas. Estes valores são da mesma ordem de grandeza de cristais como  $\text{YVO}_4:\text{Nd}$  ~2 nm (115) e  $\text{YAG}:\text{Nd}$  ~0.9 nm.

Na figura 57 são apresentados os espectros de luminescência das fibras dopada com 1, 3 e 5 mol% de  $\text{Nd}^{3+}$  obtidos em temperatura ambiente e excitação de 807 nm. Foi possível observar a emissão típica do  $\text{Nd}^{3+}$  na região do infravermelho próximo (1064 nm), como ilustrado no diagrama parcial dos níveis de energia visto ao lado. O valor da largura meia altura da banda centrada em 1064 nm foi de 10 nm para todas as composições. Este valor é da mesma ordem de grandeza de cristais como  $\text{YAG:Nd} \sim 5$  nm (116),  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd} \sim 6,4$  nm (117) e  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd} \sim 12$  nm (1)

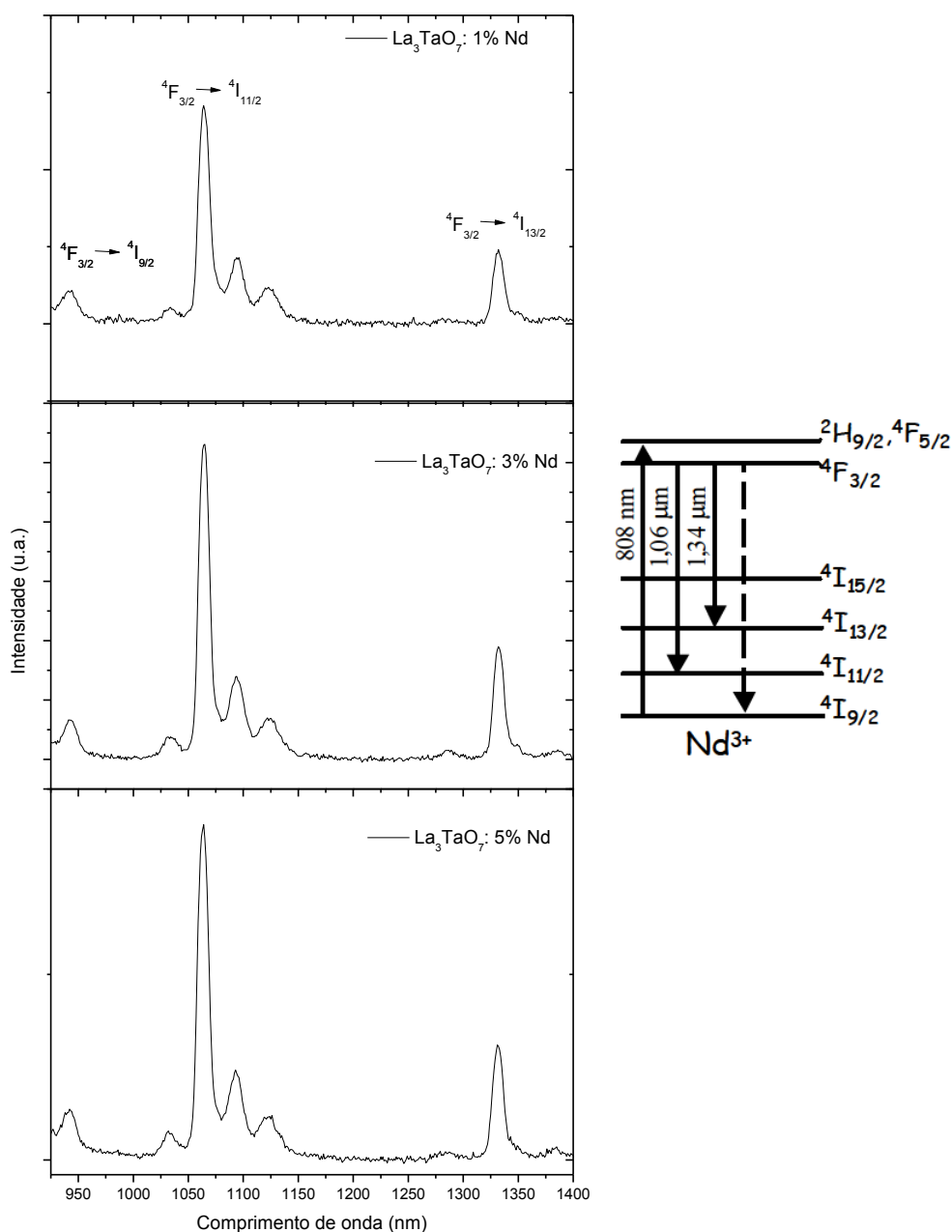


Figura 57 - Espectro de luminescência da fibra  $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) obtidos à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 807$  nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .



### 5.3.2 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) para verificar possíveis alterações na estrutura cristalina e o estudo de suas propriedades ópticas. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 50.

Medidas de difração de raios X foram realizadas no pó das fibras puras e dopadas (5 mol%), como ilustra a figura 58. O resultado evidencia que não houve o aparecimento de fase secundária. Também é observado que a intensidade de alguns picos se altera devido a substituição do íon terra rara (Tm) com o íon  $\text{La}^{3+}$  na rede cristalina.

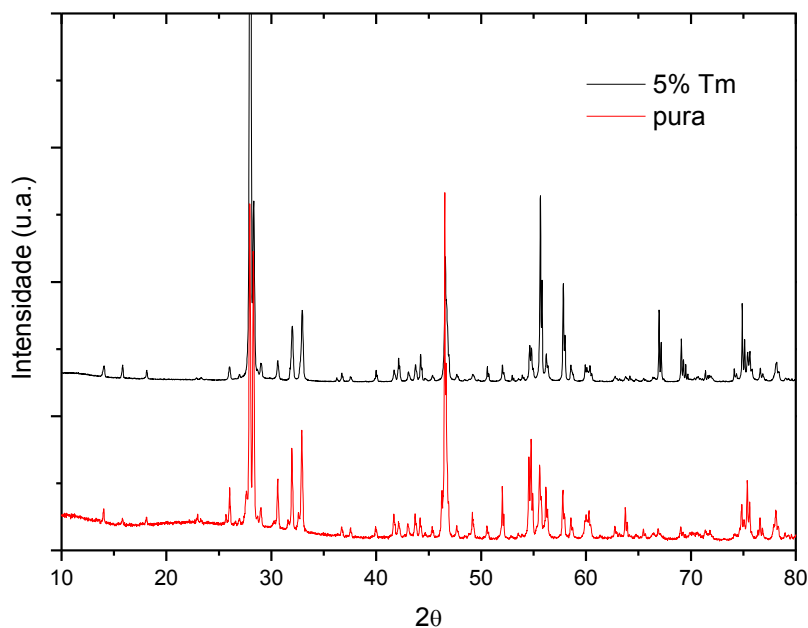


Figura 58 - Difratoograma de raios X do composto  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  puro e  $\text{La}_{2.95}\text{Tm}_{0.05}\text{TaO}_7$ .

Os espectros da figura 59 correspondem a absorção de uma fibra  $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%). As transições características do íon  $\text{Tm}^{3+}$  em torno de  $690\text{ nm}$  ( ${}^3\text{H}_6 - {}^3\text{F}_{2,3}$ ) e  $800\text{ nm}$  ( ${}^3\text{H}_6 - {}^3\text{H}_4$ ) foram observadas.

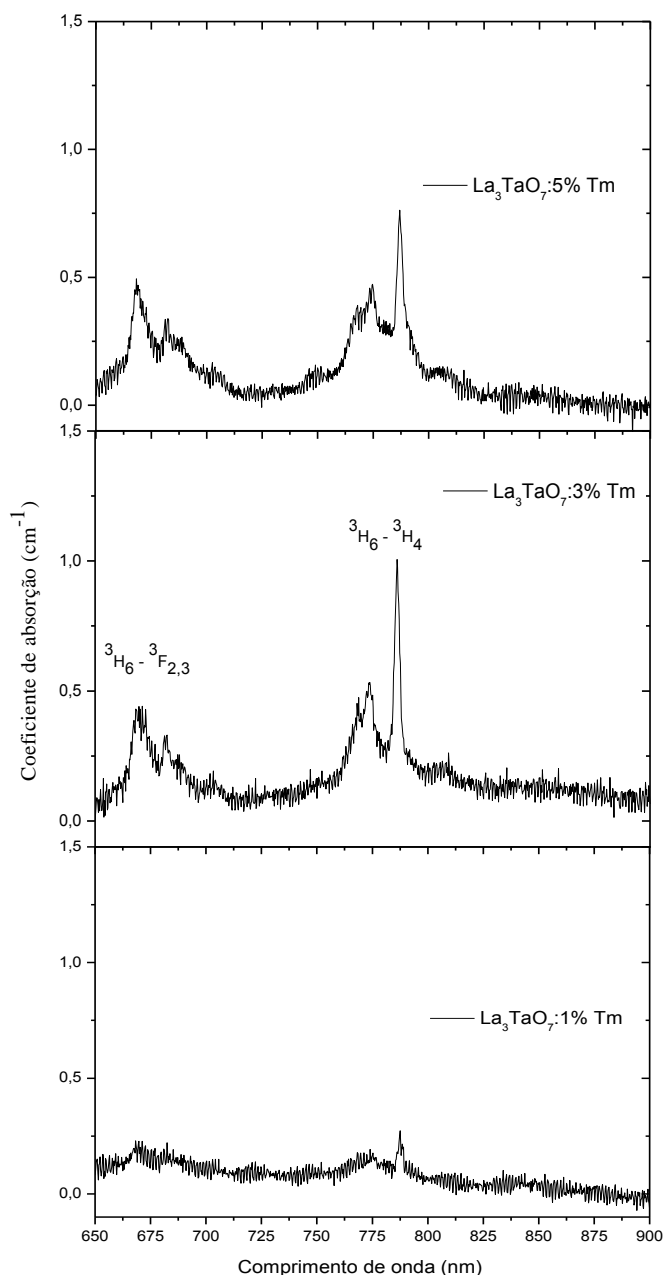


Figura 59 – Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra  $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%).

As principais bandas desse íon foram observadas, diferenciando nas intensidades de seus picos. Na fibra dopada com 1% de Tm, a absorção ocorre de maneira menos intensa, e sua intensidade é somente um pouco maior que o ruído do equipamento. Mesmo assim as bandas são observadas. A temperatura ambiente, a largura meia altura (FWHM) da banda em torno de 800 nm é de aproximadamente 3,5 e 4,2 nm para as fibras dopadas com 3 e 5% respectivamente. Estes valores são da mesma ordem de grandeza de cristais como  $\text{YVO}_4:\text{Tm}$  (~5 nm) (115).

Na figura 60 são apresentados os espectros de luminescência para as fibras dopadas com 1, 3 e 5 mol% de  $\text{Tm}^{3+}$  obtidos em temperatura ambiente e excitação de 476 nm, no qual é possível observar a emissão típica do  $\text{Tm}^{3+}$  em torno de 650 nm e 800 nm.

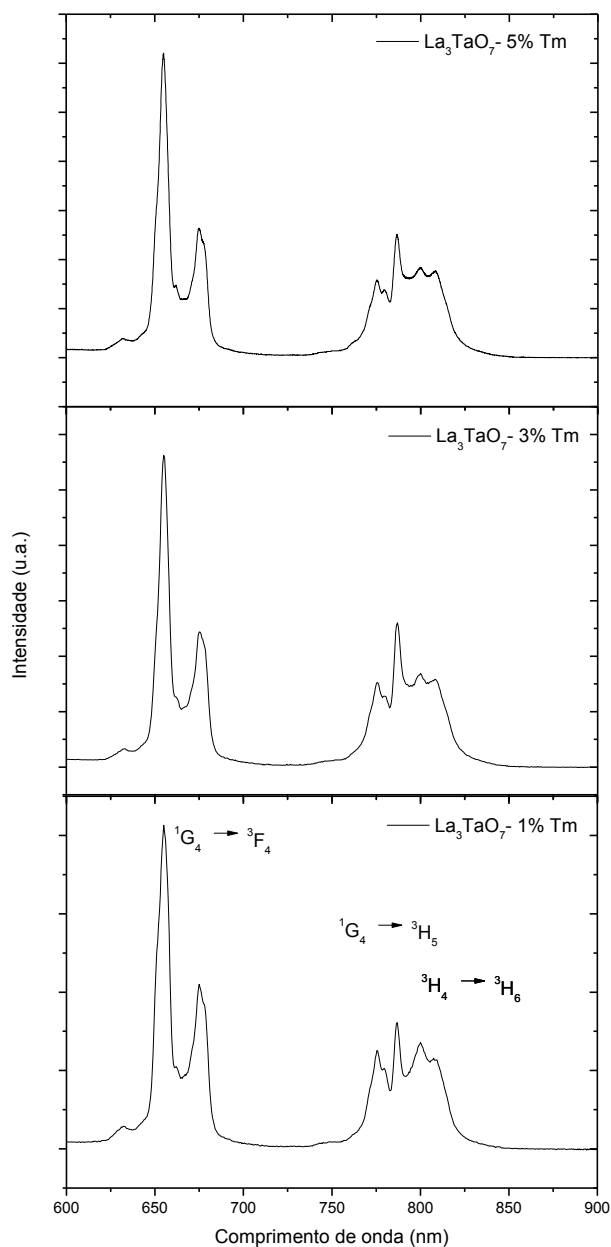


Figura 60 - Espectro de luminescência da fibra  $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 476$  nm.

Percebe-se que os espectros de luminescência do composto  $\text{La}_{3-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) não sofrem grandes variações na largura das bandas e em suas intensidades, com o aumento da concentração do dopante. Isto significa que não há variação estrutural na rede cristalina com a incorporação do dopante.

### 5.3.3 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{3-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_7$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{3-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) para um estudo de suas propriedades ópticas. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 50.

Na figura 61 são apresentados os espectros de luminescência das fibras dopada com 1, 3 e 5% de  $\text{Eu}^{3+}$ , obtidos em temperatura ambiente e excitação de 413 nm, na qual é possível observar as emissões típica do  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_{j=0-4}$ ) na região entre 550 nm a 720 nm.

Nota-se uma modificação no espectro de luminescência, principalmente quando comparamos a fibra com 1 mol% com as de 3 e 5 mol%. Novos picos em torno de 570, 623, 655 e 673 nm surgem com o aumento da concentração do dopante. Percebe-se também o aumento da intensidade da banda em torno de 590 nm.

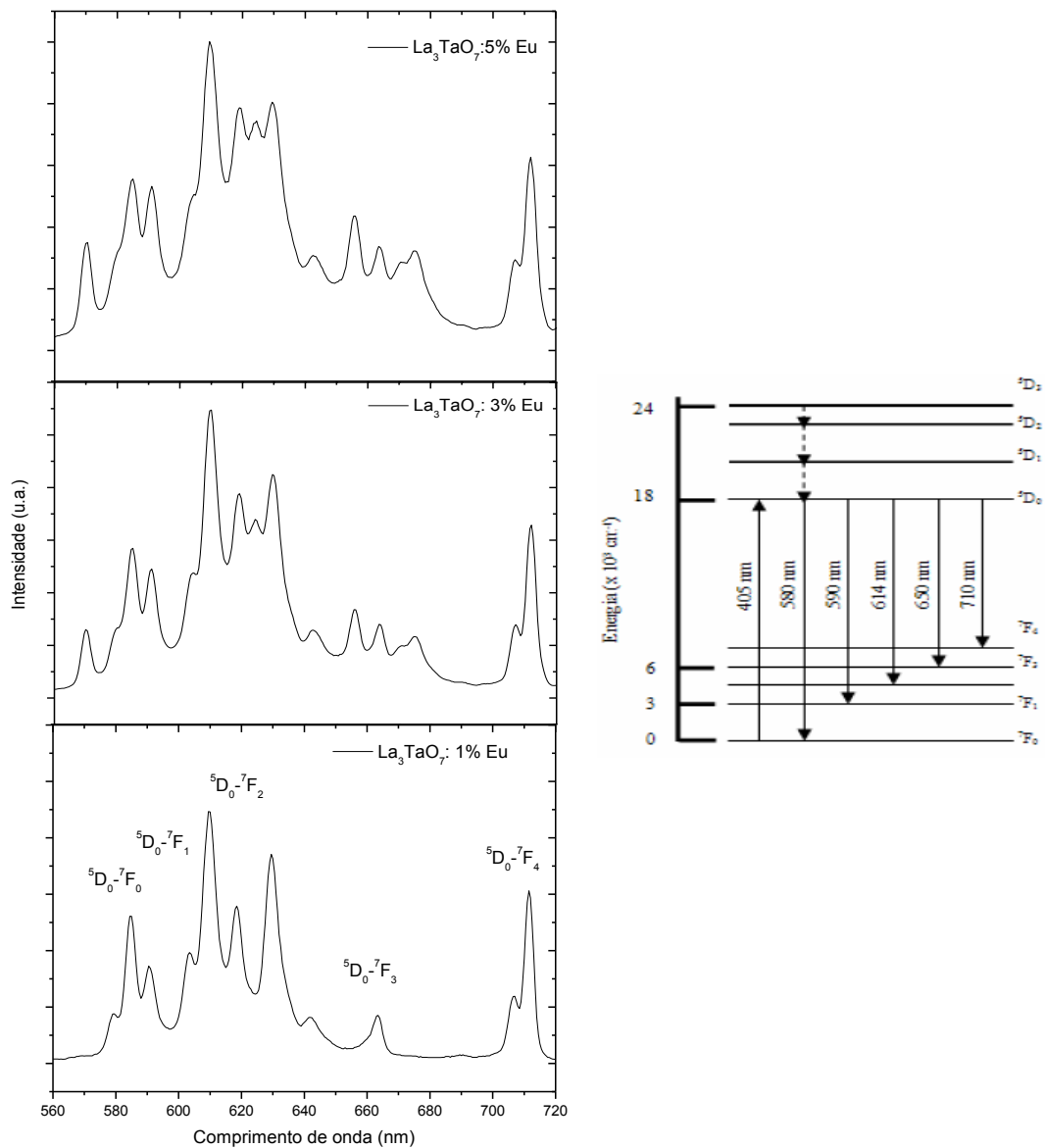


Figura 61 - Espectro de luminescência da fibra La<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>TaO<sub>7</sub> (x=1, 3 e 5 mol%) obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 413$  nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon Eu<sup>3+</sup>.

O surgimento da banda em 570 nm (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub>) indicam a presença de mais um sítio de baixa simetria. O aumento da intensidade da banda em 590 nm (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>), (o que faz a razão entre <sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>/<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub> diminuir), comprova este fato. O aparecimento da banda em 623 nm (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) evidencia que este novo sítio de baixa simetria está afetando o campo cristalino (110). Como a transição (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3</sub>) possui tanto a consideração elétrica (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>), quanto magnética (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>) (118), esta transição também é afetada por esse novo sítio, comprovado pelo aparecimento das bandas em 655 e 673 nm.

Um estudo mais detalhado do aparecimento deste novo sítio, através de medidas de difração de raios X, espectroscopia Raman e medidas de fotoluminescência a baixa temperatura serão realizadas em um futuro trabalho.

#### 5.4 Crescimento e caracterização de fibras de LaTaO<sub>4</sub>

Fibras monocristalinas de LaTaO<sub>4</sub> foram crescidas com diâmetros que variaram de 300 a 800  $\mu\text{m}$  e comprimento de 40 mm. As fibras foram puxadas inicialmente com uma velocidade de 42 mm/h. Durante o processo, observações realizadas por uma janela óptica mostravam que as fibras em crescimento eram transparentes. Porém, ao desligar o feixe do laser, as fibras trincavam, tornando-se quebradiças e opacas, conforme apresentado na figura 62.

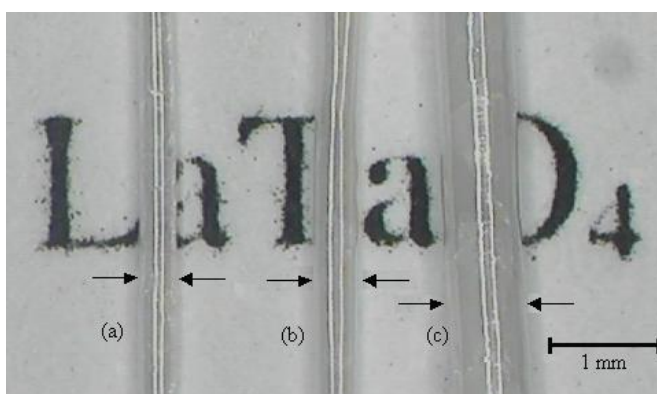


Figura 62 - Fibras de LaTaO<sub>4</sub> com diferentes diâmetros. (a)  $d = 360 \mu\text{m}$ , (b)  $d = 500 \mu\text{m}$ , (c)  $d = 750 \mu\text{m}$ .

Algumas estratégias experimentais como mudar a velocidade de crescimento (variando de 12 até 120 mm/h) e diminuir a taxa de resfriamento do laser ( $\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) foram realizadas. No entanto, em todos os procedimentos, as fibras continuavam trincando.

A figura 63 ilustra o difratograma de raios X obtidos a partir do método do pó das fibras trincadas. As informações estruturais encontradas após o refinamento foram: fase monoclínica, com grupo espacial  $P2_1/c$  e parâmetros de rede  $a = 7,656$  (0,001),  $b = 5,580$  (0,001),  $c = 7,828 \text{ \AA}$  (0,001) e  $\beta = 101,51^\circ$  (0,01). Os valores dos principais parâmetros do refinamento são apresentados na tabela 9.

Como observado na tabela 9, foram encontrados baixos valores dos índices de  $R_{\text{Bragg}}$  e  $R_{\text{WP}}$ . Os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento estão de acordo com os

reportados na literatura (56). De acordo com Pei (52), esta estrutura é a encontrada em baixas temperaturas.

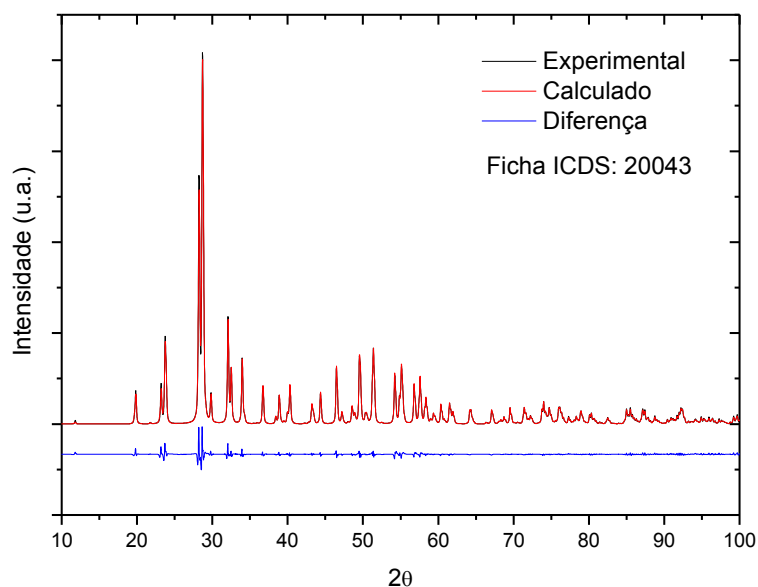


Figura 63 - Difratoograma de raios X de pó das fibras trincadas de  $\text{LaTaO}_4$ .

Tabela 9 - Valores dos principais parâmetros de refinamento da estrutura do pó da fibra de  $\text{LaTaO}_4$ .

Parâmetros do refinamento	Valores obtidos
$R_{WP}$	6%
$R_B$	2%
Densidade	6,801 g/cm <sup>3</sup>
Volume	327,7 (1) Å <sup>3</sup>

Tal efeito ocorre devido a uma transição de fases da ortorrômbica para monoclinica durante o resfriamento. Uma porção do pó foi utilizado para a realização de medidas de DTA, a fim de determinar a temperatura dessa transição de fase, como ilustrado na figura 64.

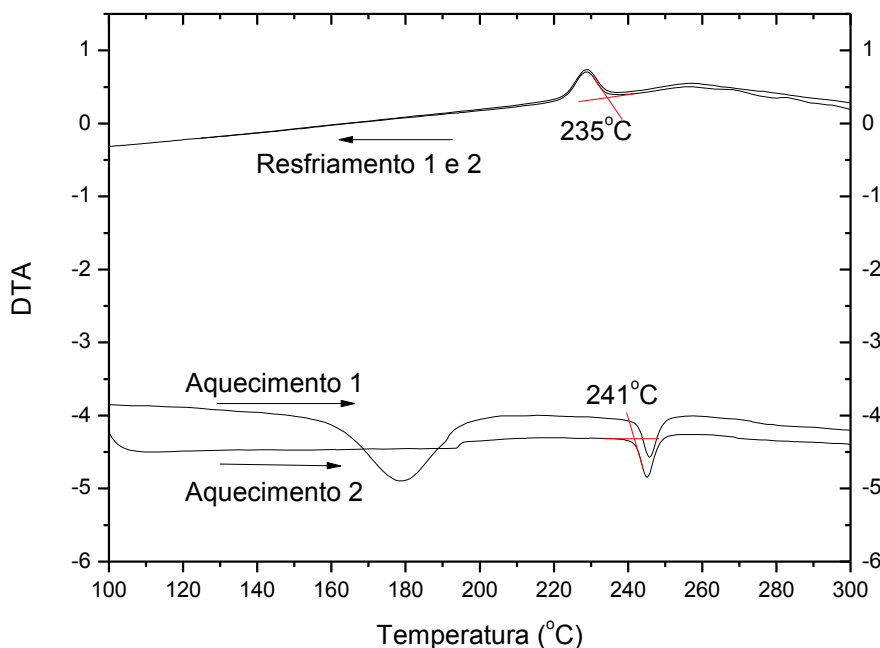


Figura 64 - Curvas de DTA do composto  $\text{LaTaO}_4$  durante o aquecimento e resfriamento.

Como observado na figura 64, à temperatura de transição de fase do composto puro ocorre em torno de  $241^\circ\text{C}$ , no aquecimento e  $235^\circ\text{C}$  no resfriamento.

Um pico em  $180^\circ\text{C}$  foi observado no primeiro aquecimento, porém desaparece após o segundo. Uma explicação para tal efeito seja a eliminação de tensões internas presentes nas fibras, depois de ocorrido a transição de fase.

Vullum (56) realizou um estudo sobre a transição de fases do sistema  $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  para  $x=1$  e  $x=0,8$ . Através de curvas de DSC, a transição de fases do composto  $\text{LaTaO}_4$  ocorre em  $235^\circ\text{C}$  (valor próximo ao encontrado em nossos estudos), enquanto que para o composto  $\text{LaNb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_4$ , essa temperatura muda para  $100^\circ\text{C}$ .

Foi decidido realizar um estudo similar ao de Vulum, para verificar se ocorre alguma modificação no valor temperatura de transição de fases, com a incorporação de um dopante. O íon terra rara escolhido foi o  $\text{Nd}^{3+}$  em concentração de 5 mol%, substituindo pelo íon  $\text{La}^{3+}$ , como já realizado para o composto  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ .

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{TaO}_4$ . Não aumentamos a concentração do dopante, pois o aparecimento de outras fases poderia ocorrer, e mesmo que as fibras crescessem transparentes, a sua aplicação para laser, por exemplo, seria descartada.

As condições de crescimento foram às mesmas utilizadas da fibra pura. Porém, após de desligamento do laser, as fibras continuavam trincando. Medidas de DTA realizadas no pó da fibra dopada com  $\text{Nd}^{3+}$  mostraram um aumento no valor da temperatura de transição de fases para  $310^\circ\text{C}$ , como ilustra a figura 65.



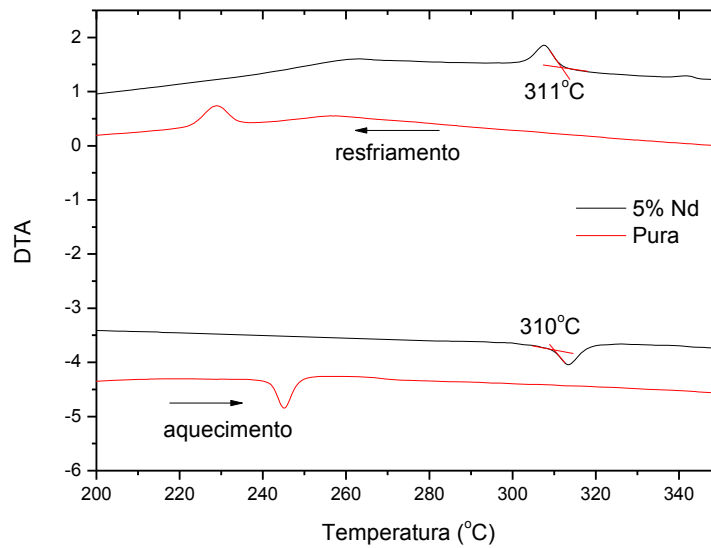


Figura 65 - Medidas de DTA do composto  $\text{LaTaO}_4$  puro e  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$  ( $x = 5 \text{ mol\%}$ ).

Em temperaturas acima de  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , a estrutura do  $\text{LaTaO}_4$  puro é ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 5,641$ ,  $b = 14,71$  e  $c = 3,940$ , enquanto que em temperaturas mais baixas, a estrutura é monoclinica com parâmetros de rede  $a = 7,5640$ ,  $b = 5,5792$ ,  $c = 7,8261$  e  $\beta = 101,51$ . Percebe-se uma variação muito brusca nos valores dos parâmetros de rede e nos ângulos destas estruturas, em uma temperatura muito menor que a de fusão do composto ( $T_m = 1930 \pm 20$ ). Mudanças muito acentuadas nos parâmetros de rede na estrutura cristalina provocam um aumento da tensão mecânica, e que no momento da transição de fases, a fibra trinca.

No caso do composto  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , transições de fases também ocorrem durante o resfriamento. Porém, como os valores dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas após a transição variam pouco e as fibras não trincavam, diferente com que ocorre para o composto  $\text{LaTaO}_4$ .

Um novo procedimento a ser realizado em trabalhos futuros é encontrar um composto que possua a mesma estrutura cristalina (parâmetros de rede parecidos e mesmo grupo espacial) do  $\text{LaTaO}_4$  na fase de baixa temperatura e que não possua transições de fases durante o resfriamento, para que possa ser utilizado como semente no puxamento.

## 5.5 Crescimento de cristais de $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ puros

Durante o processo de crescimento das fibras de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ , percebeu-se que a zona fundida não permanecia estável, provenientes de muitas bolhas de ar. Desta forma, as fibras cristalinas de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  cresciam com uma alta flutuação do diâmetro e com aparecimento de trincas internas. Uma maneira de estabilizar o crescimento foi realizar o processo chamado pulling-down, na qual o feixe de laser passa sobre o pedestal a alta potência, tornando-o mais denso.

Realizado este processo, a zona fundida se tornava mais estável e fibras cristalinas de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  foram crescidas com um diâmetro de  $(300 \pm 10) \mu\text{m}$  e comprimento de 40 mm, como apresentado na figura 66 a. As fibras foram puxadas com uma velocidade de 18 a 30 mm/h. Como observado na figura 66 b, fibras crescidas com um diâmetro superior a  $300 \mu\text{m}$  e velocidade de puxamento maior que 30 mm/h trincam durante o processo de crescimento. Estas fibras trincam devido ao elevado gradiente térmico.

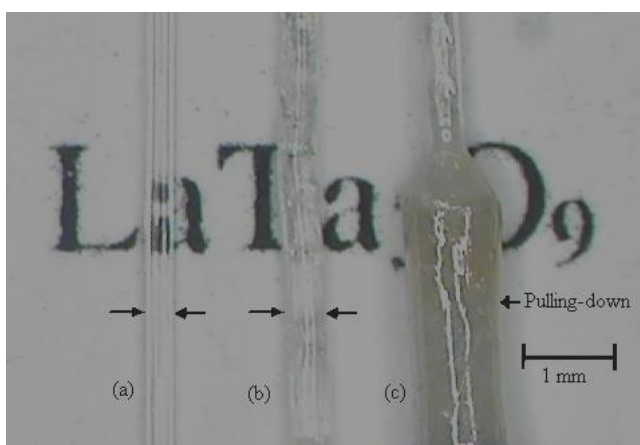


Figura 66 - Fibras de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  com diferentes diâmetros. (a)  $d = 300 \mu\text{m}$ , (b)  $d = 500 \mu\text{m}$ , (c) pedestal após realização da técnica Pulling-down.

Na figura 67 é apresentado um diagrama da velocidade de puxamento em função do diâmetro das fibras de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ , o qual permite estabelecer os parâmetros experimentais adequados para obter fibras transparentes e livres de trincas.

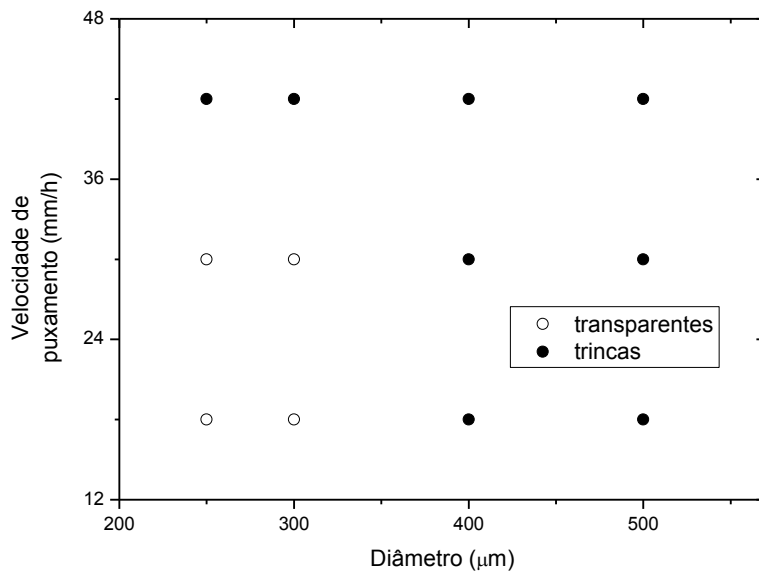


Figura 67 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  crescidas transparentes e livres de inclusão.

A figura 68 ilustra o difratograma de raios X obtidos a partir do pó de fibras transparentes e livres de trincas. As informações estruturais encontradas após o refinamento foram: fase tetragonal, com grupo espacial  $P4/mmm$  e parâmetros de rede  $a = 3,919 (0,001)$  e  $c = 7,909 (0,001)$  Å. Os valores dos principais parâmetros do refinamento são apresentados na tabela 10.

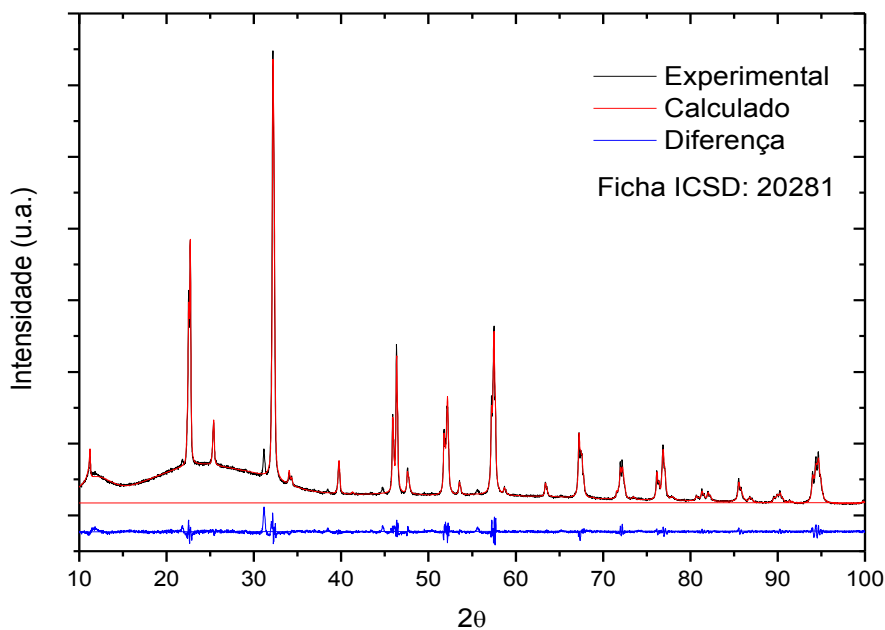


Figura 68 - Difratograma de raios X de pó das fibras transparentes e sem trincas de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ .

Tabela 10 - Valores dos principais parâmetros de refinamento da estrutura do pó da fibra de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ .

Parâmetros do refinamento	Valores obtidos
$R_{WP}$	4,5%
$R_B$	3%
Densidade	7,502 g/cm <sup>3</sup>
Volume	121,5 (1) Å <sup>3</sup>

Alguns picos, em torno de 31° e 45° não foram refinados, pois estes são atribuídos ao porta amostra utilizado na realização das medidas. Esta é a mesma explicação da região abaulada no início do difratograma. Mesmo assim, os fatores  $R_{wp}$  e  $R_B$  encontrados foram baixos.

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas na fibra pura de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ , tanto com incidência perpendicular e paralela ao eixo de crescimento. Esta medida é apresentada na figura 69.

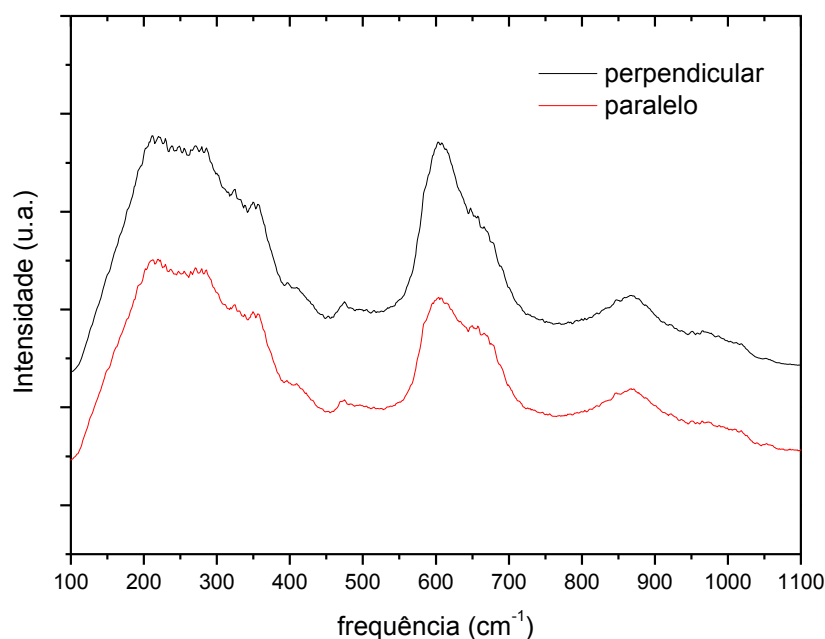


Figura 69 - Espectros Raman a temperatura ambiente de compostos  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  com incidência do feixe de laser: perpendicular e paralelo ao eixo de crescimento.

Segundo Lagula (119), picos em torno de 200 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e em 650  $\text{cm}^{-1}$  são esperados para este composto, igualmente ao observado em nossos resultados (figura 68). Abe (51) atribui picos em torno de 700 aos modos de estiramento Ta-O e em 300  $\text{cm}^{-1}$  aos modos de flexão do Ta-O-Ta. A energia máxima dos fônons para o composto  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  é de 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Percebe-se uma semelhança muito grande entre os espectros Raman do composto  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  com relação à incidência do feixe do laser paralelo e perpendicular ao eixo de crescimento.

### 5.5.1 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol %), para verificar suas propriedades ópticas através de medidas de absorção óptica e espectroscopia de luminescência. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 67.

Os espectros de absorção óptica da fibra de  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) são apresentados na figura 70. Os espectros contêm os três conjuntos de bandas espectrais típicas correspondentes às transições a partir do nível fundamental  $^4I_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  para os níveis excitados. A temperatura ambiente, a largura da meia altura (FWHM) para a banda em torno de  $810$  nm é de aproximadamente  $10$  nm para as fibras dopadas.

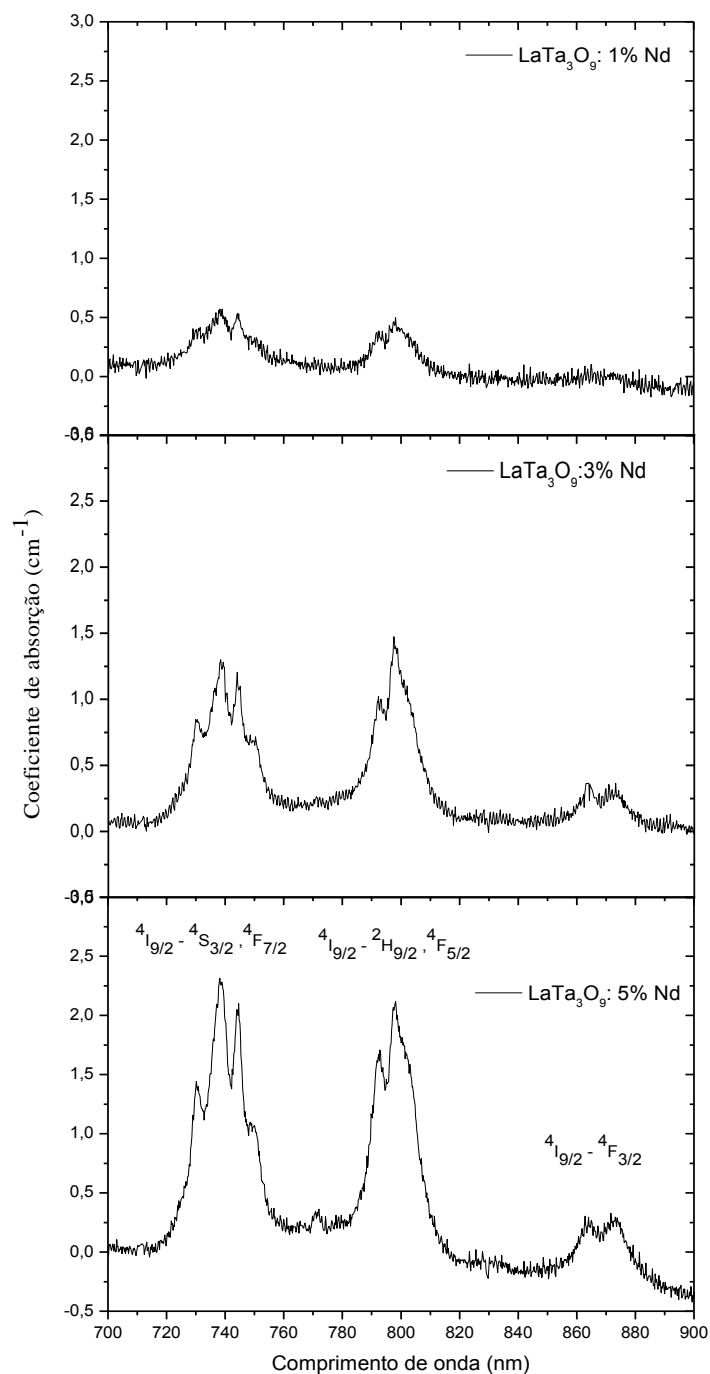


Figura 70 - Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%).

Na figura 71 são apresentados os espectros de luminescência das fibras dopadas, obtidos em temperatura ambiente e excitação de 807 nm, no qual é possível observar a emissão típica do  $\text{Nd}^{3+}$  na região do infravermelho próximo (1064 nm). O espectro da figura 71 foi normalizado em sua máxima intensidade e a largura meia altura da banda na região em torno de 1064 nm foi de 20 nm para as fibras dopadas.

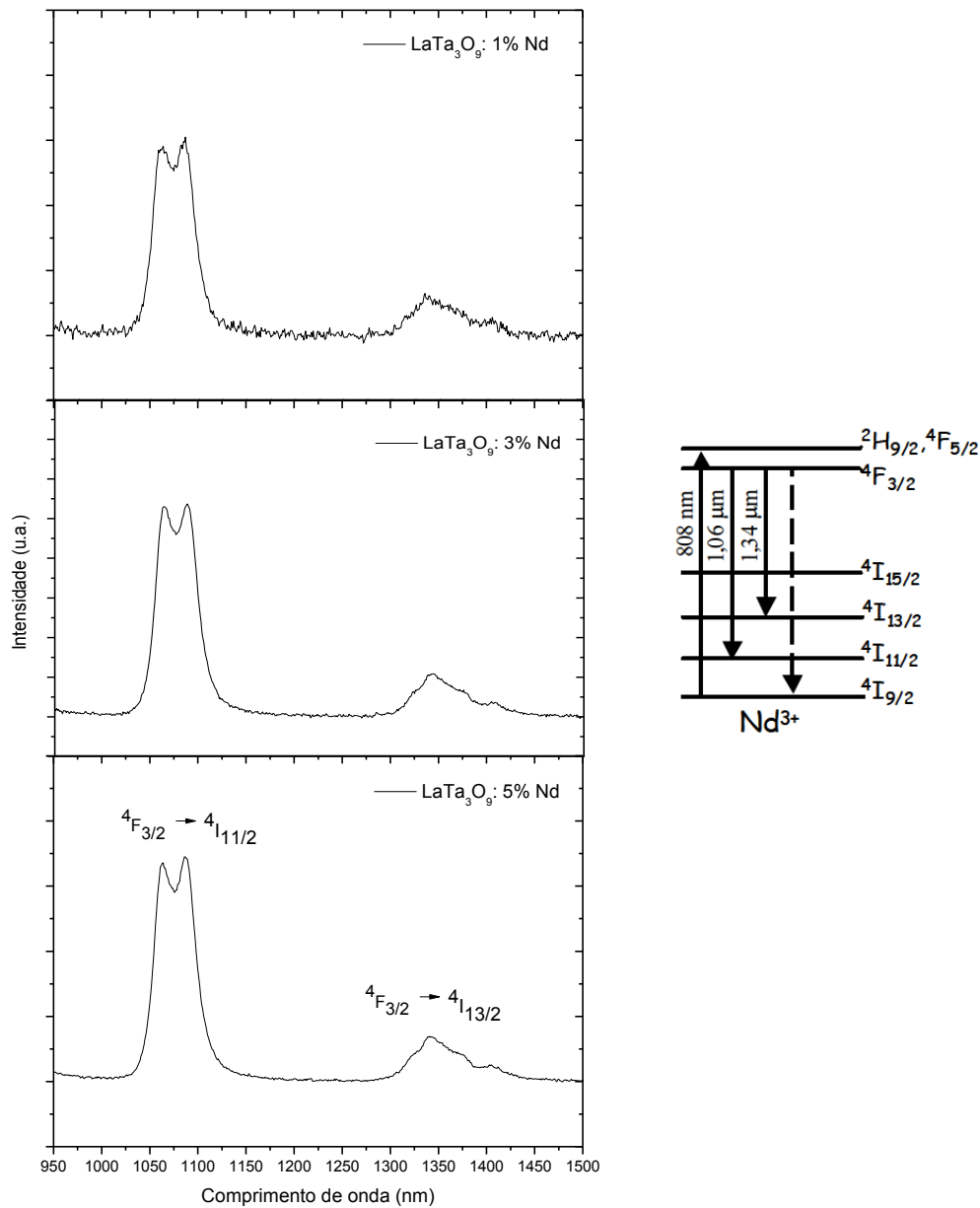


Figura 71 - Espectro de luminescência da fibra  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x=1, 3$  e  $5$  mol%) obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 807$  nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

### 5.5.2 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) para o estudo de suas propriedades ópticas através de medidas de absorção óptica e espectroscopia de luminescência. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 67.

O espectro da figura 72 corresponde o espectro de absorção óptica das fibras  $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{TaO}_7$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%). As transições características do íon  $\text{Tm}^{3+}$  em torno de  $690$  nm ( ${}^3\text{H}_6 - {}^3\text{F}_{2,3}$ ) e  $800$  nm ( ${}^3\text{H}_6 - {}^3\text{H}_4$ ) foram observadas.

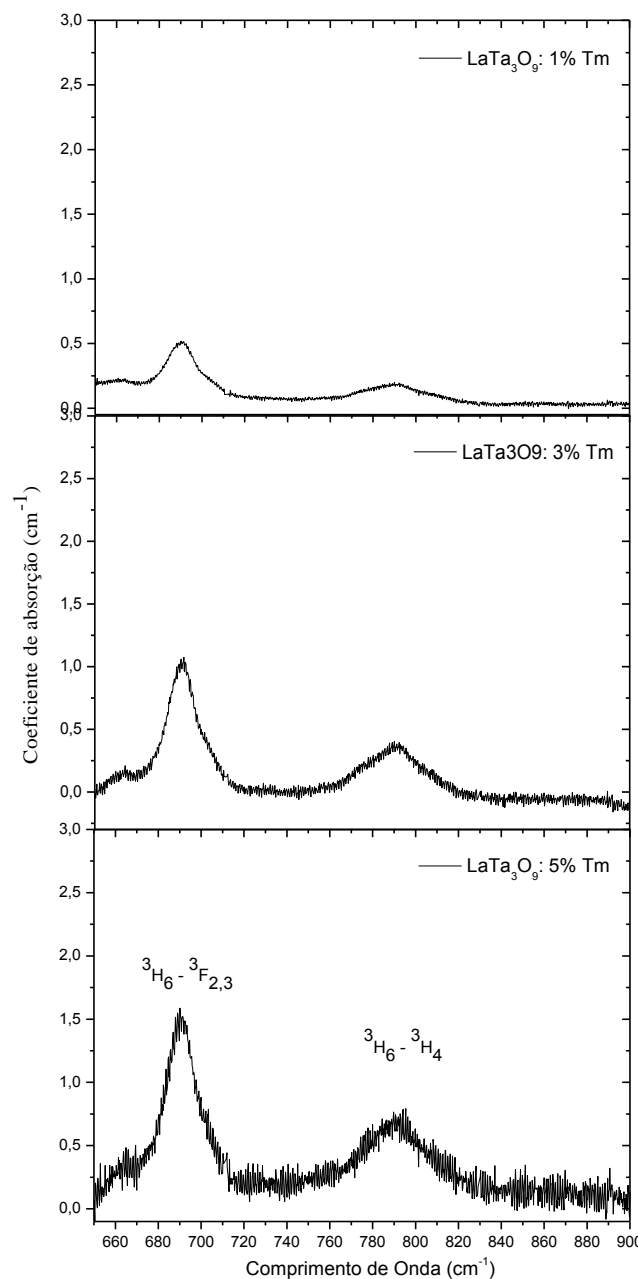


Figura 72 – Espectros de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra  $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%).

Como visualizado no espectro de absorção óptica da figura 72, a intensidade das bandas características do terra rara aumenta com a concentração do dopante. Porém, diferente das bandas observadas para o composto  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  dopado com o mesmo terra rara, as linhas de absorção se tornaram bandas mais largas e com um ruído mais elevado. A temperatura



ambiente, o valor da largura da meia altura para a banda em torno de 810 nm é de aproximadamente 17 nm, 14 e 10 nm para as fibras dopadas com 1, 3 e 5% respectivamente.

Na figura 73 são apresentados os espectros de luminescência das fibras dopadas com 1, 3 e 5 mol% de  $\text{Tm}^{3+}$  obtidos em temperatura ambiente e excitação de 476 nm, no qual é possível observar a emissão típica do  $\text{Tm}^{3+}$  em torno de 650 nm e 800 nm.

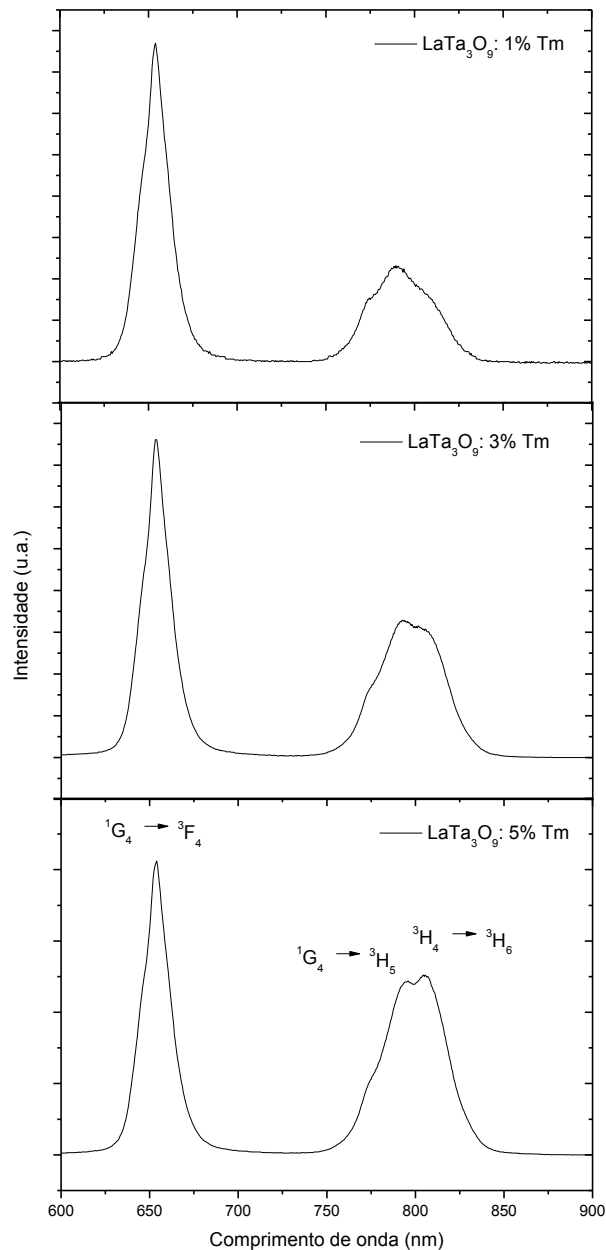


Figura 73 - Espectro de luminescência da fibra  $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x=1, 3$  e  $5$  mol%) obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 476$  nm.

Percebe-se nos espectros de luminescência do composto  $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x=1, 3$  e  $5$  mol%) um aumento na intensidade da banda em torno de 808 nm ( ${}^3\text{H}_4$ - ${}^3\text{H}_6$ ) com o aumento da

concentração. O valor da largura meia altura em torno desta banda é de 16, 19 e 22 nm para as fibras dopadas com 1, 3 e 5 mol% respectivamente.

### 5.5.3 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x = 1, 3$  e  $5$  mol%) para o estudo de suas propriedades ópticas através de medidas de espectroscopia de luminescência. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 67.

Na figura 74 são apresentados os espectros de luminescência das mesmas fibras dopadas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e com  $\lambda_{exc} = 413$  nm.

Nota-se que nenhuma alterações nas bandas nos espectros de luminescência com o aumento da concentração do dopante. A presença de um único pico em torno de 803 nm ( $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ ) indica que há pelo menos um sítio de simetria não centrossimétrico. A não redução na intensidade da transição ( $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_1$ ) confirma este fato.

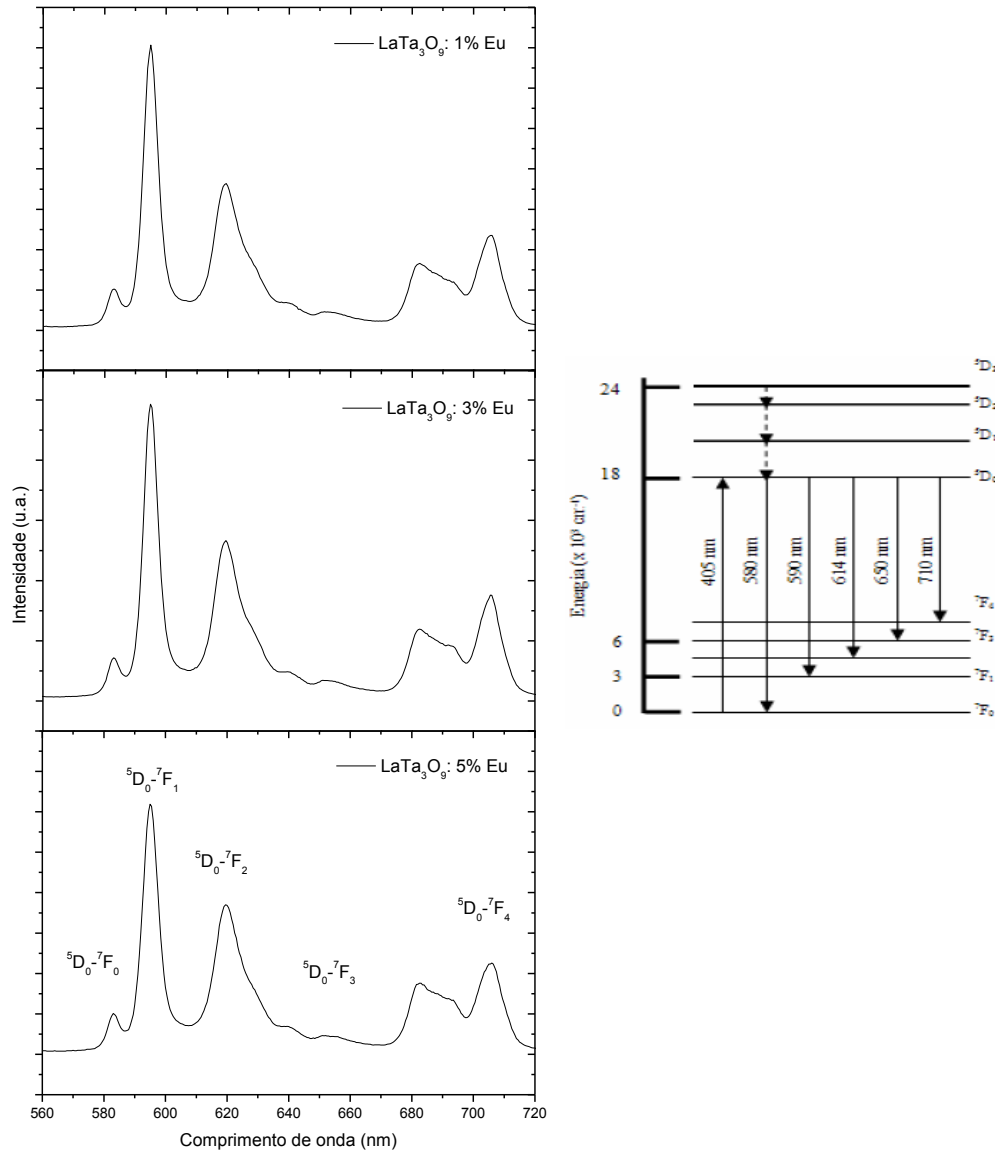


Figura 74 - Espectro de luminescência da fibra  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$  ( $x=1, 3$  e  $5$  mol%) obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 413$  nm. Ao lado é representado o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 5.6 Crescimento de cristais de $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ puros

Durante o aquecimento a laser do pedestal, o mesmo não formava uma zona fundida definida, o que dificultava sua junção com a semente. Após várias tentativas, e realizando o processo pulling-down, a junção entre o pedestal e a semente tornou-se um pouco mais estável, possibilitando o crescimento de fibras monocristalinas de  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ , com diâmetros que variam de 300 a 500  $\mu\text{m}$ , mas comprimentos de apenas 20 mm. As fibras foram puxadas com velocidades de 48 a 90 mm/h, como ilustrado na figura 75.

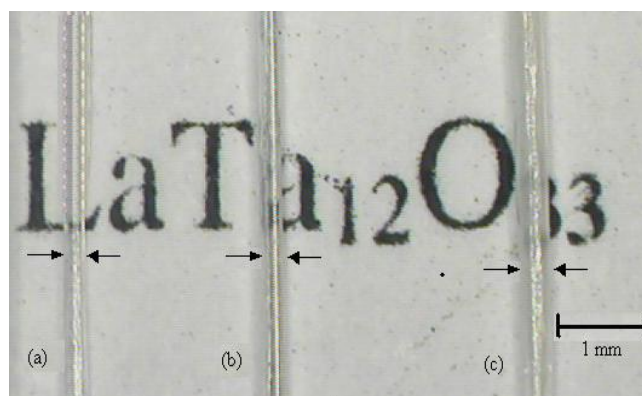


Figura 75 - Fibras de  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  com diferentes diâmetros: (a)  $d = 300 \mu\text{m}$ , (b)  $d = 350 \mu\text{m}$ , (c)  $d = 450 \mu\text{m}$ .

Como observado na figura 75, fibras crescidas com um diâmetro superior a  $350 \mu\text{m}$  trincam durante o processo de crescimento. Fibras crescidas com uma velocidade inferior a  $60 \text{ mm/h}$  também apresentaram pequenas trincas e variações no diâmetro, devido à instabilidade da zona fundida. Um diagrama de velocidade de puxamento em função do diâmetro é ilustrado na figura 76. Utilizando velocidades de puxamento superiores a  $90 \text{ mm/h}$ , a zona fundida também se torna muito instável, dificultando o crescimento de fibras com um diâmetro constante.

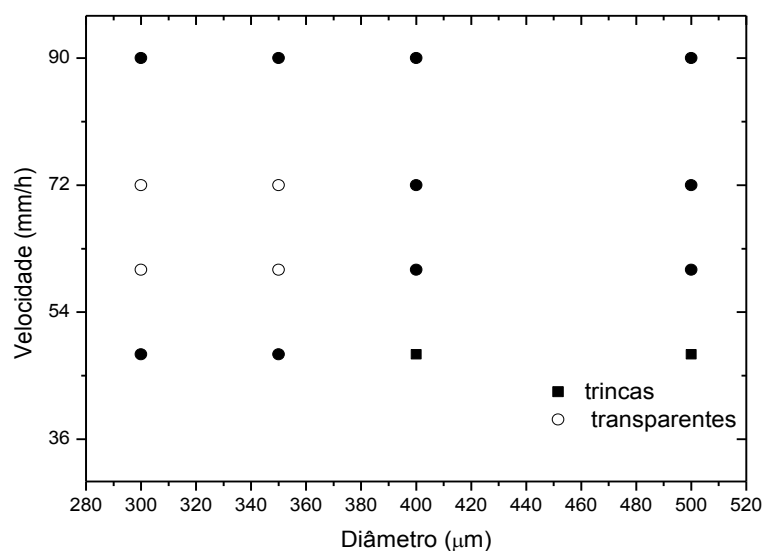


Figura 76 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  transparentes livres de inclusões.

Um conjunto destas fibras transparentes e livres de trincas foi triturado para a realização de medidas de difração de raios X (método do pó), como apresentado na figura 77. Apenas uma ficha no banco de dados do JCPDS é apresentada para este composto.

Neste caso, os picos da ficha foram comparados com os do difratograma de raios X obtido.

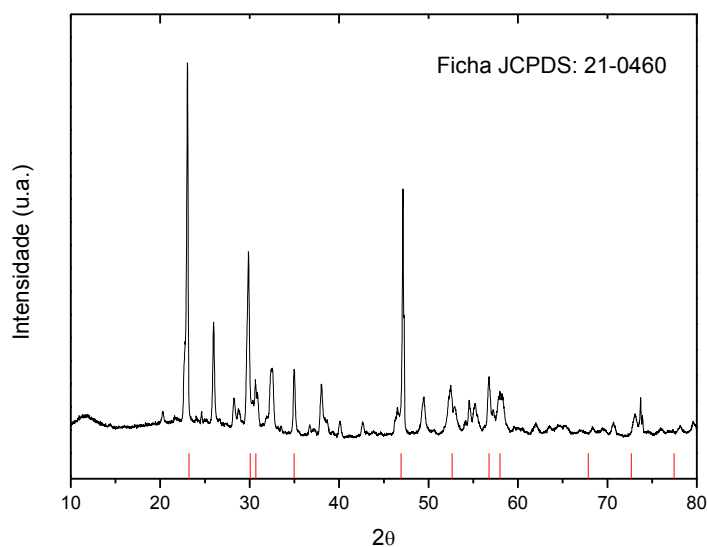


Figura 77 – Difratograma de raios X do composto  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  puro, comparado com a ficha da coleção JCPDS.

Os poucos picos existentes na ficha cristalográfica conferem com o difratograma obtido. Porém, a ficha não apresenta nenhum dado estrutural (estrutura, parâmetros de rede e grupo espacial). No artigo referente à ficha cristalográfica (27), nenhum comentário sobre estes dados são fornecidos. Neste caso, não se pode afirmar que o composto obtido possua fase única. Outra consideração é que a ficha cristalográfica utilizada está incompleta.

Devido à dificuldade na obtenção destas fibras, e pela pouca quantidade de artigos científicos sobre o composto, decidiu-se realizar um estudo mais detalhado de suas propriedades estruturais e ópticas como sugestão para trabalhos futuro.

### 5.7 Crescimento de cristais de $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ puros

Fibras cristalinas de  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  foram crescidas com diâmetros de 350 a 500  $\mu\text{m}$  e comprimento de 30 mm. As fibras foram puxadas com velocidades de 12 a 30 mm/h, conforme ilustra a figura 78.

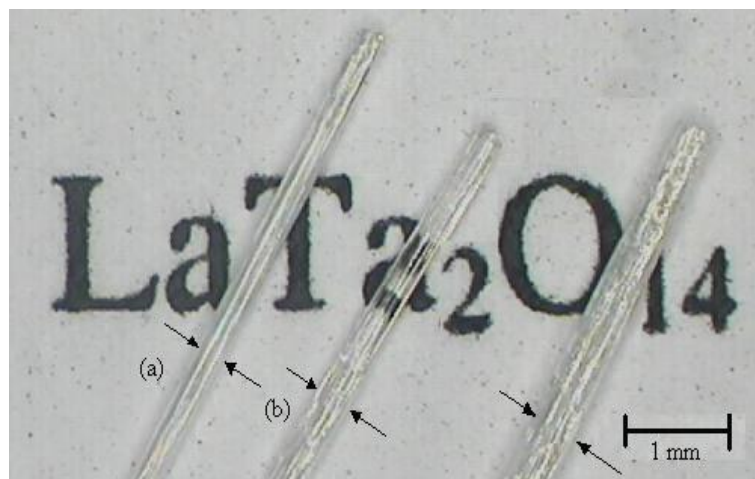


Figura 78 - Fotografia da fibra de  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  com diferentes diâmetros e velocidades de puxamento: (a)  $d = 350 \mu\text{m}$ ,  $v_p = 30 \text{ mm/h}$ , (b)  $d = 350 \mu\text{m}$ ,  $v_p = 12 \text{ mm/h}$  e (c)  $d = 450 \mu\text{m}$ ,  $v_p = 12 \text{ mm/h}$ .

Percebe-se que com baixas velocidades de puxamento, fibras de  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  não crescem totalmente transparentes devido a presença de pequenas trincas ao longo da fibra, como observado na figura 78. Fibras com diâmetros menores a  $350 \mu\text{m}$  apresentavam o mesmo problema. Algumas destas fibras que apresentavam seções transparentes ou pequenas micro-trincas foram trituradas para a realização de medidas de difração de raios X pelo método do pó. O difratograma obtido foi comparado com uma ficha do software JCPDS, como ilustrado na figura 79.

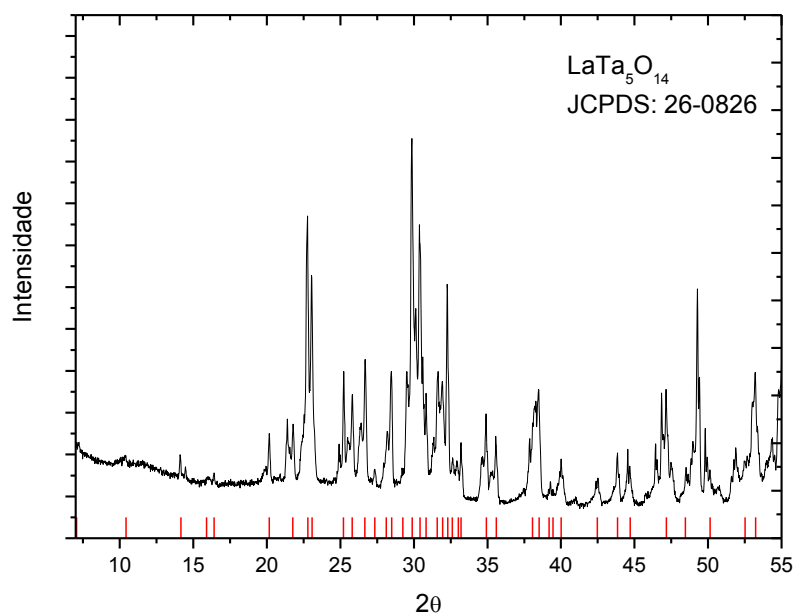


Figura 79 – Difratograma de raios X de pó das fibras do composto  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  puro.

As informações estruturais encontrados após a comparação foram: fase ortorrômbica com grupo espacial  $Cmmm$  e parâmetros de rede  $a = 17,59$ ,  $b = 16,98$  e  $c = 3.851$  Å.

Medidas de DTA realizada no pó deste composto não mostraram nenhum pico endo/exotérmico durante o aquecimento até  $1450$  °C, indicando que não há transição de fases neste intervalo de temperatura.

Em virtude da dificuldade em se obter fibras transparentes com diâmetros relativamente grandes, a baixa velocidade de crescimento, o aparecimento de trincas ao longo da fibra e a quantidade baixa de artigos referentes ao composto, foi decidido que um estudo mais detalhado de suas propriedades estruturais e ópticas fica como sugestão para trabalhos futuros.

### 5.8 Crescimento de cristais de $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ puros

As fibras de  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  foram crescidas transparentes e livres de trincas com diâmetros que variam de  $250$  a  $400$   $\mu\text{m}$ , e com uma velocidade de puxamento de até  $90$  mm/h. O comprimento obtido foi de  $50$  mm. Uma imagem destas fibras crescidas com diferentes diâmetros é ilustrada na figura 80.

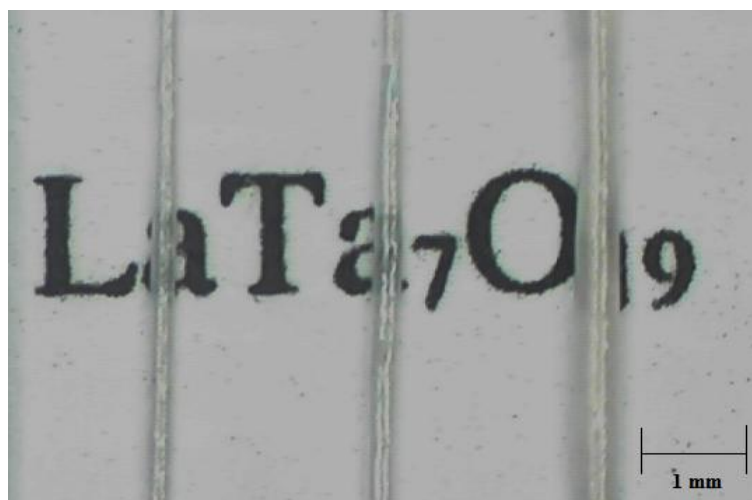


Figura 80 - Fibras de  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  com diferentes diâmetros: (a)  $d = 350$   $\mu\text{m}$ , (b)  $d = 400$   $\mu\text{m}$ , (c)  $d = 500$   $\mu\text{m}$

Fibras de  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  crescidas com um diâmetro acima de  $350\ \mu\text{m}$  e com uma velocidade de puxamento maior que  $90\ \text{mm/h}$  trincam durante o processo de crescimento, como apresentado na figura 80 c.

Na figura 81 é apresentado um diagrama da velocidade de puxamento em função do diâmetro da fibra, o qual permite estabelecer os parâmetros experimentais adequados para se obter fibras do composto  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  transparentes e livres de trincas.

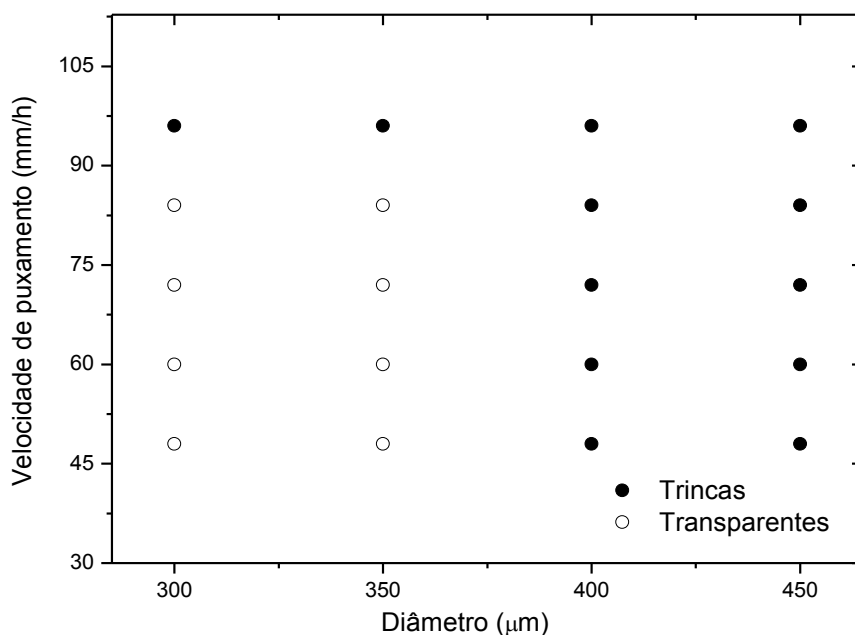


Figura 81 - Velocidade de puxamento em função do diâmetro. Os pontos abertos representam fibras de  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  transparentes e livres de inclusões.

A figura 82 ilustra o difratograma de raios X pelo método do pó, obtidos a partir de fibras transparentes e livres de trincas. Comparando o difratograma obtido com uma ficha da coleção JCPDS, revelam que a fase obtida é ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 19,96$ ,  $b = 12,51$  e  $c = 3,85\ \text{Å}$ . O grupo espacial não é informado (120). Não podemos excluir a possibilidade de presença de outras fases para este composto, visto que alguns picos do difratograma obtido não se ajustaram com o da ficha cristalográfica.



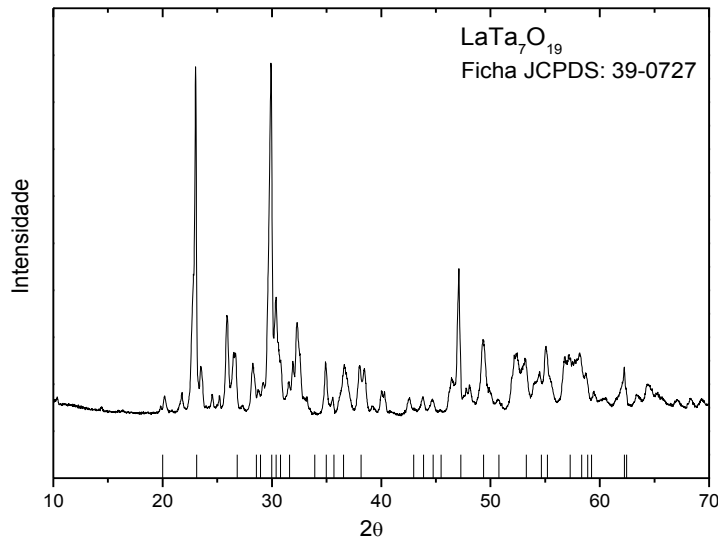


Figura 82 - Difratoograma de raios X do pó das fibras transparentes e sem micro-trincas de  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

Medidas de DTA realizada no pó deste composto não mostraram nenhum pico endo/exotérmico durante o aquecimento até  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que não há transição de fases neste intervalo de temperatura.

### 5.8.1 Crescimento e caracterização de fibras de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$

Foram confeccionados pedestais de  $\text{La}_{1-x}\text{Tr}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  ( $\text{Tr} = \text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) com concentração de 1 mol %. Esta concentração foi escolhida por apresentar o máximo da intensidade em medidas de fotoluminescência, como apresentado na seção 2.1.7. Foram obtidas fibras transparentes no mesmo intervalo de diâmetro e velocidade de puxamento apresentado no diagrama da figura 81.

Medida de absorção óptica da amostra dopada com  $\text{Nd}^{3+}$  é apresentada na figura 83. As bandas típicas para este terra rara em torno de 730, 800 e 880 nm são observadas. O valor da largura meia altura da banda em torno de 810 nm é de 15 nm.

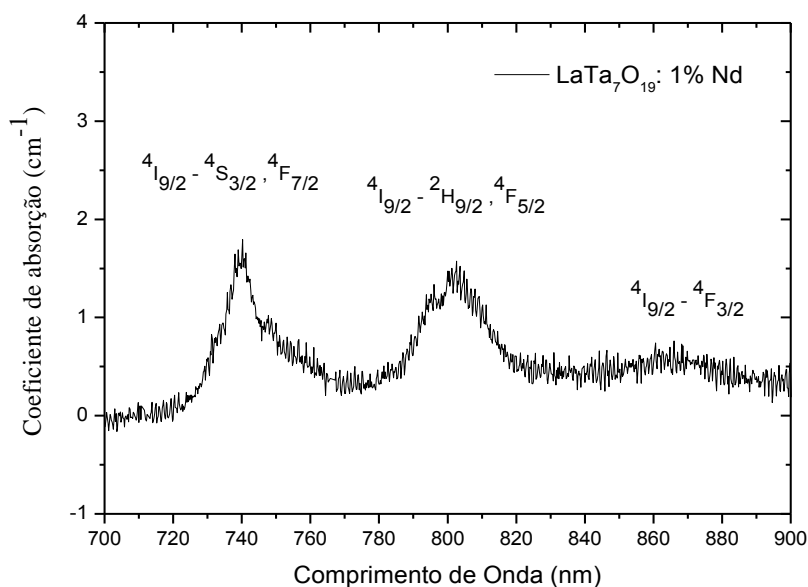


Figura 83 - Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente da fibra  $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ .

Na figura 84 são apresentados os espectros de luminescência da mesma fibra dopada, obtidos em temperatura ambiente e com excitação de 807 nm, no qual é possível observar a emissão típica do  $\text{Nd}^{3+}$  na região do infravermelho (1064 nm). A largura meia altura da banda na região em torno de 1064 nm foi de 12 nm.

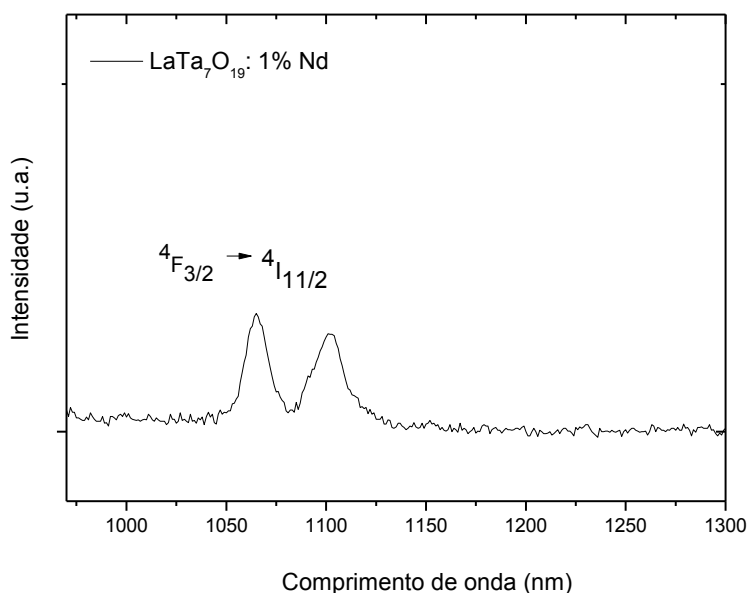


Figura 84 - Espectro de luminescência da fibra de  $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 807$  nm.

Medidas de luminescência da fibra dopada com 1% com  $\text{Eu}^{3+}$  mostraram as transições típicas deste íon, quando utiliza uma excitação de 413 nm. Esta medida é apresentada na figura 85. A

presença de um único pico em torno de 580 nm ( $^5D_0-^7F_0$ ) indica que há pelo menos um sítio de simetria não centrossimétrico.

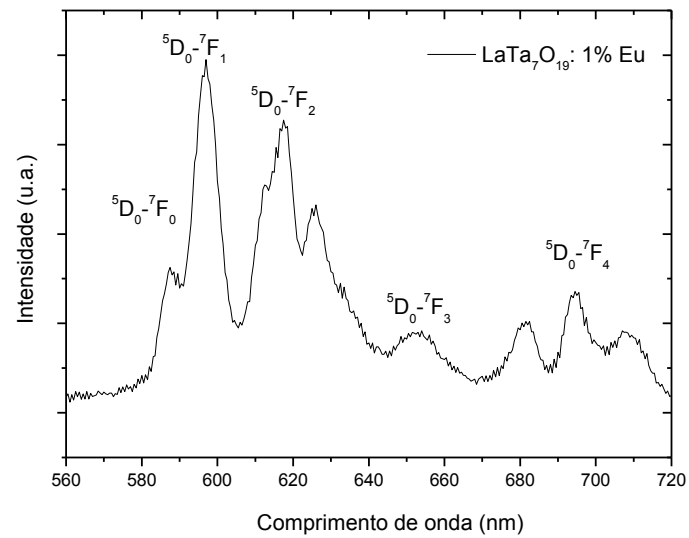


Figura 85 - Espectro de luminescência da fibra de  $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  obtido à temperatura ambiente e  $\lambda_{exc} = 413 \text{ nm}$ .

## 6 CONCLUSÃO

Fibras cristalinas de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ ,  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  foram crescidas usando a técnica *Laser heated-pedestal growth*, LHPG. Os óxidos precursores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  também foram estudados e demonstrou-se que o cristal  $\text{La}_2\text{O}_3$  não é quimicamente estável na presença da atmosfera ambiente, enquanto o cristal de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pode ser crescido transparente e livre de inclusões.

As composições  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ ,  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  foram sintetizadas durante o processo de puxamento das fibras, a partir de pedestais com as misturas estequiométricas dos óxidos precursores. O  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e algumas das composições foram dopadas com íons terras-raras para se verificar a possibilidade de crescimento do cristal com qualidade óptica e avaliar qualitativamente a incorporação do dopante na matriz cristalina.

Os principais resultados alcançados foram:

- Fibras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de até 2200  $\mu\text{m}$  de diâmetro e comprimento de até 60 mm foram crescidas na direção cristalográfica  $[1\bar{1}0]$  com estrutura cristalina monoclinica. A mesma estrutura foi identificada quando as fibras foram dopadas com  $\text{Eu}^{+3}$  ( $\leq 1\%$ mol) e  $\text{Tm}^{+3}$  ( $\leq 0.1\%$ mol). Entretanto, com o aumento da concentração do dopante verificou-se uma mudança da estrutura cristalina de monoclinica para triclinica. A diferença no limite de concentração nominal do íon terra-rara para a manutenção da estrutura cristalina monoclinica foi associada ao menor tamanho do raio iônico do  $\text{Tm}^{+3}$  (0,87 Å) em relação ao  $\text{Eu}^{+3}$  (0,95 Å), portanto, um maior número de átomos entra na rede cristalina do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , provocando uma maior distorção da fase monoclinica.

- Fibras transparentes de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  foram crescidas sem a presença de trincas a até 1000  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A estrutura cristalina refinada foi a ortorrômbica com grupo espacial *Cmcm* e direção de crescimento  $[\bar{2}11]$ . Fibras dopadas com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  apresentaram bandas estreitas de absorção e emissão óptica, evidenciando a ótima qualidade das fibras crescidas. A estrutura cristalina manteve-se sem modificação, mesmo em altas concentrações de dopante.

Adicionalmente, a máxima energia de fônon para esse material é inferior a  $800 \text{ cm}^{-1}$ , o que é uma grande vantagem para o desenvolvimento de lasers de estado sólido.

- Cristais de  $\text{LaTaO}_4$  foram obtidos transparentes em alta temperatura, mas apresentaram transição de fase estrutural destrutiva (ortorrômbica para monoclinica) em torno de  $230^\circ\text{C}$ . O valor dessa temperatura foi aumentado para  $310^\circ\text{C}$  quando se dopou as fibras com  $\text{Nd}^{+3}$ .

- Fibras transparentes de  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  foram puxadas somente em diâmetros inferiores a  $350 \mu\text{m}$ , pois acima desse valor ocorreu o aparecimento de trincas. A estrutura cristalina refinada a partir dos difratogramas de pó foi tetragonal, com grupo espacial  $P4/mmm$ . Fibras dopadas com íons de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram bandas de absorção largas ( $\sim 20 \text{ nm}$  a largura a meia altura), sugerindo que os dopantes provocaram uma desordem estrutural; o que pode ser interessante para desenvolvimento de lasers bombeado a diodo.

- Cristais de  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$  foram pela primeira vez crescidos, de acordo com nossa revisão da literatura. As fibras foram puxadas com diâmetros da ordem de  $350 \mu\text{m}$ . Para esse novo cristal será necessário determinar todas as suas propriedades físicas e, isso fica como sugestão para trabalhos futuros.

- Fibras de  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  foram obtidas com diâmetros de  $350$  a  $500 \mu\text{m}$ , mas sempre apresentaram trincas durante o resfriamento. O ajuste dos parâmetros experimentais para a obtenção dessas fibras resultou numa velocidade de puxamento de  $12 \text{ mm/h}$ , o que é relativamente menor do que a usada nos outros experimentos de crescimento de cristal. Pequenas partes de fibras transparentes foram usadas para a determinação da estrutura cristalina como ortorrômbica e grupo espacial  $Cmmm$ . Um estudo mais detalhado fica com sugestão para trabalhos futuros.

- Cristais de  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  foram crescidos transparentes, com diâmetro da ordem de  $400 \mu\text{m}$  de diâmetro e comprimento de até  $50 \text{ mm}$ , e com velocidade de puxamento 5 vezes superior a usada para a composição  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ . Sua estrutura cristalina determinada foi ortorrômbica. Fibras dopadas com  $\text{Nd}^{+3}$  e  $\text{Eu}^{+3}$  foram obtidas e um estudo detalhado fica com sugestão para trabalhos futuros.

## 6.1 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar medidas de tempo de vida e absorção no estado excitado nas fibras de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ ;
- ✓ Medidas de ação laser nas fibras de  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ ;
- ✓ Buscar novas sementes do composto  $\text{RTaO}_4$  (R=lantanídeos) na mesma fase de baixa temperatura do  $\text{LaTaO}_4$  que não possua transições de fases e obter fibras transparentes deste composto;
- ✓ Estudar a capacidade de flexão das fibras cristalinas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;
- ✓ Realizar um estudo mais detalhado dos compostos  $\text{La}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{33}$ ,  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  e  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  em relação a sua estrutura e propriedades ópticas.
- ✓ Realizar compósitos com as fibras embutidas em um meio (polímero - PMMA) para realização de medidas dielétricas;
- ✓ Realizar medidas de atividades fotocatalíticas nas fibras obtidas transparentes;



## Referências

- 1 SILVA, R. A. *Crescimento e propriedades de fibras monocristalinas de niobatos e tantalatos preparados pela técnica LHPG*. 2005. 137p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 2 ANDREETA, J. P. *Crescimento de cristais: uma abordagem fenomenológica*. 1996. 250p. Tese (Livre docência). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- 3 RUDOLPH, P.; FUKUDA, T. Fiber crystal growth from the melt. *Crystal Research and Technology*, v. 34, n. 1, p. 3-40, 1999.
- 4 LABELLE JUNIOR, H. E.; MLAVSKY, A. I. Growth of controlled profile crystals from the melt: Part I - Sapphire filaments. *Materials Research Bulletin*, v. 6, n. 7, p. 571-579, 1971.
- 5 BRIDGES, T. J.; HASIAK, J. S.; STRNAD, A. R. Single-crystal AgBr infrared optical fibers. *Optics Letters*, v. 5, n. 3, p. 85-86, 1980.
- 6 MIMURA, Y.; OKAMURA, Y.; KOMAZAWA, Y.; OTA, C. Growth of fiber crystals for infrared optical waveguides. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 19, n. 5, p. L269-L272, 1980.
- 7 LIMA, C. J.; ANDREETA, M. R. B.; ANDREETA, J. A. Preparação de fibras monocristalinas óxidas por fusão a laser. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 7, n. 4, p.163-167, 1992.
- 8 REYES, A. D.; ANDREETA, M. R. B.; CUFFINI, S. L.; HERNANDES, A. C.; ANDREETA, J. P.; MASCARENHAS, Y. P. Single-crystal SrTiO<sub>3</sub> fiber grown by laser heated pedestal growth method: influence of ceramic feed rod preparation in fiber quality. *Materials Research*, v. 1, n. 1, p.11-17, 1998.
- 9 BARBOSA, L. B.; REYES, A. D.; ANDREETA, J. P. Crystal growth of congruent barium calcium titanate by LHPG. *Journal of Crystal Growth*, v. 231, n. 4, p. 488-492, 2001.
- 10 REYES, A. D.; CAMARGO, A. S. S.; ANDREETA, J. P.; NUNES, L. A. O. Growth of yttrium orthovanadate by LHPG in isostatic oxygen atmosphere. *Journal of Crystal Growth*, v. 233, n. 1-2, p. 253-258, 2001.



- 
- 11 RIBEIRO, R. M.; FIASCA, A. B. A.; SANTOS, P. A. M.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Optical activity measurements in the photorefractive  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  single crystal fibers. *Optical Materials*, v.10, n. 3, p. 201-205, 1998.
- 12 ANDREETA, E. R. M.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Laser heated pedestal growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  eutectic fibers. *Journal of Crystal Growth*, v. 234, n. 4, p. 782-785, 2002.
- 13 REYES, D. A.; ANDREETA, M. R. B.; CUFFINI, S. L.; HERNANDES, A. C.; ANDREETA J. P.; MASCARENHAS, Y. P. Laser heated pedestal growth of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  single-crystal fibers from  $\text{SrRuO}_3$ . *Journal of Crystal Growth*, v.177, n 1-2, p. 52-56, 1997.
- 14 REYES, D. A.; ANDREETA, J. P.; RIBEIRO, C. T. M.; SIU LI, M. Improved laser-heated pedestal growth system for crystal growth in medium and high isostatic pressure environment. *Review Scientific Instruments*, v. 70, n. 12, p. 4606-4608, 1999.
- 15 ANDREETA, M. R. B. *Preparação de fibras monocristalinas de compostos  $\text{ReAlO}_3$  e  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re}=\text{La}$ ,  $\text{Gd}$  e  $\text{Y}$ ) usando um processo de fusão a laser micro-controlado*. 2001. 138 p. Tese (Doutorado em Física), Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 16 ANDREETA, M. R. B.; CARASCHI, L. C.; AGULLO-RUEDA, F.; HERNANDES, A. C. Periodic doping in single crystal fibers grown by laser-heated pedestal growth technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 242, n. 3-4, p. 395-399, 2002.
- 17 OCTAVIANO, E. S.; LEVADA, C. L.; MISSIATO, O.; SEMENZATO, M. J.; SILVA, R. A.; ANDREETA, J. P. Crescimento de fibras monocristalinas puras e dopadas, e cristais gradientes de compostos  $\text{REMO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Terras raras}$  e  $\text{M} = \text{Nb}$  e  $\text{Ta}$ ). *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4, n. 1, p. 45-50, 2009.
- 18 TSUNEKAWA, S.; SUSESAWA, M.; TAKEI, H. New type ferroelastic behaviour of  $\text{NdNbO}_4$  crystals. *Physica Status Solidi (a)*, v. 40, n. 2, p. 437-446, 1977.
- 19 KAZAKOVA, L. I.; BYKOV, I. S.; DUBOVSKY, A. B. The luminescence of rare-earth tantalate single crystals. *Journal of Luminescence*, v. 72-74, p. 211-212, 1997.
- 20 CARDOSO, C. A.; ARAUJO-MOREIRA, F. M.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; LEITE, E. R.; LIMA, O. F.; MOMBRU, A. W.; FACCIO, R. Physical properties of single-crystalline fibers of the colossal-magneto resistance manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 15, p. 3135- 3137, 2003.

- 
- 21 ANDREETA, M. R. B.; CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O.; HERNANDES, A. C. Transparent and inclusion-free  $\text{RE}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$  (RE = Gd, Y) single crystal fibers grown by LHPG technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 291, n. 1, p. 117–122, 2006.
- 22 ANDREETA, M. R. B.; ANDREETA, E. R. M.; HERNANDES, A. C. Laser-heated pedestal growth of colorless  $\text{LaAlO}_3$  single crystal fiber. *Journal of Crystal Growth*, v. 275, n. 1-2, p. 757–761, 2005.
- 23 SILVA, R. A.; TIRAO, G.; CUSATIS, C.; ANDREETA, J. P. Growth and structural characterization of M-type  $\text{GdTao}_4$  single crystal fiber. *Journal of Crystal Growth*, v. 274, n.3-4, p. 512–517, 2005.
- 24 CAMARGO, A. S. S.; FERRARI, C. R.; HERNANDES, A. C.; NUNES, L. A. O. Structural and spectroscopic characteristics of neodymium doped  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  single crystal fibers grown by the laser heated pedestal growth technique. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 32, p. 5915–5923, 2004.
- 25 YOSHIYUKI, Y.; MASAHIRO, Y. Formation and stability regions of the high-temperature fluorite-related phase in the  $\text{R}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$  system (R = La, Nd, Sm, Ho, Er, and Yb). *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 8, p. 1965–1974, 1997.
- 26 PIVOVAROVA1, A. P.; STRAKHOV V. I. Interactions in the  $\text{MgO} - \text{La}_3\text{TaO}_7$  system at high temperatures. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 43, n. 3–4, p. 120-121, 2002.
- 27 AFONSKII, N. S.; NEIMAN, M. Investigation of the phase composition of the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$  system. *Inorganic Materials*. v. 3, n. 7, p. 1137–1141, 1967.
- 28 SCHAFFRATH, U.; GRUEHN, R.  $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$  a derivative of the tetragonal tungsten bronze – preparation and structure. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, v. 573, n. 6, p. 107-118, 1989.
- 29 CAVALLI, E.; BOVERO, E.; VOLKOVA, E. A. Optical spectra of flux grown  $\text{Nd}^{3+}:\text{YTa}_7\text{O}_{19}$  and  $\text{Nd}^{3+}:\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  crystals. *Optical Materials*, v. 28, n. 11, p. 1235-1237, 2006.
- 30 ZYCH, E.; LEMPICKI, A.; DOWNEY, M. J. Ce emission from rare earth tantalite host, *Materials Science Forum*. v. 239, p. 267-270, 1997.

- 
- 31 CHANELIERE, C.; AUTRAN, J. L.; DEVINE, R. A. B.; BALLAND, B. Tantalum pentoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science and Engineering*, v. 22, n. 6, p. 269-322, 1998.
- 32 REITHMAIER, J. P.; PETKOV, P.; KULISCH, W.; POPOV, C. *Nanostructured materials for advanced technological applications*. Sozopol: Springer, 2008.
- 33 RUBINGER, C. P. L.; COSTA, L. C.; MACATRÃO, M.; PERES, M.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. M.; FRANCO, N.; ALVES, E.; SAGGIORO, B. Z.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Microwave dielectric permittivity and photoluminescence of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped laser heated pedestal growth  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  fibers. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 25, p. 252904, 2008.
- 34 DOBAL, P. S.; KATIYAR, R.S.; JIANG, Y.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Micro-Raman scattering and x-ray diffraction studies of  $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 12, p. 8688-8694, 2000.
- 35 BRENNECKA, G. L.; PAUNE, D. A.; SARIN, P.; ZUO, J. M.; KRIVEN, W. M. Preparation of dense  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -based ceramics by a coated powder method for enhanced dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 89, n. 7, p. 2089 – 2095, 2006.
- 36 DOBAL, P. S.; KATIYAR, R.S.; JIANG, Y.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Raman scattering study of a phase transition in tantalum pentoxide. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 31, n. 12, p. 1061–1065, 2000.
- 37 MAKOVECA, D.; ZUO, J. M.; TWESTEN, R.; PAYNE, D. A. A high-temperature structure for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  with modulations by  $\text{TiO}_2$  substitution. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n. 6, p. 1782–1791, 2006.
- 38 RIGNEAULT, H.; FLORY, F.; MONNERET, S.; ROBERT, S.; ROUX, L. Fluorescence of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  thin films doped by kilo-electron-volt Er implantation: application to microcavities. *Applied Optics*, v. 35, n. 25, p. 5005-5012, 1996.
- 39 ROBERT, S.; RIGNEAULT, H.; LAMARQUE, F. Spontaneous emission properties of Pr ions located in planar dielectric microcavities. *Journal of the Optical Society America B*, v. 15, n. 6, p. 1773 – 1779, 1998.

---

40 UNAL, B.; TAI, C. Y.; SHEPHERD, D. P.; WILKINSON, J. S.; PERNEY, N. M. B.; NETTI, M. C.; PARKER, G. J. Nd:Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rib waveguide lasers. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 2, p. 021110, 2005.

41 UNAL, B.; NETTI, M. C.; HASSAN, M. A.; AYLIFFE, P. J.; CHARLTON, M. D. B.; LAHOZ, F.; PERNEY, N. M. B.; SHEPHERD, D. P.; TAI, C. Y.; WILKINSON, J. S.; PARKER, G. J. Neodymium-doped tantalum pentoxide waveguide lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 41, n. 12, p. 1565 – 1573, 2005.

42 SAHU, B. R.; KLEINMAN L. Theoretical study of structural and electronic properties of  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $\delta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Physical Review B*, v. 69, n. 16, p. 165202, 2004.

43 LAGERDREN, S.; MAGNÉLI, A. On the Tantalum - oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*. v. 6, p. 444-446, 1952.

44 LIU, X. Q.; HAN, X. D.; ZHANG, Z.; JI, L. F.; JIANG, Y. J. The crystal structure of high temperature phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Acta Materialia*, v. 55, n. 7, p. 2385–2396, 2007.

45 LAVES, F.; PETTER, W.; WULF, H. Die Kristallstruktur von  $\zeta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Nature*, v. 51, n. 24, p. 633-634, 1964.

46 STEPHENSON N. C.; ROTH, R. S. The crystal structure of the high temperature form of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 3, n. 2, p. 145-153, 1971.

47 WAKESHIMA, M.; NISHIMINE, H.; HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> (RE = rare earths). *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n.23, p. 4103–4120, 2004.

48 ALLPRESS, J.G.; ROSSELL, H.J; Fluorite-related phases Ln<sub>3</sub>MO<sub>7</sub>, Ln= rare-earth, Y, or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. I. crystal-chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 27, n. 1, p. 105-114, 1979.

49 YOSHIYUKI Y.; MASAHIRO Y.; SHIGEYUKI S. Phase changes and lattice distortion in fluorite-related phases. *Materials Research Bulletin*, v. 22, p. 1449-1456, 1987.

50 YOKOGAWA, Y.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA S. Order-disorder in R<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> (R-rare earth) Phases. *Solid State Ionics*, v. 28-30, n. 2, p. 1250-1253, 1988.

- 
- 51 ABE, R.; HIGASHI, M.; SAYAMA, K. Photocatalytic activity of  $R_3MO_7$  and  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Y, Gd, La$ ;  $M = Nb, Ta$ ) for water splitting into  $H_2$  and  $O_2$ . *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 5, p. 2219-2226, 2006.
- 52 PEI, Z.; DIRKSEN, G. J.; BLASSE, G. Luminescence in one-dimensional chains of closed-shell transition-metal oxocomplexes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 37, n. 4, p. 389-395, 1994.
- 53 OSTERLOH, F. E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, v. 30, n. 1, p. 35-54, 2008.
- 54 HAUGSRUD, R.; NORBY, T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nature Materials*, v. 5, p. 193-196, 2006.
- 55 CAVA, R. J., ROTH, R. S. The structure of  $LaTaO_4$ , at  $300^\circ C$  by neutron powder profile analysis. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 36, n.2, 139-147, 1981.
- 56 VULLUM, F.; NITSCHKE, F.; SELBACH, S. M.; GRANDE, T. Solid solubility and phase transitions in the system  $LaNb_{1-x}Ta_xO_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 10, p. 2580–2585, 2008.
- 57 BLASSE, G.; BRILL, A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. *Journal of Luminescence*, v. 3, n. 2, p. 109-131, 1970.
- 58 MACHIDA, M.; MURAKAMI, S.; KIJIMA, T. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates,  $LnTaO_4$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, \text{ and } Sm$ ). *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 16, p. 3289-3294, 2001.
- 59 BLASSE, G. Vibrational spectra of yttrium niobate and tantalate. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 7, n. 2, p. 169-171, 1973.
- 60 BRIXNER, L.H.; CHEN, H. Y. On the structural and luminescent properties of the rare earth tantalates. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 130, n. 12, p. 2435-2443, 1983.
- 61 BLASSE, G.; DIRKSEN, G. J.; BRIXNER, L. H.; CRAWFORD, M. K. Luminescence of materials based on  $LuTaO_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 209, n. 1-2, p. 1-6, 1994.

- 
- 62 WOLTEN, G. M.; CHASE, A. B. Synthetic fergusonites and a new polymorph of yttrium tantalite. *The American Mineralogist*, v. 52, p. 1536-1541, 1967.
- 63 TSUNEKAWA, S.; YAMAUCHI, H.; SASAKI, K.; YAMAGUCHI, Y.; FUKUDA, T. Paramagnetic anisotropies in  $RTaO_4$  (R = Nd, Ho and Er) crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 245, n. 1-2, p. 89-93, 1996.
- 64 EBISU, S.; MORITA, H.; NAGATA, S. Influence of cubic crystal field on the magnetic susceptibility of defect-perovskite  $RTa_3O_9$  (R = rare earth). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, n. 1, p. 45-65, 2000.
- 65 SALAK, A. N.; VYSHATKO, N. P.; KHALYAVIN, D. D.; PROKHENKO, O.; FERREIRA, V. M. Low-temperature structural and dielectric phenomena in  $La_{1/3}NbO_3$  and  $La_{1/3}TaO_3$ : Comparative study. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 16, p. 162903, 2008.
- 66 LI, D.; ZHENG, J.; LI, Z.; FAN, X.; LIU, L.; ZOU, Z. Photocatalytic  $H_2$  or  $O_2$  evolution over a-site deficient perovskite-type compounds  $La_{1/3}MO_3$  (M = Nb, Ta) from aqueous solutions. *International Journal of Photoenergy*, v. 2007, ID 21860, p. 1-7, 2007. doi:10.1155/2007/21860.
- 67 IYER, P. N., SMITH, A. J., Double oxides containing niobium tantalum or protactinium III. systems involving rare earths. *Acta Crystallographica*. v. 23, p. 740-746, 1967.
- 68 LYKOVA, L. N.; KOVBA, L. M. X-ray diffraction study of some binary oxides of tantalum and rare earth elements. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, v. 16, n. 3, p. 862-863, 1971.
- 69 CAVALLI, E.; BOVERO, E.; VOLKOVA, E. A. Optical spectra of flux grown  $Nd^{3+}:YTa_7O_{19}$  and  $Nd^{3+}:LaTa_7O_{19}$  crystals. *Optical Materials*, v. 28, n. 11, p. 1235-1237, 2006.
- 70 KUBOTA, S.; YAMANE, H.; SHIMADA, M. Luminescence properties of rare earth ions in polytantalate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 275-277, p. 746-749, 1998.
- 71 KUBOTA, S.; SHIMADA, M.; TAKIZAWA, H. Energy migration in  $EuTa_7O_{19}$ ,  $TbTa_7O_{19}$  and  $La_{0.86}Tm_{0.14}Ta_7O_{19}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 241, n. 1-2, p. 16-21, 1996.

---

72 MAIA, L. J. Q. *Síntese e caracterização de filmes finos do sistema  $Y_2O_3$ - $Er_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  para aplicação como amplificadores ópticos planares*. 2006. 200 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

73 GARCIA, D.; FAUCHER, M. Crystal field in non-metallic (rare earth) compounds In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (Ed.), *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam :Elsevier Science, 1995. v. 21, p. 263.

74 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

75 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*. v. 37, p. 511-520, 1962.

76 IGA, K. *Fundamentals of laser optics*. New York: Plenum Press, 1994.

77 BRAUNSTEIN, R. Radiative transitions in semiconductors. *Physical Review*, v. 99, n. 6, p. 1982-1983, 1955.

78 MONCORGÉ, R.; CHAMBON, B.; RIVOIRE, J. Y.; GARNIER, N.; DESCROIX, E.; LAPORTE, P. Nd doped crystals for medical laser applications. *Optical Materials*, v. 8, n. 1-2, p. 109-119, 1997.

79 BATALIOTO, F. *Caracterização espectroscópica de vidros fluoroindogalatos dopados com  $Nd^{3+}$  e com  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$* . 2000. 127 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

80 ZAYHOWSKI, J. J.; HARRISON, J.; DILL III, C.; OCHOA, J. Tm:  $YVO_4$  microchip laser. *Applied Optics*, v. 34, n. 3, p. 435–437, 1995.

81 ERMENEUX, F. S.; GOUTAUDIER, C.; MONCORGÉ, R.; COHEN-ADAD, M. T.; BETTINELLI, M.; CAVALLI, E. Growth and fluorescence properties of  $Tm^{3+}$  doped  $YVO_4$  and  $Y_2O_3$  single crystals. *Optical Materials*, v. 8, n. 1-2, p. 83-90, 1997.

82 BETTINELLI, M.; ERMENEUX, F. S.; MONCORGÉ, R.; CAVALLI, E. Fluorescence dynamics of  $YVO_4:Tm^{3+}$ ,  $YVO_4:Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $YVO_4:Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  crystals. *Journal of Physics Condensed matter*, v. 10, n. 37, p. 8207-8215, 1998.

---

83 MIAZATO, K.; SOUSA, D. F.; DELBEN, A.; DELBEN, J. R.; OLIVEIRA, S. L.; NUNES, L. A. O. Upconversion mechanisms in  $Tm^{3+}$  doped lead fluoroindogallate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, n. 1-3, p. 246-251, 2000.

84 MORAIS, E. A. *Fotoluminescência e transporte elétrico em  $SnO_2$  dopado com os íons terras-raras  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$* . 2008. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

85 BARBOSA, L. B. Crescimento de fibras monocristalinas pela técnica LHPG e caracterização dos compostos  $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ ,  $Ca_2FeMoO_6$ ,  $CaMoO_4$  e  $SrMoO_4-CaMaO_4$  (cristal gradiente). 2003. 107 p. Tese (Doutorado em Física). Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

86 TILLER, W. A. *The science of crystallization - macroscopic phenomena and defect generation*. New York: Cambridge University Press, 1991.

87 BRICE, J. C. Analysis of the temperature distribution in pulled crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 2, n.6, p. 395-401, 1968.

88 BRUCK, E.; GELDERS, H. J.; HARRISON, B. J.; MENOVSKY, A. A. Laser-heated fiber pedestal growth under UHV conditions. *Journal of Crystal Growth*, v. 166, n. 1-4, p. 394-397, 1996.

89 REPELIN, Y.; HUSSON, E.; QUY DAO, N.; BRUSSET, H. Etude par spectroscopies d'absorption i.r. et de diffusion Raman des composés  $A^{II}B_2^V O_6$  de structure de type "blocs  $1 \times 2$ " - II. etude du niobate de strontium  $SrNb_2O_6$  et des tantalates de calcium  $CaTa_2O_6$  et de baryum  $BaTa_2O_6$ (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 35, n.10, p. 1165-1175, 1979.

90 WACHTEL, A. Self-Activated luminescence of  $M^{2+}$  niobates and tantalates. *Electrochemical Society*. v. 111, n. 5, p. 534-538, 1964.

91 FEIGELSON, R. S. Pulling optical fibers. *Journal of Crystal Growth*, v. 79, n. 1-3, p. 669 – 680, 1986.

92 ANDREETA, M. R. B. *Implantação da técnica de crescimento e cristais por fusão a laser e a preparação e fibras monocristalinas oxidas*. 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.



- 
- 93 ANDREETA, M. R. B.; CARASCHI, L. C.; AGULLO-RUEDA, F.; HERNANDES, A. C. Periodic doping in single crystal fibers grown by laser-heated pedestal growth technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 242, n. 3-4, p. 395–399, 2002.
- 94 MAIA, A. O. G. *Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível*. 2005. 121 p. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- 95 RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151-152, 1967.
- 96 PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld, Araraquara. Disponível em: <[http://labcacc.iq.unesp.br/publicações/aplic/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc.iq.unesp.br/publicações/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf),...> Acesso em: 20 jan.2008.
- 97 YOUNG, R. A. *User's guide to program DBWS- 9807 for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns*. Atlanta, GA: School of Physics, Georgia Inst. of Technology, 1998.
- 98 FERRARI, C. R. *Preparação e caracterização de corpos cerâmicos densos do tipo  $AB_2O_6$  ( $A=Mg$  e  $Zn$ ;  $B=Nb$  e  $Ta$ ) e fibras cristalinas de  $ATa_2O_6$  ( $A=Ca$ ,  $Mg$  e  $Zn$ ) puras e dopadas*. 2004. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 99 Vicente, F. S. *Comportamento óptico e estrutural da Zircônia dopada com  $Er^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  e estabilizante de fase  $Y^{3+}$* . 1999. 100p. Dissertação (Mestrado) Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- 100 LUMB, M. D. *Luminescence spectroscopic*. London, New York: Academic Press, 1978.
- 101 HENRY, F.; BERTEAUD, A. New measurement technique for the dielectric study of solutions and suspensions. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v, 15, n. 4, p. 233-242, 1980.
- 102 FEIGELSON, R. S. Growth of fiber crystal. In: KALDIS, E. (Ed.). *Crystal growth of electronic material*. Amsterdam: North-Holland, 1985. 127 p.
- 103 BRICE, J. C. The cracking of czochralski-grown crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 42, p. 427-430, 1977.

---

104 PROKOFIEV, V. V.; ANDREETA, J. P.; LIMA, C. J.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; CARVALHO, J. F. The influence of temperature gradients on structural perfection of single crystal sillenite fibers growth by LHPG method. *Optical Materials*, v. 4, n. 4, p. 521-527, 1995.

105 TIEN, C. L.; LEE, C. C.; CHUANG, K. P.; JAING, C. C. Simultaneous determination of the thermal expansion coefficient and the elastic modulus of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film using phase shifting interferometry. *Journal of Modern Optics*, v. 47, n. 10, p. 1681-1691, 2000.

106 HURLE, D. T. J. Growth of semiconducting compounds from non-stoichiometric melts. *Solid-State Electronics*, v. 3, n. 3-4, p. 317-320, 1961.

107 BRENNECKA, G. L.; PAUNE, D. A.; SARIN, P.; ZUO, J. M.; KRIVEN, W. M. Phase transformations in the high-temperature form of pure and TiO<sub>2</sub>-stabilized Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 9, p. 2947-2953, 2007.

108 MACATRÃO, M.; PERES, M.; RUBINGER, C. P. L.; SOARES, M. J.; COSTA, L.C.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T.; FRANCO, N.; ALVES E.; SAGGIORO, B. Z.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A.C. Structural and optical properties on thulium-doped LHPG-grown Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fibres. *Microelectronics Journal*, v. 40, n. 2, p. 309-312, 2009.

109 DIEKE, G. H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: John Wiley and Sons, Interscience, 1968.

110 YU, L.; SONG, H.; LU, S.; LIU, Z.; YANG, L.; WANG, T.; KONG, X. Thermal quenching characteristics in LaPO<sub>4</sub>: Eu nanoparticles and nanowires. *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 13, p. 2083-2088, 2004.

111 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; MORRISON, J.; SARUP, R. Absorption spectrum of Tm<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Physics*, v. 52, p. 4054-4059, 1970.

112 MARQUES, R. F. C.; ZOREL, H. E.; CRESPI, M. S.; JAFELICCI JR, M.; PAIVA-SANTOS, C.O.; VARANDA, L. C.; GODOI, R. H. M. Thermal and crystallographic studies of mixture La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO prepared via reaction in the solid state. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 56, p. 143-149, 1999.

113 HU, C.; LIU, H.; DONG, W.; ZHANG, Y.; BAO, G.; LAO, C.; WANG, Z. L. La(OH)<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobelts - synthesis and physical properties. *Advanced. Materials*, v. 19, n. 3, p. 470-474, 2007.

---

114 BALCERZYK M. et. al, Search for indium and thallium based high density scintillators. *Nuclear Science Symposium Conference Record, IEEE*. v. 1, p. 6/25-6/29, 2000.

115 CAMARGO, A. S. S.; BOTERO, E. R.; NUNES, L. A. O.; LENTE M. H.; SANTOS, I. A.; ANDREETA, E. R. M.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Materiais cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas. *Cerâmica*, v. 50, n. 316, p. 368-377, 2004.

116 KUCK, S.; FORNASIERO, L.; MIX, E.; HUBER, G.; Excited state absorption and stimulated emission of  $\text{Nd}^{3+}$  in crystals. Part I:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YAlO}_3$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Applied Physics B: Lasers & Optics*, v. 67, n. 2, p.151-156, 1998.

117 BURLLOT, R.; MONCORGÉ, R.; MANAA, H.; BOULON, G.; GUYOT, Y.; SOLÉ, G., J.; COCHET-MUCHY, D. Spectroscopic investigation of  $\text{Nd}^{3+}$  ion in  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  single crystals relevant for laser applications. *Optical Materials*, v. 6, n. 4, p. 313-330, 1996.

118 MOHANTY, P.; RAM, S. Light emission associated with the  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_3$  forbidden transition in  $\text{Eu}^{3+}$  cations dispersed in an  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporous structure. *Philosophical Magazine Letters*, v. 86, n. 6, p.375-384, 2006.

119 LAGULA, M. A.; SANJUAN, M. L. Antiferroelectric instability in double perovskite systems  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  and  $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ . *Ferroelectrics*, v. 272, n.1, p. 63-68, 2002.

120 USTIMOVICH, A. B.; PINAEVA, M. M.; KUZNETSOVA, V. V. Lanthanum, europium, gadolinium, and yttrium polytantalates. *Inorganic Materials*, v. 13, n. 1, p. 120-123, 1977.

## Anexo A

Fichas contendo os dados estruturais finais das fases aqui estudadas, através do refinamento dos difratogramas utilizando o programa GSAS.

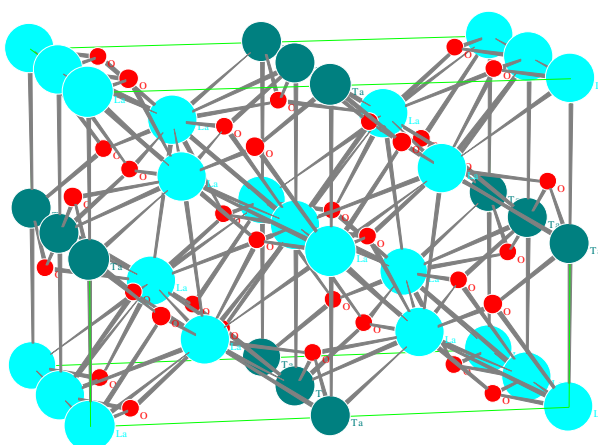
### a) $\text{La}_3\text{TaO}_7$

Ficha 55655: *Cmcm* (63) – Ortorrômbica  
Parâmetros de célula

$a = 11,175 (0,001) \text{ \AA}$	$b = 7,614 (0,001) \text{ \AA}$	$c = 7,755 (0,001) \text{ \AA}$
$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 90.0^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$
$V = 660,00(2)$	$Z = 4$	

Posições atômicas

Átomo	Wyck	X	Y	Z
$\text{La}^{3+}$	4a	0	0	0
$\text{La}^{3+}$	8g	0.2264	0.2993	0.25
$\text{Ta}^{5+}$	4b	0	0.5	0
$\text{O}^{2-}$	4c	0	0.3514	0.25
$\text{O}^{2-}$	16h	0.1530	0.3167	-0.0293
$\text{O}^{2-}$	8g	0.1166	0	0.25



Desenho esquemático da estrutura do  $\text{La}_3\text{TaO}_7$ , obtido pelo programa Powder cell.

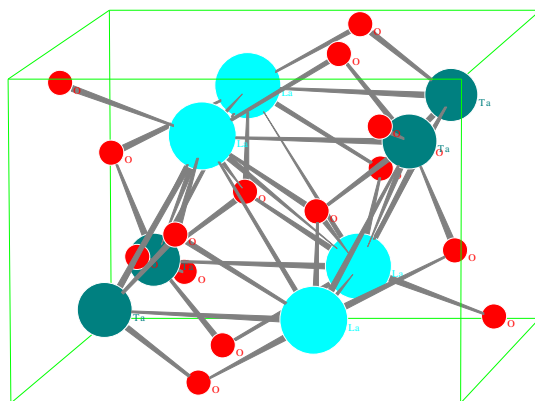
b) LaTaO<sub>4</sub>Ficha 20043:  $P2_1/c$  (14) – Monoclínica

Parâmetros de célula

$a = 7,656$ (0,001) Å	$b = 5,580$ (0,001) Å	$c = 7,828$ (0,001) Å
$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 101.51^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$
$V = 327,7(1)$	$Z = 4$	

Posições atômicas

Átomo	Wyck	X	Y	Z
La <sup>3+</sup>	4e	0.3423	0.7717	0.0960
Ta <sup>5+</sup>	4e	0.1684	0.2662	0.3008
O <sup>2-</sup>	4e	0.1861	0.1627	0.0498
O <sup>2-</sup>	4e	0.0480	0.5830	0.2025
O <sup>2-</sup>	4e	0.3824	0.4881	0.3231
O <sup>2-</sup>	4e	0.3457	0.0111	0.3876

Desenho esquemático da estrutura do LaTaO<sub>4</sub>, obtido pelo programa Powder cell.

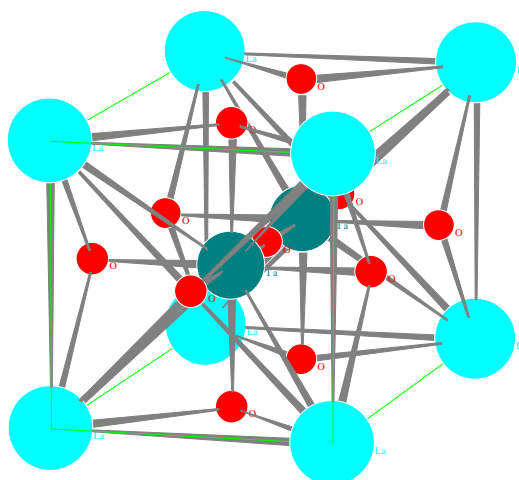
c)  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ 

Ficha 20281:  $P4/mmm$  (123) – Tetragonal  
Parâmetros de célula

$a = 3,919$ (0,001) Å	$b = 3,919$ (0,001) Å	$c = 7,909$ (0,001) Å
$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 101.51^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$
$V = 121,50(1)$	$Z = 2$	

Posições atômicas

Átomo	Wyck	X	Y	Z
$\text{La}^{3+}$	1a	0	0	0
$\text{Ta}^{5+}$	2h	0.5	0.5	0.2570
$\text{O}^{2-}$	1c	0.5	0.5	0
$\text{O}^{2-}$	1d	0.5	0.5	0.5
$\text{O}^{2-}$	4i	0	0.5	0.2636



Desenho esquemático da estrutura do  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ , obtido pelo programa Powder cell.

---

## ANEXO B

Artigos científicos publicados e submetidos: ligados a tese

Publicados:

- 1 RUBINGER, C.P.L.; COSTA, L.C.; MACATRÃO,M.; PERES, M.; MONTEIRO, T.; COSTA,F. M.; FRANCO, N.; ALVES, E.; SAGGIORO, B.Z.; ANDREETA, M.R.B.; HERNANDES, A.C. Microwave dielectric permittivity and photoluminescence of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped laser heated pedestal growth Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fibers. *Applied Physics Letters*, v. 92, p.252904, 2008.
- 2 MACATRÃO,M.; PERES,M.; RUBINGER, C.P.L.; SOARES, M.J.; COSTA,L.C.; MONTEIRO, T.; FRANCO, N.; ALVES, E.; SAGGIORO, B.Z.; ANDREETA, M.R.B.; HERNANDES,A.C. Structural and optical properties on thulium-doped LHPG-grown Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fibres. *Microelectronics Journal*, v.40, n. 2, p. 309-312, 2009.

Submetidos

- 1 SAGGIORO,B. Z.; ANDREETA,M. R. B.; HERNANDES, A. C.; MACATRÃO,M.; PERES, M.; DA COSTA,F. M.; MONTEIRO, T.; FRANCO, N.; ALVES, E. Effect the Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystal growth by the laser heated pedestal technique Submitted: *Journal of Crystal Growth*, Fev/2010.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)