

Os diagramas de fases dos sistemas LiF-GdF_3 e $\text{LiF-GdF}_3\text{-YF}_3$

*I.M. Ranieri*¹, *A.H.A. Bressiani*², *S.P. Morato*¹, *S.L. Baldochi*¹, *K. Shimamura*³,
*T. Fukuda*³

1- Centro de Lasers e Aplicações–IPEN-CNEN/SP, CP 11049, Butantã, 05422-970, São Paulo, SP.

2- Depto. de Engenharia de Materiais–IPEN-CNEN/SP, CP 11049, Butantã, 05422-970, São Paulo, SP.

3- Institute for Materials Research - Tohoku University- Sendai - Japan

Resumo

Cristais de LiGdF_4 (GLF) tem uma importante aplicação como meio laser ativo, quando dopado com terras raras. Neste trabalho foi realizada uma revisão do diagrama de fases do sistema LiF-GdF_3 , uma vez que na literatura são citados dois diagramas de fases discordantes. Determinou-se que o diagrama de fases apresenta dois pontos invariantes: um eutético em 25 mol% de GdF_3 em 698°C , e um peritético em 34 mol% GdF_3 e 750°C . O GLF é o único composto intermediário. Como o crescimento de cristais de GLF é difícil devido ao comportamento altamente incongruente da fusão, investigou-se a influência da dopagem com o ítrio. Foi demonstrado que o sistema $\text{LiF-Gd}_{(1-x)}\text{F}_3\text{-Y}_x\text{F}_3$ apresenta um comportamento de fusão congruente para a composição estequiométrica para valores de x maiores que 0,7.

Abstract

LiGdF_4 crystals have an important application as laser active media when doped with rare earth ions. As two different phase diagrams are cited in the literature for the system LiF-GdF_3 , this phase diagram has been revised. It was determined that LiF-GdF_3 phase diagram presents two invariant points: a eutectic at 25 mol% GdF_3 and 698°C , and a peritectic at 34 mol% GdF_3 and 750°C . GLF is the unique intermediary compound. As the growth of GLF crystals is difficult because of a strong incongruent melting behavior, it was investigated the influence of the codoping with yttrium. It was demonstrated that the system $\text{LiF-Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$ presents a congruent melting behavior for the stoichiometric composition for values of x greater than 0.7.

Palavras chaves: equilíbrio de fases, sistemas binários, fluoretos de terras raras, DTA.

Key words: phase equilibrium, binary systems, rare earth fluorides, DTA.

1. Introdução

Os fluoretos duplos de lítio e de terras raras, com a fórmula geral LiTRF_4 (TR= ítrio e lantanídeos), tem sido estudados nas últimas três décadas devido principalmente à sua aplicação como meio laser ativo. Os diagramas de fases dos sistemas LiF-TRF_3 foram determinados por Thoma et al [1, 2, 3]: um único composto do tipo LiTRF_4 (TRLF) é formado, para a composição 1 LiF:1 TRF_3 , pelo ítrio e pelos lantanídeos com número atômico entre 63 e 71 (do európio ao lutécio). Estes possuem a estrutura tetragonal da scheelita (CaWO_4) com grupo espacial $I4_{1a}$.

Os TRLF apresentam um comportamento de fusão incongruente que diminui com o aumento número do atômico do lantanídeo, sendo que, para o lutécio o sistema apresenta um comportamento de fusão sintética. O YLF tem comportamento de fusão congruente, quando se utiliza uma atmosfera de gás inerte ultra puro ou fluorinante (gases derivados do flúor).

O cristal mais estudado é o YLF, com maior ênfase para cristais dopados com íons que emitem no infravermelho próximo (Nd, Ho, Er, Tm e Yb). Entre estes, o $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ (YLF:Nd) tem recebido sempre uma atenção especial devido às suas inúmeras aplicações. As transições laser do íon de neodímio no YLF são centradas em 1,047 μm para a polarização π ($E // c$) e 1,053 μm para a polarização σ ($E \perp c$), podendo ser bombeado por lâmpada [4] ou por laser de diodo [5], uma vez que possui linhas de absorção tanto no visível quanto no infravermelho próximo. A incorporação de íons de neodímio nestas matrizes, sem deterioração da qualidade óptica, esta limitada a 1,5 mol% devido ao seu coeficiente de segregação ser de 0,33.

Uma outra matriz interessante para a dopagem com íons de lantanídeos leves é o GLF, a ação laser nesses cristais foram publicados para o neodímio [6] e o praseodímio [7, 8], mas a performance do laser foi limitada pela qualidade óptica pobre das amostras. O único valor do coeficiente de segregação para o neodímio encontrado na literatura é de 0.8 [9], o que seria uma grande vantagem, pois permitiria a incorporação de altas concentrações de neodímio, bem como uma uniformidade na distribuição ao longo do cristal.

O crescimento dos cristais de GLF é difícil, pois o este material tem um comportamento de fusão altamente incongruente. Na literatura existem dois diagramas de

fases discordantes, Thoma et al [2, 3] determinaram que o sistema LiF-GdF₃, apresenta dois pontos invariantes: um eutético em 26 mol% de GdF₃ em 700 °C, um peritético em 39 mol% de GdF₃ em 755 °C e uma transformação da fase hexagonal para a ortorrômbica do GdF₃ em 875 °C. Pham et al. [9] revisaram este diagrama determinando os seguintes valores: um eutético em 20 mol% de GdF₃ em 627 °C e um peritético em 32 mol% de GdF₃ em 727 °C.

As dificuldades na obtenção de bons cristais de GLF motivaram a investigação da influência da adição de ítrio no comportamento incongruente da fusão. Neste trabalho, o diagrama de fases do sistema LiF-GdF₃ foi reavaliado e os diagramas de fases para o sistema LiF- (1-x) GdF₃ x YF₃ (x= 0,5 e 0,75) foram construídos utilizando-se medidas de análise térmica diferencial (DTA).

2. Procedimento Experimental

Na preparação das amostras para o levantamento do diagrama de fases do sistema LiF-GdF₃ utilizou-se LiF (99,9%, Aldrich), previamente purificado pela técnica de refino por zona em atmosfera de ácido fluorídrico (HF) e argônio (Ar), e GdF₃ obtido à partir da hidrofluorinação de Gd₂O₃ (99,99%, Alfa Aesar). A hidrofluorinação consiste na reação gás-sólido do óxido com o gás HF a altas temperaturas (cerca de 800 °C) em reator de platina. Um fluxo de HF e Ar é mantido durante o processo para o arraste da água, que é o produto da reação. Amostras com 5 g nas várias composições foram fundidas na mesma atmosfera, e finamente trituradas para melhor homogeneização.

No caso dos diagramas de fases do sistemas LiF – (1-x) GdF₃ – x YF₃ (x= 0.5, 0.75 e 1), ou LiF-TRF₃, os reagentes comerciais na forma de fluoretos foram pesados e misturados em almofariz, utilizou-se LiF (Optron, 99,99%), GdF₃ (Rare Metallic, 99,99%) e YLF, refinado por zona, ou YF₃, obtido à partir da hidrofluorinação de Y₂O₃ (Alfa – Johnson Matthey, 99,99%).

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento TGA-DTA modelo 2960 da TA Instruments utilizando-se fluxo de hélio.

As condições de obtenção das curvas de DTA foram determinadas em um estudo prévio considerando-se: tipo de cadinho, fluxo de gás utilizado (argônio ou hélio), taxa de aquecimento e perda de massa das amostras, por evaporação ou oxidação. As condições experimentais estipuladas foram as seguintes: massas de aproximadamente 50 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de hélio com fluxo de 100 -140 cc/min e cadinhos de

platina-ouro. Estas condições permitiram que picos relativos à fusão final do material pudessem ser resolvidos. Com esta taxa a variação de massa das amostras foi de no máximo 2%, durante o aquecimento da amostra. Pela mesma razão optou-se então pela utilização dos dados obtidos para as curvas de aquecimento no levantamento do diagrama de fase. Duas ou mais medidas foram feitas para cada composição.

Para a determinação das fases presentes em cada região dos diagramas dos sistemas LiF-GdF₃ e LiF- 0,5 GdF₃ 0,5 YF₃, duas amostras de cada composição foram fundidas em atmosfera de HF+Ar e resfriadas a taxas entre 10 e 20 °C/h, para obter um equilíbrio entre as fases. Uma das amostras foi cortada, embutida em resina acrílica, polida e recoberta com uma fina camada de carbono. Estas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30 da marca Philips, as composições das diferentes fases foram estimadas utilizando-se um espectrômetro de energia dispersiva modelo EDXAUTO, marca EDAX. A segunda amostra de cada composição foi triturada e os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X modelo D8 Advance, marca Bruker AXS. As condições de operação foram 0,2 °/passo, 5 s/passos, numa faixa de 18-66°, 30 mA e 40 kV.

3. Resultados e discussão

Os diagramas de fases foram determinados para composições de até 60 mol% de LiF; para composições com pontos de fusão acima de 900°C a perda de massa foi muito grande causando o espalhamento dos dados. Acima de 900°C, vários picos endotérmicos aparecem durante a fusão do material, supõe-se que sejam reações devido à formação de oxifluoretos e evaporação do LiF da amostra. Os pontos de fusão dos fluoretos de terras raras só puderam ser obtidos com taxas de aquecimento de 40°C/min. Experimentos com taxas de aquecimento menores resultavam em oxidação da amostra, desta forma, os diagramas na região acima de 900°C serão apresentados com linhas pontilhadas.

Na Figura 1 são mostrados os diagramas de fases dos sistemas LiF-TRF₃ (TR= (1-x) GdF₃ + x YF₃, x= 0, 50, 75 e 100 mol%).

Na Figura 1-a. é apresentado o diagrama de fases do sistema LiF-GdF₃, determinou-se uma reação eutética em torno de 25 mol% de GdF₃ a 698 °C e uma reação peritética em torno de 34 mol% de GdF₃ a 755 °C. Para o crescimento dos cristais de GLF esta é a região do diagrama de fases de maior interesse, pois a composição inicial do líquido deve ser aquela da reação peritética para que cristais com composição estequiométrica possam ser obtidos. O

diagrama aqui obtido mostra que a faixa de composições na qual se pode obter o GLF é mais estreita do que a esperada inicialmente, limitando a quantidade de massa a ser extraída para obtenção dos cristais.

No diagrama obtido para o sistema LiF-GdF₃ (Figura 1-a), a composição eutética está em concordância com o obtido por Thoma et al. [3], enquanto que a composição da reação peritética concorda com aquela obtida por Pham et al [9]. As temperaturas em que estas reações ocorrem estão de acordo com aquelas obtidas por Thoma et al., apesar das medidas obtidas serem do resfriamento das amostras. Esses utilizaram um método especificado como método de resfriamento rápido com taxas de resfriamento muito maiores que aquelas obtidas em medidas de DTA. Pode-se então concluir que as amostras produzidas por Thoma et al. [3] não apresentaram super resfriamento.

No diagrama de fases do sistema LiF -Gd_{0,5}Y_{0,5}F₃, a adição de 50 mol% de YF₃ provoca um deslocamento na composição da reação peritética para uma composição em torno de 57,5 mol% de LiF e 42,5 mol% de TRF₃, em 800 °C e mantém inalterada a composição da reação eutética (Figura 1-b). A vantagem em se iniciar o processo de crescimento com esta composição é a sensível diminuição do excesso de LiF, pois durante o processo de crescimento dos cristais de GLF, o LiF acaba agindo como uma impureza, à medida que vai sendo segregado no líquido.

Na Figura 1-c é apresentado o diagrama de fases para o sistema LiF-Gd_{0,25}Y_{0,75}F₃. Neste sistema a reação eutética desloca-se para 22,5 mol% de TRF₃, em 700 °C, e a reação peritética para 50 mol% de TRF₃, em 818 °C . Este diagrama é bastante similar ao já conhecido diagrama de fases do sistema LiF-YF₃ (Figura 1-d), a presença de quantidades maiores de YF₃ leva o composto intermediário formado a apresentar um comportamento de fusão congruente. Como consequência, pode-se supor que cristais mistos com esta composição possam ser crescidos à partir da fusão, pelo método de Czochralski, com maior facilidade.

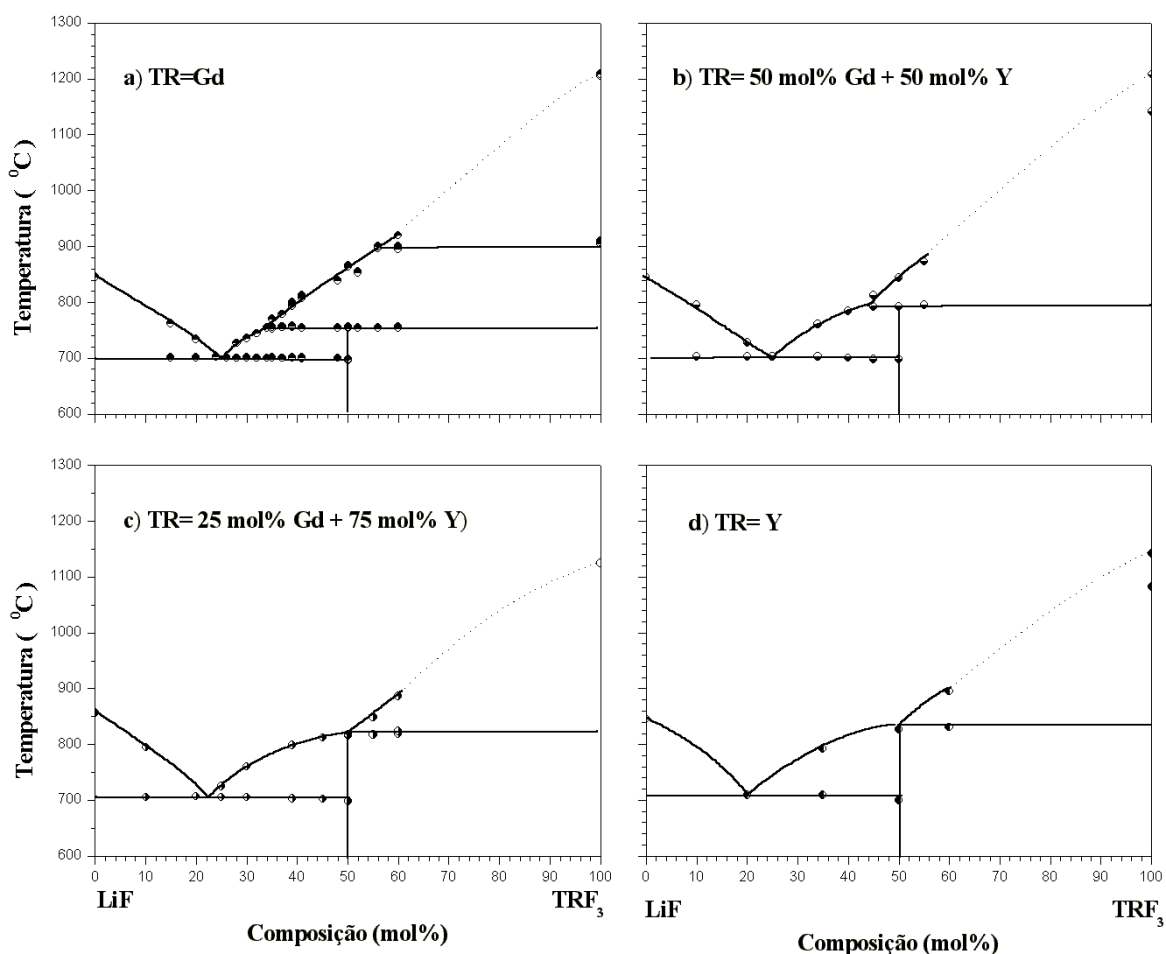


Figura 1- Diagramas de fases dos sistemas LiF-TRF_3 ($\text{TR} = (1-x) \text{GdF}_3 + x \text{YF}_3$, $x = 0, 50, 75$ e 100 mol%).

A análise das fases presentes em amostras obtidas para o levantamento do diagrama da Figura 1-a foi realizada para as seguintes composições: a) 76 mol% LiF:24 mol% GdF_3 ; b) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF_3 e c) 50 mol% LiF: 50 mol% GdF_3 .

Na Figura 2 tem-se os difratogramas de raios X destas amostras que confirmam a presença de LiF e GLF para as duas primeiras composições (Figuras 2-b e 2-c) e de GLF e GdF_3 para a última (Figura 2-d). Os difratogramas de uma mistura de LiF e GdF_3 (Figura 2-a) e de uma amostra cristalina de GLF (Figura 2-e) são apresentados para comparação.

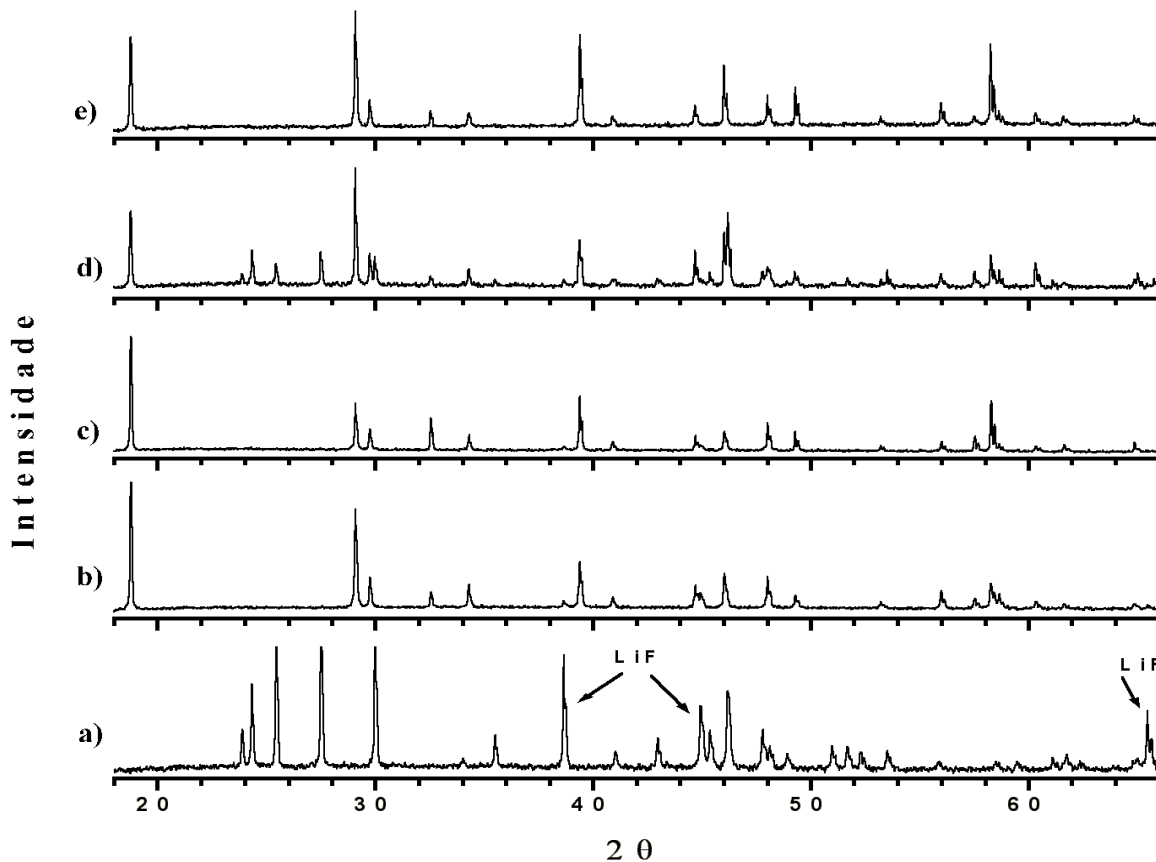


Figura 2- Difratomogramas de raios X : a) mistura de 15% LiF + 85% GdF₃; b) 76 mol% LiF:24 mol% GdF₃; c) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF₃; d) 50 mol% LiF: 50 mol%GdF₃ e e) GLF.

Para o diagrama de fases do sistema LiF –Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃ as seguintes amostras foram analisadas: a) 90 mol% LiF: 10 mol% Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃; b) 75 mol% LiF:25 mol% Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃; c) 60 mol% LiF: 40 mol% Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃; d) 50 mol% LiF: 50 mol% Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃. Foram identificados picos de difração referentes ao LiF e a um complexo do tipo LiGd_(1-x)Y_xF₄ (GYLF) nas três primeiras amostras (Figuras 3-b, c e d). A presença de picos relativos ao Gd_(1-x)Y_xF₃ só ocorrem para a composição estequiométrica (Figura 3-e). Na Figura 3-a tem-se o difratograma do LiF para comparação.

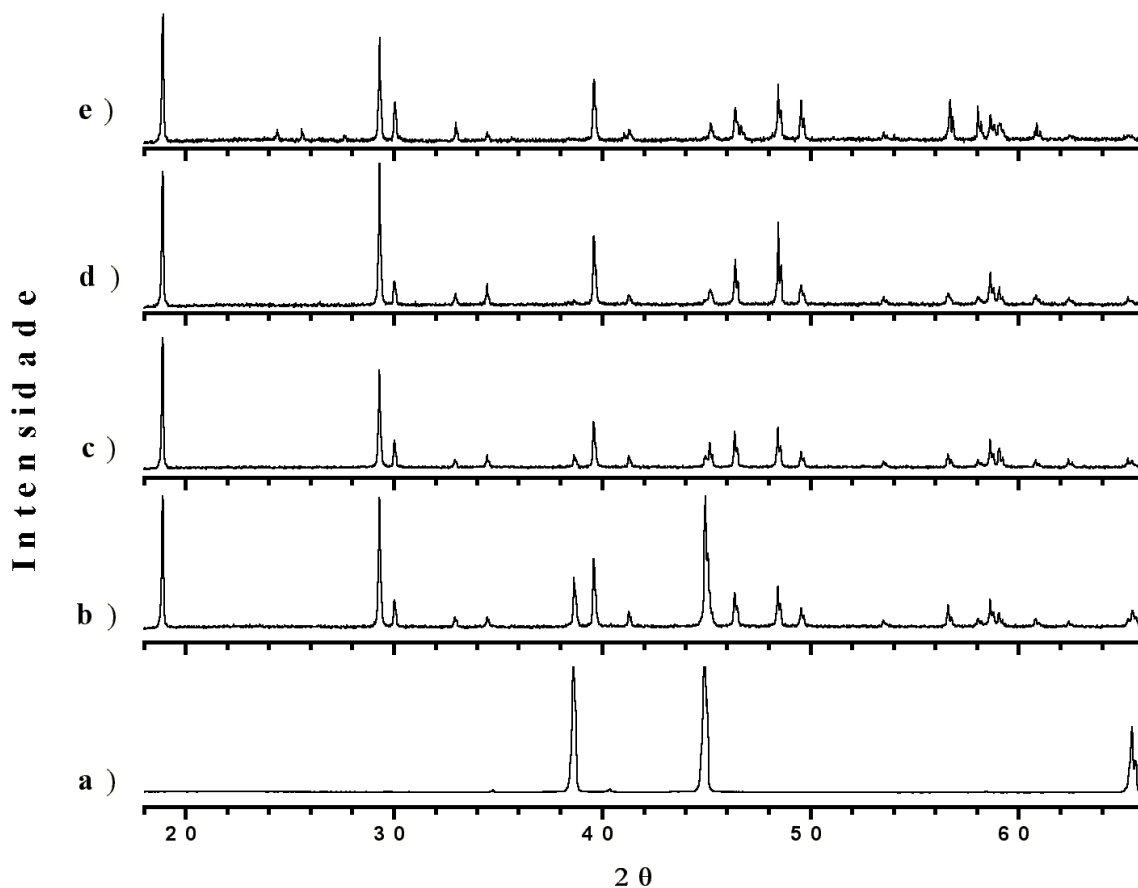


Figura 3.- Difratomogramas de raios X: a) LiF; b) 90 mol% LiF: 10 mol% GdF₃; c) 75 mol% LiF:25 mol% GdF₃; d) 60 mol% LiF: 40 mol% GdF₃; e e) 50 mol% LiF: 50 mol%GdF₃.

Os parâmetros de rede obtidos por ajuste pelo método dos mínimos quadrados para o GLF e GdF₃ estão em concordância com os dados citados na literatura (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema LiF-GdF₃.

	GLF	GLF	GLF	GLF	GdF ₃	GdF ₃
Composição	x= 24	x= 38	x= 50	Literatura	x= 50	Literatura
(1-x)LiF-xGdF ₃	(mol%)	(mol%)	(mol%)	[10]	(mol%)	[11]
a (Å)	5,222 (1)	5,223 (1)	5,225 (1)	5,219	6,571 (3)	6,571
b (Å)					6,995 (4)	6,985
c (Å)	10,985 (4)	10,986 (1)	10,987 (3)	10,97	4,393 (2)	4,393
Volume (Å ³)	299,56 (21)	299,67(70)	299,95 (16)		201,92 (28)	201,63

Os parâmetros de rede para o sistema LiF –Gd_{0,5}Y_{0,5}F₃ são apresentados na tabela 2 e nota-se uma diminuição nos valores destes parâmetros, coerente com a presença do ítrio que possui menor raio iônico que o gadolínio. Para esses compostos não foram encontradas referências na literatura para comparação.

Tabela 2 – Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema LiF - Gd_{0,5}Y_{0,5}F₃.

	GYLF	GYLF	GYLF	GYLF	GdYF ₃
Composição	x= 10	x= 25	x= 40	x= 50	x= 50
(1-x)LiF-xGd _{0,5} Y _{0,5} F ₃	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)
a (Å)	5,198 (1)	5,197 (1)	5,197 (1)	5,196 (1)	6,503 (1)
b (Å)					6,956 (1)
c (Å)	10,864 (1)	10,863 (2)	10,859 (1)	10,856 (4)	4,393 (1)
Volume (Å ³)	293,48 (55)	293,44 (13)	293,28 (65)	293,05 (19)	198,72 (11)

Na análise por MEV da microestrutura e fases formadas, as seguintes amostras foram observadas: a) 74 mol% LiF:26 mol% GdF₃ (Gd26); b) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF₃ (Gd32)e c) 50 mol% LiF: 50 mol%GdF₃ (Gd50). Obteve-se espectros por EDS de cada fase presente nas diversas amostras.

A amostra Gd26 apresentou reação eutética em praticamente toda a área da amostra (Figura 4-a), numa pequena área houve a cristalização da fase LiGdF₄ (GLF), supõe-se que seja devido à composição da amostra ser ligeiramente mais rica em GdF₃ que a composição do eutético. Pode-se notar que a formação da fase do eutético ocorreu em várias frentes de cristalização ao mesmo tempo. As regiões escuras são relativas ao LiF e a fase GLF corresponde às regiões claras na micrografia . Espectros típicos destas duas fases são apresentados nas Figuras 5-a e 5-b, respectivamente.

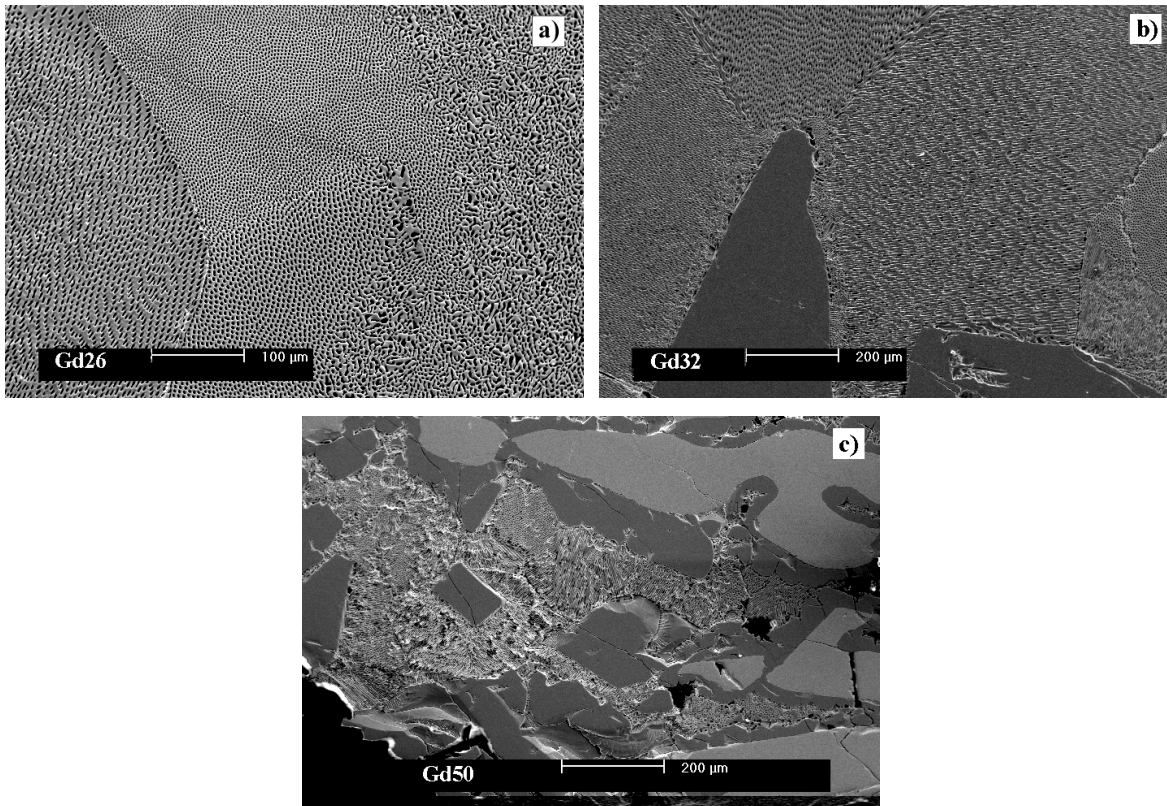


Figura 4- Micrografias obtidas por MEV em amostras utilizadas para a construção do diagrama de fases do sistema LiF-GdF_3 : a) Gd26; b)Gd32 e c)Gd50.

Para a amostra Gd32 que possui uma composição situada entre a composição do eutético e a do peritético, tem-se inicialmente a solidificação do GLF (região uniformemente escura) e depois do eutético (Figura 4-b). Finalmente para a composição estequiométrica (Figura 4-c) a solidificação inicia-se com a precipitação do GdF_3 (regiões cinza claro), quando se atinge a temperatura do peritético, há a formação do GLF (regiões cinza escuro) decorrente da reação do líquido com o GdF_3 já cristalizado, isto ocorre na parte externa dos grãos de GdF_3 . Como não há a dissolução total dos grãos de GdF_3 , há um deslocamento das condições de equilíbrio e como consequência há a solidificação simultânea do GLF e o LiF (eutético). Um espectro típico das regiões cinza claro (GdF_3) é apresentado na Figura 5-c.

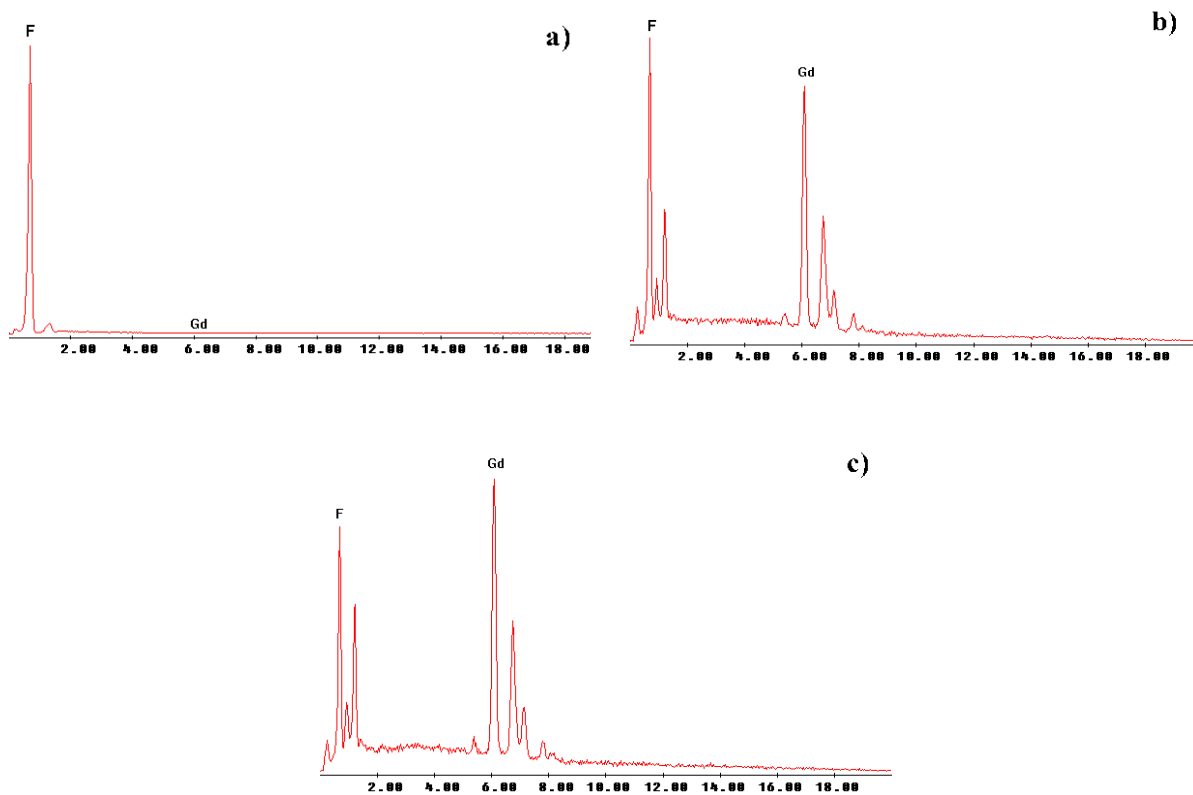


Figura 5- Espectros típicos obtidos por EDS das fases formadas nas amostras analisadas:

a) LiF; b) LiGdF₄ e c) GdF₃.

Esta análise confirma os resultados obtidos por difração de raios X, análise semelhante deverá ser realizada para os outros dois diagramas de fases aqui determinados.

Para determinar a concentração de ítrio em que o sistema LiF-TRF₃ torna-se congruente manteve-se a composição de 50 mol% LiF: 50 mol% TRF₃ e variou-se a concentração de ítrio relativamente ao gadolínio (Figura 6). Esta composição então foi determinada como sendo 50 mol% LiF: 50 mol% Gd_{0,3}Y_{0,7}F₃ em 815⁰C.

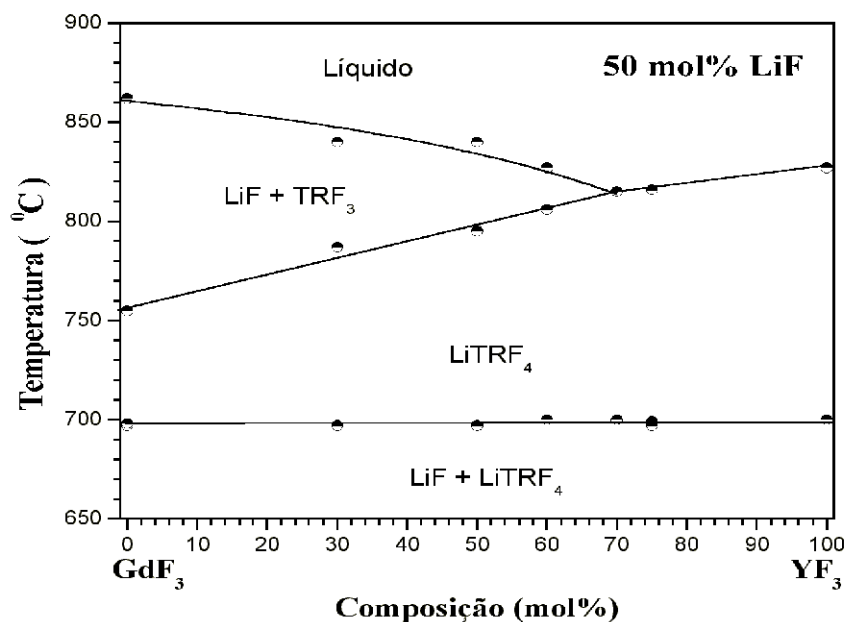


Figura 6- Seção do diagrama de fases para 50 mol% LiF: 50mol% $Gd_{(1-x)}Y_xF_3$ ($0 < x < 1$).

Em conclusão, neste trabalho foi reavaliado o diagrama de fases do sistema LiF-GdF₃. Foi demonstrado que a substituição parcial dos íons de gadolínio por ítrio, desloca o comportamento de fusão incongruente do GYLF para a congruência, à partir da composição de 50 mol% LiF: 50 mol% Gd_{0,3}Y_{0,7}F₃. Consequentemente, pode-se inferir que cristais mistos, do tipo LiGd_(1-x)Y_xF₄ com boa qualidade óptica, podem ser crescidos à partir da fusão para valores de x maiores que 0,5.

4. Agradecimento

Os autores agradecem a ajuda do Dr. R. Muccillo, na obtenção dos dados de difração de raios X, e da M.Sc. J. Marchi na preparação das amostras para as análises por MEV, ambos do Departamento de Engenharia de Materiais-IPEN.

5. Referências

- [1] R.E. Thoma, C.F. Weaver, H.A. Friedman, H. Insley, H.A. Harris and H.A. Yakel, Jr, J. Phys. Chem. 65 (1961) 1096-1099.

-
- [2] RE Thoma, "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths", Vol. 2, L Eyring Ed., Pergamon Press, Oxford, 1966, pp. 90 - 122.
- [3] R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman and T. K. Keenan, Inorg. Chem. 9 (1970) 1.096
- [4] W. Koechner, Solid-State Laser Engineering, Springer Series I Optical Science (1976), Springer-Verlag, N.Y.
- [5] N. P. Barnes, M. E. Storm, P. L. Cross, and M. W. Skolaut, IEEE J. Quantum Electr., vol. 26 (3), (1990).
- [6] X.X. Zhang, A.B. Villaverde, M. Bass, and B.H.T. Chai, J. Applied Phys.74 (2) (1993) 790-796.
- [7] T. Danger, T. Sandrock,, E. Heumann, G. Huber and B. Chai, Appl. Phys. B, 57, (1993) 239-241.
- [8] T. Sandrock, T. Danger, E. Heumann, G. Huber and B. Chai, Appl. Phys. B 58, (1994) 149-151.
- [9] A. Pham, J. Lefaucheur, G. Lutts, B. Chai and J. Nicholls, OSA Proceed. on Advanced Sol. Stat. Lasers, 15 (1993) 178.
- [10] JCPDS-ICDD- Ficha No. 27-1236.
- [11] JCPDS-ICDD- Ficha No. 12-0788.