



BR0645206

BR0645206



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE  $\text{LiY}_{(1-x)}\text{TR}_x\text{F}_4:\text{Nd}$   
(TR=Lu OU Gd) PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS**

**IZILDA MARCIA RANIERI**

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

Orientador:  
Dr. Spero Penha Morato

**São Paulo  
2001**

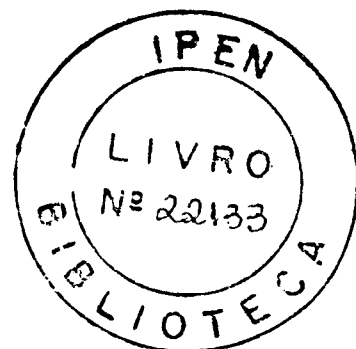
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

536

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE  $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4:\text{Nd}$   
(TR= Lu ou Gd) PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

IZILDA MARCIA RANIERI



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

Orientador:

Dr. Spero Penha Morato

São Paulo

2001

Ficaram traços da família  
perdidos no jeito dos corpos.  
Bastante para sugerir  
que um corpo é cheio de surpresas.

Carlos Drummond de Andrade

Aos meus pais,

*Annie e Antonio*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, ao Dr. Spero Penha Morato pela orientação, pelo estímulo e pela liberdade de criação durante o decorrer deste trabalho de tese.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do IPEN, por permitir a realização deste projeto e ao IPEN pela infraestrutura.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr. pelo apoio, incentivo e pela amizade.

Aos Drs. Tsuguo Fukuda e Kyioshi Shimamura por terem me recebido no Laboratório de Química de Cristais, Instituto de Pesquisas de Materiais, Universidade de Tohoku, Japão, onde uma parte dos dados puderam ser obtidos.

À Dra. Sonia Licia Baldochi pelo apoio e incentivo, pelas discussões e sugestões durante este período.

Ao Dr. Laércio Gomes pela amizade e empolgantes discussões, que sempre foram fontes de novas idéias.

Ao Dr. Reginaldo Mucilo, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN e ao Dr. Henrique Kahn da Escola Politécnica (LCT-EPUSP), pelas análises de difração de raios X.

À Dra. Lilia Coronato Courrol pelos estudos espectroscópicos dos cristais, ao Dr. Niklaus Ursus Wetter e ao Dr. Edson Puig Maldonado pelas discussões na área de lasers de diodo.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN, pela obtenção das micrografias e ajuda na caracterização das amostras. Pela grande amizade e incentivo.

À Helena Miho Shihomatsu e à Dra. Noemia Pereira de Moraes pela colaboração e desenvolvimento de um método para a caracterização química dos cristais por HPLC.

À Helena, Yvone e Maria Inês pela amizade e pelos esclarecimentos de questões do mundo da química.

À Ana Maria e à Sonia pela ajuda inicial para a utilização da DTA.

Ao Wagner, Gessé e José Roberto pela colaboração e auxílio freqüentes.

Ao Tort, Marcos, Paulinho, Waldir, Sr. Braga e ao Sr. Apolinário pelo apoio técnico de infra-estrutura.

À Carmen pela amizade, bondade e companheirismo.

À todos os membros do ex-ME que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À minha família, meu porto seguro.

*Izilda Marcia*

# CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4:\text{Nd}$ (TR= Lu ou Gd) PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

*IZILDA MARCIA RANIERI*

## RESUMO

Cristais de  $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$  ( $x= 9, 31, 47,3, 75$  e  $100$  mol%) dopados com neodímio foram crescidos com sucesso pelo método de Czochralski, em atmosferas de argônio ou  $\text{CF}_4$ . A influência da concentração de lutécio nos cristais de  $\text{LiYF}_4$  (YLF) foi verificada medindo-se a temperatura de fusão, os parâmetros de rede e as propriedades espectroscópicas. Os coeficientes de segregação obtidos para o lutécio e para o ítrio são próximos de um e para o neodímio é de 0,33, mantendo-se inalterado em relação à razão Y/Lu. Foi observado um aumento proporcional na banda de emissão do Nd de até 24% (para  $x=47,3$  mol%), quando comparado com as bandas do YLF:Nd. Este valor é comparável à largura de banda do  $\text{LiLuF}_4:\text{Nd}$ .

Neste trabalho os diagramas de fases do sistema  $\text{LiF-Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$  ( $x= 0, 50$  e  $75$  mol%) foram construídos utilizando análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os parâmetros de rede das fases identificadas foram também calculados. Foi observado que a adição de ítrio à matriz  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_4$ , desloca o comportamento de fusão incongruente dos cristais de  $\text{LiGdF}_4$  (GLF) para a congruência, para valores de  $x \geq 0,7$ . Foi proposto um diagrama de fases ternário para o sistema  $\text{LiF-GdF}_3\text{-YF}_3$ . O comportamento da fusão dos novos compostos foi estudado pela técnica de refino por zona em atmosfera de HF.

Cristais de  $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  ( $x= 25, 50, 70, 100$ ) dopados com neodímio foram crescidos pelo método de Czochralski. As melhores condições para o crescimento dos cristais foram obtidas utilizando-se reagentes livres de depósitos de carbono em uma atmosfera de  $\text{CF}_4$ , foram obtidos dois cristais com qualidade óptica de  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x = 50$  e  $75$  mol%,  $y = 2,7$  mol%). Os coeficientes de segregação medidos para o gadolínio e para o ítrio foram próximos da unidade e para o neodímio foi de 0,4, independente da razão Gd/Y. Do ponto de vista da aplicação destes cristais como meios laser ativos, há a possibilidade do uso de dois cristais com vantagens em relação ao YLF, o GLF:Nd e o  $\text{G}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{LF}:\text{Nd}$ .

# GROWTH OF $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4:\text{Nd}$ (TR= Lu or Gd) CRYSTALS FOR OPTICAL APPLICATIONS

*IZILDA MARCIA RANIERI*

## ABSTRACT

Crystals of  $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$  ( $x = 9, 31, 47.3, 75$  and  $100$  mol%) doped with neodymium were successfully grown by the Czochralski technique, under argon or  $\text{CF}_4$  atmosphere. The influence of the lutetium concentration in the  $\text{LiYF}_4$  (YLF) crystals was verified by measuring the melting temperature, the crystal lattice parameters and the spectroscopic properties. The segregation coefficients measured for yttrium and lutetium are close to one and for neodymium is 0.33, which remained by the Y/Lu ratio unchanged. It was found that a proportional increment in the emission bandwidth up to 24% (for  $x=47.3$  mol%) when compared to only neodymium, doped YLF. This value is comparable to the bandwidth of the  $\text{LiLuF}_4:\text{Nd}$ .

In this work the phase diagrams of the system  $\text{LiF}-\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$  ( $x = 0, 50$  and  $75$  mol%) have been constructed using differential thermal analysis, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Lattice parameters of the identified phases were also calculated. It was observed that addition of yttrium in the  $\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_4$  matrix moves the  $\text{LiGdF}_4$  (GLF) incongruent melting behavior toward the congruency for  $x \geq 0.7$ . A ternary phase diagram of the system  $\text{LiF}-\text{GdF}_3-\text{YF}_3$  was proposed. The melting behavior of these new compounds was inspected by zone refining under a HF atmosphere.

$\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  crystals ( $x = 25, 50, 70, 100$ ) doped with neodymium have been grown by the Czochralski method. Best conditions for crystal growth were achieved using carbon-free chemicals and  $\text{CF}_4$  atmosphere. Two quality crystals of  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x = 50$  and  $75$  mol%,  $y = 2.7$  mol%) was obtained. The segregation coefficients measured for gadolinium and yttrium were close to one and for neodymium is 0.40, independent of the Gd/Y ratio. In the point of view to the application of these crystals as laser media there is the possibility to use two crystals with advantage over the  $\text{Nd}:\text{YLF}$ , the  $\text{Nd}:\text{GLF}$  and the  $\text{Nd}:\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{LF}$ .

# SUMÁRIO

<i>Capítulo 1- INTRODUÇÃO</i> _____	1
<i>Capítulo 2- MATERIAIS</i> _____	5
2.1 - As terras raras _____	5
2.2 – Os óxidos de terras raras _____	7
2.2 – Os trifluoretos de terras raras _____	9
2.3 – Os tetrafluoretos de lítio e terras raras _____	9
2.3.1- O estado da arte _____	13
<i>Capítulo 3- MÉTODOS</i> _____	17
3.1- Síntese dos materiais de partida _____	18
3.2 – Purificação dos materiais de partida _____	21
3.2.1- Refino por zona em sistemas com mais de uma fase _____	25
3.2.2- Influência da diferença de densidades no sólido e no líquido _____	27
3.3 – Crescimento de cristais _____	30
3.3.1 – Algumas considerações sobre o coeficiente de segregação _____	33

<b>Capítulo 4- O EQUILÍBRIO DE FASES</b>	<b>37</b>
4.1- O potencial químico	38
4.2- A regra das fases de Gibbs	41
4.3- Os diagramas de fases binários	43
4.3.1- Soluções sólidas	44
4.3.2- Solubilidade sólida limitada	45
4.3.3- Diagramas de fases com formação de compostos intermediários	46
4.3.4- Diagramas de fases com formação de compostos de fusão incongruente	47
4.4- Sistemas de três componentes	48
4.4.1- Compostos com fusão congruente e incongruente	51
4.5- Aplicabilidade da análise térmica diferencial na construção dos diagramas de fases	53
<b>CAPÍTULO 5- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>59</b>
5.1 – Preparação dos Materiais	59
5.1.1- Síntese dos fluoretos elementares e dos fluoretos ternários	59
5.1.2- Purificação pela técnica de refino por zona	68
5.1.3- Utilização de fluoretos como material inicial	70
5.1.4- Sistemas de crescimento de cristais	70
5.2 – Caracterização dos Materiais	71
5.2.1 – Análise térmica diferencial (DTA)	71
5.2.2- Caracterização Química	75
5.2.2.a - Método de dissolução de fluoretos	76
5.2.3- Caracterização Física	78

<b>Capítulo 6- RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>80</b>
6.1- Crescimento de cristais do tipo $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$	80
6.1.1- Cristais crescidos em atmosfera de argônio	81
6.1.2- Cristais crescidos em atmosfera de $\text{CF}_4$	86
6.2- Determinação dos diagramas de fases dos sistemas $\text{LiF-GdF}_3$ e $\text{LiF-Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$	95
6.2.1- O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-GdF}_3$	96
6.2.2- O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-Gd}_{0,5}\text{-Y}_{0,5}\text{F}_3$	104
6.2.3- O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-Gd}_{0,25}\text{-Y}_{0,75}\text{F}_3$	111
6.2.4- O diagrama de fases do sistema 50 mol% $\text{LiF}$ - 50 mol% $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$	118
6.3- Refino por zona de misturas de $\text{LiF:Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$ ( $x= 0, 50, 75$ e $100$ mol%)	120
6.4- Crescimento de cristais do tipo $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$	129
6.4.1- Cristais crescidos em atmosfera de argônio	129
6.4.2- Cristais do tipo $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ crescidos em atmosfera de $\text{CF}_4$	131
 <b>Capítulo 7- CONCLUSÕES</b>	 <b>139</b>
 <b>Apêndice A- PRODUÇÃO CIENTÍFICA</b>	 <b>143</b>
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	 <b>147</b>

## Lista de tabelas

### Capítulo 2

Tabela 2. 1- Raios iônicos das terras raras, parâmetros de rede e densidades dos compostos de $\text{LiTRF}_4$ _____	12
--	----

### Capítulo 5

Tabela 5. 1- Quantidades e rendimento médios das sínteses das terras raras _____	62
Tabela 5. 2- Faixas de temperatura com perda de massa. _____	66
Tabela 5. 3 – Quantidades médias obtidas por síntese _____	67
Tabela 5. 4- Quantidades médias de material/ experiência. _____	69

### Capítulo 6

Tabela 6. 1.- Secção de choque de absorção e resultados do ajuste para a distribuição de ítrio, neodímio e lutécio ao longo dos cristais crescidos. _____	85
Tabela 6. 2- Coeficientes de segregação das terras raras nos cristais de $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Nd}_y\text{F}_4$ . _____	87
Tabela 6. 3.- Valores obtidos para os parâmetros de rede e densidades. _____	88
Tabela 6. 4 – Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema $\text{LiF-GdF}_3$ . _____	98
Tabela 6. 5– Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema $\text{LiF - Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ . _____	106
Tabela 6. 6 – Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema $\text{LiF - Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ . _____	113
Tabela 6. 7- Valores de parâmetros de rede e densidades obtidos para os cristais de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ . _____	134
Tabela 6. 8-. Tempos de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ , secções de choque de absorção e emissão e largura da banda de emissão para as amostras estudadas. _____	137

## Lista de figuras

### Capítulo 2

- Figura 2. 1- Diagramas de fases dos sistemas  $\text{LiF-TRF}_3$  determinados por Thoma [10]. \_\_\_\_\_ 10  
 Figura 2. 2- a) Estrutura cristalina dos compostos  $\text{LiTRF}_4$ ; e b) célula primitiva. \_\_\_\_\_ 11

### Capítulo 3

- Figura 3. 1- Esquema dos fluxos de concentração de impurezas no processo de refino por zona. \_\_\_\_ 21  
 Figura 3. 2- Distribuição de soluto para diferentes valores de  $k$ . \_\_\_\_\_ 22  
 Figura 3. 3- Curvas de distribuição de soluto ao longo de um lingote submetido ao refino por zona para diferentes números de ciclos e a distribuição limite. \_\_\_\_\_ 24  
 Figura 3. 4- a) diagrama de fases binário com formação de composto congruente. b) distribuição de fases após um ciclo do processo de refino por zona. \_\_\_\_\_ 26  
 Figura 3. 5- a) diagrama de fases peritético; b) distribuição de fases após um ciclo no processo de refino por zona. \_\_\_\_\_ 27  
 Figura 3. 6- Mecanismos de transporte de massa para: a)  $\alpha > 1$  e b)  $\alpha < 1$ . Correções mediante inclinação do lingote para: c)  $\alpha > 1$  e d)  $\alpha < 1$ . \_\_\_\_\_ 29  
 Figura 3. 7 – Esquema da técnica de crescimento de cristais pelo método de Czochralski. \_\_\_\_\_ 30  
 Figura 3. 8- Distribuição de soluto ao longo do cristal para diversos valores de  $k$ . \_\_\_\_\_ 32  
 Figura 3. 9- Distribuição do soluto para os processos de solidificação normal e refino por zona. \_\_\_\_ 33  
 Figura 3. 10- Solidificação normal de um lingote onde não há mistura do soluto no líquido:  
 a) início do processo de solidificação; b) e c) distribuição de soluto durante o processo; e  
 d) distribuição de soluto ao longo do lingote. \_\_\_\_\_ 35  
 Figura 3. 11- Difusão de soluto durante a solidificação onde há a mistura completa do soluto no líquido: a) esquema de segregação de soluto no início da cristalização; b) distribuição de soluto em função do comprimento do lingote; c) distribuição de soluto no sólido para:  
 (a) nenhuma mistura, (b) mistura completa, e (c) mistura parcial. \_\_\_\_\_ 36

## Capítulo 4

Figura 4. 1 - Diagrama de fases binário com formação de soluções sólidas.	44
Figura 4. 2- Diagrama de fases binário de um sistema com solubilidade limitada	45
Figura 4. 3- Diagrama de fases binário com formação de um composto intermediário AB.	46
Figura 4. 4- Diagrama de fases binário com formação de composto com fusão incongruente.	47
Figura 4. 5 – Diagrama de fases de três componentes imiscíveis.	49
Figura 4. 6- O diagrama triangular de Gibbs.	50
Figura 4. 7 – Propriedades de um diagrama triangular.	51
Figura 4. 8- Exemplos de diagramas ternários representando: a) eutético ternário; b) dois pontos eutéticos ternários com formação de um composto binário de fusão congruente; e c) um peritético e um eutético com formação de um composto com fusão incongruente.	53
Figura 4. 9- Obtenção da curva DTA	55
Figura 4. 10- Diagrama de fase hipotético obtido por DTA	56

## Capítulo 5

Figura 5. 1 - Diagrama esquemático do sistema de hidrofluorinação	60
Figura 5. 2- Lingote de $GdF_3$ sem tratamento prévio do óxido de gadolínio.	61
Figura 5. 3- Barra de $GdF_3$ obtida após calcinação. Foto inferior mostra o interior da barra.	61
Figura 5. 4- Espectros de IR dos óxidos de terras raras, sem tratamento prévio, utilizados na síntese de fluoretos.	63
Figura 5. 5- TG, DTG e DTA dos óxidos gadolínio e neodímio utilizados nas sínteses. Condições: massa em torno de 50 mg, taxa de aquecimento de 40 °C/min.	64
Figura 5. 6 – TG, DTG e DTA dos óxidos lutécio e ítrio utilizados nas sínteses. Condições: massa em torno de 50 mg, taxa de aquecimento de 40 °C/min	65
Figura 5. 7 - Diagrama esquemático do sistema de refino por zona.	68
Figura 5. 8 – Lingotes obtidos pela técnica de refino por zona: LiF e YLF.	69
Figura 5. 9 - Comparação entre as curvas DTA obtidas com gás hélio e o argônio.	72
Figura 5. 10 - Variação do perfil da curva DTA com a taxa de aquecimento sob um fluxo de hélio.	73
Figura 5. 11 - Variação do perfil da curva DTA com a taxa de aquecimento sob um fluxo de argônio.	73

Figura 5. 12 - Variação do perfil da curva DTA com a quantidade de amostra. _____	74
Figura 5. 13 - Curva DTA de uma amostra de YLF:Tm:Er:Ho na presença de ácido bórico. _	77
Figura 5. 14 - Microfusão de uma amostra de YLF:TR na presença de metaborato de lítio. _____	77
<b>Capítulo 6</b>	
Figura 6. 1- Cristais de $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ crescidos em atmosfera de argônio. _____	82
Figura 6. 2- Coeficientes de absorção dos múltiplos $^4\text{F}_{3/2}$ - $^5\text{H}_{9/2}$ obtidos com luz não polarizada para: (1) amostra com orientação (100); e (2) amostra com orientação (001). Detalhe: curvas ajustadas por Lorentzianas correspondentes aos coeficientes de absorção do Nd em torno de (3) 805,5 nm; e (4) 806 nm. _____	83
Figura 6. 3- Distribuição dos íons de Nd ao longo do cristal de $\text{LiY}_{0.500}\text{Lu}_{0.473}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$ . _____	84
Figura 6. 4- Distribuição dos íons de Y e Lu ao longo do cristal de $\text{LiY}_{0.500}\text{Lu}_{0.473}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$ . _____	84
Figura 6. 5- Cristais de $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ crescidos em atmosfera de $\text{CF}_4$ . _____	87
Figura 6. 6- Dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Lu. _____	89
Figura 6. 7- Variação das temperaturas de onset e de pico da fusão de amostras de $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$ ( $x=0, 25$ e $50$ mol%, $y=2,7$ mol%) _____	90
Figura 6. 8- Curvas de DTA para amostras de $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$ ( $x=0, 25, 50, 75$ e $100$ mol%, $y=2,3$ ou $2,7$ mol%) _____	90
Figura 6. 9- Espectro de absorção no VUV de amostras de LLF, LLF:Nd, YLF e LiF. _____	91
Figura 6. 10- Espectros de absorção no IR de amostras dos cristais crescidos em atmosfera de $\text{CF}_4$ . _____	92
Figura 6. 11- Espectros de absorção no IR de amostras dos cristais crescidos em atmosfera de argônio. _____	93
Figura 6. 12 - Largura das bandas de emissão medidas em 1.047 nm para os cristais de $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$ ( $x=0, 25, 50, 75$ e $100$ mol%, $y=2,3$ ou $2,7$ mol%). _____	94
Figura 6. 13 - O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-GdF}_3$ . _____	96
Figura 6. 14 - Difractogramas de raios X: a) 76 mol% LiF: 24 mol% $\text{GdF}_3$ ; b) 68 mol% LiF: 32 mol% $\text{GdF}_3$ ; c) 50 mol% LiF: 50 mol% $\text{GdF}_3$ . _____	97
Figura 6. 15- Micrografias obtidas por MEV da amostra Gd24, para duas regiões diferentes da amostra. _____	99
Figura 6. 16- Micrografias obtidas por MEV da amostra G26: a) o eutético, microestrutura dominante; e b) fase primária, GLF (região cinza). _____	100

- Figura 6. 17- Micrografias obtidas por MEV da amostra Gd32, duas regiões distintas: a) predominância da formação de GLF (regiões cinza escuro); e b) predominância de formação do eutético (região clara). \_\_\_\_\_ 101
- Figura 6. 18 - Micrografias obtidas por MEV da amostra Gd50 onde se tem uma microestrutura formada pelo GLF (regiões de cor cinza escuro),  $GdF_3$  (regiões cinza claro) e o eutético (regiões claras). \_\_\_\_\_ 102
- Figura 6. 19 - Espectros típicos obtidos por EDS das fases formadas nas amostras analisadas: a) LiF; b)  $LiGdF_4$  e c)  $GdF_3$ . \_\_\_\_\_ 103
- Figura 6. 20- Diagrama de fases do sistema LiF –  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ . \_\_\_\_\_ 104
- Figura 6. 21- Difrátogramas de raios X: a) 90 mol% LiF: 10 mol%  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ ; b) 75 mol% LiF:25 mol%  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ ; c) 60 mol% LiF: 40 mol%  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ ; e d) 50 mol% LiF: 50 mol%  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$  \_\_\_\_\_ 105
- Figura 6. 22- Micrografias obtidas por MEV da amostra GY10: a) região de solidificação do LiF; b) região de solidificação da fase primária e do eutético; e c) detalhe da microestrutura do eutético. \_\_\_\_\_ 107
- Figura 6. 23- Micrografias obtidas por MEV da amostra GY40: a) região de solidificação do GYLF e do eutético; e b) detalhe da microestrutura do eutético. \_\_\_\_\_ 108
- Figura 6. 24- Micrografias obtidas por MEV da amostra GY50. Mostram a solidificação de três fases:  $GdF_3$  (região cinza claro), GYLF (regiões cinza escuro) e o eutético (regiões claras). \_\_\_\_\_ 109
- Figura 6. 25- Espectros típicos obtidos por EDS das fases formadas nas amostras analisadas: a) LiF; b)  $LiGd_{0,5}Y_{0,5}F_4$ ; e c)  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ . \_\_\_\_\_ 110
- Figura 6. 26 – Diagrama de fases dos sistemas: a) LiF-  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ ; b) LiF- $YF_3$ . \_\_\_\_\_ 111
- Figura 6. 27- Difrátogramas de raios X: a) LiF; b) 90 mol% LiF: 10 mol%  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ ; c) 61 mol% LiF:39 mol%  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ ; e d) 50 mol% LiF: 50 mol%  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ ; \_\_\_\_\_ 112
- Figura 6. 28- Micrografias obtidas por MEV da amostra LiF90: a) região de solidificação do LiF e do eutético; e b) detalhe do eutético. \_\_\_\_\_ 114
- Figura 6. 29- Micrografias obtidas por MEV da amostra LiF61: a) região de solidificação do  $G_{0,25}Y_{0,75}LF$  e do eutético; b) cratera formada durante o resfriamento da amostra; e c) detalhe em relevo da microestrutura. \_\_\_\_\_ 115

- Figura 6. 30- Micrografias obtidas por MEV da amostra  $\text{LiF50}$ : a) e b) microestrutura do  $\text{G}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{LF}$  com aumentos diferentes. \_\_\_\_\_ 116
- Figura 6. 31 – Espectro típico do composto  $\text{G}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{LF}$ , formado durante a solidificação da amostra  $\text{LiF50}$ . \_\_\_\_\_ 117
- Figura 6. 32- Seção do diagrama de fases para 50 mol%  $\text{LiF}$ : 50mol%  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$  ( $0 < x < 1$ ). \_ 118
- Figura 6. 33- Diagrama de fases ternário do sistema  $\text{LiF-GdF}_3\text{-YF}_3$ . \_\_\_\_\_ 119
- Figura 6. 34- Diagrama esquemático da escolha de amostras para análise por DTA. \_\_\_\_\_ 120
- Figura 6. 35 – Barras refinadas por zona de  $\text{LiF-GdF}_3$  com composições de:  
a) 61 mol%  $\text{LiF}$ : 39 mol%  $\text{GdF}_3$ ; b) 66 mol%  $\text{LiF}$ : 34 mol%  $\text{GdF}_3$  (e detalhe à direita); c) 68 mol%  $\text{LiF}$ : 32 mol%  $\text{GdF}_3$ . \_\_\_\_\_ 121
- Figura 6. 36- Curvas DTA de cinco amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, com composição inicial de 66 mol% de  $\text{LiF}$ : 34 mol%  $\text{GdF}_3$ : a) início da barra, b)  $l = 50$  mm; c)  $l = 85$  mm; d)  $l = 100$  mm; e e)  $l = 150$  mm. \_\_\_\_\_ 122
- Figura 6. 37 - Barra obtida por refino por zona, composição inicial de 57,5 mol%  $\text{LiF}$ : 42,5 mol%  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ . No detalhe a parte inferior da barra na região transparente. \_\_\_\_\_ 123
- Figura 6. 38- Curvas DTA de cinco amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, com composição inicial de 57,5 mol% de  $\text{LiF}$ : 42,5 mol%  $\text{GdF}_3$ : a) início da barra, b)  $l = 40$  mm; c)  $l = 80$  mm; d)  $l = 120$  mm; e e)  $l = 150$  mm. \_\_\_\_\_ 125
- Figura 6. 39- Barra obtida por refino por zona, composição inicial de 50 mol%  $\text{LiF}$ : 50 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ . \_\_\_\_\_ 126
- Figura 6. 40 – Curvas DTA de cinco amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, composição inicial de 50 mol% de  $\text{LiF}$ : 50 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ : a) início da barra, b)  $l = 40$  mm; c)  $l = 80$  mm; d)  $l = 130$  mm; e e)  $l = 150$  mm. \_\_\_\_\_ 127
- Figura 6. 41- Curvas DTA de amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, de composição 50 mol% de  $\text{LiF}$ : 50 mol%  $\text{YF}_3$ : a) início da barra, b)  $l = 30$  mm; c)  $l = 80$  mm; d)  $l = 130$  mm; e e)  $l = 150$  mm. \_\_\_\_\_ 128
- Figura 6. 42- Cristais de GLF crescidos em atmosfera de Argônio. \_\_\_\_\_ 130
- Figura 6. 43 – Cristal de  $\text{LiGd}_{0,70}\text{Y}_{0,28}\text{Nd}_{0,02}\text{F}_4$  \_\_\_\_\_ 130
- Figura 6. 44 – Cristais de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ . \_\_\_\_\_ 131

- Figura 6. 45- a)  $\text{LiGd}_{0.70}\text{Y}_{0.29}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_4$  mostrando planos de inclusões, planos de micro-defeitos e nuvem formada por planos de defeitos submicroscópicos; b)  $\text{LiGd}_{0.973}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$  mostrando somente inclusões; c e d) detalhe de uma inclusão em  $\text{LiGd}_{0.973}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$  observada em um microscópio óptico. \_\_\_\_\_ 133
- Figura 6. 46- Transparência do cristal de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x= 47,3 \text{ mol\%}$ ,  $y= 2,7 \text{ mol\%}$ ). \_ 134
- Figura 6. 47- Dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Y. \_\_\_\_\_ 135
- Figura 6. 48- Espectros de cristais de GLF e GLF:Y:Nd no VUV. \_\_\_\_\_ 136
- Figura 6. 49- Espectros de IR dos cristais crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ . \_\_\_\_\_ 137

# INTRODUÇÃO

Os fluoretos duplos de lítio e de terras raras, com a fórmula geral  $\text{LiTRF}_4$  ou  $\text{TRLF}$  (TR= terras raras), tem sido estudados nas últimas três décadas devido principalmente à sua aplicação como meio laser ativo. Entre eles, o cristal mais estudado tem sido o  $\text{LiYF}_4$  (YLF), com maior ênfase para cristais dopados com íons que emitem no infravermelho próximo: neodímio (Nd), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm) e itérbio (Yb).

O YLF:Nd, em particular, tem recebido sempre uma atenção especial devido à suas inúmeras aplicações nas seguintes áreas: processamento de materiais, monitoração do meio ambiente pela técnica LIDAR (Light Detection and Ranging), fusão termo-nuclear, medicina, odontologia e, em geral, na pesquisa científica onde altas densidades de potência são necessárias.

As transições laser do íon de neodímio no YLF são centradas em  $1,047 \mu\text{m}$  para a polarização  $\pi$  ( $E // c$ ) e  $1,053 \mu\text{m}$  para a polarização  $\sigma$  ( $E \perp c$ ), podendo ser bombeado por lâmpada [1] ou por laser de diodo [2, 3], uma vez que o Nd possui linhas de absorção tanto no visível quanto no infravermelho próximo. A transição laser em  $1,053 \mu\text{m}$  coincide com o pico de ganho dos vidros de fosfatos dopados com Nd. Em vista disso, o YLF:Nd é utilizado como oscilador principal nas cadeias de amplificadores compostas por estes vidros, nos experimentos de fusão nuclear por confinamento inercial. É também utilizado como oscilador para chaveamento Q de potência média, pois requer um menor número de estágios para a mesma energia de saída, quando comparado com o laser de YAG:Nd. Este material tem vantagens para o bombeamento com laser de diodo porque o tempo de vida da fluorescência no

YLF:Nd é duas vezes maior que no YAG:Nd, resultando na armazenagem do dobro de energia para o mesmo número de diodos.

No caso do bombeamento por laser de diodo, os cristais produzidos devem ter alta qualidade óptica para suportar o bombeamento com densidades de potência elevadas. Nas técnicas de travamento passivo de modos (passive modelocking) é preferível que os cristais dopados com neodímio tenham uma banda de emissão larga, para a produção de pulsos laser ultracurtos. Processos de conversão ascendente também impõem limitações drásticas para a obtenção do máximo de população invertida para sistemas amplificadores ou com chaveamento Q [4] então, a obtenção de cristais com alta concentração de neodímio permitem a obtenção de coeficientes de ganho maiores.

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento e a caracterização de cristais com qualidade óptica visando a obtenção de novas matrizes a serem dopadas com o Nd. A busca de cristais com características que satisfaçam os requisitos citados no parágrafo anterior, conduziu ao estudo das matrizes de LiLuF<sub>4</sub> (LLF), LiGdF<sub>4</sub> (GLF) e soluções sólidas (ou cristais mistos) do tipo LiY<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>4</sub> e LiGd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>4</sub> dopadas com neodímio. Serão descritas as condições de síntese e de purificação dos materiais de partida e de crescimento dos cristais pelo método de Czochralski. Os cristais obtidos foram caracterizados quanto às propriedades cristalográficas (parâmetros de rede e densidades), químicas (pontos de fusão, coeficiente de segregação das terras raras) e espectroscópicas (faixa de transparência, larguras de bandas, tempos de vida e seções de choque do nível laser ativo).

O interesse na obtenção de cristais de LLF adveio do fato que, de acordo com a literatura, o neodímio apresenta a maior largura de banda emissão, entre os cristais do tipo LiTRF<sub>4</sub>, quando é incorporado a este cristal [5]. A largura da banda de emissão em 1,047  $\mu\text{m}$  é de 1,83 nm, enquanto que no YLF:Nd é de 1,45 nm. Embora o LLF apresente fusão congruente e boa qualidade óptica, na literatura havia referências superficiais sobre as condições de crescimento dos cristais.

No YLF, o íon de Nd tem um coeficiente de segregação de 0,33 e a concentração máxima de neodímio admitida por esta matriz está em torno 1,5 mol%. Acima destes valores, o neodímio causa distorções na rede que implicam em perdas para o meio laser ativo. O coeficiente de segregação para o Nd no LLF, medido à

Parâmetro de medidas espectroscópicas foi reportado como 0,2 [5], sendo este um fator limitante para a obtenção de cristais com altas concentrações. Optou-se então, por introduzir uma perturbação na rede do YLF de tal forma a aumentar o volume do sítio onde o neodímio fosse se instalar. Esta perturbação foi estudada substituindo-se parte dos sítios de  $Y^{3+}$  por um íon de menor raio iônico. A codopagem com o lutécio foi a escolha natural, pois este íon não apresenta transições ópticas na região de transparência do cristal. A transferência de energia entre os íons de dopantes e os íons da rede, causam perdas para o meio laser ativo. Este estudo deu origem à obtenção de soluções sólidas de  $LiY_{1-x}Lu_xF_4$ .

O GLF foi o outro cristal escolhido para este estudo devido ao fato que: a) este não possui transições ópticas no visível e infravermelho próximo, sendo apropriado para a dopagem com o Nd; e b) sendo o raio iônico do Gd maior que o do Y, haveria a possibilidade da incorporação de concentrações mais altas de Nd, bem como uma uniformidade na distribuição deste ao longo do cristal. Um único valor de 0.8 para o coeficiente de segregação do neodímio no GLF foi encontrado na literatura [12]. A ação laser em cristais de GLF foram reportados para o neodímio e o praseodímio [6, 7, 8], mas a performance do laser foi limitada pela falta de qualidade das amostras.

O GLF, porém, tem um comportamento de fusão altamente incongruente. Na literatura existem dois diagramas de fase discordantes para o sistema  $LiF-GdF_3$ . Um deles apresenta dois pontos invariantes: um eutético em 26 mol% de  $GdF_3$  em 700 °C, um peritético em 39 mol% de  $GdF_3$  em 755 °C e uma transformação da fase hexagonal para a ortorrômbica do  $GdF_3$  em 875 °C [9, 10, 11]. E no outro, foi determinado os seguintes valores: um eutético em 20 mol% de  $GdF_3$  em 627 °C e um peritético em 32 mol% de  $GdF_3$  em 727 °C [12]. Dificuldades na obtenção de cristais de GLF com qualidade óptica, levaram à investigação da influência da adição de ítrio no comportamento incongruente da fusão e no coeficiente de segregação do neodímio. Motivando, então, o desenvolvimento das soluções sólidas de  $LiGd_{1-x}Y_xF_4$ .

Como conseqüência do desenvolvimento desses novos materiais foi realizado um estudo do comportamento de fusão entre os compostos  $LiF$ ,  $YF_3$  e  $LuF_3$  no sistema  $LiF-Y_{1-x}Lu_xF_3$  e entre os compostos de  $LiF$ ,  $YF_3$  e  $GdF_3$  no sistema  $LiF-Gd_{1-x}Y_xF_3$ . No caso do sistema  $LiF-Gd_{1-x}Y_xF_3$ , foram construídos os diagramas de

fases para concentrações de Y de 0, 50 e 75 mol% e foi proposto um diagrama de fases ternário do sistema LiF-YF<sub>3</sub>-GdF<sub>3</sub>.

Utilizou-se a técnica de refino por zona para a separação das fases de misturas com as composições determinadas para os peritéticos de cada diagrama construído, e assim prever a possibilidade do crescimento de cristais à partir destas. O crescimento de cristais mistos de LiY<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>4</sub> e de LiGd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>4</sub> e o estudo do comportamento de fusão destes materiais constituem a parte original deste trabalho.

# MATERIAIS

### 2.1- As terras raras

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), “lantanídeo” é a designação para os elementos com números atômicos entre 58-71, ou seja, do cério (Ce) ao lutécio (Lu). Com a inclusão do elemento que dá nome a esta série deve-se referir como a “série do lantânio”. A expressão “terras raras” (TR) designa um grupo de elementos químicos com propriedades químicas similares que compreende os elementos escândio (Sc), ítrio (Y), e do lantânio (La) ao lutécio (Lu) [13]. O Sc porém, apesar de ser trivalente, possuir um raio iônico menor que o do Lu e ter algumas de suas propriedades previstas por extrapolação da série, não se comporta como uma terra rara nos procedimentos analíticos. Seu comportamento químico permite situá-lo entre o alumínio e as outras terras raras. Ao contrário, o Y se encontra na natureza acompanhando os lantanídeos com propriedades químicas similares aos compostos de térbio (Tb) e de disprósio (Dy). Como os compostos de Sc não foram estudados no decorrer deste trabalho, o termo terras raras não incluirá este elemento em referências futuras.

Na série do lantânio, 54 dos elétrons possuem a configuração do xenônio ( $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) e o restante dos átomos vão preenchendo as camadas mais internas  $4f^n$  ( $1 \leq n \leq 14$ ) e de dois a três átomos preenchem os níveis  $6s^2$  ou  $5d^1 6s^2$ . Como as camadas externas estão completas passa-se de um lantanídeo ao seguinte pela adição de um elétron f, sendo esta a principal razão para que suas propriedades químicas sejam

ção similares. Os lantanídeos apresentam o fenômeno de contração lantanídica, que consiste numa significativa diminuição do tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. Os elétrons f blindam mal (uns em relação aos outros) a atração nuclear, devido às formas dos orbitais. Assim a cada novo elétron 4f adicionado a carga nuclear efetiva aumenta, ocasionando a redução de volume da configuração inteira.

As terras raras apresentam-se mais freqüentemente no estado trivalente e o caráter das ligações é essencialmente iônica. Três configurações são particularmente estáveis, a do  $\text{La}^{3+}$  que possui a configuração do xenônio, o gadolínio ( $\text{Gd}^{3+}$ ) com o orbital semicheio  $f^7$  e o  $\text{Lu}^{3+}$  com a configuração  $f^{14}$ . No estado tetravalente o  $\text{Ce}^{4+}$  é o mais estável formando compostos binários como o  $\text{CeO}_2$  e o  $\text{CeF}_4$ . O praseodímio e o térbio formam óxidos não estequiométricos do tipo  $\text{TR}_6\text{O}_{11}$ , existem na forma  $\text{TRF}_4$  mas são instáveis. No estado bivalente apresentam-se comumente o neodímio (Nd), o samário (Sm), o európio (Eu), o túlio (Tm) e o itérbio (Yb). Todas as terras raras porém, podem ser estabilizadas nas redes de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{BaF}_2$  pela redução de  $\text{TRF}_3$  em  $\text{CaF}_2$  com cálcio elementar, por exemplo [14].

As terras raras formam uma infinidade de compostos que em muitos casos podem ser classificados numa série de compostos isoestruturais [15]. Uma prática usual é a subdivisão das terras raras em dois grupos segundo as propriedades químicas dos compostos formados: a) o grupo do cério corresponde aos compostos contendo do La ao Sm (também chamados de terras raras leves); e b) o grupo do ítrio, correspondentes aos compostos contendo do Eu ao Lu e o Y (ou terras raras pesadas).

As aplicações das terras raras são inúmeras, como organometálicos são utilizadas como catalisadores em procedimentos da química orgânica, hidrogenação, polimerização, isomerização e principalmente no refino do petróleo [16, 17]. Como óxidos e associadas ao óxido de ferro apresentam propriedades magnéticas e podem ser utilizadas como ímãs permanentes para relógios, motores, memória de computadores, etc.. Elas tem um papel importante na sinterização de materiais refratários e são responsáveis pelas cores de vidros e esmaltes. Os elementos Sm, Gd, Eu, Dy e érbio (Er) são de interesse na indústria nuclear no controle dos reatores nucleares pois são absorvedores de nêutrons. Como fósforos podem ser utilizados em

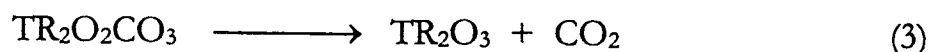
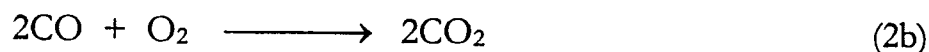
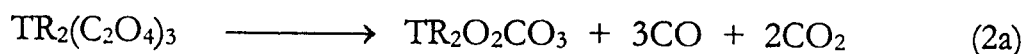
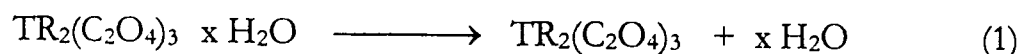
telas de vídeos (Eu e Y), telas de raios X (Tb e Tm), lâmpadas fluorescentes e lasers de estado sólido.

## 2.2 – Os óxidos de terras raras

Os óxidos de terras raras podem ser obtidos por calcinação de carbonatos, sulfatos, nitratos e hidróxidos acima de 800 °C. São óxidos altamente básicos, pois reagem com maior facilidade com ácidos, soluções de sais de amônia com liberação de NH<sub>3</sub> e absorvem CO<sub>2</sub> e água do ar. Ao absorver o CO<sub>2</sub> e água do ar formam-se carbonatos e hidróxidos estáveis. Nas terras raras no estado trivalente a basicidade decresce com o raio iônico do cátion, sendo que o ítrio localiza-se entre o disprósio e o hólmio.

Os estágios do processo de obtenção industrial dos óxidos de terras raras (TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são os seguintes: 1) extração por solvente (fase aquosa/fase orgânica) ou troca iônica de cada terra rara individualmente; 2) precipitação das terras raras isoladas com oxalato hidratado [TR<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] xH<sub>2</sub>O; e 3) calcinação do oxalato para óxido tipicamente a 1.000 °C .

A decomposição do oxalato pode ocorrer [18] através das seguintes reações:



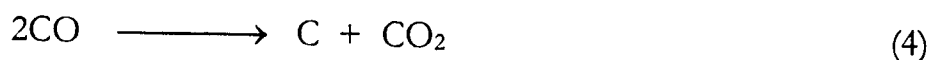
A desidratação ocorre em até três etapas dependendo do número e do tipo de ligação das moléculas de água agregadas, sendo eliminadas com o aquecimento da amostra até 400°C (equação 1). A decomposição do oxalato para carbonato (equação 2a) ocorre à partir de 400 °C e simultaneamente ocorre a reação 2b. A decomposição do oxalato é endotérmica em atmosfera de gás inerte, porém, a reação é exotérmica em

ar ou oxigênio devido à ação catalítica da formação do carbonato na reação 2b. A reação de decomposição do carbonato para óxido (equação 3) ocorre entre 600 e 1.000 °C e é sempre endotérmica.

A decomposição acima, porém, não é de consenso geral e há evidências da formação de carbonatos com fases intermediárias dependendo da terra rara [19, 20, 21, 22, 23]. A decomposição final do oxalato de terra rara então daria origem a uma fase única, ou seja, ao óxido correspondente.

O óxido de gadolínio é um óxido básico e é utilizado como catalisador na produção de olefinas, acetonas entre outros produtos orgânicos [22]. A basicidade vem do fato que este óxido tende a adsorver os grupos hidroxila, CH, CH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> que são resultantes da quebra de substâncias orgânicas. Segundo o autor todos os radicais adsorvidos são eliminados acima de 400 °C.

Na prática porém isto pode ocorrer e segundo Möbius [18] a eficiência da calcinação é dependente da maneira com que a amostra é compactada, do gás utilizado e do material do recipiente onde a amostra é acondicionada. Quando a calcinação é incompleta, foi observado que o carbono migra para a superfície da amostra, tornando a amostra escura na superfície (de amarela a marrom ao ar, preta em argônio) e branca no interior. A equação (4) descreve este comportamento e ocorre para temperaturas acima de 400 °C:



A queima do carbono, quando ocorre, deve dar origem a uma reação exotérmica e ser simultânea à decomposição dos oxalatos. Além disso, ao ser resfriado o óxido reabsorve o CO<sub>2</sub> do ar, podendo formar novamente carbonatos estáveis. Em contato com o ar, os óxidos também absorvem a umidade formando Tr(OH)<sub>3</sub> [19].

Na síntese de fluoretos que usam como precursores os óxidos de terras raras uma atenção especial deve ser dada à qualidade e à armazenagem desses óxidos, pois o carbono não eliminado ou reabsorvido da atmosfera pode impor uma grande limitação na utilização dos fluoretos para o crescimento de cristais à partir da fusão. Ao fundir o material forma-se uma escória de carbono na superfície do líquido impossibilitando o desenvolvimento do processo.

### 2.3 – Os trifluoretos de terras raras

Os trifluoretos de terras raras ( $\text{TRF}_3$ ) são os compostos mais estáveis e possuem pontos de fusão entre 1100-1500 °C. Estes possuem estrutura trigonal para as terras raras com números atômicos entre o do lantânio e o do samário. Os fluoretos de terras raras com números atômicos entre o samário e o lutécio, incluindo o ítrio, possuem estrutura ortorrômbica a baixas temperaturas e sofrem uma transição de fase para hexagonal próximo ao ponto de fusão. Alguns autores mostraram que a transição de fase em alta temperatura é extremamente dependente da pureza do material e da atmosfera na qual os cristais foram crescidos [15, 24, 25, 26, 27]. Pastor e Robinson [24] mostraram com medidas de DTA que a transição de fase pode ser suprimida utilizando material ultrapuro e crescendo os cristais em atmosfera de HF. Quantidades de complexos de oxigênio acima de 50 ppm são suficientes para que ocorra a transição de fase, que é destrutiva.

### 2.4 – Os tetrafluoretos de lítio e terras raras

Os diagramas de fases dos sistemas  $\text{LiF-TRF}_3$  foram determinados por Thoma et al [9, 10, 11]: um único composto do tipo  $\text{LiTRF}_4$  (TRLF) é formado, para a composição 1 LiF:1  $\text{TRF}_3$ , pelo ítrio e pelos lantanídeos com número atômico entre 63 e 71 (do Eu ao Lu) (Figura 2. 1) .

Os TRLF apresentam um comportamento de fusão incongruente que diminui com o aumento do número atômico do lantanídeo sendo que para o lutécio o sistema apresenta um comportamento de fusão sintética. O YLF, segundo Thoma et al. [9], funde incongruentemente, apresenta uma reação peritética com composição de 51,5 mol% de LiF e 49,5 mol% de  $\text{YF}_3$  e seu diagrama de fases é muito similar ao do sistema  $\text{LiF-HoF}_3$ . Coincidindo com as propriedades químicas do ítrio que estão entre as do disprósio e as do érbio.

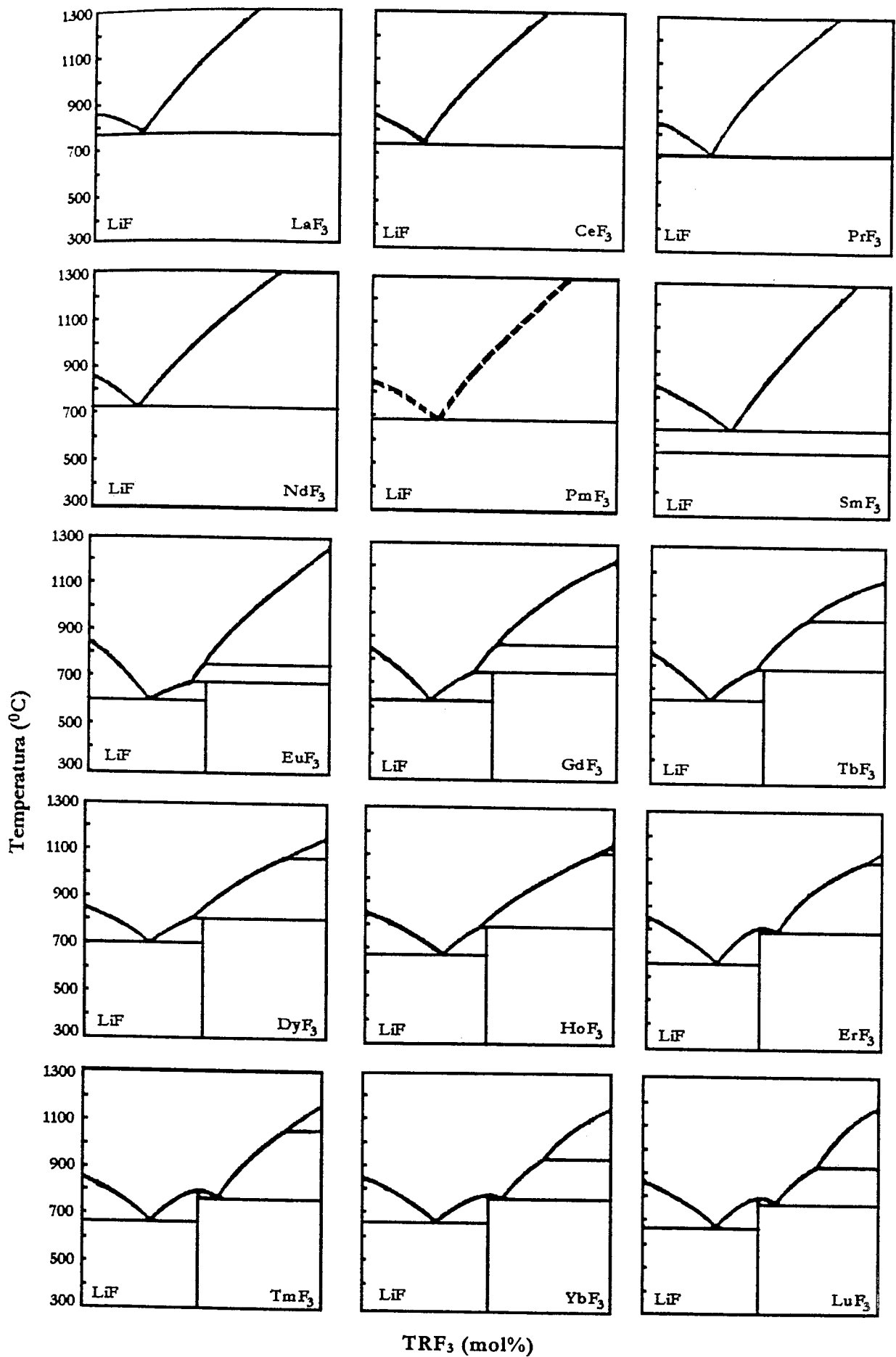


Figura 2. 1- Diagramas de fases dos sistemas LiF-TRF<sub>3</sub> determinados por Thoma [10].

Os compostos formados possuem a estrutura tetragonal da scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) com grupo espacial  $C_{4h} - I_{41/a}$  (Figura 2. 2). A célula primitiva é composta por duas e a célula unitária por quatro fórmulas moleculares. O lítio tem número de coordenação 4 e a terra rara tem um número de coordenação 8 em relação aos flúores, o qual é típico para os íons de terras raras [11, 28, 29]. A faixa de transparência destes cristais é de 0.12 (10,3 eV) a 11 microns (0,11 eV).

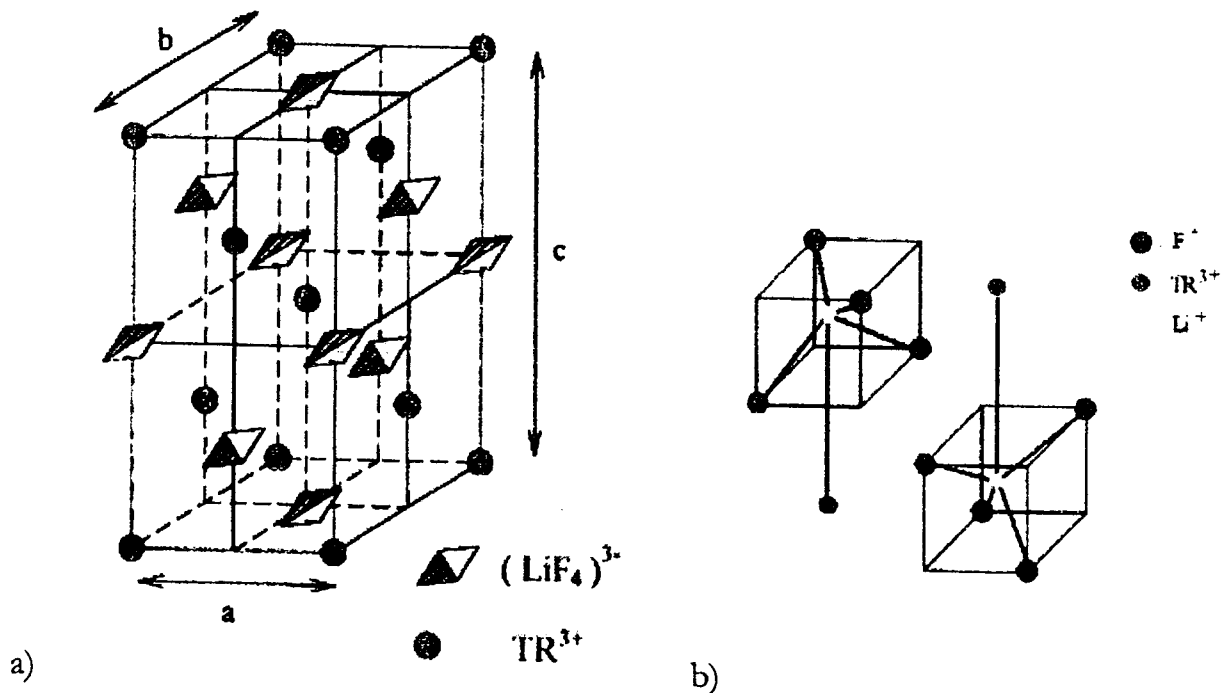


Figura 2. 2- a) Estrutura cristalina dos compostos  $\text{LiTRF}_4$ ; e b) célula primitiva.

O sítio a ser ocupado pelo dopante tem simetria  $S_4$ , o qual não possui simetria de inversão. Como consequência a mistura dos termos de paridade par nas funções de onda dos multipletos 4f torna as transições ópticas permitidas e com intensidade suficientes para a emissão laser. Na Tabela 2.1 são apresentados os raios iônicos para a terra rara no estado trivalente, parâmetros de rede e densidades dos compostos de  $\text{LiTRF}_4$ .

Tabela 2. 1- Raios iônicos das terras raras, parâmetros de rede e densidade dos compostos de LiTRF<sub>4</sub>.

Composto	Raio iônico [30] (Å)	Parâmetros de rede [31]		Densidade [31] (g/cm <sup>3</sup> )
		a (Å) (± 0,005)	b (Å) (± 0,01)	
La	1,160	-	-	-
Ce	1,143	-	-	-
Pr	1,126	-	-	-
Nd	1,109	-	-	-
Sm	1,079	-	-	-
LiEuF <sub>4</sub>	1,066	5,228	11,03	5,17
LiGdF <sub>4</sub>	1,053	5,219	10,97	5,34
LiTbF <sub>4</sub>	1,040	5,200	10,89	5,46
LiDyF <sub>4</sub>	1,027	5,188	10,83	5,59
LiHoF <sub>4</sub>	1,015	5,175	10,75	5,70
LiErF <sub>4</sub>	1,004	5,162	10,70	5,83
LiTmF <sub>4</sub>	0,994	5,145	10,64	5,94
LiYbF <sub>4</sub>	0,985	5,132	10,59	6,09
LiLuF <sub>4</sub>	0,977	5,124	10,54	6,19
LiYF <sub>4</sub>	1,019	5,175	10,74	3,99

Estes cristais são uniaxiais positivos, que é uma característica importante para a sua utilização como meios laser ativos, pois durante a operação laser a birrefringência natural compensa em parte a birrefringência induzida pelo aquecimento devido ao bombeamento (lente térmica). Conseqüentemente, estes podem ser empregados em lasers de alta potência, quando dopados com íons de terras raras. Os dopantes mais utilizados são o Ce, Pr, Nd, Ho, Er, Tm e o Yb.

### 2.3.1- O estado da arte

Os cristais de TRLF começaram a ser investigados no final da década de 60 para estudos das propriedades espectroscópicas [32] e de laser [33]. Os primeiros cristais foram crescidos pelo método de Czochralski em atmosfera inerte por Gabbe e Harmer [34], foram reportados o crescimento de YLF puro e dopados (Nd, Ho e Er; Ho, Ce e Nd; Tb; Tb e Gd). Os fluoretos de terras raras na forma de pó foram tratados em atmosfera de HF, os cristais foram crescidos com composições de 45-48 mol % de  $\text{TRF}_3$  com taxas de puxamento de 0.5-3 mm/h.

Shand [35] utilizou material recristalizado e composição de 52 mol% LiF : 48 mol%  $\text{TRF}_3$  para o crescimento de cristais de YLF pelo método de Stockbarger, em cadinhos selados de grafite e pressão de 500 mm de Hg de  $\text{N}_2$ . Os cristais foram crescidos com uma velocidade de translação de 0.6 mm/h e em um gradiente de 10 °C/cm. Somente alguns dos cristais obtidos eram transparentes, em geral, continham centros de espalhamento supostamente devido à precipitação de  $\text{YF}_3$ .

Ivanova et al. [36] investigaram o crescimento de cristais de TRLF para todos os sistemas possíveis (TR= Eu ao Lu). Um estudo do diagrama de fases por DTA mostrou que a fusão do TRLF em todos os sistemas LiF- $\text{TRF}_3$  tinha caráter incongruente. Os  $\text{TRF}_3$  foram sintetizados à partir de óxidos em uma atmosfera de difluoreto de amônia, e os cristais crescidos à partir da fusão com a composição inicial igual à composição da reação peritética de cada sistema. Estes cristais foram crescidos em uma atmosfera de flúor, produzida pela decomposição do teflon (PTFE), com velocidades de 1,5 a 10 mm/h e rotações de 10-60 rpm. Neste trabalho, cristais de TRLF foram obtidos para as terras raras entre o Dy e o Lu. No caso do Eu, Tb e Gd foram obtidos somente policristais com pequenos blocos transparentes .

O caráter da fusão congruente dos TRLF (TR= Y ou Y, Ho, Er, Tm) foi discutida por Pastor et al. [37]. Óxidos de terras raras de alta pureza foram utilizados para a síntese dos fluoretos em uma atmosfera de HF e He. O crescimento dos cristais à partir da composição estequiométrica foi realizado pelos métodos de Czochralski, em atmosfera de HF-He com velocidades de puxamento entre 3 e 12 mm/h, e Bridgman horizontal, em atmosfera de  $\text{CF}_4$  com velocidade de translação de 1,25 mm/h. Medidas

As DTA indicaram que os cristais apresentavam fusão congruente. Os coeficientes de segregação das terras raras obtidos por medidas de microanálise por sonda eletrônica foram iguais à unidade. Assim concluíram que o comportamento de fusão incongruente do YLF não é intrínseco mas devido à hidrólise. O mesmo foi verificado para cristais de ErLF e HoLF. Foi relatado a presença de uma escória de carbono na superfície do líquido quando do crescimento dos cristais, sendo a mesma associada à matéria orgânica remanescente nos óxidos devido aos processos de obtenção e purificação.

Um estudo bastante completo dos sistemas LiF-YF<sub>3</sub>, LiF-ErF<sub>3</sub>, LiF-ErF<sub>3</sub>-YF<sub>3</sub> e LiF-LuF<sub>3</sub> foi realizado por Cockaine e colaboradores [38, 39, 40, 41, 42, 43]. O comportamento da fusão de barras refinadas por zona foram investigadas e os diagramas de fases destes sistemas foram obtidos utilizando DTA, em atmosfera de argônio de alta pureza ou HF. Cristais puros e as soluções sólidas de LiY<sub>1-x-y-z</sub>Er<sub>x</sub>Tm<sub>y</sub>Ho<sub>z</sub>F<sub>4</sub> e LiLu<sub>1-x-y-z</sub>Er<sub>x</sub>Tm<sub>y</sub>Ho<sub>z</sub>F<sub>4</sub> foram crescidos pelos métodos de Czochralski ou Bridgman em atmosferas de HF ou argônio de alta pureza. Concluíram que os sistemas LiF-YF<sub>3</sub>, LiF-ErF<sub>3</sub> e LiF-ErF<sub>3</sub>-YF<sub>3</sub> têm fusão congruente sempre que crescidos em atmosfera reativa ou de alta pureza. A principal razão para o deslocamento de composição estequiométrica é a contaminação com impurezas de oxigênio que resulta na formação de oxifluoretos, oxidação para TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou hidrólise e que assim remove TRF<sub>3</sub> da fusão. Apesar de terem crescido alguns cristais com a composição estequiométrica consideraram que o uso de um excesso de 2 mol% facilitava o crescimento dos cristais pois compensava a perda por evaporação de LiF.

Estes autores relataram a presença de carbono na superfície do material liquefeito e medidas de difração de raios X não indicaram a presença de óxidos ou oxifluoretos. Foi realizado um estudo de oxidação de LiTRF<sub>4</sub> (TR= Y, Er, Lu e misturas de Y<sub>0,434</sub>Er<sub>0,5</sub>Tm<sub>0,055</sub>Ho<sub>0,011</sub> e de Lu<sub>0,434</sub>Er<sub>0,5</sub>Tm<sub>0,055</sub>Ho<sub>0,011</sub>) e LiF, por DTA e difração de raios X. Este estudo indicou que, após aquecimento a 600°C/20h em atmosfera de ar ou ar saturado (úmido), havia a formação de oxifluoretos das terras raras, enquanto que o LiF permanecia estável. Amostras sintetizadas apresentaram maior reatividade que as amostras cristalinas, mas não foi detectada a presença de óxidos de terras raras.

Walker [44] cresceu cristais de HoLF pela técnica de Czochralski e Bridgman em atmosfera de HF. O HoF<sub>3</sub> utilizado foi crescido em atmosfera de HF pela técnica

de Bridgman e o LiF foi fundido na mesma atmosfera. Utilizando composições estequiométricas de LiF e HoF<sub>3</sub> verificou que o comportamento da fusão era congruente. Tentativas de crescer os cristais em atmosfera de argônio foram infrutíferas.

Com a disponibilidade de lasers de diodo comerciais de alta potência, no início dos anos 90, houve uma reavaliação dos materiais candidatos a meio laser ativo, já que cristais de pequenas dimensões poderiam ser utilizados. Houve algumas tentativas de dopagem de cristais de YLF com urânio [45, 46, 47], que emitem na região entre 2,1 e 2,6  $\mu\text{m}$ . Todos os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski. Os pesquisadores utilizaram dopantes de várias procedências: a) UF<sub>3</sub> reduzido à partir de UF<sub>4</sub> utilizando pó de alumínio como redutor, em atmosfera de argônio [45]; b) síntese direta em atmosfera de HF de uma mistura de LiF + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e crescimento dos cristais em atmosferas de argônio, hidrogênio e CF<sub>4</sub> [46]; e c) UF<sub>4</sub> e crescimento dos cristais em atmosfera mista de Ar/HF/CF<sub>4</sub>, com posterior irradiação com raios  $\gamma$ , para reduzir os íons U<sup>4+</sup> [47]. Apesar do íon U<sup>3+</sup> possuir raio iônico com valor muito próximo ao do íon Y<sup>3+</sup>, e a seção de choque de emissão ser alta, da ordem de  $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-2}$ , bandas de absorção intensa devido a traços de íons U<sup>4+</sup> estavam sempre presentes. Ação laser do U<sup>3+</sup> ainda não foi reportado na literatura.

Thoma et al [10, 11] determinaram que o sistema LiF-GdF<sub>3</sub>, apresentava dois pontos invariantes: um eutético em 26 mol% de GdF<sub>3</sub> em 700 °C, um peritético em 39 mol% de GdF<sub>3</sub> em 755 °C e uma transformação da fase ortorrômbica para a hexagonal do GdF<sub>3</sub> em 875 °C. Cristais de LiGdF<sub>4</sub> dopados com Nd e Pr foram crescidos pela primeira vez à partir da fusão por Pham et al [12]. Estes reconstruíram o diagrama de fases, determinando os seguintes valores: um eutético em 20 mol% de GdF<sub>3</sub> em 627 °C e um peritético em 32 mol% de GdF<sub>3</sub> em 727 °C. A ação laser foi reportada para o neodímio [6, 48] e o praseodímio [7, 8], mas a performance do laser foi limitada pela qualidade óptica pobre das amostras.

Cristais de GLF dopados com európio tem sido investigados e são muito promissores para a utilização como fósforos, substituindo o mercúrio nas lâmpadas fluorescentes. Na literatura foi reportado uma eficiência de 190% para a emissão em cascata de fótons através de conversão descendente. A eliminação de perdas não

radiativas através da otimização do processo de síntese do material pode aumentar a eficiência quântica no visível para 200% [49].

Cristais de LLF:Nd foram crescidos pela técnica de Bridgman [50] e de Czochralski [5] em atmosfera de HF e argônio, respectivamente. Ação laser no modo contínuo e pulsado foi obtida para esses cristais.

Rogin e Hulliger [51] cresceram cristais orientados de YLF dopados com Er e Nd, utilizando a técnica de resfriamento em gradiente vertical. Porém, para obter a nucleação inicial na semente e obter cristais com qualidade óptica foi necessária a adição de 12 mol% em excesso de LiF e um controle preciso de temperatura. Cristais dopados com Nd não apresentaram uma distribuição homogênea devido a diferentes padrões de fluxo convectivos durante processo.

Estudos recentes mostram a possibilidade de crescimento por epitaxia de fase líquida de filmes de  $\text{LiY}_{0,9-x}\text{TR}_x\text{Gd}_{0,1}\text{F}_4$  (TR= Er ou Nd) em substratos de YLF para a construção de guias de onda. Substratos YLF dopados com 10 mol% de gadolínio, para mudar o índice de refração, são tidos como promissores [52, 53].

Em conclusão, a maior parte dos procedimentos para a obtenção de  $\text{LiTRF}_4$  foram desenvolvidos nas décadas de 60 e 70, os estudos atuais tratam mais do aprimoramento ou correção de alguns parâmetros para a melhoria da performance desses materiais em aplicações recentes.

### MÉTODOS

A qualidade óptica dos cristais de fluoretos depende diretamente da pureza dos materiais de partida e das condições de crescimento dos cristais. As propriedades ópticas dos cristais crescidos são intensamente afetadas pela presença de complexos de oxigênio e impurezas. Se o oxigênio estiver presente há sempre a formação de complexos de oxigênio, tais como  $2 F^- = O^{2-} + \square$  (vacância),  $TR O_x F_y$  [41],  $TR[OH]_3$ ,  $M[OH]_2$  ( $M = Mg, Mn$  ou  $Ti$ ) ou moléculas de  $HCO^-$ . Estes complexos são responsáveis por espalhamento e pela absorção da luz de excitação nos cristais laser ativos [54].

No crescimento dos cristais estes complexos e as impurezas espúrias presentes causam um desvio da estequiometria, dificultando o processo. Deve-se então, evitar a contaminação com vapor de água e oxigênio em todas as etapas do processo de crescimento dos cristais. A eliminação de impurezas de oxigênio é possível através do tratamento dos materiais iniciais e se possível o crescimento dos cristais utilizando-se um agente fluorinante. Este processo é particularmente eficiente devido à similaridade dos raios iônicos entre o  $F^-$  e o  $OH^-$  ou  $O^{2-}$  e à alta eletronegatividade do íon  $F^-$ .

As impurezas espúrias são eliminadas utilizando-se a técnica de refino por zona em atmosfera fluorinante, a qual previne a hidrólise dos fluoretos. Neste processo as impurezas são segregadas no início ou no final do lingote dependendo do seu coeficiente de segregação. A parte central é então utilizada para o crescimento dos cristais.

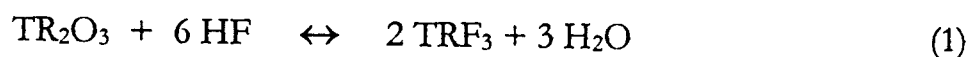
A principal dificuldade em utilizar o flúor e seus compostos é que eles têm alta reatividade, uma ação corrosiva em quase todos os materiais, baixa resistência à

hidrólise e alta volatilidade. Porém podem ser manipulados com segurança se forem tomados alguns cuidados como utilização de tubulações e vedações resistentes a esses compostos e baixas pressões [55]. Várias técnicas podem ser utilizadas dependendo do material a ser sintetizado e dos equipamentos disponíveis. Reações em soluções de ácido fluorídrico, reações em solventes não aquosos ( $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  e  $\text{IF}_5$ ), reações gás-sólido ( $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  e  $\text{CF}_4$ ) e de estado sólido são as mais utilizadas.

### 3.1- Síntese dos materiais de partida

Os fluoretos de terras raras podem ser obtidos por precipitação, quando ácido fluorídrico ou outro fluoreto solúvel é adicionado à uma solução aquosa contendo as terras raras. Forma-se um precipitado gelatinoso que deve ser desidratado posteriormente, a desidratação se completa abaixo de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Os fluoretos mostram uma tendência à hidrólise e à formação de oxifluoretos, então para a obtenção de fluoretos puros se faz necessário o uso de uma atmosfera reativa durante este processo.

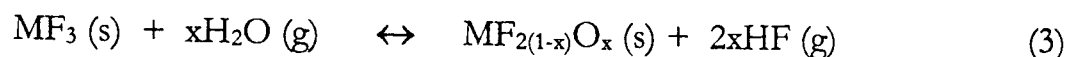
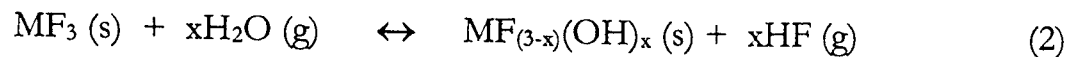
O método mais difundido para a obtenção de fluoretos de terras raras foi introduzido por Guggenheim [56], que ao crescer cristais de fluoretos para lasers, notou que estes apresentavam espalhamento devido à presença de pequenas quantidades de óxidos. O método consiste em reagir o óxido da terra rara com ácido fluorídrico anidro. O material é acondicionado em navículas de grafite ou platina e inserido em um reator de níquel, inconel, monel ou platina. Um fluxo de gás inerte anidro e de alta pureza é utilizado como gás de arraste, inicialmente para desidratação do material de partida e depois para a eliminação dos produtos da reação:



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

Pastor et al. estudaram a ação dos agentes fluorinantes, HF,  $\text{CF}_4$ , e  $\text{C}_2\text{F}_4$ , na eliminação de impurezas substitucionais como o  $\text{O}^{2-}$  e o  $\text{OH}^-$  [24, 57, 58, 59, 60]. Este

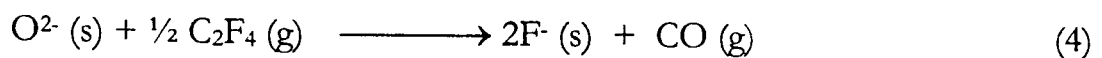
autor cresceu vários fluoretos em atmosfera reativa e mostrou que o comportamento incongruente no caso do YLF e de isomorfismo no caso de fluoretos de terras raras ( $\text{TRF}_3$ , TR= Gd, Ho, Er, Tb, e Dy) é condicionado por impurezas resultantes da hidrólise da água, que podem estar presentes no sistema durante o processo. A reação com a água pode induzir a degradação dos fluoretos de duas maneiras:



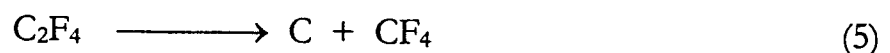
onde s significa fase sólida e g fase gasosa.

A vibração do hidrogênio no  $\text{OH}^-$  é ativa na região de 2,7  $\mu\text{m}$ , o  $\text{O}^{2-}$  e o  $\text{OH}^-$  são ativos em 10  $\mu\text{m}$  e o  $\text{O}^{2-}$  absorve no ultra violeta. Além disso, como mencionado anteriormente estas impurezas são centros espalhadores de luz.

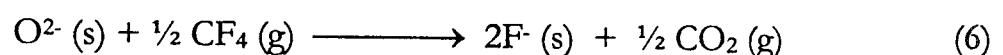
Em princípio, todos os agentes fluorinantes citados acima seriam adequados para a hidrofluorinação de óxidos e remover as impurezas de oxigênio. O  $\text{C}_2\text{F}_4$  foi obtido da decomposição do teflon ( $\text{PTFE} - n\text{C}_2\text{F}_4$ ) por pirólise em torno de 400  $^\circ\text{C}$ . Este agente fluorinante, em princípio, seria mais adequado para a fluorinação de óxidos, com a reação:



O inconveniente na utilização do  $\text{C}_2\text{F}_4$  é que a pirólise deste composto dá origem ao carbono que pode contaminar o material a ser tratado:

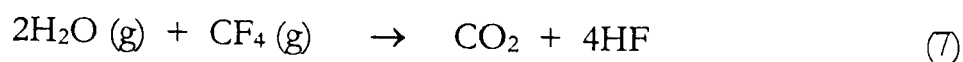


O  $\text{CF}_4$  é formado quando o  $\text{C}_2\text{F}_4$  é aquecido à temperaturas maiores que 400  $^\circ\text{C}$ , e seria também um agente fluorinante para a fluorinação à partir de óxidos:



Porém, tentativas para hidrofluorinar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , em uma atmosfera de  $\text{CF}_4$  a temperaturas de até  $980^\circ\text{C}$ , foram infrutíferas.

Cristais de  $\text{MF}_2$  (M= Ba, Ca e Sr) foram crescidos em atmosfera de HF e de uma mistura HF +  $\text{CF}_4$ . Cristais crescidos em atmosfera de HF apresentaram pequenas bandas de absorção devido à presença de  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ , enquanto que nos cristais crescidos em atmosfera mista estas não estavam presentes. Isto se deve ao fato que a energia livre de formação da  $\text{H}_2\text{O}$  e do HF são muito próximas e a diferença entre elas diminui com a temperatura. Então, dependendo da temperatura de fusão do fluoreto, a estabilidade dos oxifluoretos e hidroxifluoretos aumentam e a eficiência de fluorinação do HF diminui. Para evitar que as reações 2 e 3 se desloquem para a direita é necessário um segundo agente que reaja eficientemente com a água, o  $\text{CF}_4$ . O  $\text{CF}_4$  então age da seguinte forma:



Desta forma, a atmosfera onde o processo ocorre é mantida anidra prevenindo a hidrólise do material.

Em conclusão, o HF é um bom agente fluorinante para a transformação de óxidos em fluoretos pois reage eficientemente com o oxigênio, a água e a hidroxila. Dependendo do composto a eficiência de reação com a água pode variar com a temperatura. Quando isto ocorre, o  $\text{CF}_4$  é o mais indicado para manter uma atmosfera livre de umidade e assim prevenir a hidrólise dos materiais.

Outros reagentes como o difluoreto de amônia ou de potássio podem também ser utilizados na síntese de fluoretos à partir de óxidos, carbonatos e haletos.[55]. O difluoreto de amônia e o difluoreto de potássio decompõem-se a  $125$  e  $195^\circ\text{C}$  respectivamente, liberando o HF. Porém, são disponíveis no mercado com baixa pureza.

Neste trabalho optou-se pela utilização de HF na síntese dos fluoretos de terras raras e o crescimento dos cristais em atmosfera de argônio de alta pureza. Quando se utilizou fluoretos comerciais os cristais foram crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ .

### 3.2 – Purificação dos materiais de partida

Para a eliminação de impurezas espúrias utiliza-se a técnica de refino por zona em atmosfera de HF. Esta técnica foi desenvolvida por Pfann [61] inicialmente para a purificação de metais. Baseia-se no fato que se existem impurezas diluídas num certo material, quando se funde somente uma parte da carga sólida e se move a zona fluida através do sólido restante, estas impurezas tendem a ser incorporadas ou eliminadas, dependendo se o coeficiente de segregação for maior ou menor que 1, respectivamente. O coeficiente de segregação ( $k$ ) para soluções diluídas é definido como a razão entre a concentração da impureza na fração solidificada ( $C_s$ ) e a concentração inicial no líquido ( $C_0$ ).

Considera-se uma carga com seção transversal constante e composição uniforme  $C_0$ . Funde-se uma pequena zona com uma área  $A$  e comprimento  $l$  muito menor que o comprimento da carga. Considera-se também que: a) as densidades no líquido e no sólido sejam iguais ( $\rho$ ); b) o coeficiente de difusão no sólido seja nulo; c) a interface sólido-líquido seja plana; e d) o coeficiente de segregação seja constante. Quando a interface da zona fluida avança de  $x$  para  $x + dx$ , o acúmulo de soluto ( $\rho A l dC(x)$ ) na zona fundida será igual à diferença entre os fluxos de soluto dentro ( $\rho A dx C_0$ ) e fora desta ( $-k \rho A dx C(x)$ ) (Figura 3. 1).

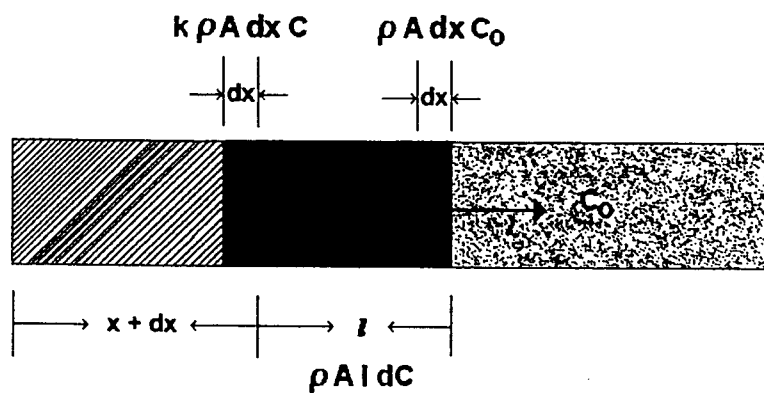


Figura 3. 1- Esquema dos fluxos de impurezas no processo de refino por zona.

Então:

$$l dC(x) = (C_0 - k C(x)) dx \tag{8}$$

Integrando-se a equação anterior e com  $C = C_0$  em  $x = 0$  e  $k = C_s/C_0$ , a composição na região solidificada do lingote é dada por:

$$C_s = C_0 [1 - (1 - k) e^{-kx/l}] \tag{9}$$

A equação acima é denominada lei de Pfann. A largura da zona é importante e deve ser a menor possível para garantir um gradiente de impurezas entre a zona fundida e a zona subsequente. Em geral, uma condição determinada pela experiência é que a zona fundida deve ser uma ordem de grandeza menor que o comprimento do lingote. Esta equação não é válida para a última parte da barra ( $x/l=1$ ) pois a solidificação neste trecho é normal (ver próximo item). Na Figura 3. 2 abaixo são mostradas a distribuição do soluto após um ciclo para diferentes valores de  $k$ , a purificação do material é mais efetiva para valores menores que 0.2. A velocidade com que a zona líquida passa pelo lingote também influencia a eficiência de purificação do material e deve ser otimizada, em geral, esta é determinada experimentalmente.

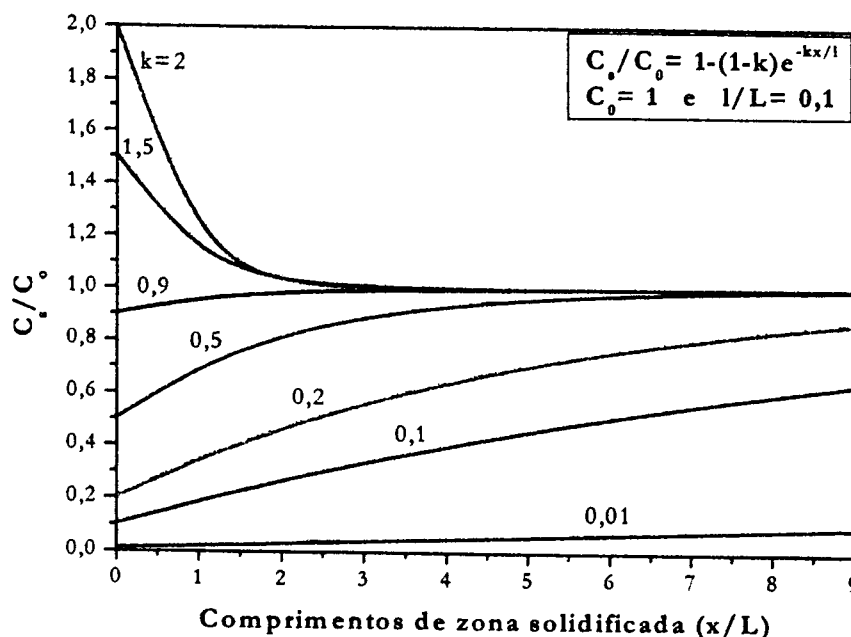


Figura 3. 2- Distribuição de soluto para diferentes valores de  $k$ .

A grande vantagem do processo de refino por zona está na eficiência de purificação quando são feitas múltiplas passagens da zona sobre o material de partida. A descrição analítica do perfil de distribuição de soluto para múltiplas passagens é baseada na relação entre os fluxos de soluto que entram e saem da zona de fusão. A região inicial do lingote contém uma quantidade de soluto  $kC_0$  no primeiro ciclo,  $k^2C_0$  na segunda passagem e assim por diante. Em sucessivas passagens a concentração de impurezas no início do lingote decrescerá ou aumentará continuamente com o acúmulo de impurezas na região final ou inicial do lingote, dependendo se  $k$  for menor ou maior que 1, respectivamente. Um tratamento analítico da concentração de soluto a uma distância  $x$ , após  $n$  passagens da zona de fusão,  $C_n(x)$ , sob condições constantes, foi feito por Lord [62] e Reiss [63]. Estes derivaram a seguinte equação:

$$k^{-1} dC_n(x) = \{C_{(n-1)}(x+1) - C_n(x)\} dx \quad (10)$$

onde  $C_n(x)$  é a concentração da impureza no sólido recristalizado a uma distância  $x$ , após  $n$  passagens da zona. A Figura 3.3 mostra as curvas de distribuição de soluto para múltiplas passagens da zona de fusão, obtidas à partir de soluções particulares da equação 10.

O processo de purificação ocorre em passagens sucessivas da zona devido ao não-equilíbrio na distribuição de concentração nas regiões sólida e líquida. Após um certo número de passagens, o fluxo de soluto na fase sólida se iguala ao fluxo de soluto na fase líquida. A partir deste ponto, a distribuição de soluto no sólido atinge um estado estacionário ou distribuição limite (linha tracejada).

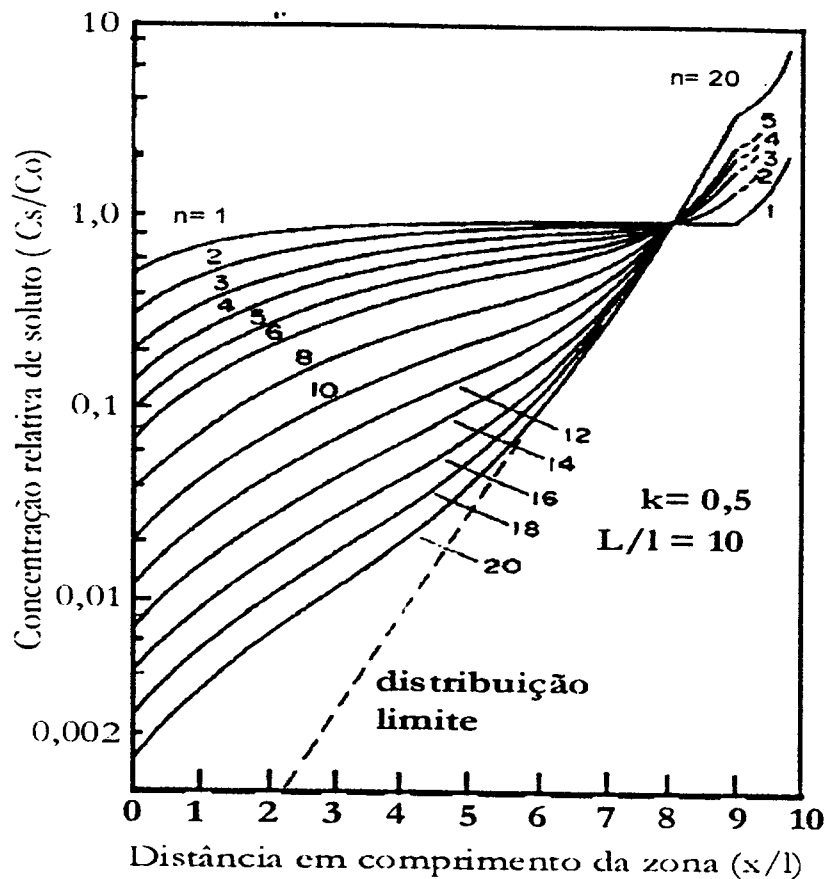


Figura 3. 3- Curvas de distribuição de soluto ao longo de um lingote submetido ao refino por zona para diferentes números de ciclos e a distribuição limite.

Na prática porém trabalha-se com materiais contendo vários tipos de impurezas com diferentes valores de coeficientes de segregação, então no geral, descarta-se de dois a três centímetros do início e do final da barra.

Esta técnica oferece outras possibilidades variando-se parâmetros experimentais como: distribuição inicial de soluto na carga inicial, comprimento, números de ciclos e direção do deslocamento da zona líquida [61]. A execução de uma segunda passagem na direção contrária à direção da primeira passagem faz com que o soluto seja redistribuído de maneira uniforme no material.

A região de transição inicial para um único ciclo resulta do fato que a zona líquida deve se deslocar de uma certa distância para que se dê início à segregação de soluto e atingir a concentração de  $C_0/k$ . Esta região pode ser eliminada se a carga de partida tiver na parte inicial uma região com o mesmo tamanho da zona líquida com concentração  $C_0/k$  e  $C_0$  no restante do material. Esta é outra forma de se obter compostos com uma distribuição uniforme de soluto. Pode-se também crescer cristais

orientados se a navícula tiver uma conformação adequada para a instalação de uma semente.

### *3.2.1- Refino por zona em sistemas com mais de uma fase*

Em sistemas nos quais a concentração de soluto e solvente assumem a mesma ordem de grandeza, o valor de  $k$  sofre variação durante o processo de solidificação. O processo de refino por zona pode então ser utilizado para a separação dos componentes de uma solução.

Considerando-se um diagrama de fases esquemático de uma solução com a formação de um composto intermediário AB com fusão congruente, como o apresentado na Figura 3. 4-a. Se a faixa de composição inicial da carga estiver entre os pontos eutéticos  $e_1$  e  $e_2$ , mas com composição diferente de  $a$ , o processo de refino por zona resultará na formação do composto AB com composição  $a$  em parte do lingote. Se a composição inicial estiver à esquerda do ponto  $a$ , a composição na zona de fusão seguirá conforme a curva líquidus  $ae_1$ , pois o composto A será segregado. Quando a composição do líquido da zona de fusão atingir a composição eutética  $e_1$ , o restante do sólido formado terá a composição eutética (A + AB). A distribuição no lingote obtido neste caso, após a primeira passagem da zona de fusão, é esquematicamente apresentada na Figura 3. 4-b. Por outro lado, se a composição inicial do lingote estiver à direita do composto AB, o composto B será segregado e a zona líquida atingirá o ponto  $e_2$ , de acordo a curva líquidus  $ae_2$ . O sólido formado à partir deste ponto terá a composição eutética (AB + B). Para uma carga de composição  $a$ , que possui fusão congruente, haverá somente a formação do composto AB e o sistema será similar ao já tratado anteriormente.

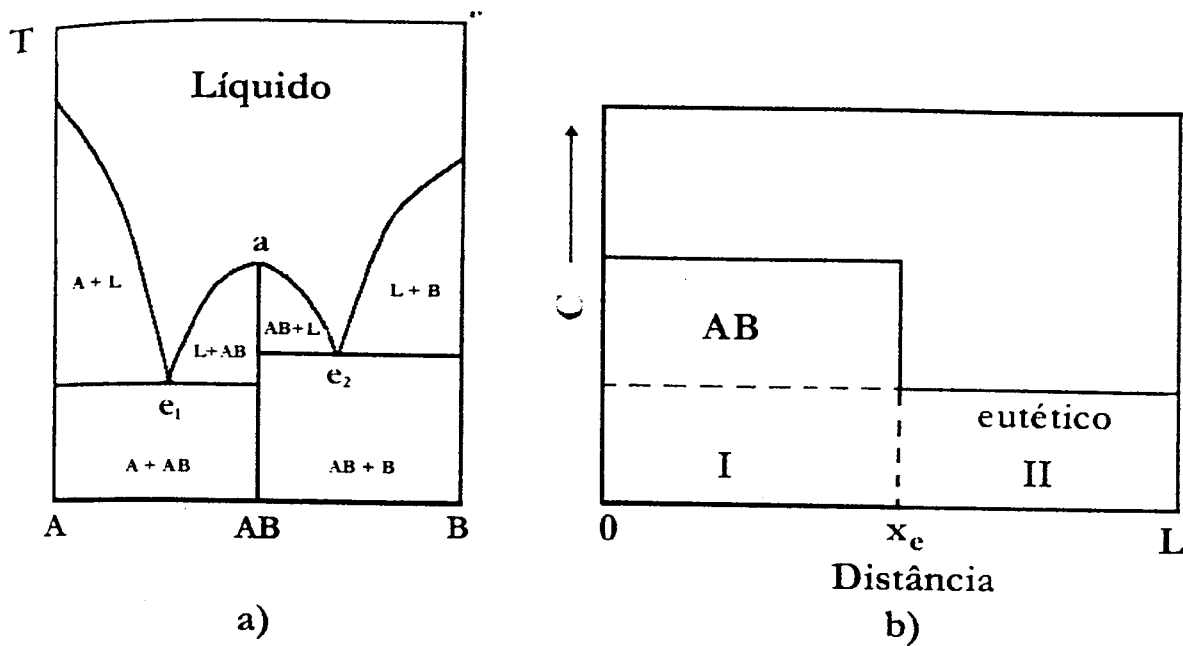


Figura 3. 4- a) diagrama de fases binário com formação de composto congruente.  
 b) distribuição de fases após um ciclo do processo de refino por zona.

Os compostos com fusão incongruente, onde uma fase sólida funde para formar um líquido de composição diferente, são formados à partir de uma reação peritética. A obtenção de um composto no processo de refino por zona, somente será possível se houver um desvio na estequiometria da carga sólida inicial, resultando na obtenção de um lingote com três regiões distintas.

No diagrama de fases peritético que está esquematizado na Figura 3. 5- a, se a carga apresentar uma composição inicial entre os pontos *c* e *d*. Na passagem da zona de fusão, a primeira fase a solidificar será a do componente B puro, correspondente ao intervalo I no diagrama esquemático da Figura 3. 5- b, onde o comprimento relativo do intervalo I depende da composição inicial da carga, ou seja, quanto mais próxima do ponto *d* for esta composição, maior será este intervalo. Com o prosseguimento do processo, o líquido vai se enriquecendo do composto A e a composição da zona de fusão atingirá a composição *c*, enquanto o sólido terá composição *f*. A partir desta composição ocorre a reação peritética e tem início a formação da fase intermediária AB, com composição *d* (intervalo II). Neste intervalo, continua a ser segregado o composto A e a composição da zona líquida segue a curva liquidus *ce*, até atingir o ponto *e*. A partir deste ponto, o restante do sólido formado terá composição eutética

(A + AB), correspondente ao intervalo III. Novas passagens da zona deslocarão o ponto  $x_{c,d}$  na direção de  $x_e$ , reduzindo a porcentagem de material do composto estequiométrico.

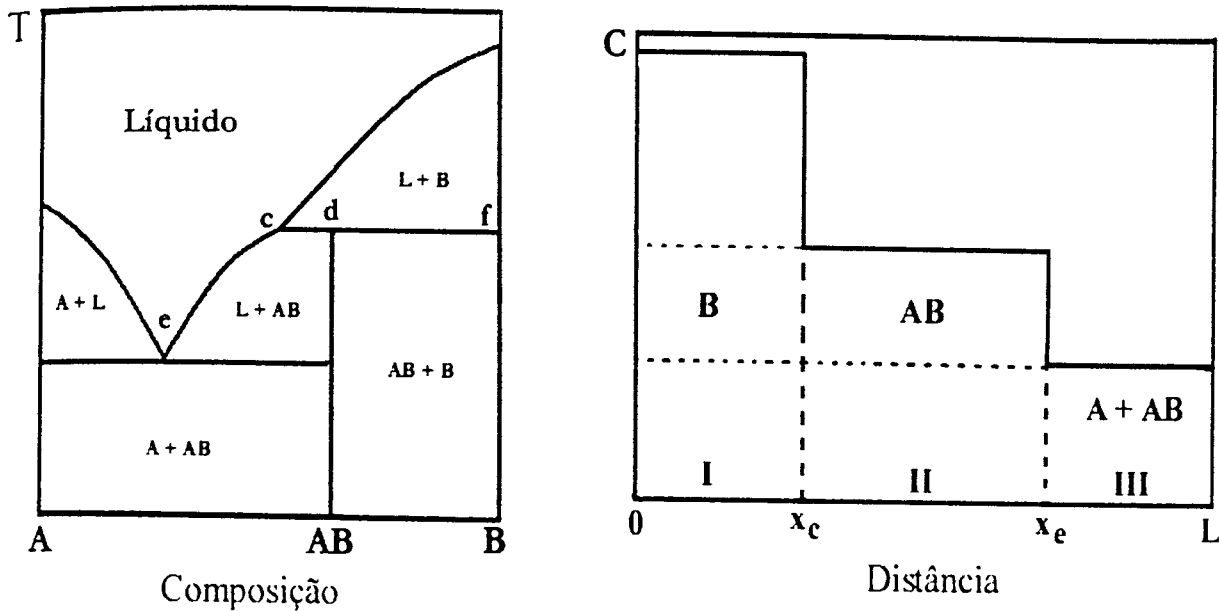


Figura 3. 5- a) Diagrama de fases peritético; b) Distribuição de fases após um ciclo no processo de refino por zona.

Por este motivo, no caso dos compostos  $\text{LiTRF}_4$  com fusão incongruente, só é possível executar um ciclo. A principal vantagem deste método é a eliminação do carbono, com a segregação deste na superfície do lingote, já que são utilizados reagentes de alta pureza

### 3.2.2- Influência da diferença de densidades no sólido e no líquido

Se os valores da densidade do material nas fases líquida e sólida forem diferentes, além do transporte do soluto há também o transporte de massa para o final do lingote. Se a densidade no líquido é maior do que a densidade no sólido, ou seja, se a contração do volume ocorre no líquido, o transporte de massa ocorre na direção do deslocamento da zona de fusão (Figura 3. 6- a). De maneira inversa, se ocorre a

expansão do líquido, então, o transporte de massa se dá na direção oposta ao deslocamento da zona. (Figura 3. 6-b). Conseqüentemente, o sentido do transporte de massa depende da razão entre as densidades no estado sólido e no estado líquido:

$$\alpha = \rho_s / \rho_l \quad (11)$$

onde  $\rho_s$ , é a densidade do material no sólido e  $\rho_l$ , é a densidade do material na fase líquida.

O mecanismo de transporte de massa devido à diferença de densidade entre as fases líquida e sólida é mostrado na abaixo. A seção transversal do lingote sólido inicial apresenta altura  $h_0$ . A zona líquida de comprimento constante  $l$  formada à partir do sólido, apresentará altura  $h$ , dada por:

$$h = \alpha h_0 \quad (12)$$

Se  $\alpha < 1$  o deslocamento da zona líquida de uma distância  $dx$ , acarretará em um volume excedente de sólido fundido que é dado por  $h_0 dx$ . Ao mesmo tempo, a quantidade de material solidificado por este volume é  $h dx$ . Deste modo, a variação de volume da zona de fusão  $dv$  é dada por:

$$dV = l dh = \alpha (h_0 - h) dx \quad (13)$$

A solução da equação 13 para a variável  $h$ , aplicável para toda a extensão do lingote, exceto para a última fração solidificada, é da forma:

$$h = h_0 \{1 - (1 - \alpha)e^{-\alpha x/l}\} \quad (14)$$

Na última fração solidificada, correspondente ao comprimento da zona de fusão, a variação da altura é descrita por:

$$\ddot{h} = h_0 (1 - g) e^{\alpha - 1} \quad (15)$$

onde  $h_0$  é a altura do líquido no início do processo de solidificação normal e  $g$  é a fração do líquido solidificado. Nota-se que a forma da equação 14 é similar à equação 9, que descreve a distribuição de impurezas no processo de refino por zona e a equação 15 é similar à equação que descreve esta distribuição no processo de solidificação normal (ver próximo item). Conseqüentemente, o fator  $\alpha$  das equações de transporte de massa é equivalente ao coeficiente de segregação  $k$ . Pequenos desvios de  $\alpha$  da unidade podem resultar numa variação pronunciada da altura do lingote.

O transporte de massa pode ser evitado pelo ajuste do ângulo de inclinação do lingote a ser processado (Figura 3. 6- c e d). A inclinação faz com que o fator  $\alpha$  seja igual a 1. O ângulo crítico de inclinação,  $\theta$ , para que não haja transporte de massa, é dado por:

$$\theta = \text{tg}^{-1} \{2h_0 (1-\alpha)/l\} \quad (16)$$

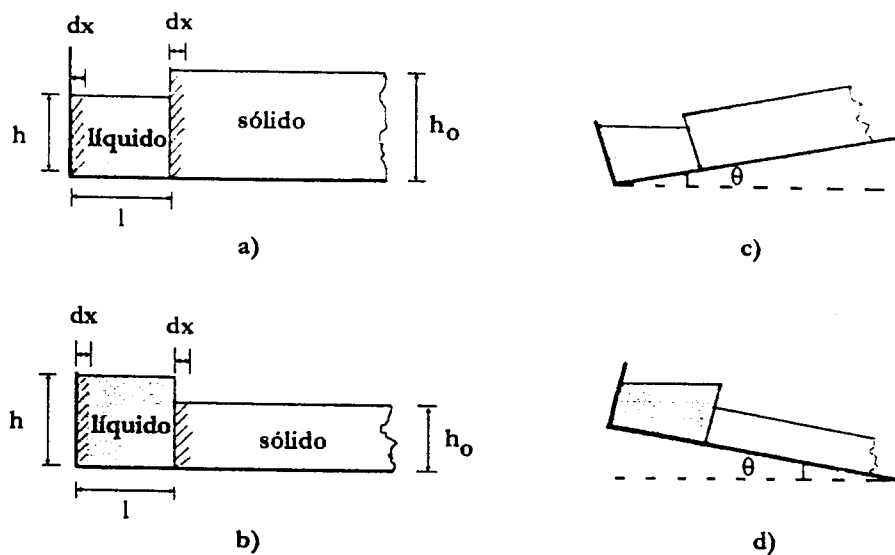


Figura 3. 6- Mecanismos de transporte de massa para: a)  $\alpha < 1$  e b)  $\alpha > 1$ . Correções mediante inclinação do lingote para: c)  $\alpha < 1$  e d)  $\alpha > 1$ .

### 3.3 – Crescimento de cristais

Este método foi concebido por Czochralski com o intuito de medir a velocidade de cristalização de metais com baixo ponto de fusão como o zinco, o chumbo e o estanho. A técnica consistia em fundir o metal em um cadinho de carbono, um capilar na forma de gancho preso a um fio de seda era utilizado para a cristalização inicial e era puxado através de um motor com mecanismo de relógio.

Os primeiros avanços na técnica de crescimento de cristais por puxamento à partir da fusão foram dados por Teal e Little [64] que aperfeiçoaram a técnica de Czochralski com o objetivo de obter monocristais de germânio puros para a confecção de transistores. Estes pesquisadores introduziram a rotação da semente para o controle da distribuição de dopantes, a utilização de uma atmosfera controlada, o uso de uma semente orientada para definir a orientação do cristal e de um programa controle de temperatura para o ajuste de diâmetro do mesmo. A Figura 3. 7 mostra um esquema da técnica como é utilizada atualmente.

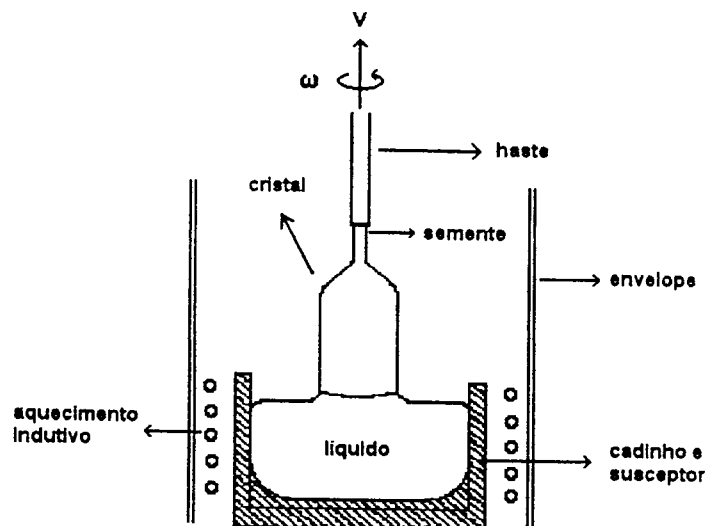


Figura 3. 7 – Esquema da técnica de crescimento de cristais pelo método de Czochralski.

O modo de cristalização durante o processo de puxamento de um cristal é o de solidificação normal, pois a carga inicial é liquefeita e progressivamente solidificada. Deve-se considerar então, a fração de massa solidificada e a rejeição ou incorporação

do soluto diluído no líquido. A formulação clássica para expressão que dá a distribuição de dopante ao longo do cristal supõe que : a) o coeficiente de difusão no líquido seja grande o suficiente para garantir sua completa mistura no solvente; b) o coeficiente de difusão no sólido seja nulo; c) a velocidade de crescimento da interface líquido-sólido seja constante; d) a interface sólido - líquido seja plana; e e) o coeficiente de segregação seja constante.

Então, supõe-se que a altura da carga fundida seja  $L$ , tenha uma área  $A$ , uma concentração homogênea  $C_0$  e que a densidade do líquido ( $\rho_L$ ) seja igual à densidade do sólido ( $\rho_L = \rho_S = \rho$ ). Quando a solidificação ocorre a interface se move de  $x$  para  $x+dx$ , onde  $x$  coincide com a direção de puxamento do cristal. A massa de dopante absorvida no cristal é dada por  $\rho A k C(x) dx$ .  $C(x)$  é a concentração de dopante no fluido e é expresso em fração molar. Por outro lado a massa de soluto retirada do líquido é dada por  $Q = \rho A (L-x) C(x)$ , considerando sua variação ao longo do processo ( $dQ$ ) e igualando-se à  $-\rho A k C(x) dx$  tem-se:

$$(1-k) C(x) dx = (L-x) dC(x) \quad (17)$$

Dividindo-se ambos os lados por  $L$  e integrando-se de  $C = C_0$  em  $x=0$ , e como  $k=C_s/C_0$  tem-se:

$$C_s = k C_0 (1-g)^{k-1} \quad (18)$$

onde  $g = x/L$  é a fração solidificada.

A equação acima é conhecida como Lei de Scheil. Se agora é considerada a diferença de densidade no líquido e no sólido, seguindo uma argumentação similar à anterior, chega-se à seguinte expressão:

$$C(x) = C_0 [1 - (\rho_S / \rho_L) (x/L)]^{k-1} \quad (19)$$

Um fato importante é que a fração de massa solidificada agora é dada por  $g = (\rho_s / \rho_L) (x/L)$  e a equação para a distribuição de dopante no cristal permanece idêntica à anterior.

Na Figura 3. 8 são mostrados alguns exemplos de distribuição de soluto ao longo do cristal em função da fração de líquido solidificado para diversos valores de  $k$ .

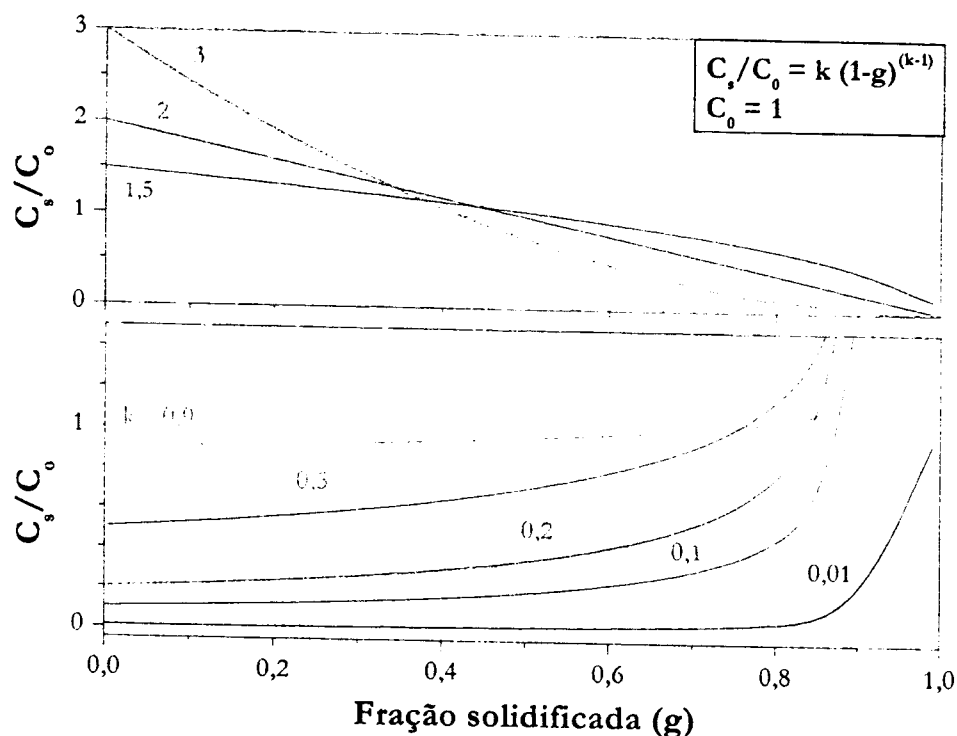


Figura 3. 8- Distribuição de soluto ao longo do cristal para diversos valores de  $k$ .

A equação 19 não é válida para todos os valores de  $g$  no caso em que  $k < 1$ , uma vez que  $C_s$  tende a infinito quando  $g=1$ . Na prática, a suposição de que  $k$  seja constante à altas concentrações não é válida pois ao final do processo de crescimento sempre existirá um eutético no diagrama de fases, significando que a solidificação de uma fase única não pode prosseguir indefinidamente.

O processo de solidificação normal pode então, ser utilizado para a purificação de um composto. Este processo é particularmente efetivo para valores de coeficiente de segregação menores que 1. Um nível maior de purificação pode ser obtido extraindo-se a parte final do material, refundindo e re-solidificando. Repetindo este processo várias vezes pode-se atingir o grau de pureza desejado. Neste processo porém deve-se manipular o material a ser tratado várias vezes, implicando em perda de tempo

o risco de novas contaminações. Comparando-se este processo com o processo de refino por zona, apresentado na Figura 3. 9, tem-se que a purificação para uma passagem no processo de refino por zona em média é menos eficiente que no processo de solidificação normal. Como visto anteriormente a grande vantagem do processo de refino por zona é a possibilidade de realizar muitos ciclos em uma única operação.

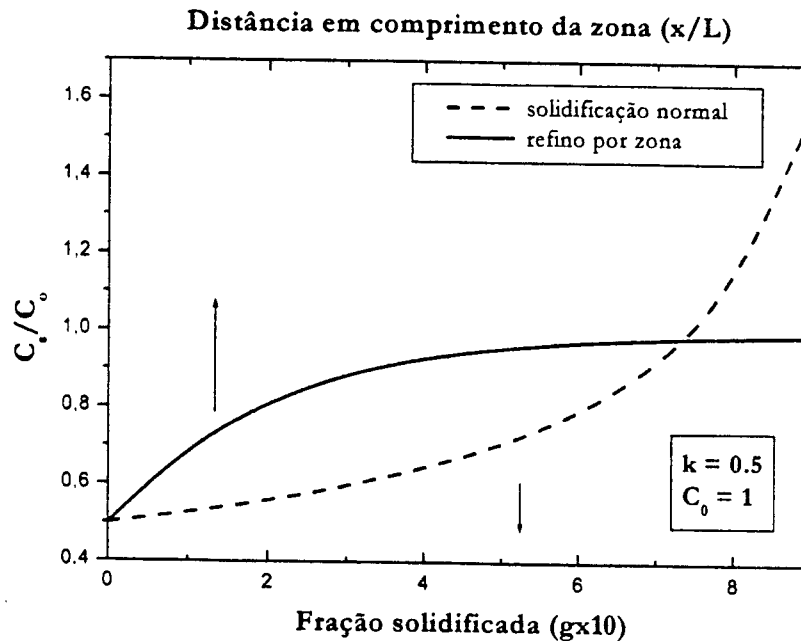


Figura 3. 9- Distribuição do soluto para os processos de solidificação normal e refino por zona.

### 3.3.1 – Algumas considerações sobre o coeficiente de segregação

Os coeficientes de segregação aqui descritos foram obtidos levando-se em conta condições ideais de cristalização, porém em sistemas reais a segregação de soluto pode ser perturbada ou alterada de várias formas: 1) por variação de concentração do líquido através de mudanças no seu volume, adição ou remoção de um constituinte da fase vapor ou ainda fazendo uma parte da carga não fundida ter variações de composição; e 2) por mudança do contorno da camada de soluto na interface líquido-sólido, através de mudanças das forças que controlam o transporte de massa, isto é, por variações na velocidade de cristalização, velocidade do fluido ou por aplicação de um campo [65].

No processo de solidificação normal, quatro tipos de segregação normal podem existir dependendo das condições de cristalização:

- 1) solidificação em equilíbrio, onde o resfriamento é tão lento que a difusão tanto no líquido quanto no sólido sejam completas, de tal forma que os gradientes de concentração sejam eliminados e não haja segregação química de nenhum componente.
- 2) mistura completa, onde o resfriamento é lento o suficiente para a mistura do líquido e assim eliminar qualquer gradiente de concentração ao longo deste, porém, rápido o bastante para que não haja difusão de soluto no sólido, acarretando no máximo valor de segregação entre o início e o final da massa solidificada.
- 3) nenhuma mistura, onde a solidificação é rápida tal que somente a difusão no líquido afete a distribuição de soluto no líquido, resultando assim em uma pequena segregação.
- 4) mistura parcial, onde a taxa de solidificação e a mistura do fluido são tais que a distribuição de soluto no líquido é afetada por ambas a difusão e a convecção, dando origem ao caso geral de segregação intermediária.

Na prática, porém, somente os três últimos tipos segregação normal podem ocorrer, e na dedução do coeficiente de segregação para o crescimento pelo método de Czocharlski é considerado, em geral, o tipo 2.

A segregação do tipo 3 é mostrada na Figura 3. 10 abaixo para  $k < 1$ . Inicialmente toda a carga, com composição  $C_0$ , é liquefeita (Figura 3. 10-a). O primeiro sólido a se formar à partir do líquido terá composição  $kC_0$ , como consequência a concentração de soluto na interface líquido sólido se eleva. A área sombreada na Figura 3. 10- b, representa a falta de soluto no sólido, e a área sombreada no líquido corresponde ao excesso de soluto no líquido. As duas áreas devem ser iguais para que haja conservação de soluto. No prosseguimento da solidificação a concentração de soluto se eleva rapidamente para o valor  $C_0$  (Figura 3. 10-c) e a concentração na interface líquido sólido tem um valor de  $C_0 / k$ . Sob condições de equilíbrio estacionário, a concentração de soluto no sólido permanece constante até próximo ao

final do lingote, quando a concentração no sólido se eleva para acomodar o soluto (Figura 3. 10-d).

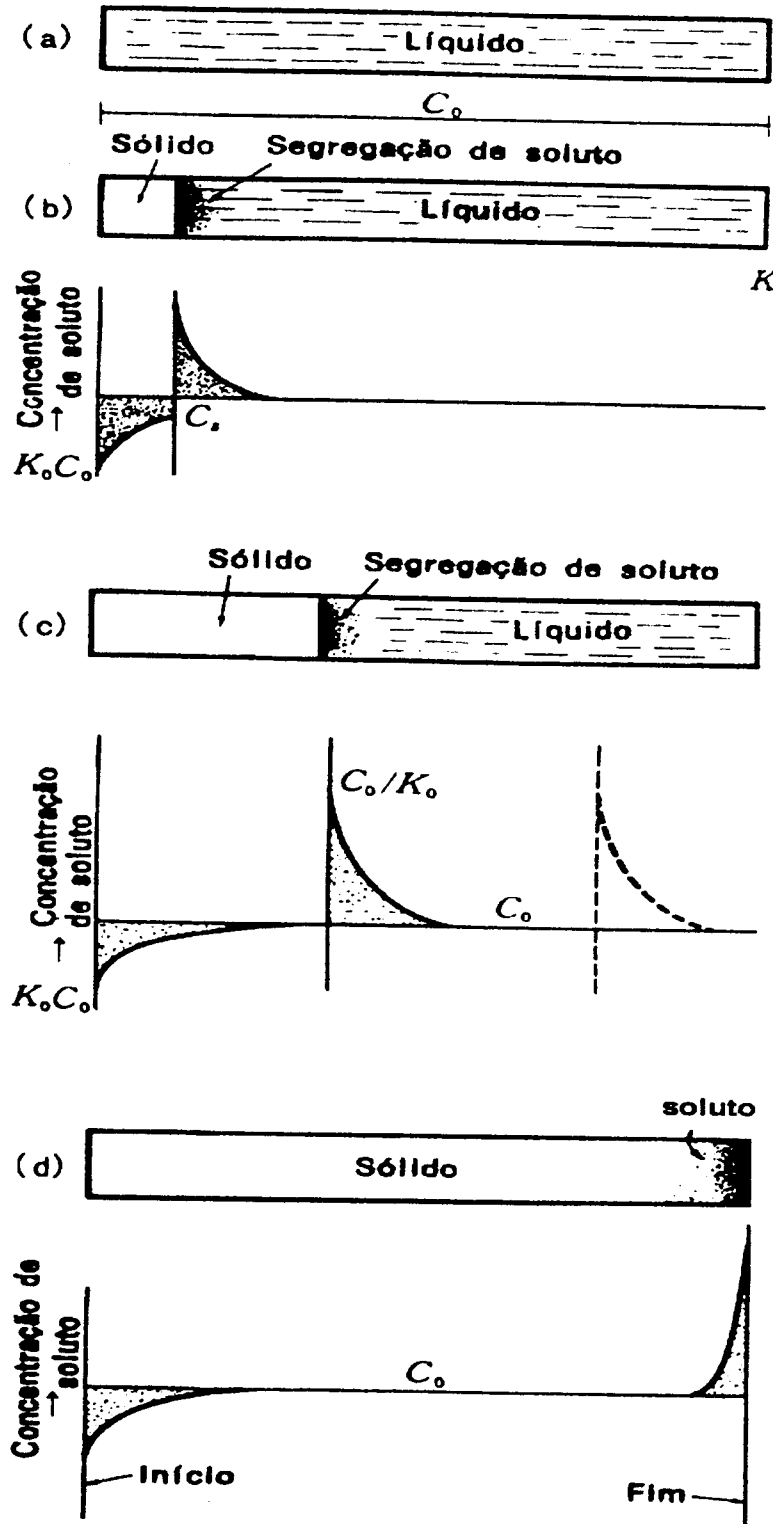


Figura 3. 10 - Solidificação normal de um lingote onde não há mistura do soluto no líquido. a) início do processo de solidificação; b) e c) distribuição de soluto durante o processo; e d) distribuição de soluto ao longo do lingote.

No caso em que há uma mistura completa no líquido sem difusão no sólido, ou seja, o caso ideal (Figura 3. 11-a), a primeira fração do sólido a se formar tem a concentração  $k C_0$ , mas o soluto rejeitado é completamente misturado no líquido. Desta forma a concentração de soluto na interface líquido-sólido se eleva somente em pequena quantidade. Assim a concentração de soluto no sólido aumenta gradualmente como mostrado na Figura 3. 11-b.

Na Figura 3. 11-c tem-se a distribuição de soluto em função do comprimento do lingote, para os dois casos anteriores e no caso de segregação intermediária.

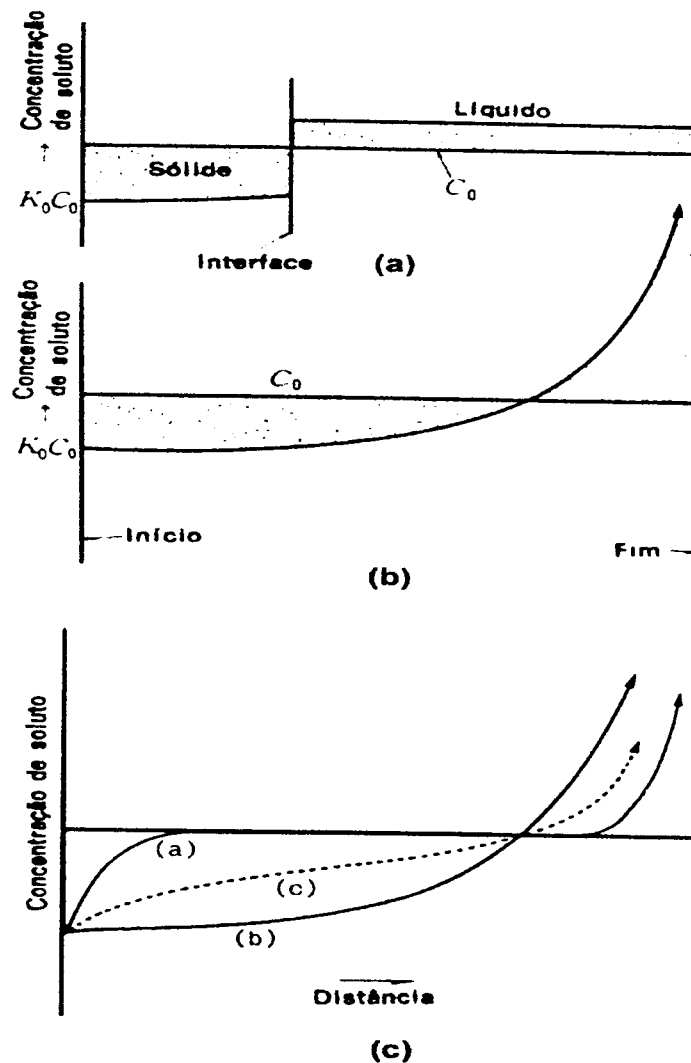


Figura 3. 11 - Difusão de soluto durante a solidificação onde há a mistura completa do soluto no líquido: a) esquema de segregação de soluto no início da cristalização; b) distribuição de soluto em função do comprimento do lingote; c) distribuição de soluto no sólido para (a) nenhuma mistura, (b) mistura completa, e (c) mistura parcial

# O EQUILÍBRIO DE FASES

As técnicas de crescimento de cristais são baseadas nas transições do estado líquido (fundido ou dissolvido) ou gasoso para o estado sólido. Então o equilíbrio e a cinética destas transições são de fundamental importância em termos da técnica e das condições a serem utilizadas para o crescimento de monocristais. O comportamento térmico de um composto é usualmente mostrado no seu diagrama de fases.

Um diagrama de fases é qualquer representação gráfica de variáveis de estado (temperatura, pressão e composição) associadas à microestrutura. No geral, os diagramas de dois ou mais componentes apresentam uma gama de microestruturas com fases que dependem da solubilidade desses componentes. Os componentes de um diagrama de fases podem ser elementos ou compostos químicos. Assim uma fase pode ser definida como a porção da microestrutura que é química e estruturalmente homogênea. Uma microestrutura de fase única pode ser policristalina, mas cada grão cristalino difere do outro somente pela orientação cristalina. Por outro lado, formas estruturais diferentes de uma única composição como, por exemplo, os estados líquido e vapor da água são considerados fases distintas. Ainda é possível ter fases distintas em uma faixa de composições, isto acontece com os líquidos ou sólidos imiscíveis, exemplos são uma mistura de água e óleo ou de sólidos como o MgO e CaO, respectivamente.

Uma fase ou um conjunto de fases não precisam representar necessariamente a condição de equilíbrio termodinâmico mais estável. Pode-se encontrar fases que não podem ser transformadas na fase de equilíbrio devido à baixa velocidade de transporte dos átomos. Os vidros estão neste grupo de fases, onde a situação de equilíbrio seria a formação de um cristal. Neste capítulo serão apresentados de forma resumida alguns

conceitos importantes para o entendimento dos diagramas de fases a serem apresentados adiante, na literatura existem vários livros sobre este tema, alguns deles são citados nas referências 66, 67, 68, e 69.

#### 4.1- O potencial químico

Na construção de um diagrama de fases de equilíbrio deve-se considerar que, na condição de equilíbrio o potencial químico de cada componente ( $\mu_i$ ) deve possuir o mesmo valor em todos os pontos do sistema. Num sistema no qual existam várias fases tem-se que o potencial químico de cada componente presente deve ter o mesmo valor em todas as fases das quais este participa.

A equação fundamental da energia de Gibbs para um componente ou para uma mistura de composição fixa é dada por:

$$dG = - S dT + V dp \quad (3.2)$$

onde  $G$  é a energia de Gibbs,  $S$  a entropia,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura e  $p$  a pressão.

Se houver uma variação do número de moles das substâncias presentes então, a energia de Gibbs deve variar da seguinte forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_j} dn_2 + \dots \quad (3.3)$$

onde  $n_i$  significa que o número de moles de todas as substâncias é constante, e  $n_j$  nas derivadas parciais significa que todos os outros números de moles que não participam da derivada são constantes.

Se o sistema não sofre variação de composição então:

$$dn_1 = dn_2 = \dots = 0,$$

e a equação acima reduz-se a:

$$dG = (\partial G / \partial T)_{p, n_i} dT + (\partial G / \partial p)_{T, n_i} dp \quad (3.4)$$

por comparação com a equação (3.2) tem-se:

$$(\partial G / \partial T)_{p, n_i} = -S \quad \text{e} \quad (\partial G / \partial p)_{T, n_i} = V$$

Define-se então o potencial químico como:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j} \quad (3.5)$$

Assim, a equação (3.2) pode ser expressa como:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (3.6)$$

A temperatura e pressão constantes tem-se que:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (3.7)$$

E para uma única substância presente no sistema tem-se:

$$\mu = G / n \quad (3.8)$$

Assim, o potencial químico para uma substância pura é a energia de Gibbs molar. Generalizando para misturas de vários componentes tem-se que  $\mu_i$  é a energia de Gibbs parcial de cada substância pura presente em cada fase. O potencial químico é também denominado como freqüência de escape, pois a matéria escapa espontaneamente de uma região de potencial químico mais alto para uma região de potencial químico mais baixo.

A energia de Gibbs para um componente, a temperatura constante e pressão inicial de 1 atm, torna-se:

$$\int_{p_0}^P dG = \int_{p_0}^P V dp \quad (3.9)$$

ou

$$G - G_0(T) = \int_{p_0}^P V dp \quad (3.10)$$

Para um gás ideal  $pV = nRT$ , onde  $n$  é o número de moles e  $R$  a constante universal dos gases. Então:

$$G = G^0(T) + \int_1^P \frac{nRT}{p} dp \quad (3.10)$$

Finalmente:

$$G/n = G^0(T)/n + RT \ln p \quad (3.10)$$

Como  $\mu = G/n$  tem-se:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p \quad (3.11)$$

Uma outra forma de se expressar o potencial químico é em função da fração molar de cada substância presente nas fases formadas. A expressão é deduzida mais facilmente para gases ideais e depois generalizada para fases condensadas. Supõe-se que uma mistura de gases **A** e **B** seja colocado em um recipiente e posto em contato com outro recipiente contendo somente o gás **A**. Entre os dois recipientes é introduzida uma membrana permeável para o gás **A**. No equilíbrio a pressão parcial do gás **A** na mistura deverá ser igual à pressão de **A** no outro recipiente. A condição de equilíbrio requer que o potencial químico de **A** tenha o mesmo valor nos dois recipientes, ou seja:

$$\mu_{A(\text{puro})} = \mu_{A(\text{mistura})} = \mu_{A}^0(T) + RT \ln p_A$$

Esta reação mostra que o potencial químico da substância **A** na mistura é função da pressão parcial de **A** na mistura. Generalizando para uma substância qualquer **i** numa mistura de vários gases, e uma a membrana permeável somente para substância **i**, com pressão parcial  $p_i = x_i p$  ( $x_i$  sendo a fração molar da substância **i**), o potencial químico pode ser expresso:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i p = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln x_i \quad (3.12)$$

Os primeiros dois termos referem-se ao potencial químico da substância pura sob a pressão  $p$ , e assim a equação 3.12 reduz-se a:

$$\mu_i = \mu_{i(\text{puro})}^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.13)$$

Esta fórmula pode ser aplicada para qualquer sistema considerado ideal em qualquer estado de agregação.

## 4.2- A regra das fases de Gibbs

O número de fases que podem coexistir na condição de equilíbrio é descrita pela regra de fases de Gibbs. Como visto anteriormente a coexistência de duas ou mais fases em equilíbrio implica que os potenciais químicos dos componentes sejam iguais em todas as fases presentes. Se, por exemplo, um sistema de um componente possuir duas fases:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

necessita-se de somente uma variável intensiva (variável que é independente da massa do sistema), ou seja, temperatura ou pressão para descrever o sistema, pois já

existe uma relação entre elas. No caso de três fases haverá duas relações entre as fases e portanto as variáveis intensivas já estarão definidas e o sistema não precisará de nenhuma outra variável para descrevê-lo:

$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) \quad \text{e} \quad \mu_1(T,p) = \mu_3(T,p)$$

Quando existir somente uma fase porém, necessita-se das duas variáveis intensivas para descrever o sistema. No primeiro exemplo, então, tem-se duas fases e um grau de liberdade, o sistema é chamado de univariante. No segundo exemplo há três fases e nenhum grau de liberdade, o sistema é denominado invariante, e no último tem-se uma fase e dois graus de liberdade então, o sistema é bivariante.

No caso em que o sistema tenha vários componentes (C), deve-se considerar as variáveis intensivas que são a temperatura, a pressão e a composição. Em cada fase a fração molar de cada componente deve ser especificada, desta forma, C frações molares são necessárias para descrever cada fase. Num sistema com P fases, o número de variáveis de composição será PC. No total o número de variáveis intensivas será  $PC + 2(T \text{ e } p)$ .

Tendo o número de variáveis intensivas pode-se prever o número de equações necessárias para descrever o sistema. A soma das frações molares dos componentes presentes em cada fase deve ser igual a unidade:  $x_1 + x_2 + \dots + x_C = 1$ . Para P fases tem-se P igualdades.

O potencial químico de cada componente presente na fase é dada pela equação (3.13). Há C potenciais químicos a serem definidos para cada fase. Mas no equilíbrio, o potencial químico  $\mu_i$  de cada componente deve ser igual para todas as fases presentes. Então, (P-1) potenciais químicos podem variar independentemente. Para um sistema com C componentes, há C (P-1) relações de  $\mu$  e P igualdades que perfazem  $P + C(P-1)$  equações.

A regra de fases de Gibbs relaciona o número de fases em equilíbrio e o número de componentes do sistema, que juntos definem o total de graus de liberdade do sistema (F). Os graus de liberdade definem o número de variáveis intensivas que

podem ser mudadas, sem variar o número de fases presentes em equilíbrio.  $F$  é obtido subtraindo-se o total de equações do número total de variáveis:

$$F = PC + 2 - [P + C(P-1)] = C - P + 2 \quad (3.1)$$

Para um componente, o diagrama de fases é representado por linhas e interseções destas em um diagrama bidimensional. Para dois componentes, existem três variáveis e o diagrama de fases se constituirá de superfícies e suas interseções em um diagrama tridimensional. Quando se tem três componentes, o diagrama será composto de superfícies num espaço tetradimensional. No caso de um sistema composto por fases condensadas se considera que a variação da pressão é desprezível, o que simplifica a construção dos diagramas.

### 4.3- Os diagramas de fases binários

O diagrama de fases de um sistema binário representa o equilíbrio heterogêneo entre dois componentes como função da pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) e composição ( $X$ ). Entretanto para sistemas condensados, geralmente, o efeito da pressão é desconsiderado, admitindo-se uma pressão atmosférica constante; os diagramas de fases então são representados somente pelas projeções  $T$  versus  $X$ . As regiões destes diagramas nas quais fases únicas ou um agrupamento de fases são termodinamicamente estáveis, possuem graus de liberdade definidos. Estas reações são separadas por contornos de fase nos quais um conjunto de fases estáveis devem mudar por desprendimento de um de seus membros, pelo aparecimento de uma nova fase ou por ambos os processos simultaneamente. Para um sistema de massa constante tal evento constitui uma mudança ou uma transição de fase.

### 4.3.1- Soluções sólidas

O diagrama de fases mais simples é aquele em que os dois componentes do sistema são completamente solúveis entre si, tanto no estado líquido quanto no estado sólido. Este tipo de diagrama ocorre mais frequentemente para uma mistura de metais, como por exemplo, o sistema Ni-Cu, um outro exemplo seria o sistema não metálico de MgO-NiO. Na Figura 4. 1 é representado um diagrama típico, são mostradas também as microestruturas características de cada região.

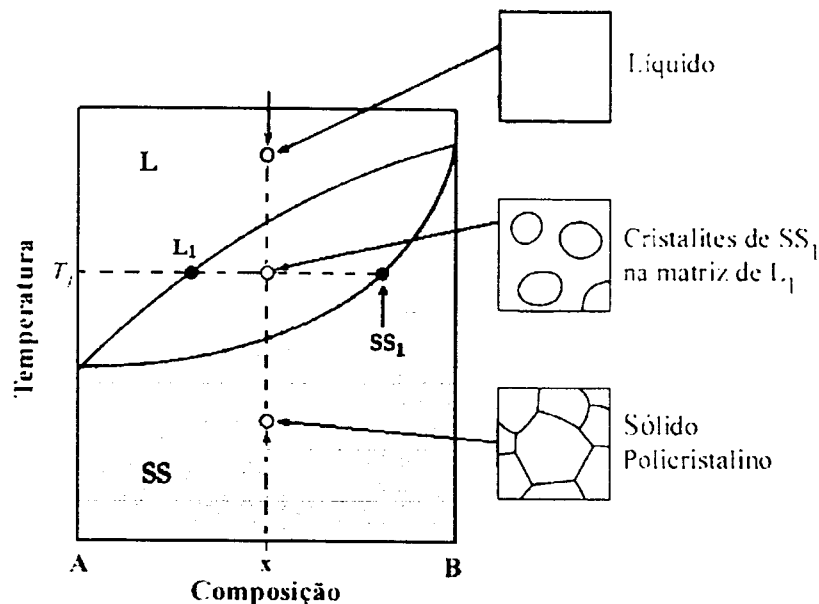


Figura 4. 1 - Diagrama de fases binário com formação de soluções sólidas.

A altas temperaturas, acima do ponto de fusão dos dois componentes, o líquido formado constitui-se de uma solução líquida de fase única (L) com uma composição X. Na região com forma de lente, a linha superior é chamada liquidus e a inferior solidus. Supondo que uma mistura com composição X esteja totalmente liquefeita, ao se diminuir a temperatura do sistema atinge-se a faixa de temperaturas entre as duas linhas. Nesta região formam-se duas fases, à medida que a temperatura diminui cristalitos de soluções sólidas são formados em uma matriz líquida. As composições dos cristalitos, ricos do componente B, variam ao longo da linha solidus, enquanto que a composição do líquido, rica do componente A, varia ao mesmo tempo ao longo da linha liquidus. Quando a temperatura atinge a temperatura da linha solidus, o sistema

passa a ter somente uma fase composta de um policristal de solução sólida com composição X.

### 4.3.2- Solubilidade sólida limitada

Quando a solubilidade entre os dois componentes é pequena ou desprezível, o diagrama de fases apresenta um ponto invariante ou um eutético (Figura 4. 2). Neste tipo de diagrama, a temperatura de fusão das misturas A + B vai sofrendo uma diminuição até um limite mínimo, à medida que a concentração de B aumenta. Atinge-se a temperatura eutética que corresponde à linha solidus onde o sistema com composição eutética solidifica-se totalmente. A microestrutura característica do eutético é mostrada na Figura 4. 2, o sistema é composto de camadas alternadas dos componentes A e B.

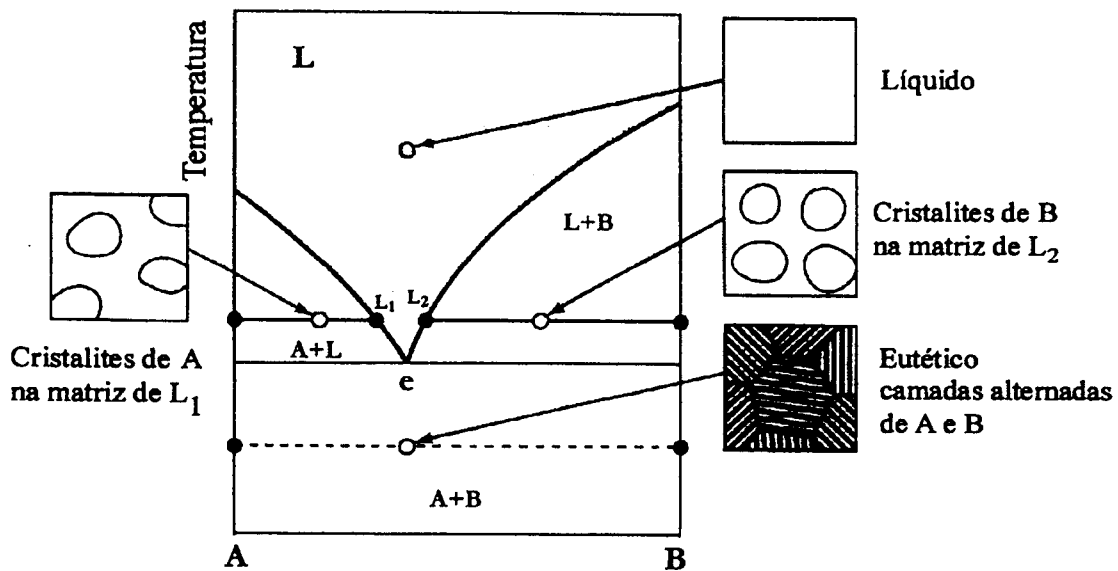


Figura 4. 2- Diagrama de fases binário de um sistema com solubilidade limitada

Fora da composição eutética, devido à insolubilidade dos componentes, o sistema apresenta duas regiões de duas fases relativas aos componentes A + L e L + B, respectivamente. Nestas regiões a microestrutura do sistema apresenta cristalitos dos componentes A ou B que coexistem com uma matriz líquida. Abaixo da temperatura

eutética o sistema solidifica-se totalmente apresentando o mesmo tipo de microestrutura eutética.

### 4.3.3- Diagramas de fases com formação de compostos intermediários

Compostos intermediários são formados, em geral, quando dois componentes não similares são misturados. A solubilidade limitada entre os dois componentes origina dois pontos invariantes e um composto intermediário. O diagrama abaixo pode ser visualizado como dois diagramas eutéticos binários adjacentes (Figura 4. 3). Os eutéticos estão situados entre L, A e AB e entre L, AB e B, respectivamente. Em geral, as temperaturas dos dois eutéticos são diferentes. O composto AB é um composto com fusão congruente, porque ao fundir este forma um líquido de mesma composição. O primeiro sólido que se deposita ao se resfriar um líquido com composições entre os dois eutéticos é o composto sólido.

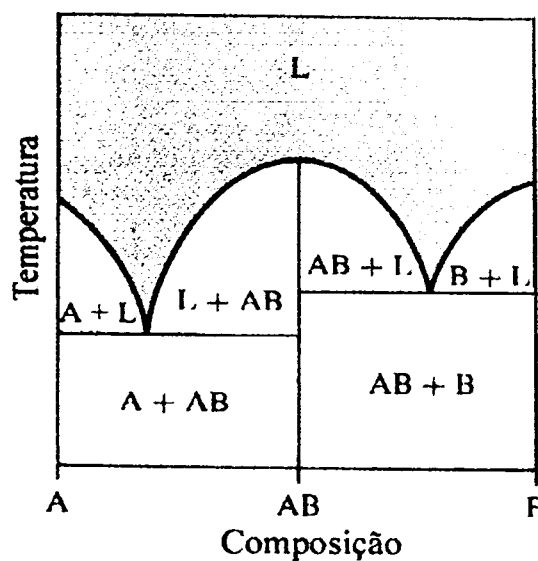


Figura 4. 3- Diagrama de fases binário com formação de um composto intermediário AB.

A linha vertical na composição AB indica que não há a formação visível de uma faixa de soluções sólidas em torno desta composição. O comportamento da fusão de

um composto é muito importante na escolha do método de crescimento de cristais. Compostos deste tipo são ideais para o crescimento de cristais pelo método de Czochralski.

#### 4.3.4- Diagramas de fases com formação de compostos de fusão incongruente

Um composto apresenta fusão incongruente quando se decompõe ao atingir a temperatura de fusão, como consequência tem-se que a composição do líquido é diferente da composição do composto. No diagrama de fases binário da Figura 4. 4, o composto AB ao atingir a temperatura de fusão intercepta a linha do campo de duas fases B + L. A reação  $AB \Rightarrow B + L$ , caracteriza a chamada reação peritética. Na temperatura de fusão do composto AB três fases estão em equilíbrio, AB, B e o líquido (L), pela regra de fases de Gibbs este é um ponto invariante. A temperatura do peritético é a temperatura de fusão de AB e a composição do peritético é a do líquido que está em equilíbrio com as duas fases sólidas.

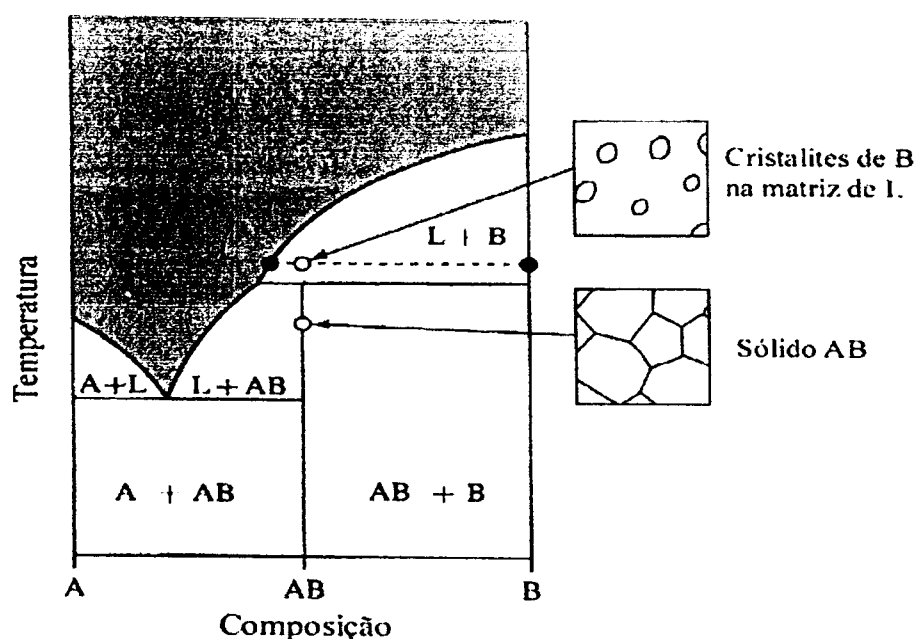


Figura 4. 4- Diagrama de fases binário com formação de composto com fusão incongruente.

As reações eutética e peritética possuem características semelhantes mas invertidas, no resfriamento de uma composição eutética ocorre a transição da região de fase única para a de duas fases, no aquecimento de uma composição peritética ocorre a mesma reação. A solidificação da composição peritética é caracterizada pela formação de um novo sólido através da reação de um sólido preexistente (B) e o líquido. O composto formado é, em geral, policristalino. Se as composições de um composto de fusão incongruente e do líquido são próximas no ponto de fusão, é possível crescer cristais pelo método de Czochralski ou de Bridgman, iniciando o processo com uma fusão ligeiramente fora da estequiometria para o lado de menor temperatura. Quando se cresce um cristal de compostos verdadeiramente congruentes o desvio da estequiometria torna-se desnecessário e deve ser evitado pois ocasiona a formação de inclusões.

#### 4.4- Sistemas de três componentes

Num sistema de três componentes o número de graus de liberdade do sistema é dado por  $F = 3 - P + 2 = 5 - P$ . Se o sistema consistir de apenas uma fase, serão necessárias quatro variáveis para descrevê-lo; estas poderão ser convenientemente escolhidas como  $T$ ,  $p$ ,  $x_1$ ,  $x_2$ . Não é possível dar uma representação gráfica completa desse sistema em duas ou três dimensões. Se a pressão é fixa, então é possível representar o diagrama de fases em três dimensões. Na Figura 4. 5 tem-se um sistema simples, um sistema onde os três componentes são imiscíveis com a formação de um ponto eutético ternário, que geralmente é utilizado para exemplificar este tipo de diagrama. A dificuldade em representar o diagrama em três dimensões faz com que o eixo de temperaturas não seja mostrado explicitamente.

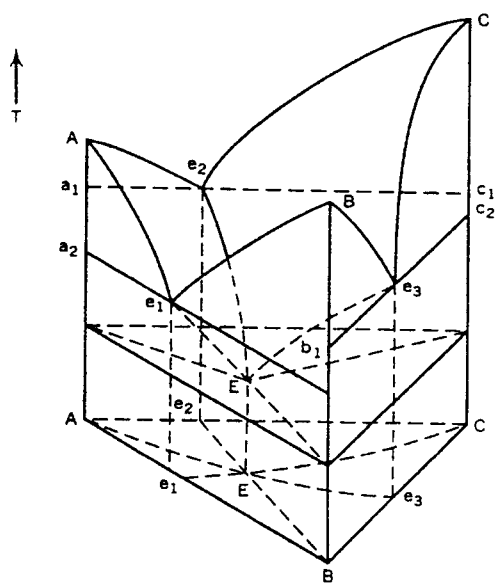


Figura 4. 5 – Diagrama de fases de três componentes imiscíveis.

A maneira de se representar mais facilmente este tipo de diagrama é fazer cortes em determinadas temperaturas, como nos mapas topográficos. Consequentemente, com a temperatura constante, o número de graus de liberdade se torna  $F' = 3 - P$ , de modo que o sistema possui, no máximo, dois graus de liberdade, podendo ser representado no plano. Fixadas a temperatura e a pressão, as variáveis que sobram são variáveis de composição  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , relacionadas entre si por  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . Especificando duas quaisquer dessas, o valor da terceira também fica determinada.

O método gráfico mais comum, o de Gibbs e Rozeboom, recorre a um triângulo equilátero. A Figura 4. 6 ilustra o princípio do método. Os pontos A, B, C, nos vértices do triângulo, representam 100% de A, 100% de B e 100% de C. As linhas paralelas a AB representam as várias porcentagens de C. Qualquer ponto no segmento AB representa um sistema contendo 0% de C. Qualquer ponto em xy representa um sistema com 10% de C, etc. O ponto P representa um sistema contendo 30% de C. A distância do ponto a um dos lados representa a porcentagem do componente indicado no vértice oposto a este lado. Assim, PM representa a porcentagem de C, PN a de A e PL a de B. (As linhas paralelas a AC e a CB foram omitidas por uma questão de clareza). A soma dos comprimentos das três perpendiculares é sempre igual à altura do triângulo, que é tomado como 100%. Por este método, qualquer composição do sistema ternário poderá ser representada por um ponto interno ao triângulo.

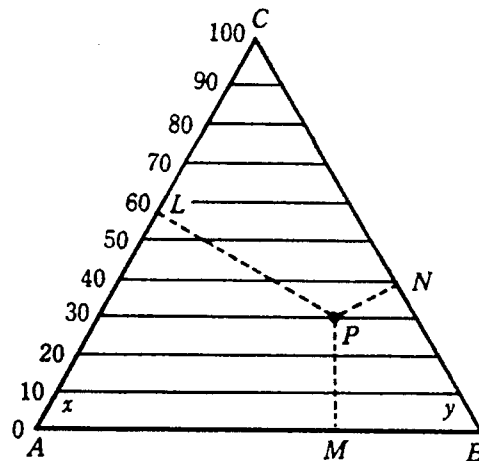


Figura 4. 6- O diagrama triangular de Gibbs.

Duas outras propriedades deste diagrama também são importantes. A primeira é ilustrada na Figura 4. 7-a e b. Quando dois sistemas são misturados, com composições representadas por P e Q, a composição da mistura resultante será representada por um ponto x sobre o segmento PQ. Segue-se imediatamente que, ao se misturar três sistemas representados pelos pontos P, Q e R, a composição da mistura resultante será representada por um ponto interno ao triângulo PQR. A segunda propriedade importante é que todos os sistemas representados pelos pontos sobre uma linha que passa por um dos vértices do triângulo possuem os outros dois componentes na mesma razão. Por exemplo, todos os sistemas representados pelos pontos de CM contêm A e B na mesma razão. Na Figura 4. 7-c, traçando as perpendiculares aos dois lados adjacentes passando por P e P', obtém-se, a partir da semelhança de triângulos:

$$PS/P'S' = CP/CP' \quad \text{e} \quad PN/P'N' = CP/CP'$$

Portanto,

$$PS/P'S' = PN/P'N' \quad \text{ou} \quad PS/PN = P'S'/P'N'$$

Essa propriedade é importante na discussão da adição ou remoção de um componente ao sistema sem afetar as quantidades dos outros dois componentes que participam da mistura.

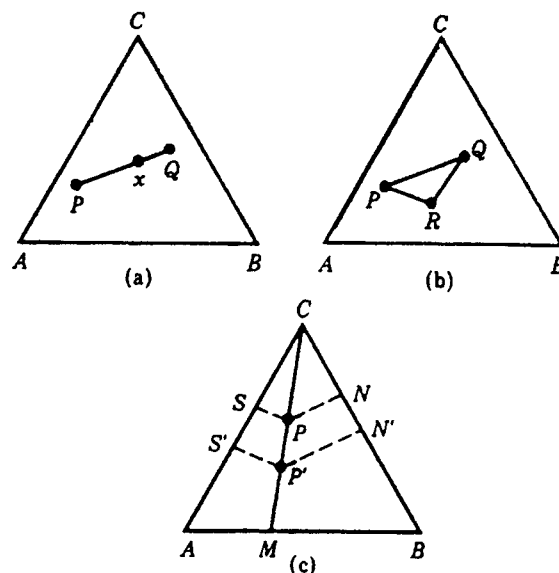


Figura 4. 7 – Propriedades de um diagrama triangular.

#### 4.4.1- Compostos com fusão congruente e incongruente

Antes é necessário definir alguns conceitos para entender um diagrama ternário:

a) A fase primária de qualquer sistema de múltiplos componentes é o primeiro sólido a cristalizar à partir da fase líquida no resfriamento da amostra. E a região de fase primária de um composto é a região na qual a primeira fase se cristaliza. Num diagrama binário, esta região é limitada pela curva liquidus e contém as fases líquido + sólido. Na Figura 4. 4, por exemplo, tem-se duas regiões de fases primárias que são L+A e L+B.

Num diagrama ternário, a região de fases primárias são as porções da superfície liquidus, e são designadas pelo composto cristalizado. Como exemplo, na Figura 4. 8 estas regiões são designadas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , ab e ac, representando as fases de composições puras A, B, C, AB e AC.

b) Em um diagrama de fases binário, o equilíbrio entre três fases, ou seja, entre um líquido e dois sólidos é possível somente em um ponto eutético ou um peritético, onde há zero graus de liberdade. Em um sistema de fases ternário, a variável de composição adicional permite que um equilíbrio de três fases possa existir ao longo de uma linha, com temperatura e composições diferentes, onde o grau de liberdade é um. Estas linhas são chamadas de contornos de fases, a qual separa as regiões de fases, onde um líquido está em equilíbrio com duas fases sólidas que serão definidas pela junção de duas regiões de fases. Cada ponto desta curva requer que haja um ponto invariante no diagrama binário. Na Figura 4. 8 estes contornos são mostrados com linhas sólidas fortes.

c) Os contornos de temperatura são linhas de temperatura constante que mostram a forma das superfícies liquidus. Na Figura 4. 8- a, estes contornos são desenhados com linhas curvas pontilhadas em intervalos regulares. Nas curvas de contornos de fase, onde duas regiões de fase se encontram, as curvas dos contornos de temperatura se juntam formando “cotovelo” que representa um “vale” entre as regiões de fases primárias.

Um composto de fusão congruente tem uma composição localizada dentro de sua região de fase primária e um composto de fusão incongruente tem sua composição localizada fora de sua região de fase primária. Na Figura 4. 8- a e b, todos os compostos fundem congruentemente. Na Figura 4. 8- c o composto intermediário AC localizado ao longo da linha A-C funde incongruentemente. Sua composição localiza-se na região de fase  $\delta$  indicando que, no resfriamento de uma mistura de composição AC, a fase  $\delta$  é a primeira fase a cristalizar.

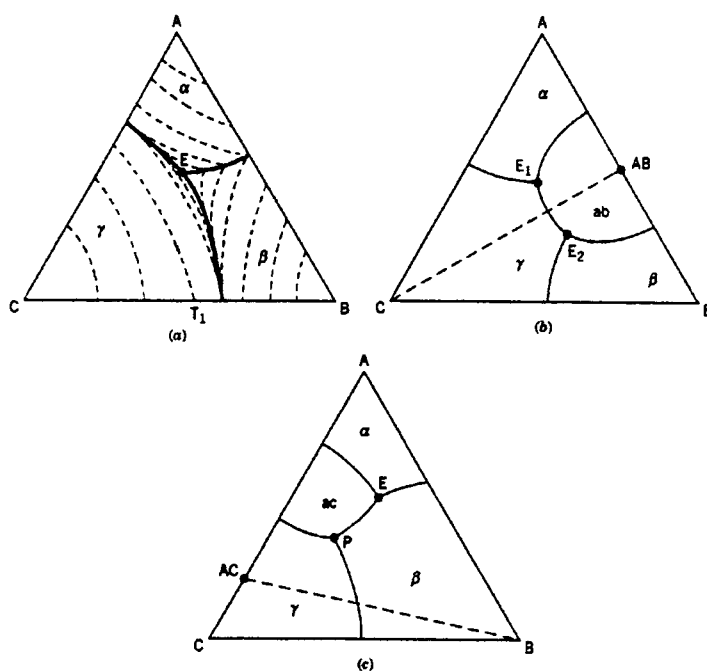


Figura 4. 8- Exemplos de diagramas ternários representando: a) eutético ternário; b) dois pontos eutéticos ternários com formação de um composto binário de fusão congruente; e c) um peritético e um eutético com formação de um composto com fusão incongruente.

#### 4.5- Aplicabilidade da análise térmica diferencial na construção dos diagramas de fases

A técnica de análise térmica diferencial (DTA) pode ser utilizada como um modelo para o processo de crescimento dos cristais (no modo de resfriamento) ou como um modelo do processo de fusão desses cristais (no modo de aquecimento)[70].

A DTA pode ser utilizada para:

- 1) construir diagramas de fase, tanto para detectar novos compostos e transformações de fase, como para caracterizar seu comportamento na fusão;
- 2) determinar a linha liquidus (solubilidade) em sistemas de fluxo a fim de determinar a temperatura e a concentração requerida para crescer cristais volumétricos ou filmes epitaxiais;

- 3) dar informações sobre o super resfriamento de fusões e soluções antes do início da cristalização;
- 4) estudar monocristais a fim de identificar novas fases, determinar as temperaturas de transformação de cristais (ex. temperatura de Curie ou Neel), caracterizar soluções sólidas (ex. cristais dopados) em termos do comportamento de suas fusões ou transformações, e caracterizar a sua pureza e perfeição; e
- 5) obter informações na síntese dos materiais iniciais a fim de otimizar sua preparação;

A aplicabilidade dos estudos de equilíbrio de fases por DTA deve-se ao fato que as mudanças de energia ocorridas nos contornos de fase, podem ser detectadas e correlacionadas com o equilíbrio apropriado das reações. Nos contornos das fases é estabelecido um equilíbrio reversível, que é, em princípio, independente do tempo. A variação da energia livre de Gibbs total do processo deve ser zero, e desde que fases devem aparecer ou desaparecer ao ultrapassar os contornos da fase, os parâmetros termodinâmicos do sistema, tal como a entalpia, deve variar quantitativamente neste ponto. Geralmente, esta mudança de entalpia se manifesta como o calor de reação do processo. O calor de reação refere-se ao calor de fusão, de sublimação, de transformação de fase, etc.

Duas categorias de transição de fase são conhecidas, na primeira chamada de primeira ordem, energia, volume e estrutura mudam descontinuamente no contorno das fases. Exemplos dessas transições são as mudanças de estado, como fusão, solidificação, ebulição e sublimação. Na transição de segunda ordem, a energia e o volume variam continuamente mas as derivadas da temperatura destas quantidades mostram uma descontinuidade aparente no contorno da fase. Exemplos destas transições são o ponto triplo gás-sólido, pontos de Curie e o fenômeno de ordem desordem em cristais.

A DTA é freqüentemente utilizada para a construção de diagramas de multi-componentes, pois pode detectar variações muito pequenas de entalpia nos materiais. A previsão da natureza dos efeitos na DTA em sistemas de multi-componentes é mais difícil que nos sistemas unitários, por causa dos efeitos pronunciados que podem

ocorrer quando átomos de impurezas estão presentes. Estas impurezas podem influenciar no comportamento das reações deslocando os contornos de fase e levando a conclusões errôneas sobre o comportamento dos materiais.

A Figura 4. 9 abaixo esquematiza o método de obtenção das curvas DTA [71].

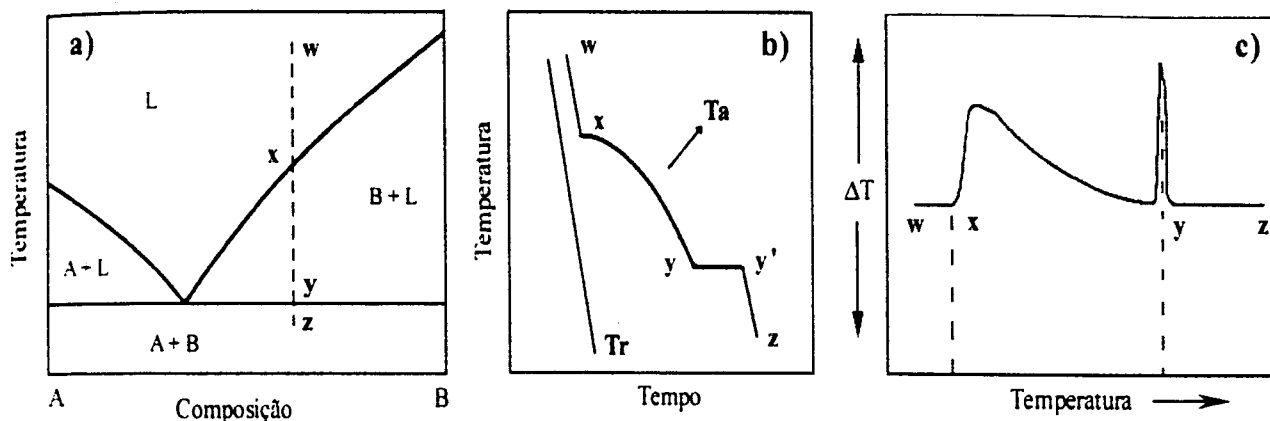


Figura 4. 9- Obtenção da curva DTA

Levando-se em conta o diagrama de fases hipotético acima (Figura 4. 9-a), a solidificação de uma amostra com composição C, se processa da seguinte maneira: com a amostra acima da temperatura de fusão ( $T_f$ ) e abaixando a temperatura com uma taxa constante (linha w-z); na posição X a temperatura da amostra atinge a linha solidus e se inicia a deposição do composto B, e o enriquecimento do líquido com o composto A; quando a temperatura se iguala à do ponto Z ocorre a solidificação simultânea dos compostos A+B no ponto eutético.

Na Figura 4. 9-b tem-se as curvas de resfriamento da mesma amostra C ( $T_a$ ) e de um material de referência termicamente inerte ( $T_r$ ), tal como são utilizadas por um equipamento DTA. Os dois sinais são detectados simultaneamente, assim, o comportamento da amostra C e da referência quando submetidas a uma taxa de resfriamento constante é o seguinte: no ponto W amostra e a referência seguem a mesma taxa de resfriamento; de X a Y, a deposição do sólido B libera o calor de fusão e a taxa de resfriamento da amostra se reduz; em Y o ponto eutético é atingido, o sólido A começa a se depositar. Na temperatura eutética há uma parada na taxa de resfriamento da amostra até que todo o sólido A se deposite; em Z, após a solidificação

total, a taxa de resfriamento da amostra volta a seguir a taxa de resfriamento imposta pelo operador.

A curva DTA obtida pelo operador é a diferença entre as curvas  $T_a$  e  $T_r$  (Figura 4. 9-c). Nesta figura estão exemplificados a temperatura de onset ou de início da cristalização da amostra e a temperatura de pico da reação eutética (linhas pontilhadas). Na obtenção de um diagrama de fases podem ser utilizadas tanto as temperaturas de onset quanto a temperatura de pico para as duas transformações.

O diagrama de fases, é então construído à partir das curvas DTA obtidas para as várias composições dos componentes A e B [72]. No diagrama de fases binário hipotético abaixo são mostradas os diversos tipos de curvas DTA obtidas durante a construção de um diagrama (Figura 4. 10). As curvas podem ser obtidas durante o aquecimento ou o resfriamento da amostra, e serão endotérmicas ou exotérmicas, respectivamente. Curvas obtidas durante o aquecimento são preferíveis em alguns casos, pois no resfriamento ocorre o super resfriamento da amostra.

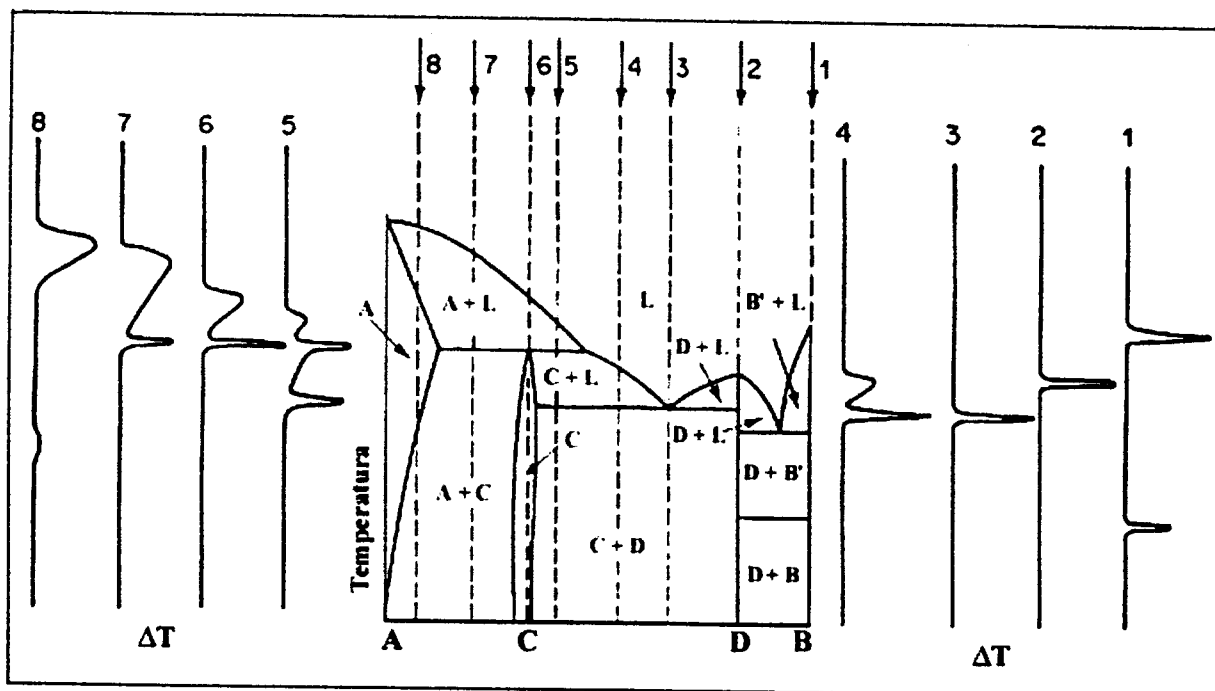


Figura 4. 10- Diagrama de fase hipotético obtido por DTA

A curva 1 mostra dois picos, um pico estreito devido a uma transformação de fase do componente B e sua fusão congruente. A curva 2 mostra a fusão congruente de

um composto intermediário D. A curva 3 é devido a uma mistura com composição eutética, o material formado de uma solução sólida C e do composto D, funde rapidamente com a variação de temperatura de alguns graus. A curva é sempre estreita pois os efeitos térmicos são intensos, originando uma curva de amplitude grande.

A curva 4 mostra a fusão para uma composição entre um eutético e um peritético, o pico eutético continua estreito porém com menor amplitude. A fusão da mistura continua até a fusão total originando um pico alargado. A curva 5 ilustra duas fusões isotérmicas nas temperaturas do eutético e do peritético. Aqui a fusão do material (uma mistura de C + D) se inicia com a fusão do composto D e parte da solução sólida C na temperatura do eutético. Como raramente se obtém o equilíbrio na temperatura do peritético durante a medida, o pico relativo ao peritético se mostra assimétrico. O pico relativo à fusão da solução sólida é largo e representa o calor que vai sendo liberado à medida que A vai fundindo.

A curva 6 é típica da fusão incongruente de um composto, neste caso o efeito térmico é maior que qualquer outra composição que cruze a isotérma do peritético. A curva 7 é similar à curva 6, aqui o efeito térmico na isotérma do peritético é menor e o pico de alta temperatura é muito mais largo por causa de uma região de duas fases mais extensa. Finalmente, a curva 8 mostra a transformação de estado sólido  $A + C \Rightarrow A$  e sua fusão.

O perfil das curvas DTA são influenciadas por vários fatores: massa da amostra, forma desta (pó ou sólido), a atmosfera circundante, a forma e o material do cadinho usado para acondicionar a amostra e as taxas de aquecimento utilizadas [73].

A técnica de DTA tem uma limitação principal: apesar desta mostrar que algo ocorre a certa temperatura e permite que o calor e o progresso do fenômeno sob estudo sejam estimados, esta não dá qualquer evidência do que realmente acontece. Todavia, esta limitação é relativa porque a forma dos efeitos térmicos e sua dependência com a composição química e outras variáveis ajustáveis, e mesmo a inspeção visual da amostra após a corrida de DTA, fornece ao termoanalista parâmetros para delinear suas conclusões. Os resultados de DTA devem ser complementados e confirmados por resultados obtidos através de outras técnicas de investigação ou aplicadas *in situ* sob temperatura programada, preferivelmente simultânea ao DTA, como termogravimetria ou termomicroscopia, ou a posteriori, isto

é, estudando as amostras retiradas após a corrida DTA e resfriadas à temperatura ambiente, como a análise das fase por difração de raios X, técnicas espectroscópicas ou metalúrgicas.

# PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

## 5.1 – Preparação dos Materiais

No crescimento dos cristais utilizou-se fluoretos de terras raras preparados de duas maneiras, à partir dos respectivos óxidos pelo método de hidrofluorinação em atmosfera de HF ou à partir de fluoretos comerciais que eram adicionados no cadinho e fundidos em uma atmosfera de  $CF_4$  antes do processo de crescimento.

### *5.1.1- Síntese dos fluoretos elementares e dos fluoretos ternários*

O sistema de síntese utilizado (Figura 5. 1), é composto basicamente de um forno resistivo construído no IPEN, temperatura máxima de operação de  $1.000^{\circ}C$ , com região isotérmica de 20 cm de extensão e um reator de platina selado. As taxas de aquecimento/resfriamento do sistema são monitoradas através de um controlador programável de temperatura, marca Eurotherm, modelo 808. O gás de ácido fluorídrico (Matheson, 99,99%) é mantido em cilindros sob pressão de operação dentro da faixa de 10 a 15 psi sendo transportado para o sistema através de uma linha de cobre. Gás argônio (White Martins 99,995%) é usado como gás de arraste. Para a eliminação de água, hidrocarbonetos e oxigênio, utiliza-se armadilhas compostas de peneira molecular e uma serpentina de cobre aquecida entre 250 e  $300^{\circ}C$ .

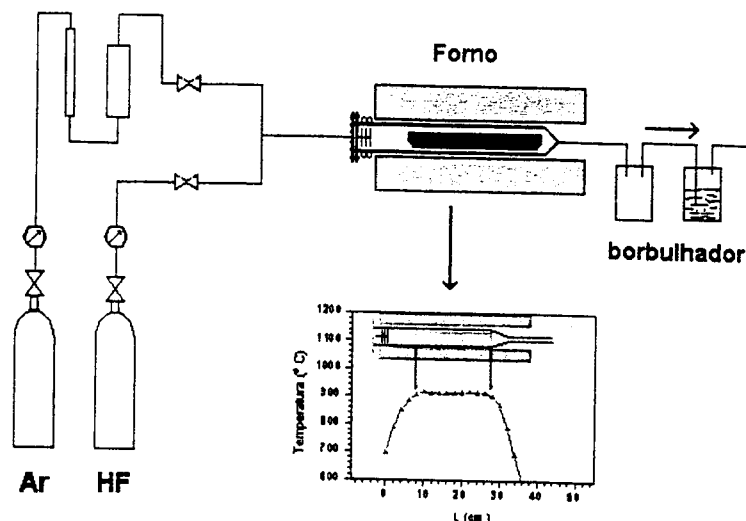


Figura 5. 1 - Diagrama esquemático do sistema de hidrofluorinação

Os fluoretos foram obtidos à partir de óxidos de alta pureza (Alpha-Johnson Matthey e Aldrich, 99.99% ou 99.999%) por hidrofluorinação a temperaturas em torno de 850 °C sob um fluxo de HF (Matheson, 99.99%) e argônio (White Martins, 99.999%). Os óxidos na forma de pó eram acondicionados em uma barquinha cilíndrica de platina, com 20 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, introduzidos no reator e aquecidos com uma taxa de 50 °C/h até 600 °C em atmosfera de argônio. À partir de 600 °C introduzia-se o fluxo de HF na mesma proporção e o sistema era aquecido a 100 °C/h até 850 °C onde permanecia de 2 a 3 horas. Os fluxos de argônio e HF eram monitorado por contagens de bolhas no borbulhador. O término da reação era avaliado pelo acúmulo de água no borbulhador e pela volta ao normal do fluxo de HF.

Em geral, os lingotes de fluoretos apresentavam-se sinterizados, de fácil remoção e sem evidências de depósitos de carbono. A utilização dos fluoretos de terras raras como material inicial para o crescimento dos cristais, no entanto, sempre resultavam em uma escória de carbono na superfície do líquido, após a fusão do material. No caso do  $YF_3$ , por exemplo, à medida que o material ia sendo aquecido podia-se perceber manchas escuras devido à migração do carbono para a superfície do lingote. A síntese dos compostos ternários e a subsequente purificação pela técnica de refino por zona reduziram substancialmente os depósitos de carbono a um mínimo. A

escória de carbono presente na superfície do líquido podia ser extraída durante o puxamento inicial da semente sem danos à qualidade do cristal.

No caso do  $GdF_3$ , utilizando o  $Gd_2O_3$  sem tratamento prévio obteve-se uma eficiência do processo de hidrofluorinação da ordem de 99,6%, a barra era totalmente branca aparentemente sem depósitos de carbono visíveis (Figura 5. 2), porém, sínteses da mistura  $LiF-GdF_3$  apresentavam uma espessa camada de carbono.

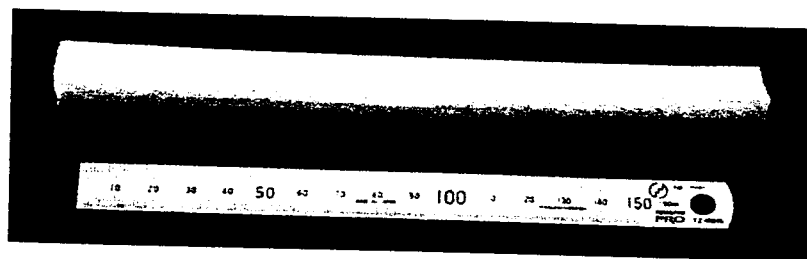


Figura 5. 2- Lingote de  $GdF_3$  sem tratamento prévio do óxido de gadolínio.

Os seguintes procedimentos foram então realizados:

1) Aquecendo-se em atmosfera de argônio por 4 horas a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  observou-se uma perda de 0,3% em massa: o material já apresentava uma cor amarelada. Procedendo-se à hidrofluorinação obtem-se um rendimento de até 99,95% em média: a superfície da barra apresentava uma fina camada variando da cor ocre até cinza e o interior branco.

2) Numa terceira etapa o material foi calcinado ao ar e em um fluxo de oxigênio por períodos variáveis de 6 a 14 horas a temperaturas entre  $850$  e  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ . O resultado foi semelhante ao anterior mesmo quando após a calcinação manteve-se a temperatura a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  e, para evitar reabsorção de  $CO_2$ , substituiu-se a atmosfera de oxigênio por argônio e HF (para o processo de hidrofluorinação) (Figura 5. 3).

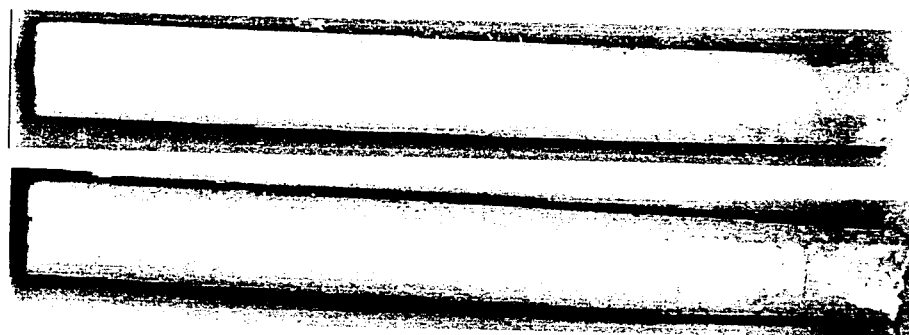


Figura 5. 3- Barra de  $GdF_3$  obtida após calcinação. Foto inferior mostra o interior da barra.

Na síntese da mistura LiF:GdF<sub>3</sub> em todos os casos obteve-se um lingote com uma camada espessa de carbono que era de difícil remoção. Utilizando somente a parte branca da barra de GdF<sub>3</sub> eliminava-se grande parte da matéria orgânica, mas com uma perda de material de 30%.

Concluiu-se que a calcinação foi sempre incompleta e que os procedimentos usuais não se aplicam ao Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Medidas de difração de raios-X não forneceram informações sobre outras fases presentes na parte amarelada do lingote de GdF<sub>3</sub>.

Na Tabela 5. 1 abaixo são apresentadas as quantidades médias de material obtidas por síntese, bem como o seu rendimento de conversão médio:

Tabela 5. 1- Quantidades e rendimento médios das sínteses das terras raras

<i>Óxido</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Fluoreto</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	YF <sub>3</sub>	128	98,8
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143	LuF <sub>3</sub>	165	99,8
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	GdF <sub>3</sub>	168	99,8
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	NdF <sub>3</sub>	118	95,0

Note-se que o rendimento de conversão óxido-fluoreto para o YF<sub>3</sub> e o NdF<sub>3</sub> foram menores que o dos outros fluoretos, devido ao fato que estes reagentes estiveram estocados no laboratório por mais tempo. De fato, os espectros desses óxidos no infravermelho apresentaram bandas características de adsorção de água que são as bandas largas em torno de 3.610 e em 1.630 cm<sup>-1</sup>. No caso do Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem-se também uma banda fina que é característica da vibração por estiramento do hidrogênio em relação ao oxigênio das moléculas de água adsorvidas. As bandas presentes com energias menores que 1.600 cm<sup>-1</sup> são devido a bandas vibracionais do CH<sub>3</sub>, CO e CO<sub>2</sub> devido à formação de carbonatos no material (Figura 5. 4).

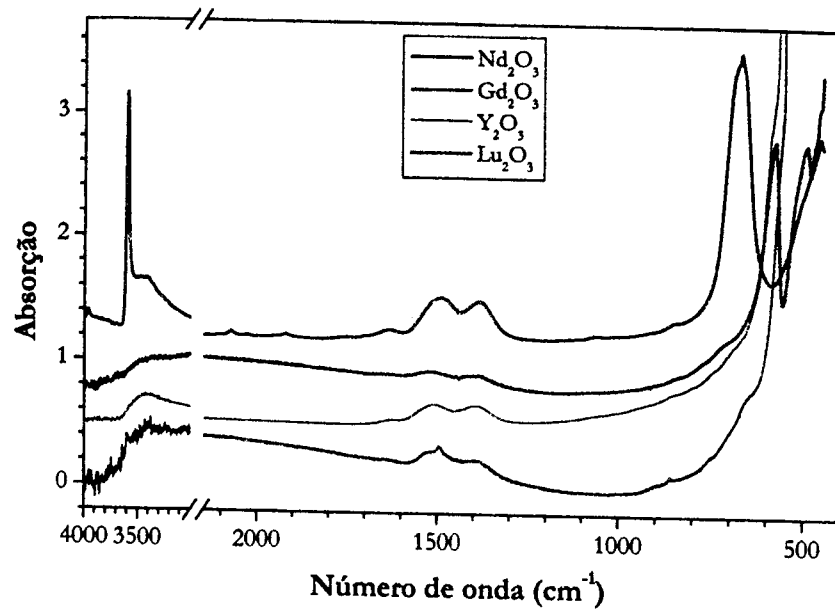


Figura 5. 4- Espectros de IR dos óxidos de terras raras, sem tratamento prévio, utilizados na síntese de fluoretos.

Medidas de análise térmica diferencial desses óxidos mostraram que ocorre uma perda de massa em atmosfera de oxigênio, ar ou argônio. Supõe-se que esta queda seja devido à desidratação do material e à eliminação do  $\text{CO}_2$  absorvido da atmosfera (Figura 5. 5 e Figura 5. 6). As perdas de massa são bastante similares à decomposição dos respectivos carbonatos básicos hidratados [74, 75]. As perdas de massa para os óxidos utilizados neste trabalho são apresentadas a seguir:

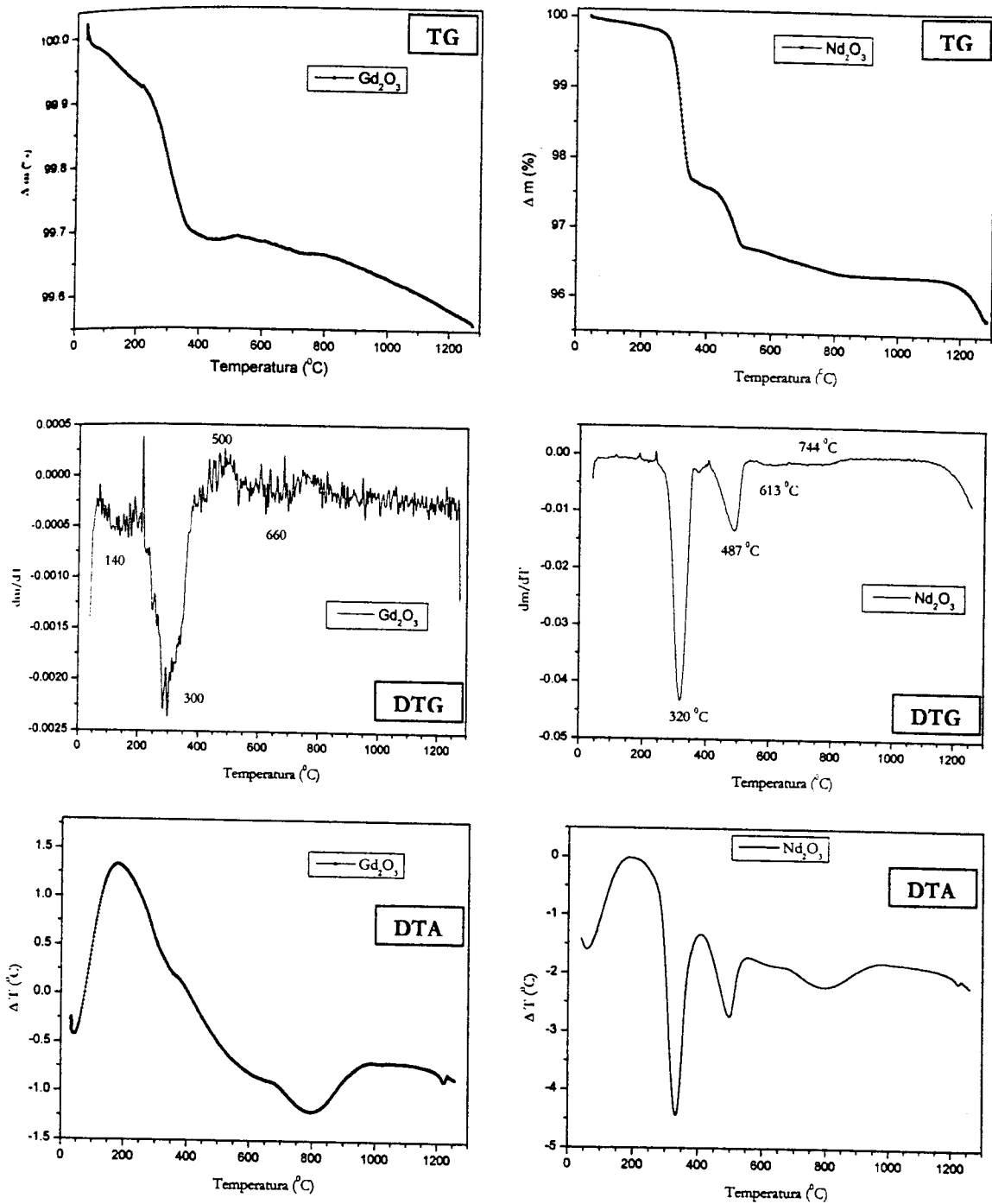


Figura 5. 5- TG, DTG e DTA dos óxidos gadolínio e neodímio utilizados nas sínteses.

Condições: massa em torno de 50 mg, taxa de aquecimento de 40  $^{\circ}C/min$ .

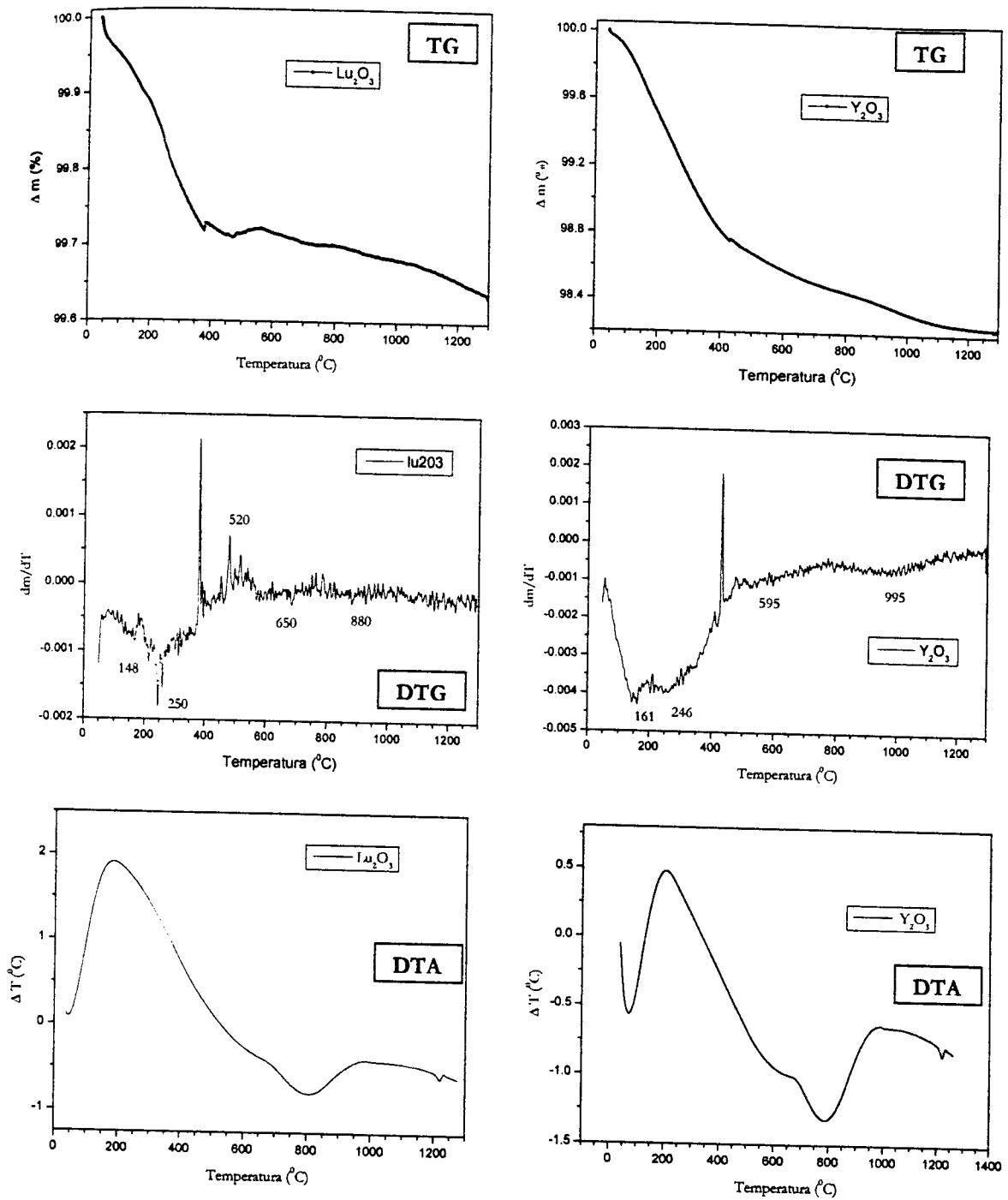


Figura 5. 6 – TG, DTG e DTA dos óxidos lutécio e ítrio utilizados nas sínteses.

Condições: massa em torno de 50 mg, taxa de aquecimento de 40  $^\circ\text{C}/\text{min}$

Assim, supõe-se que a decomposição dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_2$  absorvidos, são eliminados da seguinte forma:

Tabela 5. 2- Faixas de temperatura com perda de massa.

<i>Óxido</i>	<i>Desidratação</i>	<i>Eliminação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O</i>	<i>Eliminação de CO<sub>2</sub></i>
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O.yCO <sub>2</sub>	40-200 °C	200-400 °C	500-750 °C
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O.yCO <sub>2</sub>	40-260 °C	260-380 °C	420-820 °C
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O.yCO <sub>2</sub>		40-380 °C	380-1.200 °C
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O.yCO <sub>2</sub>		40-430 °C	430-1.150 °C

Os estágios de decomposição dos carbonatos básicos hidratados ( $\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) podem ocorrer basicamente de duas formas dependendo se a terra rara está entre o praseodímio e o gadolínio ou entre o térbio e o lutécio e também o ítrio, respectivamente. No primeiro grupo a decomposição se dá em até quatro estágios: a) liberação de (n-1) moléculas de água ( $40 < T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) liberação de uma molécula de CO<sub>2</sub> e duas moléculas de água ( $150 < T < 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ), resultando na formação de um composto intermediário  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ( $430 < T < 630 \text{ }^\circ\text{C}$ ); c) liberação parcial de CO<sub>2</sub>, resultando em compostos do tipo  $\text{Ln}_2\text{O}_{(2-x)}(\text{CO}_3)_{(1-x)}$ , e d) decomposição final, com a liberação dos CO<sub>2</sub> restantes, com a formação do óxido correspondente. No segundo grupo a liberação de água e CO<sub>2</sub> se dá de forma contínua sem a formação de compostos intermediários definidos.

Uma diferença observada na decomposição do  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CO}_2$  é que existe uma perda de massa à partir de  $1.150 \text{ }^\circ\text{C}$  não reportada na literatura. Em geral, considera-se que os oxalatos, carbonatos e carbonatos hidratados são completamente calcinados até temperaturas de  $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ . No caso do  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CO}_2$  e do  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CO}_2$  aparentemente a decomposição não se completa até a temperatura de  $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$ . O  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CO}_2$  é o único que atinge um patamar de massa constante.

Na prática porém, constata-se sempre a presença de depósitos de carbono, donde conclui-se que a eliminação de CO<sub>2</sub> não se processa como relatado geralmente na literatura. Esta observação concorda com aquela já relatada por Möbius [18]. Os compostos de oxigênio são eliminados na síntese dos óxidos de terras raras por

hidrofluorinação, mas o carbono permanece na sua forma elementar. Esta impureza apresenta-se como escória no material fundido e interfere nas condições de crescimento dos cristais. Cabe notar que, a procedência do material é extremamente importante, já que a pureza nominal é só relativa às terras raras. Isto foi constatado neste trabalho, pois um óxido com 4N de pureza em terra rara pode ser altamente impuro em relação às impurezas orgânicas.

Os fluoretos ternários foram sintetizados fundindo-se os compostos na mesma atmosfera, com as seguintes composições: 50,5 mol% LiF: 49,5 mol% YF<sub>3</sub>, 50 mol% LiF:50 mol% LuF<sub>3</sub> e as misturas de LiF-GdF<sub>3</sub>, com ou sem ítrio, com composição de 66 mol% LiF: 34 mol% GdF<sub>3</sub>. O LiF (Alpha-Johnson Matthey, 99.9%) na forma de pó foi purificado pela técnica de refino por zona antes de ser adicionado às misturas.

O LLF funde congruentemente e já na síntese deste material se obtém cristalites de grandes dimensões. Isto é uma vantagem em relação ao YLF pois com a cristalização já se obtém uma purificação inicial em relação ao carbono. O fluoreto de neodímio, em geral, foi adicionado no cadinho quando da preparação do processo de crescimento dos cristais.

Na tabela abaixo apresenta-se as quantidades médias de material preparado por experiência:

Tabela 5. 3 – Quantidades médias obtidas por síntese

<i>Mistura</i>	<i>Quantidade(g)</i>
50,5 mol% LiF- 49,5 mol% YF <sub>3</sub>	120
50 mol% LiF:50 mol% LuF <sub>3</sub>	170
66 mol% LiF: 34 mol% GdF <sub>3</sub>	145

### 5.1.2- Purificação pela técnica de refino por zona

O diagrama esquemático do sistema de refino por zona utilizado é mostrado na Figura 5. 7. O sistema de refino por zona, constituído basicamente por um reator de platina que permite o fluxo de HF gasoso, por um forno tipo global, por um sistema eletro-mecânico para movimentação do forno e por um controlador de temperatura. A zona quente é da ordem de dois centímetros de largura e se desloca através do material com velocidade constante. O material é colocado em barquinhas de grafite com 300 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro. Um fluxo de HF e argônio é mantido durante todo o processo.

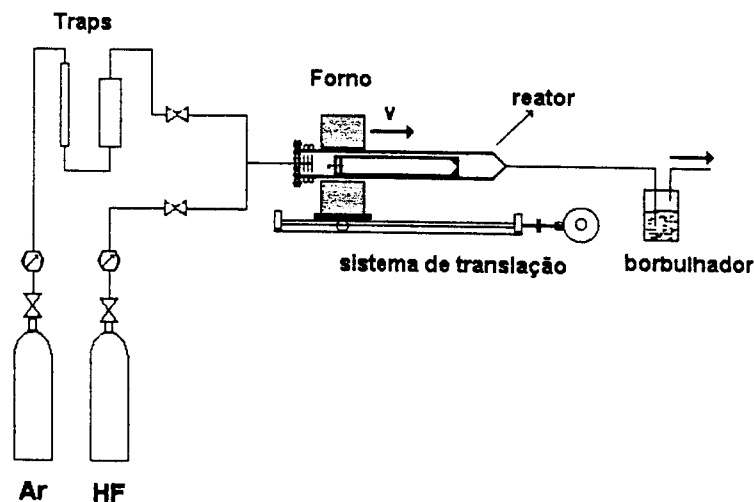


Figura 5. 7 - Diagrama esquemático do sistema de refino por zona.

O LiF foi purificado à partir do reagente comercial na forma de pó com 4-6 ciclos com velocidade da zona de 4 cm/h e 2 ciclos com velocidade de 2 cm/h (Figura 5. 8).

As misturas de LiF-YF<sub>3</sub> e LiF-LuF<sub>3</sub> com as composições acima foram purificados pela técnica de refino por zona em um único ciclo e sob um fluxo de HF e argônio, utilizou-se a velocidade transversal de 6 - 7 mm/h.

No caso da mistura de LiF-YF<sub>3</sub>, devido ao caráter ligeiramente incongruente da fusão, o lingote final é formado por três regiões distintas, uma região inicial opaca onde se tem um excesso de YF<sub>3</sub>, uma região central transparente, porém policristalina onde

o composto YLF é formado com composição estequiométrica e uma região final onde se concentram o excesso de LiF e as impurezas (Figura 5. 8). O excesso de YF<sub>3</sub> na região inicial do bastão se deve à precipitação do YF<sub>3</sub> devido à instabilidades térmicas pela ausência de uma semente. O reaproveitamento deste material foi feito colocando-o no final da barquinha na corrida posterior, assim o excesso de LiF que vai sendo acumulado ao longo do lingote restaura a estequiometria nesta região e o rendimento médio do processo foi aumentado de 60 para 92%. A parte central então é utilizada para o crescimento dos cristais.

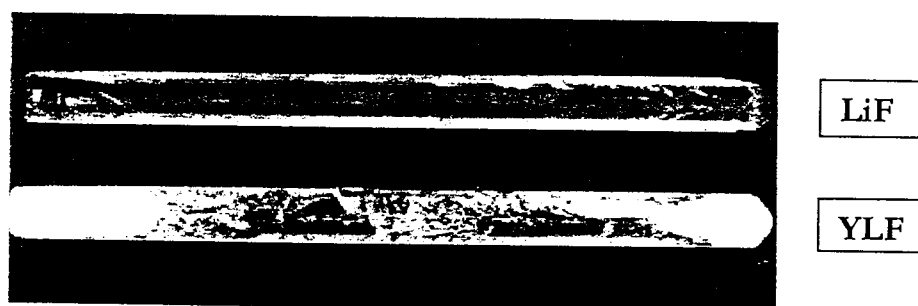


Figura 5. 8 – Lingotes obtidos pela técnica de refino por zona: LiF e YLF.

Na purificação do LLF se obtém uma barra totalmente transparente. O início da barra apresenta pequenas bolhas devido à ausência de uma semente para induzir a formação do composto.

Na tabela abaixo apresenta-se as quantidades médias de material preparado por experiência:

Tabela 5. 4- Quantidades médias de material/experiência.

Mistura	Quantidade inicial (g)	LiTRF <sub>4</sub> (g)
50,5 mol% LiF: 49,5 mol% YF <sub>3</sub>	196	117
50 mol% LiF: 50 mol% LuF <sub>3</sub>	155	140

### *5.1.3-Utilização de fluoretos como material inicial*

Para os cristais crescidos no Laboratório de Química de Cristais da Universidade de Tohoku, Japão, foram utilizados  $GdF_3$ ,  $YF_3$ ,  $NdF_3$  (Rare Metallic, 99,99% ou 99,999%),  $LuF_3$  (AC Materials, 99,999%) e  $LiF$  (Rare Metallic, 99,999% ou Optron, 99,99%) na forma de pó, que foram adicionados no cadinho e fundidos em uma ou mais etapas sob uma atmosfera de  $CF_4$  (99,9999%) antes do processo de crescimento dos cristais. Os materiais eram aquecidos em vácuo de  $10^{-4}$  torr até aproximadamente  $500\text{ }^{\circ}C$  a uma taxa de  $50\text{ }^{\circ}C/h$ , quando o forno era preenchido com  $CF_4$  e a temperatura era aumentada até a temperatura de fusão. No decorrer da experiência verificou-se que o  $LiF$  da Optron, apesar de ter uma pureza de 4N, continha teores de carbono e impurezas de metais alcalinos terrosos muito menores que o da Rare Metallic.

### *5.1.4- Sistemas de crescimento de cristais*

Os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski em dois tipos de sistemas segundo o tipo de aquecimento, indutivo ou resistivo e no total quatro sistemas de crescimento foram utilizados. As particularidades de cada sistema serão mencionadas no decorrer deste manuscrito. Todos eles eram confeccionados em aço inox com paredes duplas, refrigerados à água e permitiam a operação em vácuo. Como procedimento usual os materiais eram aquecidos à vácuo até  $500 - 600\text{ }^{\circ}C$ , para a eliminação de água e oxigênio adsorvidos no material ou nos componentes do forno, e preenchido com o gás sob o qual se processava o crescimento. Os cristais foram crescidos em atmosfera de argônio ou  $CF_4$ . Os cristais crescidos em atmosfera de argônio foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN com controle de diâmetro manual. Os cristais crescidos em atmosfera de  $CF_4$  foram crescidos no Laboratório de Química de Cristais do Instituto de Pesquisa de Materiais, com controle de diâmetro automático.

## 5.2 – Caracterização dos Materiais

### 5.2.1 – *Análise térmica diferencial (DTA)*

Neste trabalho, utilizou-se medidas de DTA em várias etapas da preparação dos materiais de partida, na determinação das temperaturas de fusão dos cristais e para a determinação dos diagramas de fases dos sistemas  $\text{LiF-GdF}_3$  e  $\text{LiF} - \text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$  ( $x = 0.5, 0.75$  e  $1$ ). As curvas de DTA foram obtidas em um equipamento TGA-DTA modelo 2960 da TA Instruments utilizando-se um fluxo de hélio.

O perfil das curvas DTA é influenciado por vários fatores: a massa da amostra, a forma desta (pó ou sólido), a atmosfera circundante, a forma e o material do cadinho usado para acondicionar a amostra e as taxas de aquecimento utilizadas [71, 72, 73].

A forma do cadinho foi fixada pelo equipamento utilizado. Os cadinhos ideais para o acondicionamento de fluoretos são os de platina pura, porém notou-se que as amostras, em geral, aderiam ao cadinho e, após a fusão, fluíam para as bordas, dando origem a espalhamento dos dados. Desta forma, as medidas não eram reprodutíveis devido a variações de temperatura através da amostra. A utilização de cadinhos com liga de platina-ouro resolveu o problema, obtendo-se no final da corrida a amostra solidificada e completamente solta do cadinho.

O inconveniente em se pulverizar a amostra está no fato que a área de contato com o ar durante o manuseio das mesmas é muito maior do que para uma amostra sólida. Alguns cuidados foram tomados como o acondicionamento das amostras em dissecadores e o controle da umidade do laboratório.

Inicialmente foi realizado um estudo para determinar a influência dos outros fatores sobre o perfil da curva DTA. Alguns experimentos preliminares foram realizados utilizando-se os gases argônio (99,995%, White Martins) e hélio (99,997%, MG Scientific Gases). Notou-se que a pureza dos gases comerciais não é confiável, tendo-se que introduzir várias armadilhas para a eliminação dos compostos de oxigênio. Notou-se também, que o

fluoreto de gadolínio é muito sensível à contaminação, tendo oxidado rapidamente à temperaturas acima de 1.000 °C, em alguns experimentos. Assim, este fluoreto foi utilizado para monitorar a qualidade do gás utilizado. O perfil da curva DTA utilizando estes dois gases, bem como o efeito da taxa de aquecimento, também foram estudados e os resultados são dados à seguir.

As experiências mostraram que a utilização do gás argônio dá origem a curvas DTA mais largas e com deslocamento dos picos para temperaturas mais altas (Figura 5. 9). Isto ocorre porque o argônio tendo uma condutividade térmica menor transmite o calor do forno para a amostra mais lentamente que o hélio. Bandas mais estreitas são preferíveis pois resultam em uma melhor resolução. Devido a este fato, o gás hélio foi escolhido para as experiências seguintes. A variação do fluxo não mostrou influência significativa no perfil das curvas DTA e foi mantido entre 130-140 cc/min.

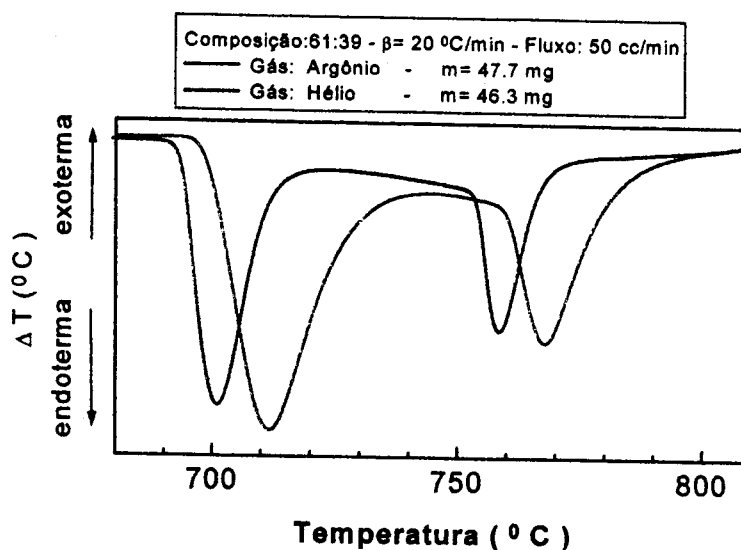


Figura 5. 9 - Comparação entre as curvas DTA obtidas com gás hélio e o argônio.

As curvas DTA também sofrem a influência da taxa de aquecimento, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, tanto a intensidade como a largura dos picos aumentam proporcionalmente. A Figura 5. 10 mostra os resultados utilizando-se o gás hélio e a Figura 5. 11 mostra os resultados para uma atmosfera de argônio.

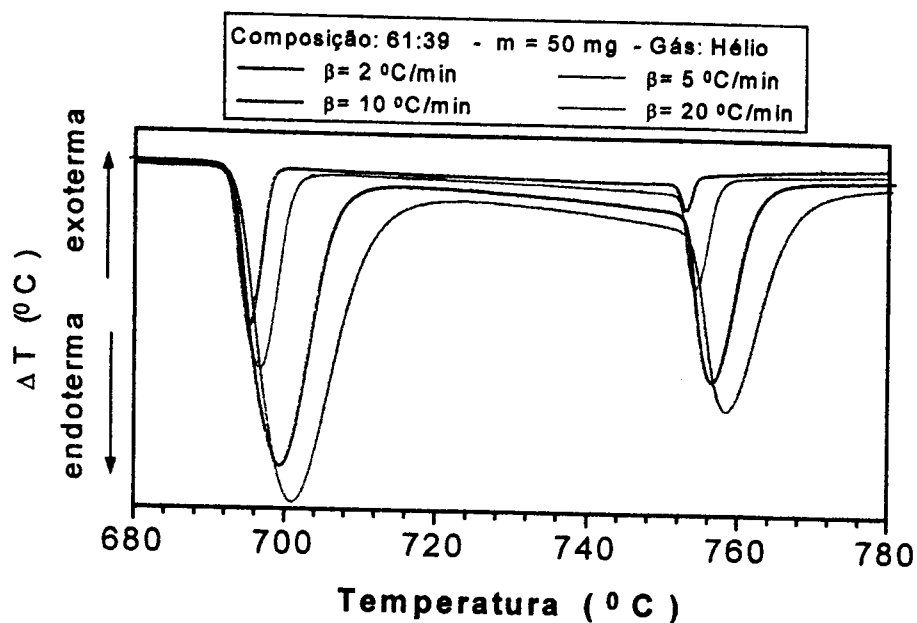


Figura 5. 10 - Variação do perfil da curva DTA com a taxa de aquecimento sob um fluxo de hélio.

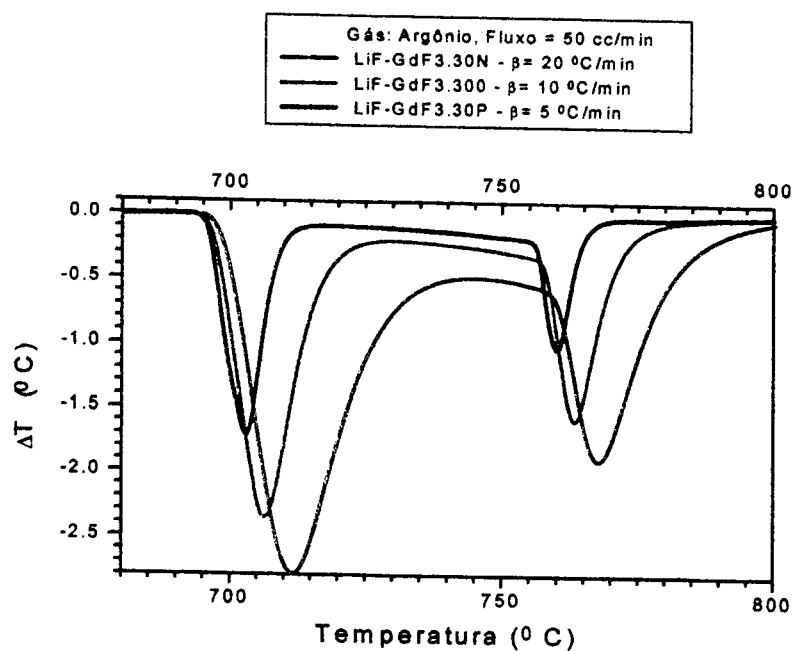


Figura 5. 11 - Variação do perfil da curva DTA com a taxa de aquecimento sob um fluxo de argônio.

Taxas na faixa de 2 a 5  $^\circ\text{C/min}$  seriam preferíveis, mas o tempo de medida e conseqüentemente o contato da amostra com o oxigênio residual do

gás aumentam, implicando na perda principalmente de  $GdF_3$  por oxidação e na evaporação dos componentes nas medidas a altas temperaturas. Assim, foi escolhida a taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , que é a taxa normalmente utilizada para este tipo de estudo. Pela mesma razão optou-se pela utilização dos dados obtidos para as curvas de aquecimento no levantamento do diagrama de fase. Com esta taxa a variação de massa das amostras foi de no máximo 2%.

A variação da quantidade de massa mostra um comportamento similar (Figura 5. 12). Amostras variando entre 5 e 50 mg foram utilizadas, e além do deslocamento e alargamento dos picos, notou-se uma perda relativa maior para pequenas massas. Isto provavelmente se deve ao fato de que em amostra menores a área exposta ao ataque do oxigênio residual e à evaporação são maiores.

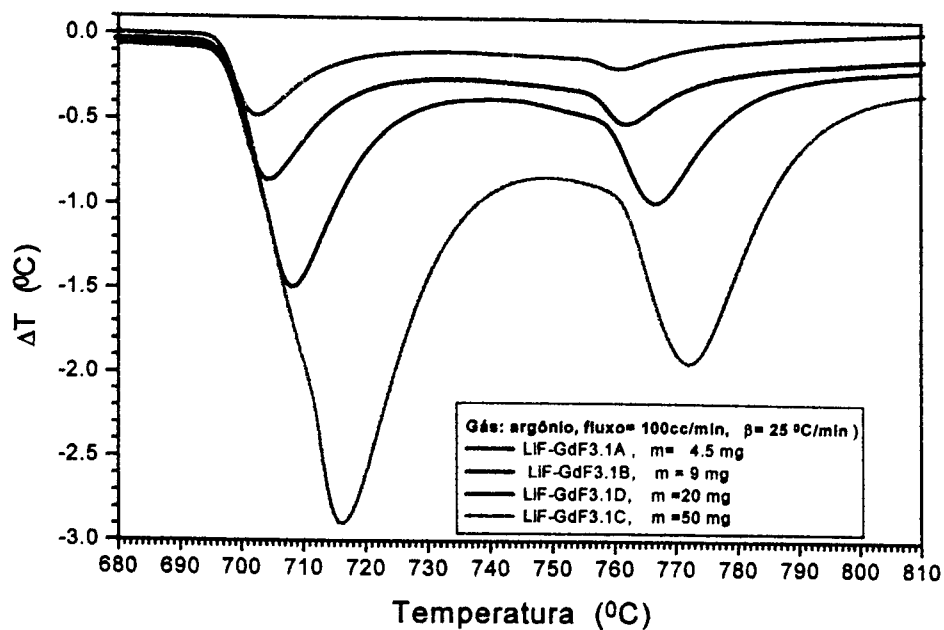


Figura 5. 12 - Variação do perfil da curva DTA com a quantidade de amostra.

Com base nos resultados obtidos, foram então estipuladas as seguintes condições experimentais: massas de aproximadamente 50 mg, como referência um cadinho de platina vazio, taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera de hélio com fluxo de 130-140 cc/min. Estas condições permitiram que picos relativos à fusão do material para composições afastadas das composições do

eutético ou do peritético pudessem ser resolvidos, uma vez que são muito largos e de baixa intensidade.

Na preparação das amostras para o levantamento do diagrama de fases do sistema LiF-GdF<sub>3</sub>, utilizou-se LiF (99,99%, Aldrich), refinado por zona em atmosfera de HF e GdF<sub>3</sub> obtido à partir da hidrofusão de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99%, Alfa Aesar). Amostras com 5 g nas várias composições foram fundidas em atmosfera de HF, no sistema de síntese descrito acima, e posteriormente finamente trituradas para melhor homogeneização.

No caso dos diagramas de fases dos sistemas LiF – Gd<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>3</sub> (x=0.5, 0.75 e 1), ou LiF-TRF<sub>3</sub>, os reagentes comerciais na forma de fluoretos foram pesados e misturados em almofariz. Utilizou-se LiF (Optron, 99,99%), GdF<sub>3</sub> (Rare Metallic, 99,99%) e YLF, refinado por zona, ou YF<sub>3</sub>, obtido à partir da hidrofusão de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa – Johnson Matthey, 99,99%).

### **5.2.2- Caracterização Química**

A determinação dos dopantes nos cristais utilizados como meio laser ativo, é muito importante para monitorar todas as etapas de produção dos cristais, para o entendimento de suas características espectroscópicas e da eficiência do laser.

As concentrações de terras raras nos cristais de LiY<sub>1-x-y</sub>Lu<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>F<sub>4</sub> foram determinadas utilizando um microscópio de varredura, marca Phillips, modelo XL30, dotado de um espectrômetro de energia dispersiva, modelo eDXAUTO, marca EDAX. As concentrações de terras raras nos cristais de LiGd<sub>1-x-y</sub>Y<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>F<sub>4</sub> foram determinadas com uma sonda eletrônica, modelo JXA-8900R, da JEOL.

Outra técnica foi a cromatografia líquida de alta performance, utilizando um equipamento da Waters Instruments, modelo 625 LC. As amostras nesse caso devem estar na forma de solução aquosa. Para este fim foi desenvolvido um método para a dissolução de fluoretos, o qual será descrito a seguir. Este método foi estabelecido em colaboração com o Laboratório de Cromatografia Líquida de Alta Performance do IPEN.

### 5.2.2.a - Método de dissolução de fluoretos

O interesse no desenvolvimento de um método para dissolver cristais de fluoretos deve-se ao fato que muitas técnicas de análise química utilizam soluções aquosas. Os fluoretos são muito difíceis de dissolver [76] e na literatura não há informações disponíveis. No entanto, muitos métodos foram desenvolvidos para a dissolução de minerais [77, 78], na maior parte óxidos com utilização industrial. Assim, decidiu-se utilizar um destes métodos para a dissolução de fluoretos.

No desenvolvimento do método foram utilizadas amostras de cristais de YLF dopadas com neodímio e com hólmio, érbio e túlio. Estas foram dissolvidas utilizando dois tipos de fluxos: o metaborato de lítio ( $\text{LiBO}_2$ ) e o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). As microfusões contendo 0,1 g de um pó fino de YLF e 0,5 g do fluxo foram obtidas fundindo-se a mistura a uma temperatura de 1050 °C por 15 min., em seguida foram diluídas com 1 ml de ácido nítrico concentrado. Após a evaporação do ácido, o precipitado foi diluído em água deionizada obtendo-se, no caso do  $\text{LiBO}_2$ , uma solução aquosa límpida.

As dissoluções onde se utilizou o ácido bórico como fundente não apresentaram reprodutibilidade, sendo em alguns casos incompletas. Então, o comportamento das microfusões foram monitoradas através da análise térmica, sob atmosfera de ar (em cadinhos de platina, a referência foi um cadinho de platina vazio). O ácido bórico decompõe-se, em torno de 250°C, formando óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) pela perda de duas moléculas de água, sendo este efetivamente o fundente. Este ao fundir a 450°C, ferve e devido à sua tensão superficial se espalha pelas paredes do cadinho. A curva DTA da mistura mostra um pico endotérmico em torno de 831°C, provavelmente devido à fusão incompleta do YLF (Figura 5. 13).

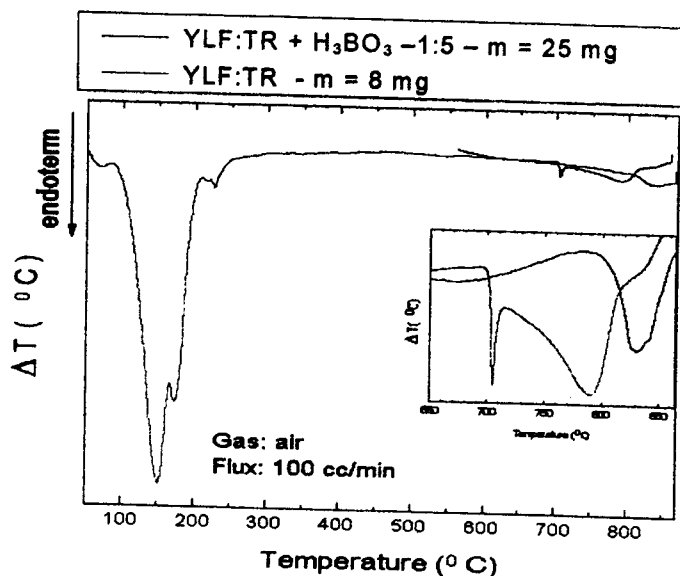


Figura 5. 13 – Curva DTA de uma amostra de YLF:Tm:Er:Ho na presença de ácido bórico.

Na microfusão do metaborato de lítio com o YLF nota-se que há uma reação intensa entre os dois materiais entre 700 e 800 °C (Figura 5. 13), quando todo o YLF é consumido. A refusão do material apresenta dois picos principais do complexo formado em 732 e 780 °C. Este último foi então utilizado em todas as experiências.

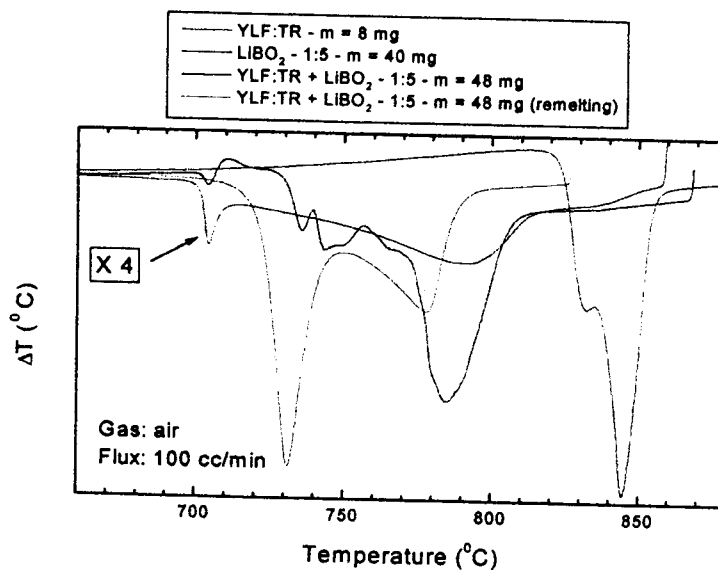


Figura 5. 14 - Microfusão de uma amostra de YLF:TR na presença de metaborato de lítio.

A aplicabilidade do método foi testada determinando-se os coeficientes de segregação dos dopantes em cristais de YLF:Nd e YLF:Er:Tm:Ho [79, 80]. As amostras analisadas foram retiradas em posições bem definidas ao longo dos cristais, trituradas e fundidas à alta temperatura com  $\text{LiBO}_2$  (99,9%, Merck). As concentrações das terras raras foram então determinadas por HPLC. A separação cromatográfica foi realizada em coluna de fase reversa C-18, utilizando-se como eluente o ácido D-L láctico na presença de lauril sulfato de sódio, programando o sistema com um gradiente de eluição linear em 30 min. Os elementos de terras raras eluídos foram monitorados em 535 nm, após uma reação pós-coluna com piridilazoresorcinol (PAR). As concentrações foram determinadas com precisão de 1% e os coeficientes de segregação obtidos estão de acordo com os citados na literatura.

### *5.2.3- Caracterização Física*

Os parâmetros de rede dos cristais de  $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  foram determinados a partir dos difratogramas de raios X obtidos utilizando-se um difratômetro modelo PW1710 da Phillips. Silício foi usado como padrão interno para correção de possíveis desalinhamentos do equipamento e da amostra. Para os cristais de  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ , foi utilizado um difratômetro marca Rigaku modelo RINT. As condições de operação foram de 40 kV e 40 mA, passos de  $0,02^\circ$  e 5 segundos por passo, numa faixa de  $2\theta$  entre  $18-80^\circ$ . Os parâmetros de rede foram calculados utilizando-se o método dos mínimos quadrados [81].

Para a determinação das fases presentes em cada região dos diagramas dos sistemas  $\text{LiF-GdF}_3$  e  $\text{LiF-Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$  ( $x=50$  e  $75$  mol%), duas amostras de cada composição foram fundidas em atmosfera de  $\text{HF}+\text{Ar}$  e resfriadas a taxas entre  $10$  e  $20$   $^\circ\text{C}/\text{h}$ , para obter um equilíbrio entre as fases. Uma das amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura e as composições das diferentes fases foram estimadas utilizando-se um espectrômetro de energia dispersiva, utilizando-se o equipamento já descrito anteriormente. 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 0,02 °/passo, 5 s/passos, numa faixa de 18-66°, 40 kV e 30 mA.

Espectros de absorção na faixa de 120 a 210 nm foram medidos com um espectrômetro de VUV McPherson da Scientific Instruments. Os espectros de absorção no visível e infra vermelho próximo foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 17. Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos utilizando-se um espectrômetro, modelo FTIR, da Perkin Elmer.

A caracterização espectroscópica foi realizada pela Dra. Lilian Coronato Courrol nos laboratórios de Espectroscopia Óptica do Centro de Lasers e Aplicações. Para caracterização espectroscópica das amostras utilizou-se um laser de diodo operando em 792 nm. O feixe luminoso foi obturado com uma frequência de 40 Hz e foi focalizado na amostra através de uma lente com distância focal de 10 cm. A emissão  $\pi$  polarizada em 1,047 nm foi medida com um detetor de germânio e foi analisada em um monocromador de 1m da Spex.

Testes de ação laser do cristal de  $\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  no regime de travamento de modos utilizando lentes Kerr (KLM- Kerr-lens modelocking) foi realizado pelo Dr. Edson Puig Maldonado no Laboratório de Geração de Pulsos Ultracurtos do Centro de Lasers e Aplicações. O cristal foi bombeado com um diodo laser operando em 792 nm e com 4W de potência no modo contínuo. A cavidade era composta por dois espelhos planos e dois espelhos côncavos com 10 cm de raio. A lente Kerr foi produzida utilizando um bloco vidro SB57 com 1 cm de comprimento. O travamento de modos foi obtido com um modulador acusto-óptico.

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1- Crescimento de cristais do tipo $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$

A concentração máxima de Nd comportada pelos cristais de YLF está em torno de 1,5 mol%. Acima desse valor a qualidade óptica dos cristais decai devido à grande distorção causada por este íon na rede do YLF. Este fato se deve à grande diferença entre os raios iônicos dos dois íons. O aumento da concentração de Nd, em um cristal com a mesma qualidade óptica e propriedades mecânicas do YLF, implica a obtenção de lasers com energias de saída mais altas. Na família dos cristais de  $\text{LiTRF}_4$ , os íons que têm raios iônicos maiores que o Y, possuem transições ópticas na mesma região da absorção do Nd. O GLF é o único que poderia ser utilizado para ser dopado com o Nd. Este cristal é o objeto de estudo da próxima seção.

Uma outra alternativa seria manter a já bem conhecida matriz de YLF e provocar distorções no sítio a ser ocupado pelo Nd. Optou-se então, pela substituição de parte dos íons de ítrio por um íon de raio iônico menor. O Lu foi escolhido porque é a terra rara de menor raio iônico da série dos lantanídeos e não possui bandas de transição óptica. Partiu-se do princípio que por difusão os íons de neodímio iriam se instalar em sítios vizinhos aos ocupados pelo lutécio, onde o volume do sítio seria maior. Como resultado haveria a possibilidade de se aumentar o limite de concentração de Nd nestes cristais. Este estudo irá demonstrar que o coeficiente de segregação não sofreu variações significativas e que a maior influência do Lu no campo cristalino foi devida à redução dos parâmetros de rede.

### 6.1.1- Cristais crescidos em atmosfera de argônio

Os materiais utilizados para o crescimento dos cristais foram sintetizados e purificados pela técnica de refino por zona em atmosfera de HF, como descritos no capítulo anterior. Os monocristais foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN sob atmosfera de argônio em um forno com aquecimento resistivo (Figura 6. 1). Sementes de YLF foram utilizadas para os cristais codopados (ou mistos) e o diâmetro foi controlado manualmente. Para o controle de temperatura foi utilizado um controlador da Eurotherm modelo 818. A velocidade de puxamento foi de 1 mm/h e as velocidades de rotação foram de 20-25 rpm. Foram obtidos os seguintes cristais:

- a)  $\text{LiY}_{0,883}\text{Lu}_{0,090}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ : direção [001], m= 47 g.
- b)  $\text{LiY}_{0,667}\text{Lu}_{0,310}\text{Nd}_{0,023}\text{F}_4$ : direção [100], m= 44 g.
- c)  $\text{LiY}_{0,500}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ : direção [001]; m= 47 g.
- d)  $\text{LiLu}_{0,973}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ : direção [100]; m= 10 g.

Para o crescimento do cristal de LLF:Nd foi obtida uma semente de LLF puro à partir de uma semente de YLF. Foi obtido um pequeno cristal, pois a experiência foi interrompida por problemas com a refrigeração de água do sistema de crescimento de cristais. Apesar do tratamento à vácuo dos materiais iniciais ser da ordem de  $10^{-2}$  Torr, os cristais apresentaram uma superfície lustrosa, ou seja, sem ataque por impurezas de oxigênio.

O cristal de  $\text{LiY}_{0,883}\text{Lu}_{0,090}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  apresentou cones de pequenas bolhas na região central (Figura 6. 1-a). O cristal dopado com 31 mol% de Lu, como pode-se notar na Figura 6. 1-b, apresentou trincas próximas à semente e na região central. No cristal de  $\text{LiY}_{0,500}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ , devido a uma variação brusca do diâmetro na região final, ocorreu a segregação de um material opaco (Figura 6. 1-c).

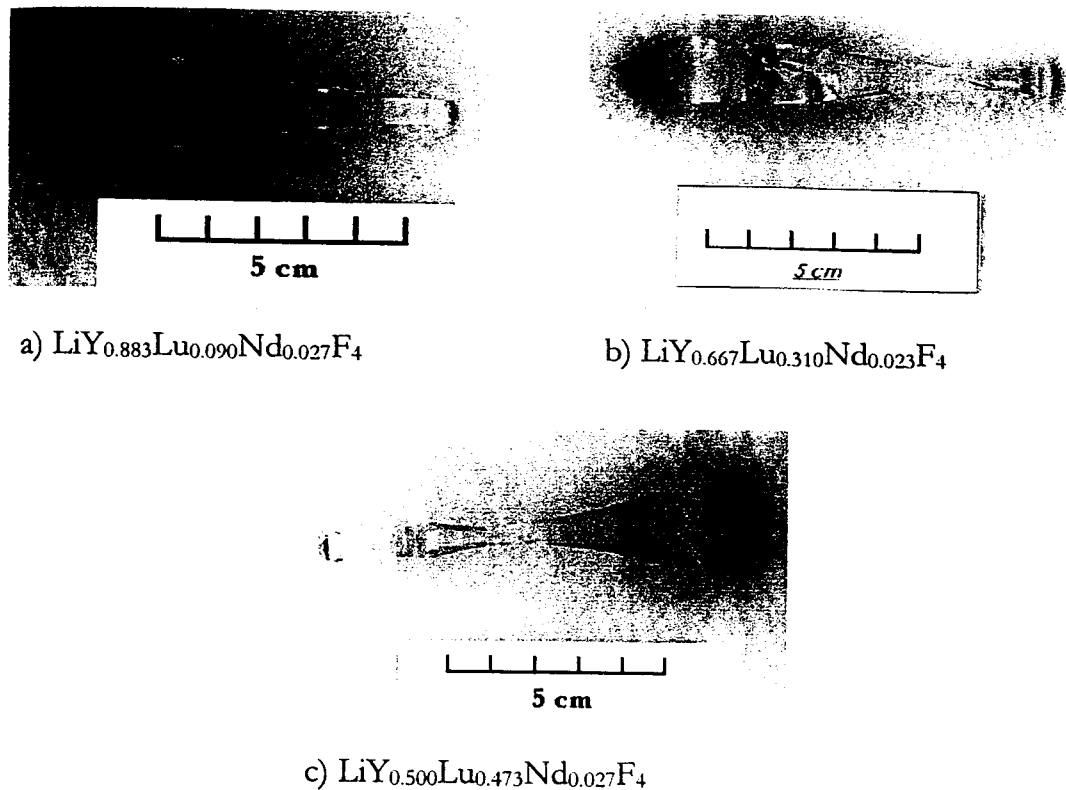


Figura 6. 1- Cristais de  $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  crescidos em atmosfera de argônio.

Os cristais mistos foram seccionados transversalmente para medir as concentrações das terras raras ao longo do cristal. As composições de terras raras foram obtidas por espectrometria de energia dispersiva (EDS). Porém, as concentrações de neodímio medidas por esta técnica apresentaram muito espalhamento e assim, preferiu-se utilizar as concentrações obtidas por absorção óptica.

O coeficiente de segregação para o neodímio foi determinado levando-se em consideração o máximo do coeficiente de absorção ( $K$ ) em 805,5 nm ( polarização  $\pi$ ) ou em 806 nm (polarização  $\sigma$ ). Estas bandas são devido a transições do multipletto  $^4\text{F}_{3/2}$ - $^5\text{H}_{9/2}$  e não são sensíveis à polarização. Na Figura 6. 2 é mostrado o espectro de absorção para amostras orientadas na direção (100) e na direção (001). As transições na faixa de comprimentos de onda entre 782 e 803 nm são devido ao mesmo multipletto porém, bastante sensíveis à orientação da amostra. No detalhe tem-se as bandas mencionadas, após o ajuste por múltiplas funções lorentzianas.

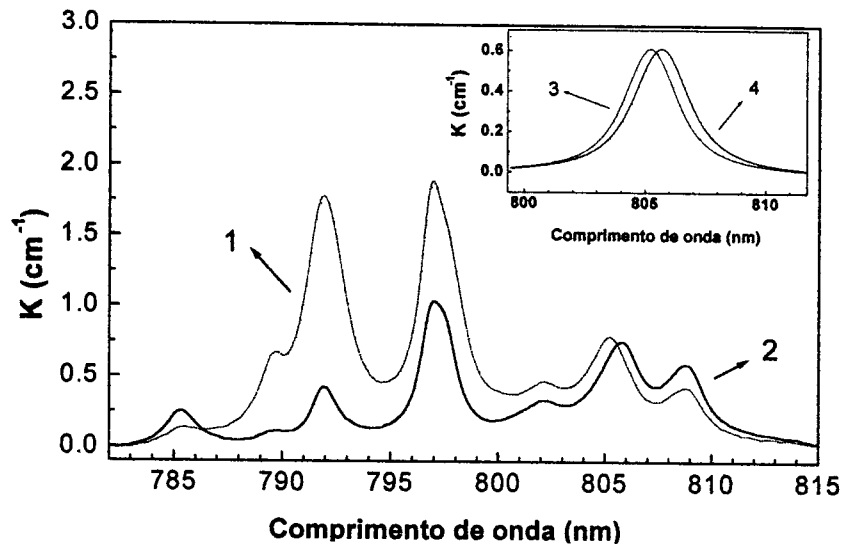


Figura 6. 2- Coeficientes de absorção dos multipletos  ${}^4F_{3/2}$ - ${}^5H_{9/2}$  obtidos com luz não polarizada para: (1) amostra com orientação (100); e (2) amostra com orientação (001). Detalhe: curvas ajustadas por Lorentzianas correspondentes aos coeficientes de absorção do Nd em torno de (3) 805,5 nm; e (4) 806 nm.

Quatro amostras do topo e quatro do final do cristal foram utilizadas para a determinação dos coeficientes de segregação dos cristais dopados com 9 e 31 mol% de lutécio, já o cristal dopado com 47,3 mol% de lutécio foi seccionado ao longo de todo o cristal.

A concentração pode ser obtida da seguinte equação:

$$C_{\text{Nd}} = \frac{100K}{N\sigma_a} \quad (1)$$

onde,  $\sigma_a$  é a secção de choque no pico de absorção e  $N$  é a concentração de neodímio ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ). As concentrações de neodímio obtidas por EDS foram utilizadas para a determinação das secções de choque médias para cada amostra.

Os coeficientes de segregação foram determinados utilizando a equação de solidificação normal (equação 3.3-18). Os ajustes para o cristal dopado com 47,3 mol% de lutécio e 2,7 mol% de Nd são mostrados nas Figura 6. 3 e 6. 4.

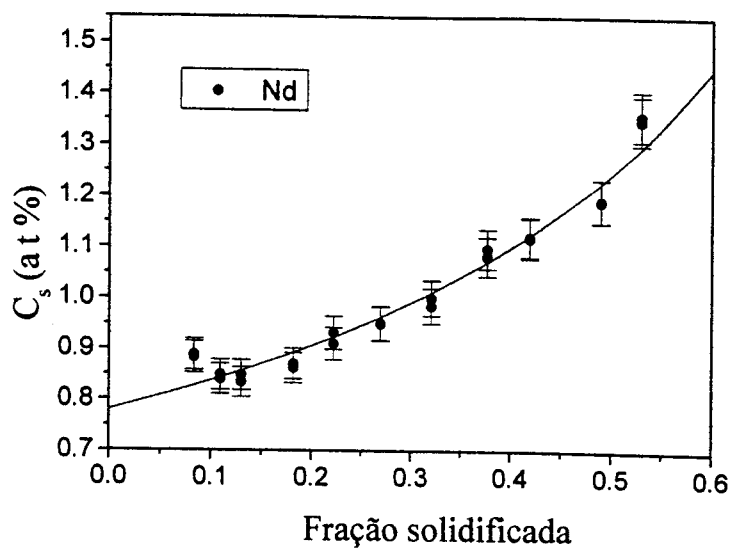


Figura 6. 3- Distribuição dos íons de Nd ao longo do cristal de  $\text{LiY}_{0.500}\text{Lu}_{0.473}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$ .

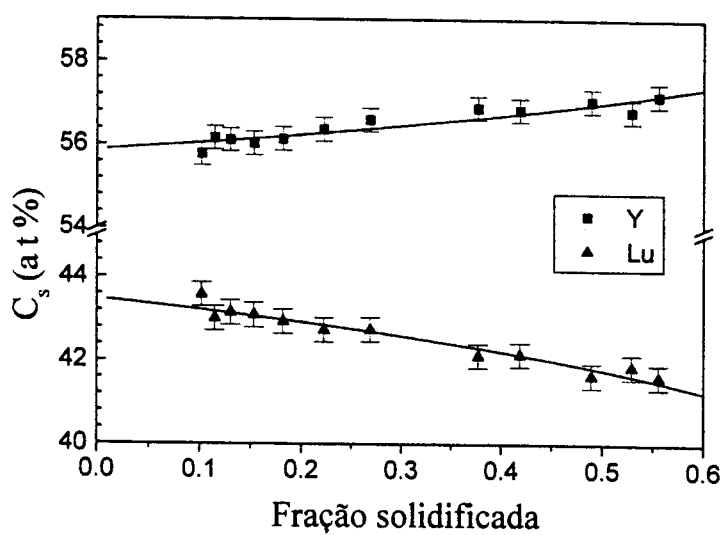


Figura 6. 4- Distribuição dos íons de Y e Lu ao longo do cristal de  $\text{LiY}_{0.500}\text{Lu}_{0.473}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$ .

Os resultados dos ajustes para a determinação dos parâmetros de rede, bem como as secções de choque de absorção para os três cristais estão resumidos na Tabela 6. 1.

Tabela 6. 1.- Secção de choque de absorção e resultados do ajuste para a distribuição de ítrio, neodímio e lutécio ao longo dos cristais crescidos.

Concentração na fusão	$\sigma_a$ $10^{-20}(\text{cm}^{-2})$	Neodímio		Lutécio		Ítrio	
		$C_0$ (at %)	k	$C_0$ (at %)	k	$C_0$ (at %)	k
$\text{LiY}_{0.883}\text{Lu}_{0.090}\text{Nd}_{0.027}$	1.32 (2)	3.0 (2)	0.30 (2)	5.3 (1)	1.00 (3)	92.9 (1)	1.01 (1)
$\text{LiY}_{0.667}\text{Lu}_{0.310}\text{Nd}_{0.023}$	1.29 (3)	2.2 (1)	0.33 (2)	28.6 (1)	1.03 (1)	70.1 (1)	0.99 (1)
$\text{LiY}_{0.500}\text{Lu}_{0.473}\text{Nd}_{0.027}$	1.19 (3)	2.4 (2)	0.33 (3)	41.1 (2)	1.06 (9)	57.6 (2)	0.97 (1)

Ao contrário do esperado, os coeficientes de segregação do neodímio não sofreram qualquer influência devido à presença do lutécio na rede cristalina. Os valores obtidos são similares aos citados na literatura para o cristal de YLF:Nd [82]. Os coeficientes de segregação para as terras raras pesadas no YLF são muito próximos da unidade [83, 54], desta forma, esperava-se que para a mistura de YLF-LLF não houvesse problemas na etapa de toque da semente, porém para os três cristais mistos crescidos houve uma rejeição de lutécio no início do processo. O processo de toque para os cristais dopados com 31 mol% e 47,3 mol% de Lu foram extremamente dependentes da velocidade de rotação e da homogeneização do líquido, mas uma vez que se obteve uma fase cristalina o processo se desenvolveu sem problemas e o comportamento do coeficiente de segregação foi o esperado, ou seja, próximo de 1.

### 6.1.2- Cristais crescidos em atmosfera de $CF_4$

Quatro cristais de  $LiY_xLu_{1-x-y}Nd_yF_4$  ( $x= 0, 25$  e  $50$  mol%,  $y= 0$  e  $2,7$  mol%) foram crescidos em atmosfera de  $CF_4$  (Figura 6. 5). O cristais foram crescidos na direção [100] e dois tipos de fornos diferentes. As condições de crescimento foram as seguintes:

- 1)  $LiLuF_4$ : forno com aquecimento indutivo,  $\omega = 15$  rpm,  $v = 1$  m/h e  $m = 100$  g;
- 2)  $LiLu_{0,973}Nd_{0,027}F_4$ : forno com aquecimento resistivo,  $\omega = 10$  rpm,  $v = 0,5$  m/h e  $m = 125$ g;
- 3)  $LiY_{0,5}Lu_{0,473}Nd_{0,027}F_4$ : forno com aquecimento indutivo,  $\omega = 10$  rpm,  $v = 0,5$  m/h e  $m = 87$  g; e
- 4)  $LiY_{0,25}Lu_{0,723}Nd_{0,027}F_4$ : forno com aquecimento indutivo,  $\omega = 8$  rpm,  $v = 0,5$  m/h e  $m = 81$  g.

Os cristais foram crescidos com controle de diâmetro automático, considerando o peso do cristal para os cálculos computacionais de ajuste de potência. Foi utilizada uma semente de LLF não dopada para a obtenção dos cristais de LLF, LLF:Nd e  $LiY_{0,25}Lu_{0,723}Nd_{0,027}F_4$ , e uma semente de YLF para o crescimento de  $LiY_{0,5}Lu_{0,473}Nd_{0,027}F_4$ . No crescimento do cristal de LLF:Nd a homogeneização do  $NdF_3$  no líquido só foi completa, quando deixado em fusão por várias horas, pois uma pequena quantidade de material permanecia como precipitado no fundo do cadinho.

Os cristais não apresentaram espalhamento com a incidência de um laser de He-Ne. O cristal de LLF:Nd sofreu uma variação brusca de diâmetro após a formação do cone superior, causando a formação de micro bolhas que desapareceram quando o diâmetro tornou-se constante.

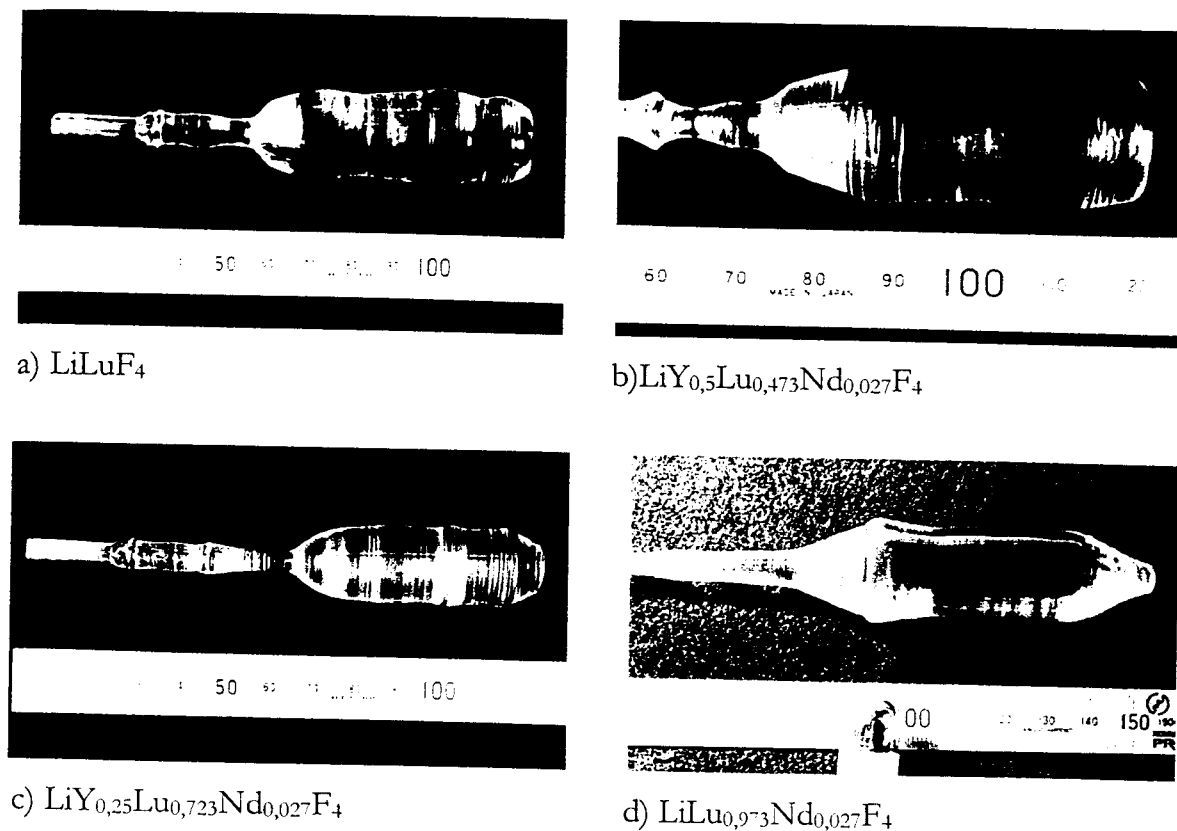


Figura 6. 5- Cristais de  $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ .

A avaliação dos coeficientes de segregação foi feita com medidas da análise por EDS, foram realizadas de 8 a 12 medidas em cada amostra. Duas amostras foram utilizadas, uma do início e uma do final de cada cristal. O coeficientes de segregação foram determinados através da razão entre as equações de solidificação normal para cada amostra:

$$k = 1 + \log (C_{S1}/C_{S2}) (\log 1-g_1/1-g_2)-1 \tag{4}$$

Os resultados são apresentados na Tabela 6. 2:

Tabela 6. 2- Coeficientes de segregação das terras raras nos cristais de  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$ .

Cristal	$\text{LiLu}_{0,973}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$		$\text{LiY}_{0,25}\text{Lu}_{0,723}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$			$\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$		
	Lu	Nd	Y	Lu	Nd	Y	Lu	Nd
k	1,01 (1)	0,31 (6)	1,03 (1)	1,00 (1)	0,34 (6)	1,00 (1)	1,01 (1)	0,36 (6)

Os coeficientes de segregação do ítrio e do lutécio determinados estão de acordo com o esperado, ou seja, muito próximos à unidade para os cristais mistos. O coeficiente de segregação para o neodímio mostra uma tendência a diminuir quando a concentração de lutécio aumenta, porém é maior que um valor citado na literatura de 0,2 [5]. As concentrações para o neodímio, obtidas por EDS, apresentaram erros de até 12 %, devido à baixa concentração da amostra e à ausência de um padrão para a calibração do equipamento.

Os parâmetros de rede foram determinados para os cristais crescidos à partir dos difratogramas de raios X, utilizando-se o método dos mínimos quadrados [81]. Os resultados são apresentados na Tabela 6. 3.

Tabela 6. 3.- Valores obtidos para os parâmetros de rede e densidades.

Amostra	Constante de rede (Å)	Densidade (g/cm)
LiY <sub>0.99</sub> Nd <sub>0.01</sub> F <sub>4</sub>	a = 5.168 (1)	3.991 (2)
	c = 10.741 (2)	
LiY <sub>0.936</sub> Lu <sub>0.053</sub> Nd <sub>0.011</sub>	a = 5.170 (1)	4.098 (2)
	c = 10.733 (2)	
LiY <sub>0.700</sub> Lu <sub>0.288</sub> Nd <sub>0.012</sub>	a = 5.156 (1)	4.609 (4)
	c = 10.694 (4)	
LiY <sub>0.568</sub> Lu <sub>0.420</sub> Nd <sub>0.012</sub>	a = 5.150 (1)	4.902 (3)
	c = 10.659 (3)	
LiY <sub>0.26</sub> Lu <sub>0.73</sub> Nd <sub>0.01</sub>	a = 5.139 (1)	5,578 (3)
	c = 10.592 (3)	
LiLuF <sub>4</sub>	a = 5.130 (1)	6.169 (4)
	c = 10.550 (3)	

Os parâmetros de rede decrescem linearmente com a concentração de lutécio no cristal (Figura 6. 6) e as relações entre os parâmetros de rede e a concentração de Lu em mol% são dadas por:

$$a \text{ (Å)} = 5.169 \text{ (1)} - 0.00040 \text{ (3)} C_{\text{Lu}} \text{ (mol\%)} \quad (2)$$

$$c \text{ (Å)} = 10.742 \text{ (1)} - 0.00196 \text{ (4)} C_{\text{Lu}} \text{ (mol\%)} \quad (3)$$

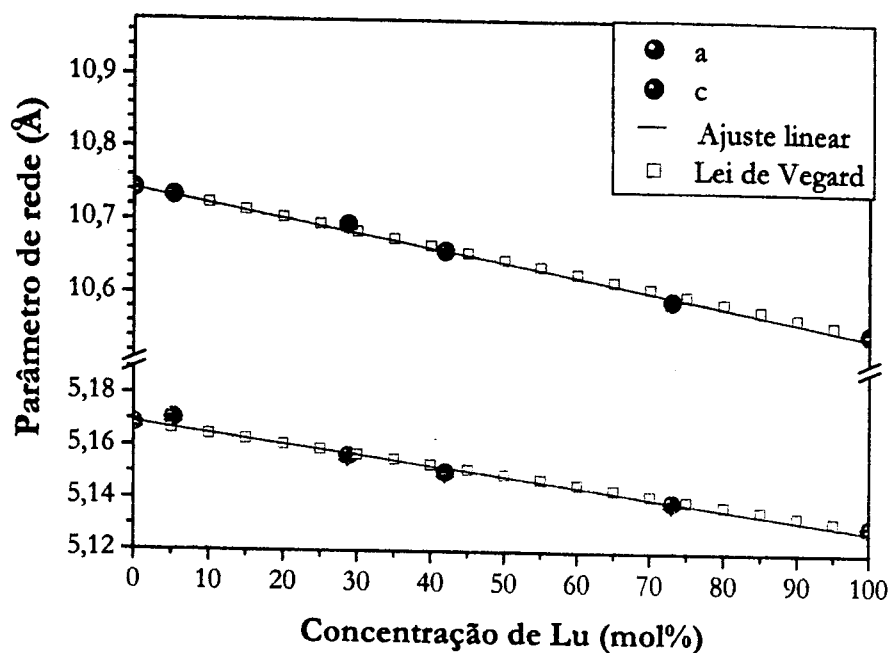


Figura 6. 6- Dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Lu.

O fato dos parâmetros de rede variarem linearmente com a concentração de um dos componentes da solução sólida está de acordo com a lei de Vegard. Vegard [84, 85], em estudos de raios X, mostrou pela primeira vez que soluções sólidas tinham padrões de difração muito similares ao composto isomorfo de origem. Mostrou também que algumas soluções sólidas seguiam uma relação linear entre os parâmetros de rede (ou mais precisamente o volume da célula) e a composição molar, estas são denominadas como soluções sólidas ideais. No caso dos cristais de  $\text{LiY}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  pode-se então afirmar que estes formam soluções sólidas ideais.

A variação da temperatura de fusão devido à adição do lutécio na rede de YLF foi monitorada por DTA e as concentrações de terras raras foram obtidas por HPLC. A concentração da amostra de  $\text{LiY}_{0,26}\text{Lu}_{0,73}\text{Nd}_{0,01}$ , porém, foi obtida por EDS. A temperatura de fusão varia linearmente com o aumento da concentração de lutécio. Considerando-se a temperatura de onset, tem-se que a temperatura de fusão varia linearmente na razão de  $1\text{ }^\circ\text{C}/13,5\text{ mol\%}$  de Lu adicionado, enquanto que, considerando-se a temperatura de pico esta varia na razão de  $1^\circ\text{C}/10\text{ mol\%}$  de Lu (Figura 6. 7).

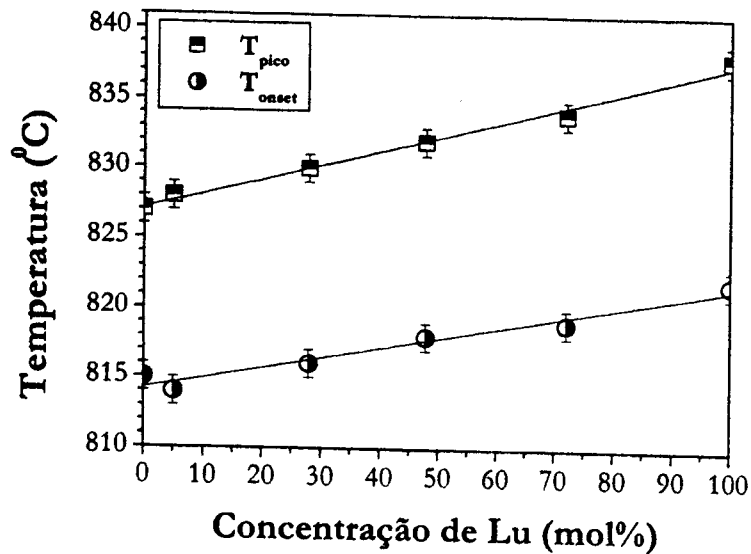


Figura 6. 7- Variação das temperaturas de onset e de pico da fusão de amostras de  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x = 0, 25$  e  $50$  mol%,  $y = 2,7$  mol%)

O fato da temperatura de fusão destes compostos variar linearmente com a concentração de lutécio resulta da similaridade entre esses dois íons, vale relembrar que o ítrio tem um comportamento de uma terra rara pesada. Como consequência direta, as curvas de DTA desses compostos não apresentam alargamento significativo, como se deveria esperar quando dois compostos miscíveis formam soluções sólidas (Figura 6.8).

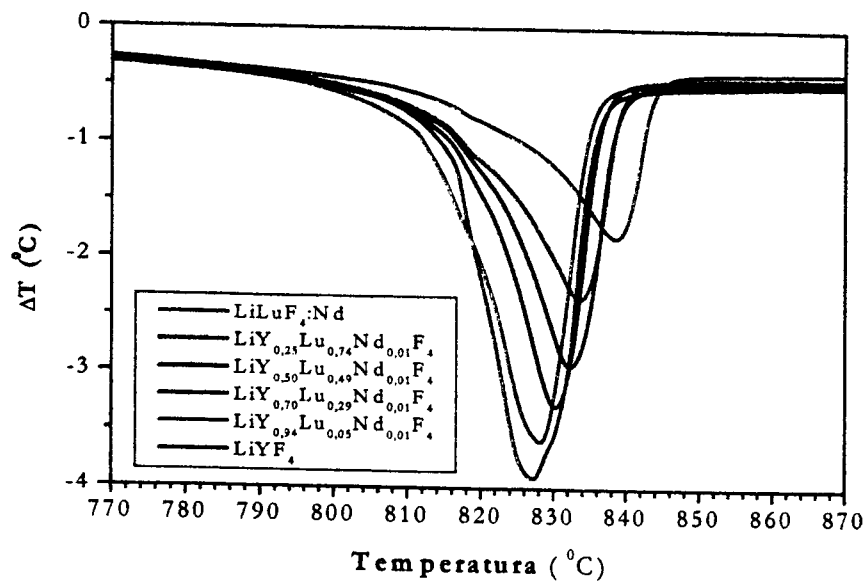


Figura 6. 8- Curvas de DTA durante o aquecimento de amostras de  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x = 0, 25, 50, 75$  e  $100$  mol%,  $y = 2,3$  ou  $2,7$  mol%)

Finalmente, os espectros dos cristais crescidos foram obtidos no vácuo ultra violeta (VUV) e no infravermelho (IR) para verificar os limites de transparência e possíveis bandas de absorção devido a impurezas.

No VUV o cristal de LLF, crescido em atmosfera de  $\text{CF}_4$ , tem o limite de transparência em torno de 130 nm (9,56 eV) (Figura 6. 9). Os espectros do YLF e do LiF são apresentados para comparação. O limite de absorção é deslocado para 180 nm (6,91 eV) quando esses cristais são dopados com Nd. Acima de 180 nm os átomos de neodímio possuem inúmeras bandas de absorção intensa devido a transições entre os níveis 4f-5d. Este limite é idêntico inclusive para os cristais codopados com ítrio e neodímio.

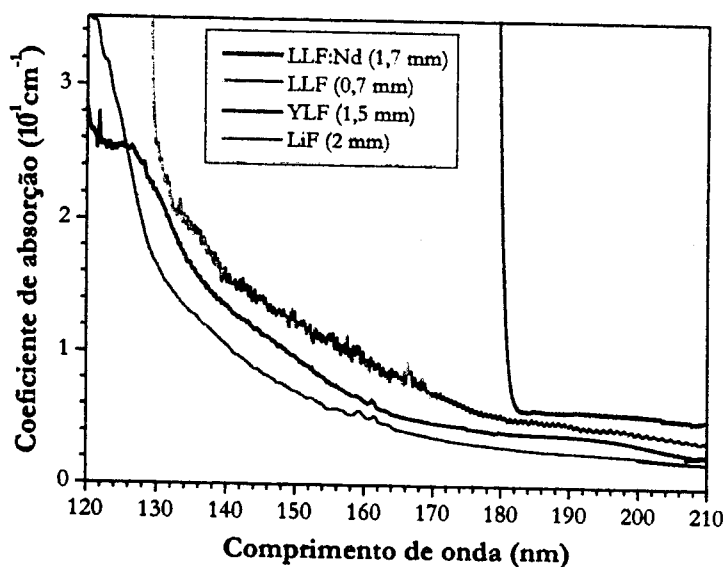


Figura 6. 9- Espectro de absorção no VUV em amostras de LLF, LLF:Nd, YLF e LiF.

Os espectros de absorção no infravermelho dos cristais crescidos não apresentaram bandas de absorção devido ao  $\text{OH}^-$  ou complexos  $\text{Me}(\text{OH})_2$  ( $\text{Me} =$  metais divalentes) [54]. As bandas do neodímio nos cristais dopados localizam-se nas faixas de  $4000\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$  e de  $2300\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 6. 10). A banda em  $2345 \text{ cm}^{-1}$  é devido ao  $\text{CO}_2$  residual presente no equipamento durante a medida.

No LLF foram observadas duas pequenas bandas em  $2920$  e  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao complexo  $\text{HCO}^-$  [54], e são devido ao acoplamento do  $\text{OH}^-$  com o carbono residual presente no material. O mecanismo de formação destas bandas,

porém não foi ainda bem esclarecido. Nestes mesmos comprimentos de onda, na literatura, são relatadas transições devido ao estiramento assimétrico ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento simétrico ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) do  $\text{CH}_3$ . Estas aparecem em vários materiais resultando de reações com reagentes orgânicos, como na adsorção de álcoois em óxidos [22, 86] e na cristalização de sólidos em materiais biológicos [87]. Desta forma, as bandas observadas podem ser devido à contaminação com material orgânico durante o corte e polimento dos cristais.

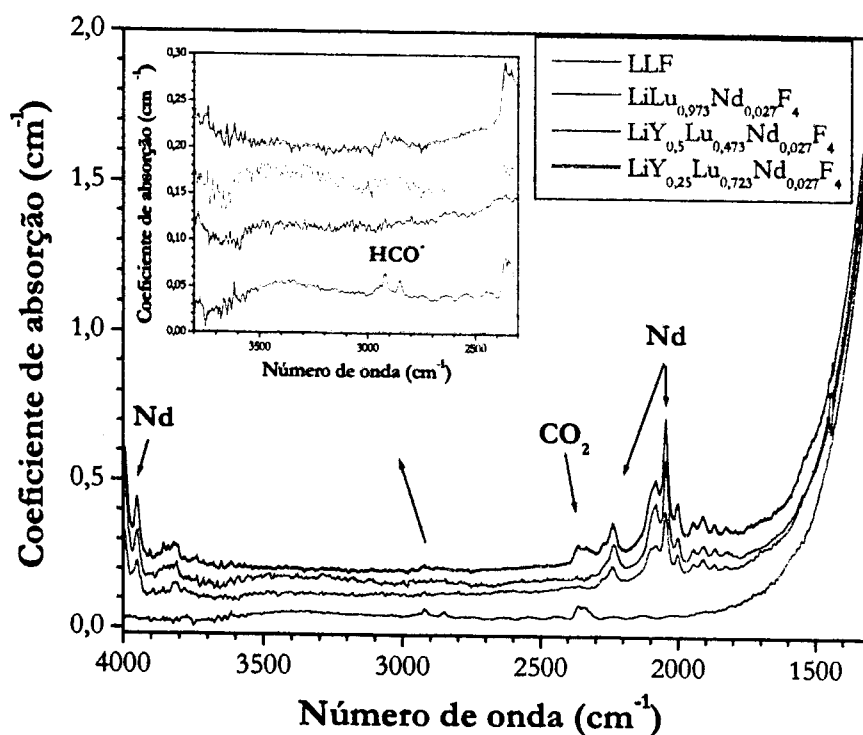


Figura 6. 10- Espectros de absorção no IR de amostras dos cristais crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ .

Dos três cristais crescidos em atmosfera de argônio, dois apresentaram uma pequena banda em torno de  $3610\text{ cm}^{-1}$  devido à formação de complexos  $\text{Me}(\text{OH})_2$  (Figura 6.11). As outras bandas presentes são devido ao neodímio e ao  $\text{CO}_2$  e localizam-se na mesmas regiões já citadas no parágrafo anterior.

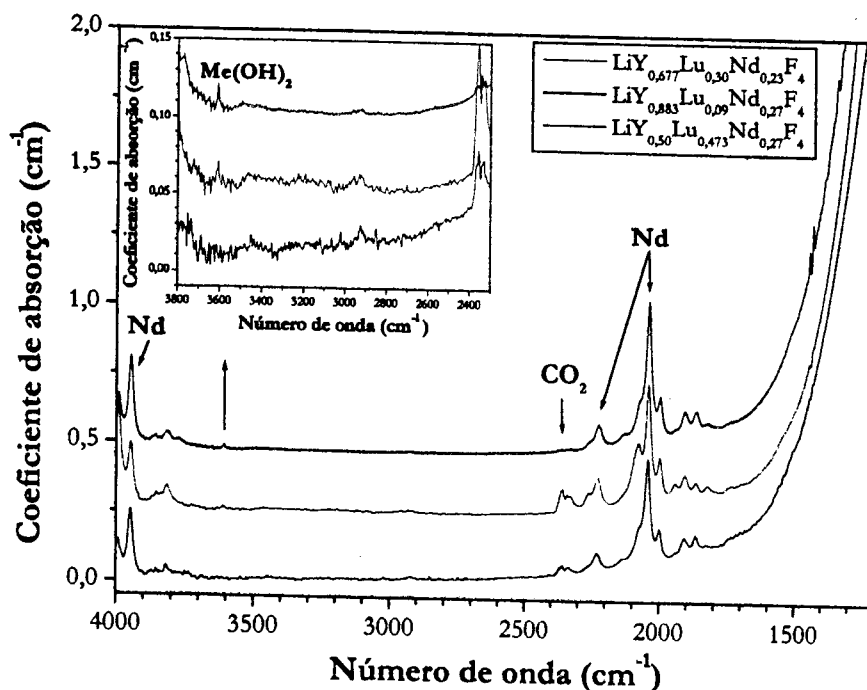


Figura 6. 11- Espectros de absorção no IR de amostras dos cristais crescidos em atmosfera de argônio.

Dos espectros acima pode-se concluir que o  $\text{CF}_4$  foi eficiente na eliminação de complexos  $\text{OH}^-$  ou que os níveis de contaminação estão abaixo do limite de detecção da técnica usada. Nos cristais crescidos em atmosfera de argônio, além da contaminação com o  $\text{OH}^-$  tem-se também a contaminação com um metal de transição divalente. A ausência da banda de absorção em  $3610\text{ cm}^{-1}$  para o cristal de  $\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  demonstra que se obteve boas condições de pureza da atmosfera, durante o processo de crescimento.

Os estudos espectroscópicos não mostraram variações significativas na secção de choque de emissão em  $1,047\text{ nm}$ , quando comparada com a do YLF. Observou-se um substancial aumento da largura de banda com o aumento da concentração de lutécio nos cristais. A valor da largura de banda para a concentração de 45 mol% de Lu é muito próximo ao valor medido para o LLF e é 24% maior quando comparado com o valor obtido para o Nd:YLF (Figura 6.12).

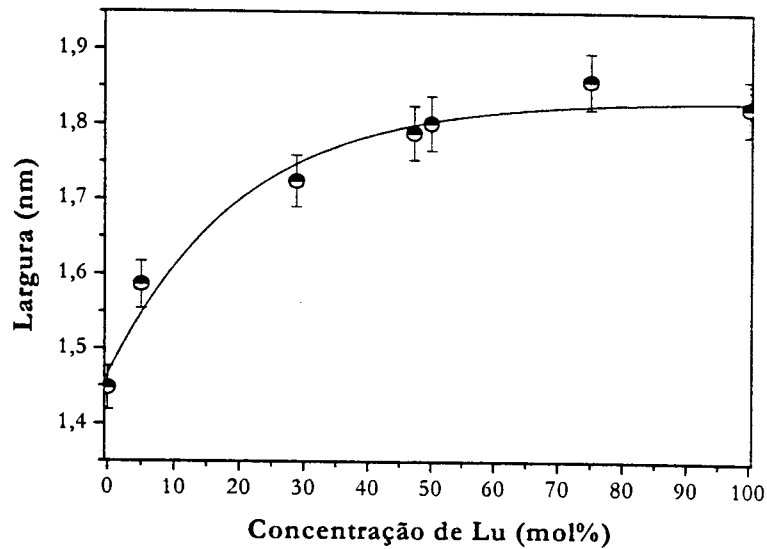


Figura 6. 12 – Largura das bandas de emissão medidas em 1.047 nm para os cristais de  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x-y}\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x=0, 25, 50, 75$  e  $100$  mol%,  $y=2,3$  ou  $2,7$  mol%).

O cristal de  $\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  foi utilizado em testes de ação laser no regime de travamento de modos com lentes Kerr. Observou-se que este cristal tem propriedades de travamento de modos superiores, quando comparado com o YLF. Este cristal permitiu a geração de picos aproximadamente 25% menores que os gerados pelo YLF:Nd. Foram obtidos pulsos com largura temporal de 4 ps e uma energia de saída de aproximadamente 1 W. Sendo um meio laser ativo promissor para a obtenção de picos com até 1 ps de largura temporal. A este novo meio laser ativo foi dado o acrônimo de LuYLF:Nd.

## 6.2- Determinação dos diagramas de fases dos sistemas

### LiF-GdF<sub>3</sub> e LiF-Gd<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>3</sub>

No início deste trabalho de tese o diagrama de fases do sistema LiF-GdF<sub>3</sub> foi reavaliado porque na literatura eram citados dois diagramas deste sistema com informações discordantes [11, 12]. A composição da reação peritética determinada neste estudo, foi então utilizada no decorrer do trabalho para o crescimento dos cristais de LiGd<sub>x</sub>Y<sub>1-x-y</sub>Nd<sub>y</sub>F<sub>4</sub> (x= 0, 25, 50, 70 e 97,3 mol% e y= 0, 1 e 2,7 mol%) (seção 6.4). A influência do ítrio no comportamento da fusão desses materiais foi estudada posteriormente com a construção dos diagramas de fases para o sistema LiF-Gd<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>3</sub> (x= 0,5 e 0,75).

Os diagramas de fases foram determinados para composições de até 60 mol% de Gd<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>3</sub>, as quais têm pontos de fusão em torno de 900 °C. Composições com pontos de fusão acima de 900 °C apresentaram uma perda de massa muito grande, causando o espalhamento dos dados. Acima desta temperatura, vários picos endotérmicos aparecem durante a fusão do material, supõe-se que sejam reações devido à formação de oxifluoretos e à evaporação do LiF da amostra. Os fluoretos tem uma grande tendência à hidrólise e à oxidação [88, 89, 90, 91] e apesar da purificação do gás utilizado nas medidas, houve a contaminação das amostras.

A utilização de cadinhos selados de platina seria a única alternativa para uma análise mais precisa. 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, acima de 900 °C os diagramas serão apresentados com linhas pontilhadas.

### 6.2.1- O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-GdF}_3$

Na Figura 6. 13 é apresentado o diagrama de fases obtido para o sistema  $\text{LiF-GdF}_3$ . Foi determinada uma reação eutética em torno de 25 mol% de  $\text{GdF}_3$ , a 698 °C e uma reação peritética em torno de 34 mol% de  $\text{GdF}_3$ , a 755 °C. A transição de fase do  $\text{GdF}_3$  da fase ortorrômbica para a hexagonal ocorre em 900 °C.

O diagrama 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. A composição eutética está em concordância com o obtido por Thoma et al. [11], enquanto que a composição da reação peritética concorda com aquela obtida por Pham et al [12]. As temperaturas em que estas reações ocorrem estão de acordo com aquelas obtidas por Thoma et al., apesar destes autores terem obtido as medidas durante o resfriamento das amostras. Eles 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 não apresentaram super resfriamento.

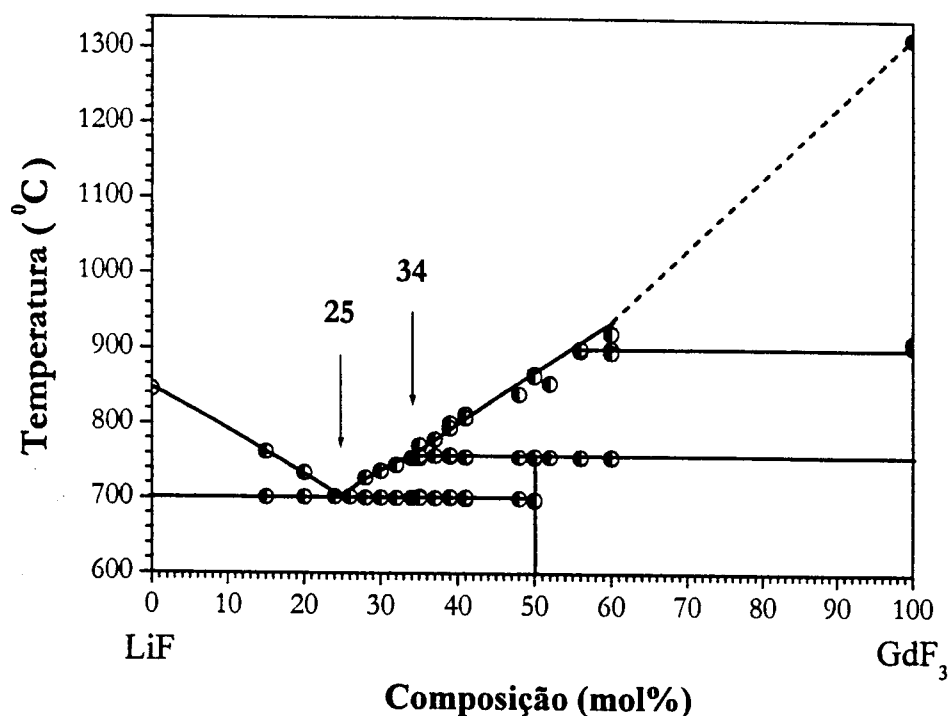


Figura 6. 13 – O diagrama de fases do sistema  $\text{LiF-GdF}_3$ .

A análise das fases presentes em amostras obtidas para o levantamento do diagrama de fases foi realizada por difração de raios X para as seguintes composições: a) 76 mol% LiF: 24 mol% GdF<sub>3</sub>; b) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF<sub>3</sub> e c) 50 mol% LiF: 50 mol% GdF<sub>3</sub>. Na Figura 6. 14 tem-se os difratogramas destas amostras que confirmam a presença de LiF e GLF para as duas primeiras composições (Figura 6. 14- a e b) e de LiF, GLF e GdF<sub>3</sub> para a última (Figura 6. 14- c).

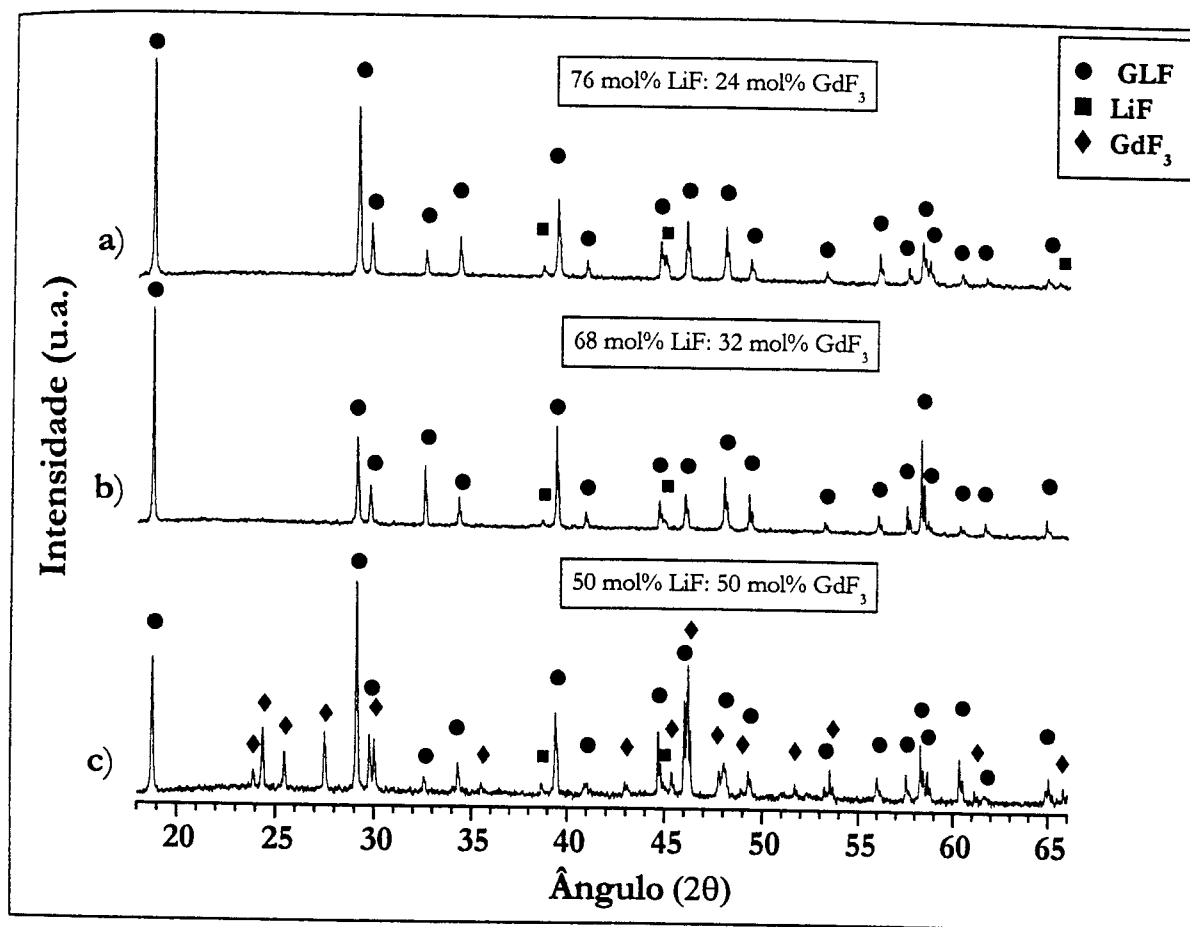


Figura 6. 14 - Difratogramas de raios X : a) 76 mol% LiF: 24 mol% GdF<sub>3</sub>; b) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF<sub>3</sub>; c) 50 mol% LiF: 50 mol% GdF<sub>3</sub>.

Os parâmetros de rede foram obtidos por ajuste dos dados pelo método dos mínimos quadrados, para o GLF e GdF<sub>3</sub>, e estão em concordância com os dados citados na literatura (Tabela 6.4).

Tabela 6. 4 – Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema LiF-GdF<sub>3</sub>.

	GLF	GLF	GLF	GLF	GdF <sub>3</sub>	GdF <sub>3</sub>
Composição	x= 24	x= 38	x= 50	[92]	x= 50	[93]
(1-x)LiF-xGdF <sub>3</sub>	(mol%)	(mol%)	(mol%)		(mol%)	
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 <sup>3</sup> )	299,56 (21)	299,67(70)	299,95 (16)		201,92 (28)	201,63

Na análise por MEV da microestrutura, as seguintes amostras foram observadas:

- a) 76 mol% LiF: 24 mol% GdF<sub>3</sub> (Gd24);
- b) 74 mol% LiF: 26 mol% GdF<sub>3</sub> (Gd26);
- c) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF<sub>3</sub> (Gd32); e
- d) 50 mol% LiF: 50 mol%GdF<sub>3</sub> (Gd50).

Obteve-se também por EDS os espectros das fases presentes nas diversas amostras. A amostra G24 apresenta uma microestrutura formada pelo LiF, correspondente às regiões escuras, e pelo eutético que são as regiões claras (Figura 6. 15). O LiF que é a fase primária está presente em diversos pontos da área analisada. A microestrutura do eutético é a dominante e observa-se que durante a solidificação havia várias frentes de cristalização, em diferentes direções. Isto mostra que a composição desta amostra está muito próxima da composição do eutético, porém ligeiramente deslocada para a esquerda desta.



Figura 6. 15- Micrografias obtidas por MEV da amostra Gd24, para duas regiões diferentes da amostra.

A amostra Gd26 apresenta microestrutura eutética, em praticamente, toda a área da amostra (Figura 6. 16- a). Em uma pequena área houve a cristalização da fase GLF (Figura 6. 16- b), devido à composição da amostra ser ligeiramente mais rica em  $GdF_3$  que a composição do eutético. De fato, considerando a composição do eutético determinada no diagrama do sistema  $LiF-GdF_3$  (Figura 6. 13) e aplicando-se a regra da alavanca, a solidificação primária de GLF deve ser de 4% e no final da cristalização a mistura deve conter 52% de GLF e 48% de  $LiF$ . A formação da fase relativa ao eutético ocorreu em várias frentes de cristalização ao mesmo tempo.

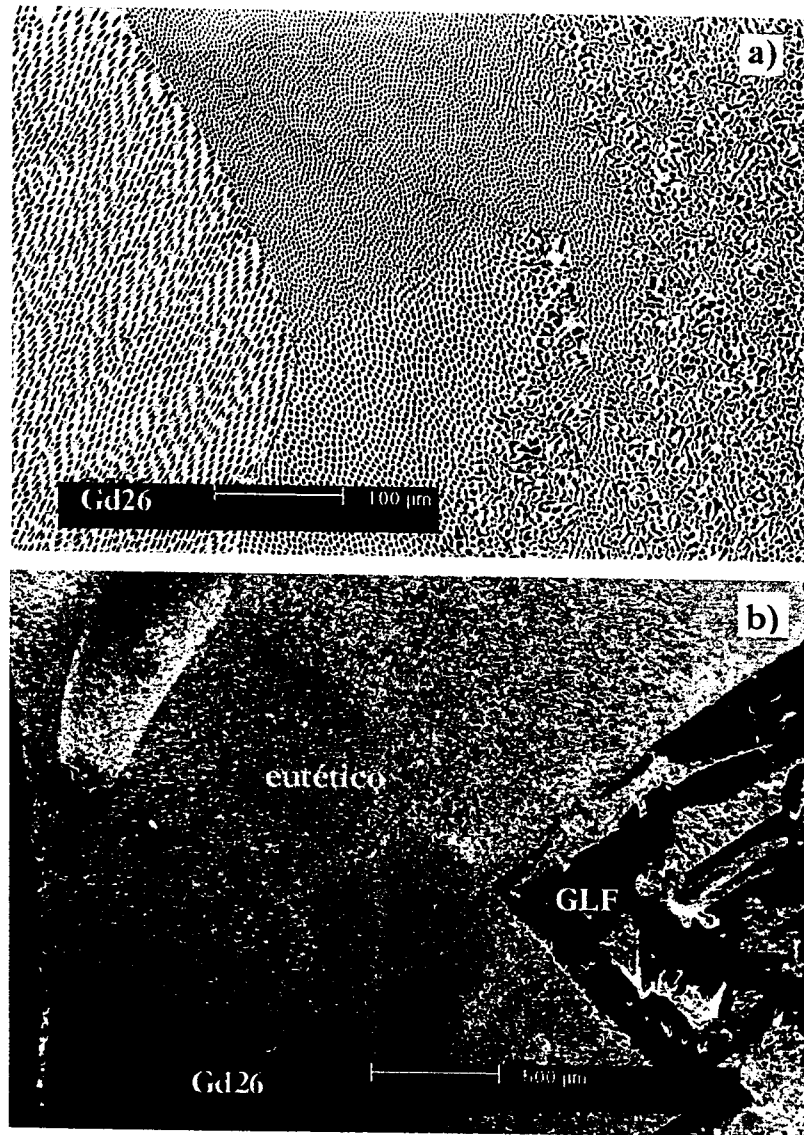


Figura 6. 16- Micrografias obtidas por MEV da amostra G26: a) o eutético, microestrutura dominante; e b) fase primária, GLF (região cinza).

Para a amostra Gd32, que possui uma composição situada entre a composição do eutético e a do peritético, tem-se inicialmente a solidificação primária do GLF (região cinza escuro) e depois a do eutético (Figura 6. 17).

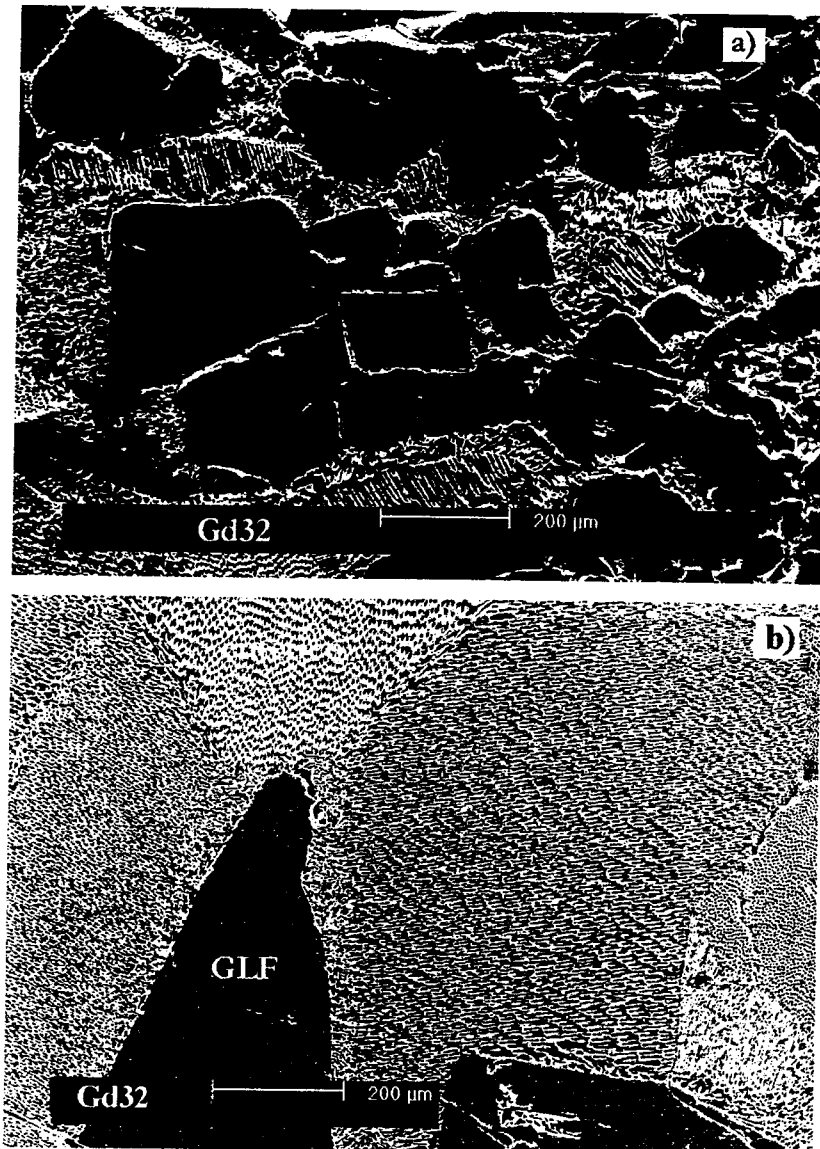


Figura 6. 17- Micrografias obtidas por MEV da amostra Gd32, duas regiões distintas: a) predominância da formação de GLF (regiões cinza escuro); e b) predominância de formação do eutético (região clara).

Finalmente, para a composição estequiométrica a solidificação inicia-se com a cristalização primária 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. A reação peritética é lenta e começa a ocorrer na parte externa dos grãos de  $GdF_3$  (Figura 6. 18-a). Como a taxa de resfriamento da amostra foi muito alta, não houve tempo suficiente para a dissolução total dos grãos de

GdF<sub>3</sub>. Desta forma, houve um deslocamento das condições de equilíbrio e como consequência a solidificação simultânea do GLF e o LiF (eutético) (Figura 6. 18- b).

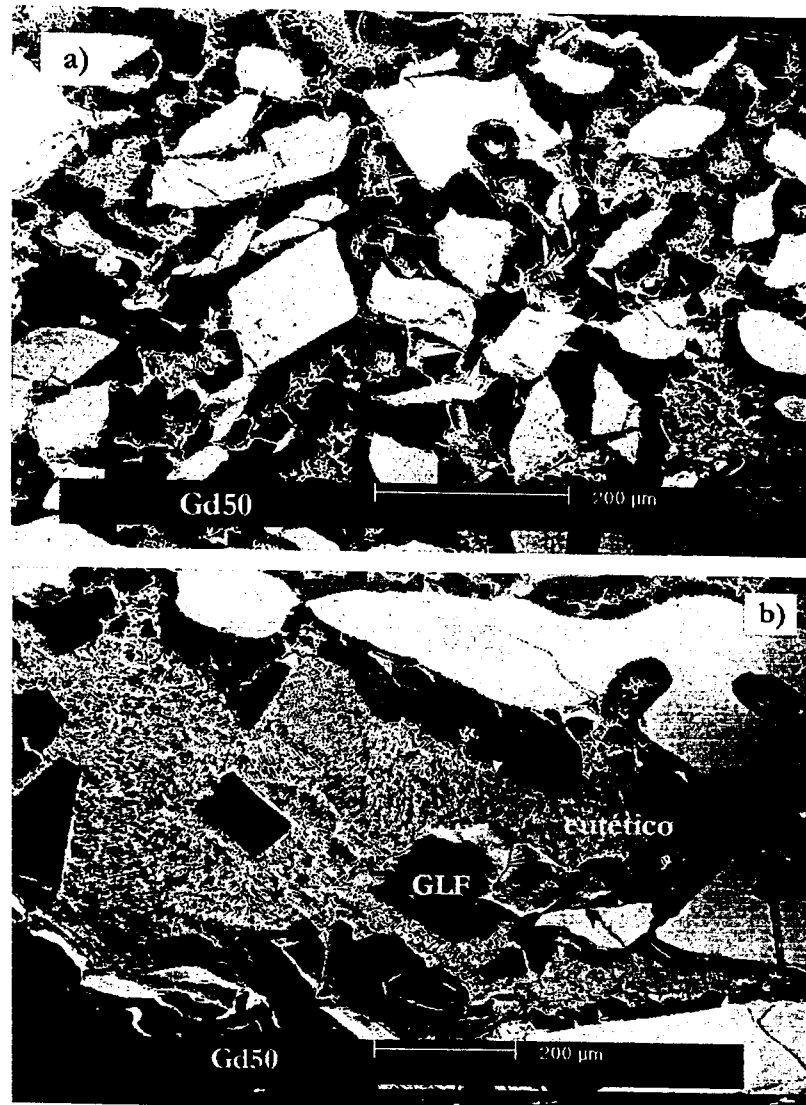


Figura 6. 18 - Micrografias obtidas por MEV da amostra Gd50 onde se tem uma microestrutura formada pelo GLF (regiões de cor cinza escuro), GdF<sub>3</sub> (regiões cinza claro) e o eutético (regiões claras).

Espectros de EDS foram obtidos para as fases observadas nas diversas amostras analisadas. Foram detectadas apenas três fases, cujos espectros representativos são apresentados na Figura 6. 19. Na Figura 6. 19-a tem-se o espectro de EDS obtido para o LiF, onde somente o flúor é detectado, pois o lítio possui uma massa atômica abaixo do limite de detecção da técnica ( $Z \geq 3$ ). Nas Figura 6. 19- b e c,

são apresentados os espectros típicos do GLF e do  $GdF_3$ , respectivamente. As proporções entre flúor e gadolínio não puderam ser avaliadas pela falta de padrões, mas pode-se observar a variação nas proporções F:Gd pelas alturas relativas dos picos correspondentes, para as duas fases, ou seja, no GLF tem-se 4 átomos de F para 1 de Gd e no  $GdF_3$  tem-se 3 átomos de flúor para cada átomo de Gd.

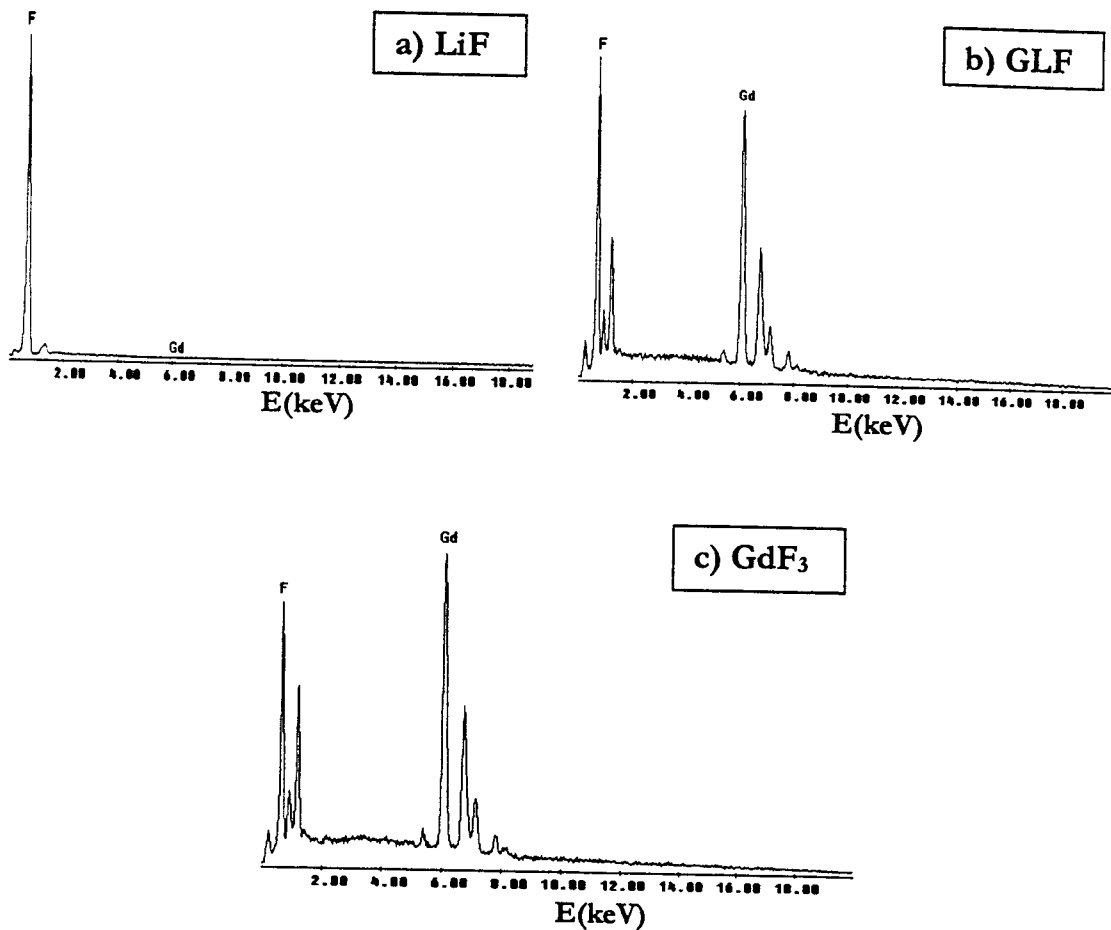


Figura 6. 19 - Espectros típicos obtidos por EDS das fases formadas nas amostras analisadas: a) LiF; b)  $LiGdF_4$  e c)  $GdF_3$ .

### 6.2.2- O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-Gd}_{0,5}\text{-Y}_{0,5}\text{F}_3$

No diagrama de fases do sistema  $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ , a composição do peritético foi deslocada para uma composição em torno de 57,5 mol% de  $\text{LiF}$ : 42,5 mol% de  $\text{TRF}_3$ , em 796 °C e a composição da reação eutética mantém-se inalterada, em relação ao diagrama do sistema  $\text{LiF-GdF}_3$  (Figura 6. 20).

A vantagem em se iniciar o processo de crescimento dos cristais em um sistema cuja composição do peritético seja mais próxima à fase a ser crescida, é a sensível diminuição do excesso de  $\text{LiF}$ . No decorrer do processo, o  $\text{LiF}$  adicionado acaba agindo como impureza à medida que vai sendo segregado no líquido, causando a formação de inclusões. Outra consequência é que a composição do eutético é atingida posteriormente aumentando a quantidade de material na fase desejada.

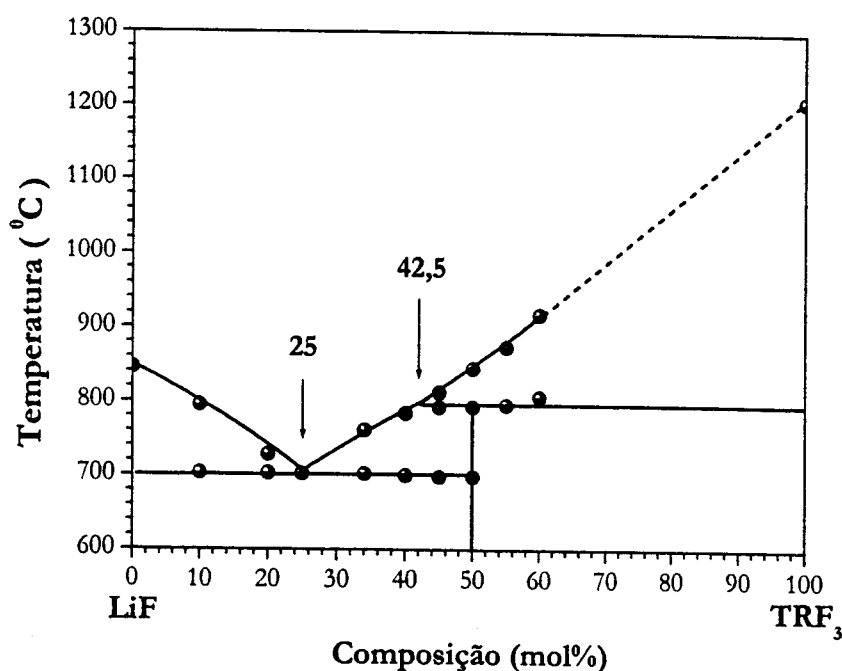


Figura 6. 20- Diagrama de fases do sistema  $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ .

Para a análise das fases cristalinas presentes as seguintes amostras foram analisadas por difração de raios X:

- 90 mol% LiF: 10 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ ;
- 75 mol% LiF: 25 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ ;
- 60 mol% LiF: 40 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ ;
- 50 mol% LiF: 50 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ .

Foram identificados picos de difração referentes ao LiF e a do composto  $LiGd_{0.5}Y_{0.5}F_4$  (GYLF) em todas as amostras (Figura 6. 21- a, b e c). A presença de picos relativos ao  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$  (GYF) só ocorrem para a composição estequiométrica (Figura 6. 21-d).

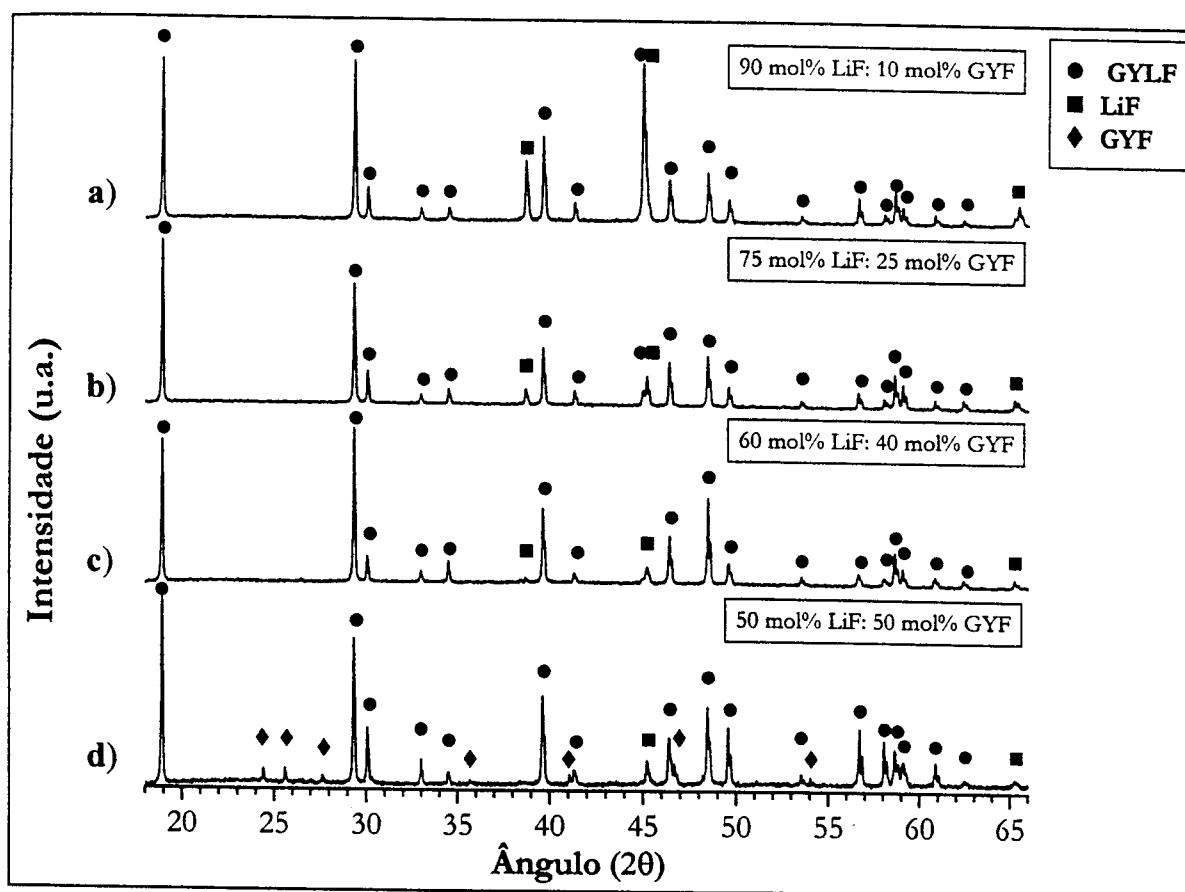


Figura 6. 21- Difratoogramas de raios X: a) 90 mol% LiF: 10 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ ; b) 75 mol% LiF: 25 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ ; c) 60 mol% LiF: 40 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ ; e d) 50 mol% LiF: 50 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$

Os parâmetros de rede para o sistema LiF – Gd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub> são apresentados na tabela 6.5. 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 encontrados valores dos parâmetros de rede na literatura, para comparação.

Tabela 6. 5– Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema LiF - Gd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>.

	GYLF	GYLF	GYLF	GYLF	GYF
Composição	x= 10	x= 25	x= 40	x= 50	x= 50
(1-x) mol% LiF- x mol% Gd <sub>0,5</sub> Y <sub>0,5</sub> F <sub>3</sub>	(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 <sup>3</sup> )	293,48 (55)	293,44 (13)	293,28 (65)	293,05 (19)	198,72 (11)

Na análise por MEV das microestruturas formadas, as seguintes amostras foram observadas:

- 90 mol% LiF: 10 mol% Gd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub> (GY10);
- 60 mol% LiF: 40 mol% Gd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub> (GY40);
- 50 mol% LiF: 50 mol% Gd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub> (GY50).

A amostra GY10 (Figura 6. 22-a) apresenta uma região extensa de solidificação primária de LiF (regiões escuras). Pela regra da alavanca pode-se estimar que 60% da mistura inicial se cristaliza nesta fase. Pode-se observar também que sobre a superfície há pequenas áreas com a solidificação da fase secundária, o eutético. A fase eutética esta presente em maior concentração nas bordas da amostra (Figura 6. 22- b e c). Nesta região houve a solidificação da fase eutética em várias direções ao mesmo tempo, as regiões mais claras correspondem ao composto formado e as regiões escuras correspondem ao LiF.

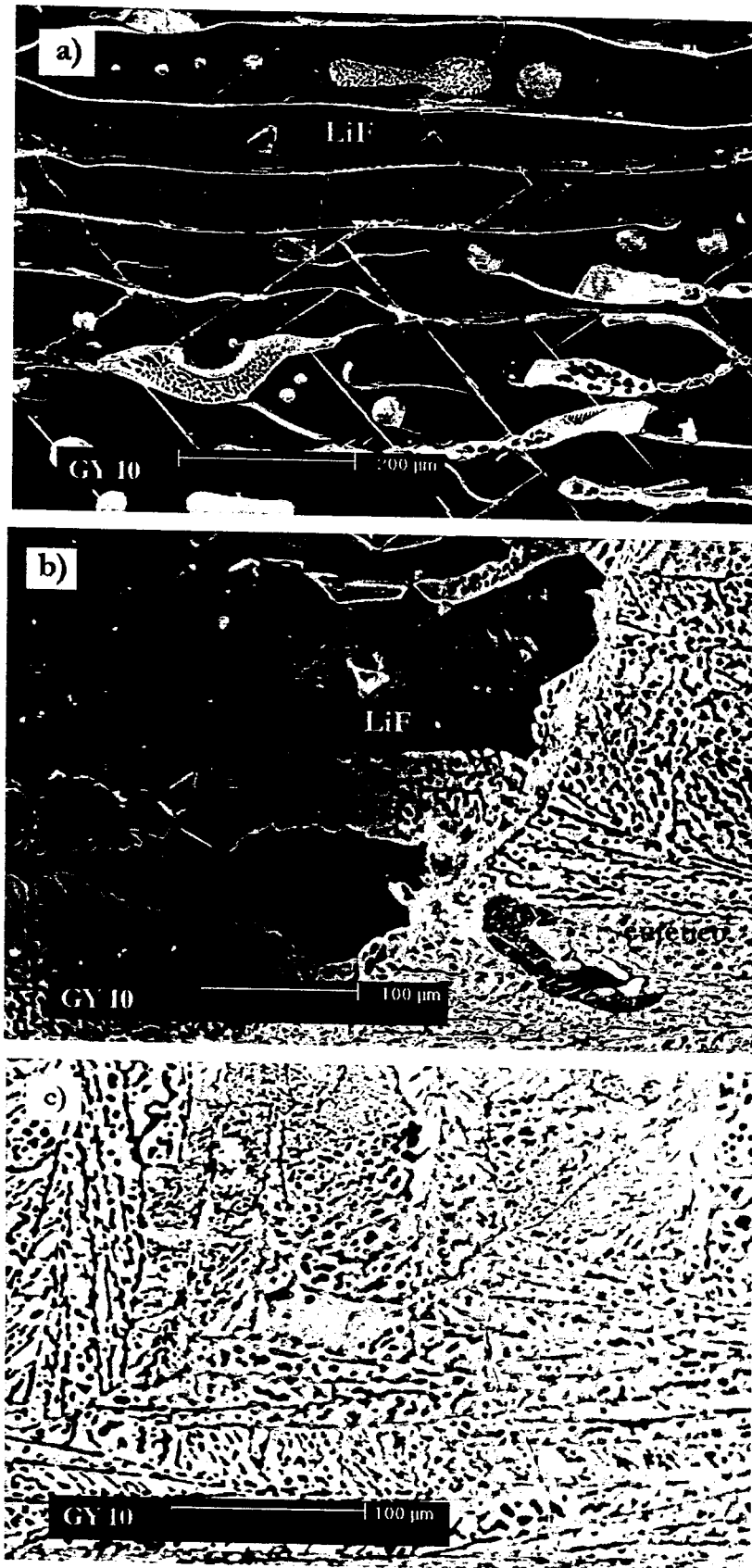


Figura 6. 22- Micrografias obtidas por MEV da amostra GY10: a) região de solidificação do LiF; b) região de solidificação da fase primária e do eutético; e c) detalhe da microestrutura do eutético.

Na amostra de composição de 60 mol% LiF: 40 mol%  $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$  (GY40) ocorreu exatamente o contrário da amostra anterior: há uma extensa área de solidificação primária relativa ao composto GYLF circundada (Figura 6. 23-a) circundada por regiões com o eutético (Figura 6. 23-b).

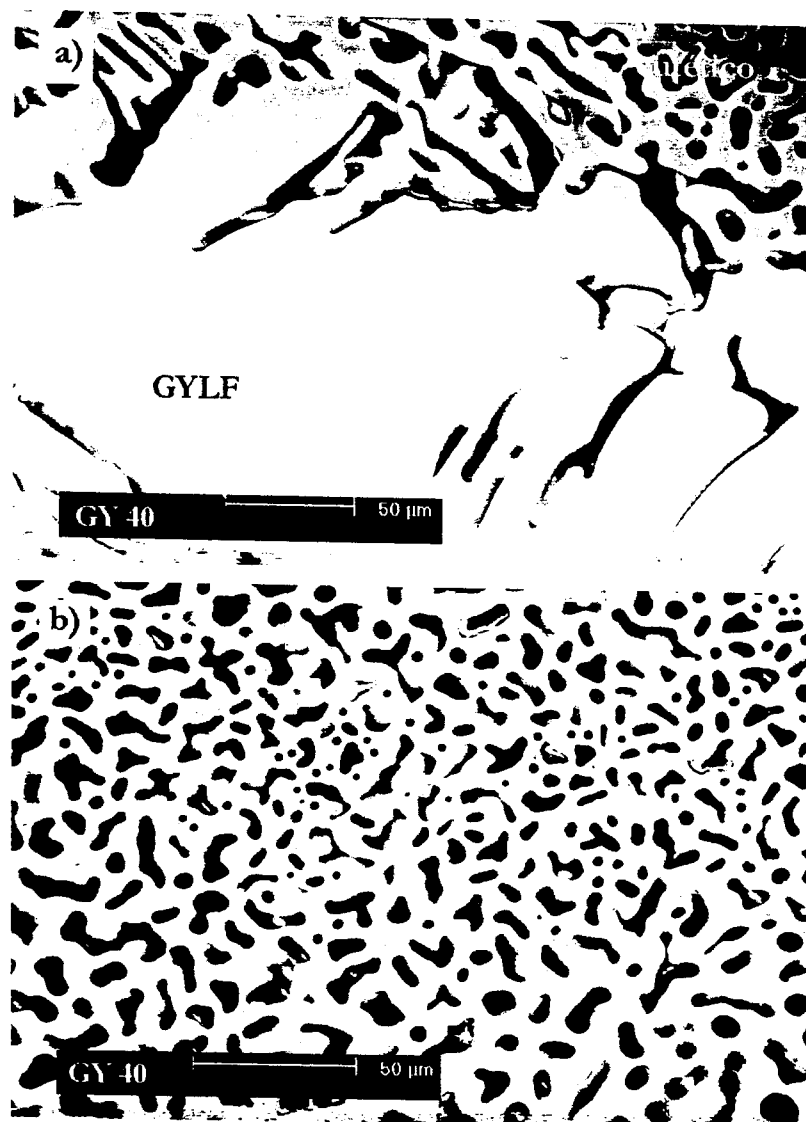


Figura 6. 23- Micrografias obtidas por MEV da amostra GY40: a) região de solidificação do GYLF e do eutético; e b) detalhe da microestrutura do eutético.

A amostra GY50 apresenta uma microestrutura particular, a solidificação primária correspondente ao  $GdF_3$  é observada em um extremo da amostra (região cinza claro), que corresponde à região em que a amostra ficou em contato com o fundo cadinho (Figura 6. 24-a). Em seguida, nota-se a formação do composto

estequiométrico GYLF (região cinza escuro) e pequenas regiões com a formação do eutético (regiões mais claras) (Figura 6. 24-b). A falta de homogeneização da amostra associada a uma taxa de resfriamento muito alta são as possíveis causas para que a reação peritética não se completasse.

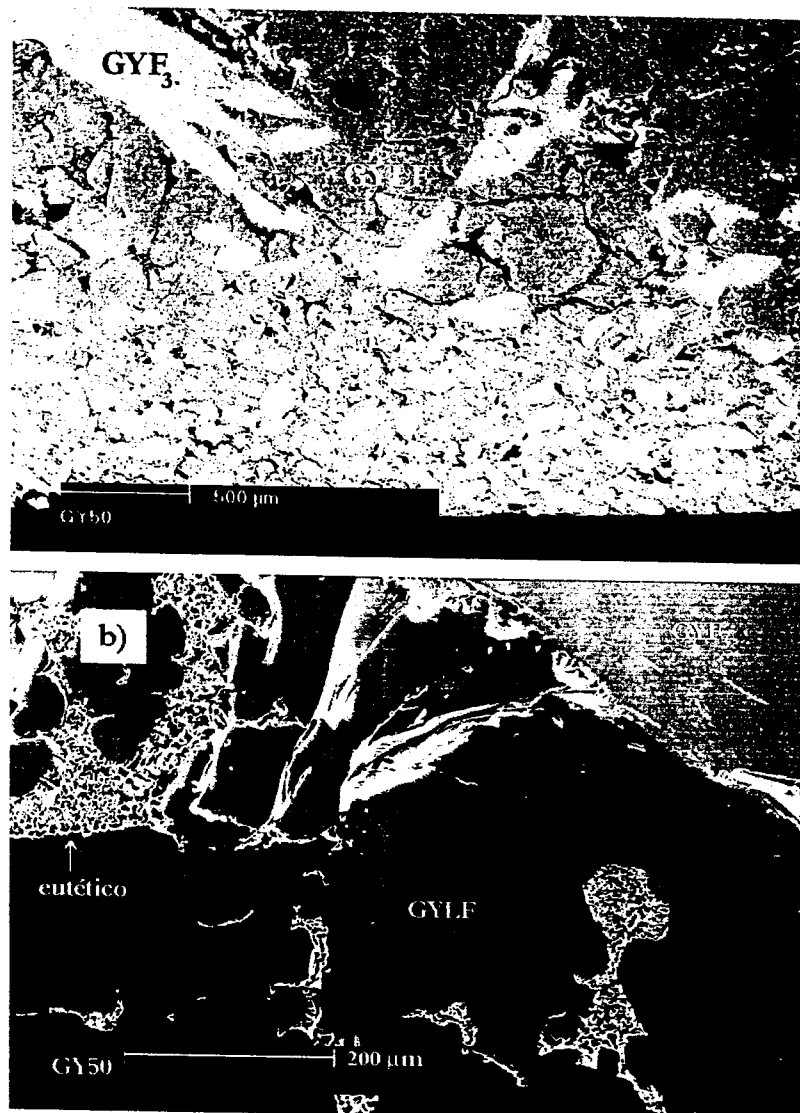


Figura 6. 24- Micrografias obtidas por MEV da amostra GY50. Mostram a solidificação de três fases: GdF<sub>3</sub> (região cinza claro), GYLF (regiões cinza escuro) e o eutético (regiões claras).

Foram obtidos espectros por EDS das diversas fases observadas nas diferentes amostras. Os espectros obtidos para o LiF são idênticos aos do sistema LiF-GdF<sub>3</sub> (Figura 6. 25-a). Os espectros relativos ao composto intermediário GYLF contém as

bandas do ítrio e do gadolínio (Figura 6. 25-b), ambas com aproximadamente a mesma intensidade. Porém, ambas com metade da intensidade quando comparadas com os espectros das Figura 6. 19-b e c, do sistema LiF-GdF<sub>3</sub>.

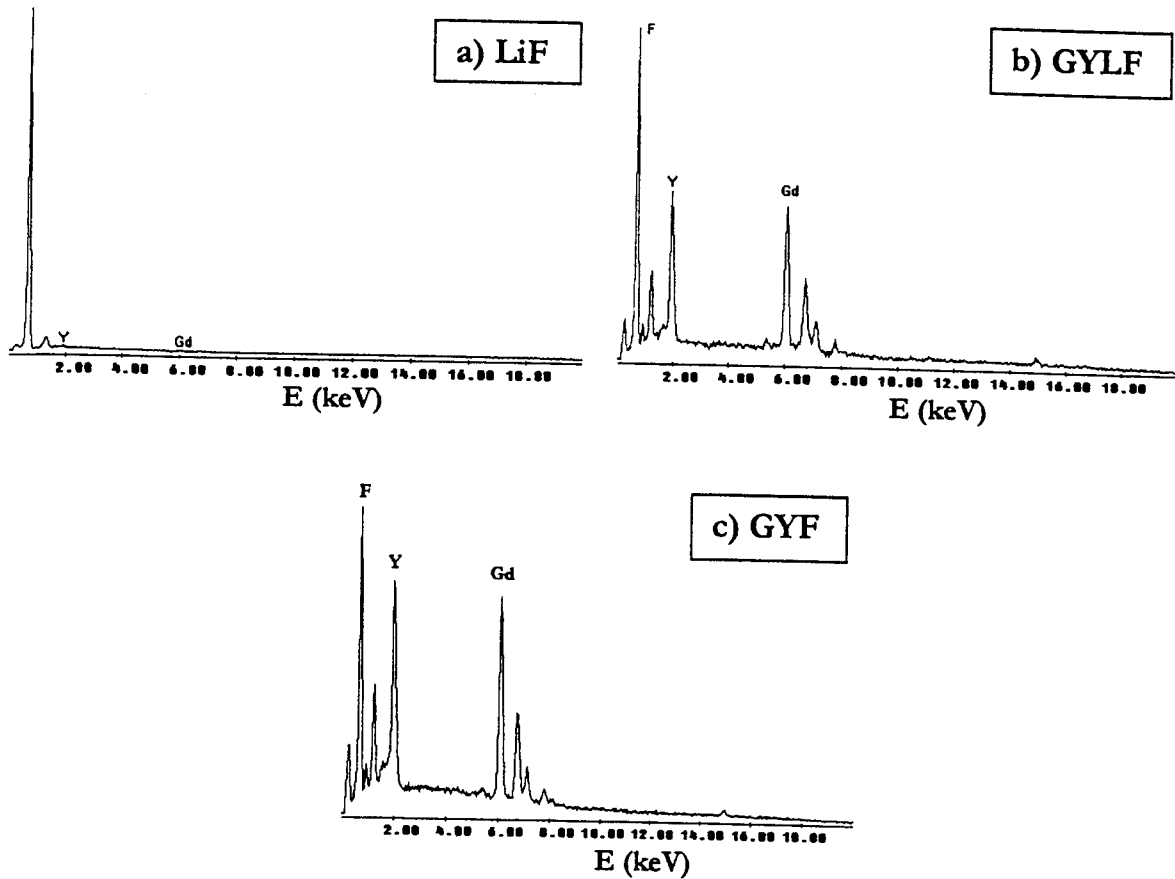


Figura 6. 25- Espectros típicos obtidos por EDS das fases formadas nas amostras analisadas: a) LiF; b) LiGd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub>; e c) Gd<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>.

### 6.2.3- O diagrama de fases do sistema $\text{LiF-Gd}_{0,25}\text{-Y}_{0,75}\text{F}_3$

Na Figura 6. 26- a é apresentado o diagrama de fases para o sistema  $\text{LiF-Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ . Neste sistema a reação eutética posiciona-se para 22,5 mol% de  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ , em 700 °C, e a reação peritética para 50 mol% de  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ , em 818 °C. Este diagrama é bastante similar ao já conhecido diagrama de fases do sistema  $\text{LiF-YF}_3$  (Figura 6. 26- b), a presença de quantidades maiores de  $\text{YF}_3$  leva o composto intermediário formado a apresentar um comportamento de fusão congruente ou muito próximo à congruência. Como o diagrama de fases do sistema  $\text{LiF-YF}_3$  é bem conhecido, somente alguns pontos foram utilizados para a construção do diagrama apresentado abaixo.

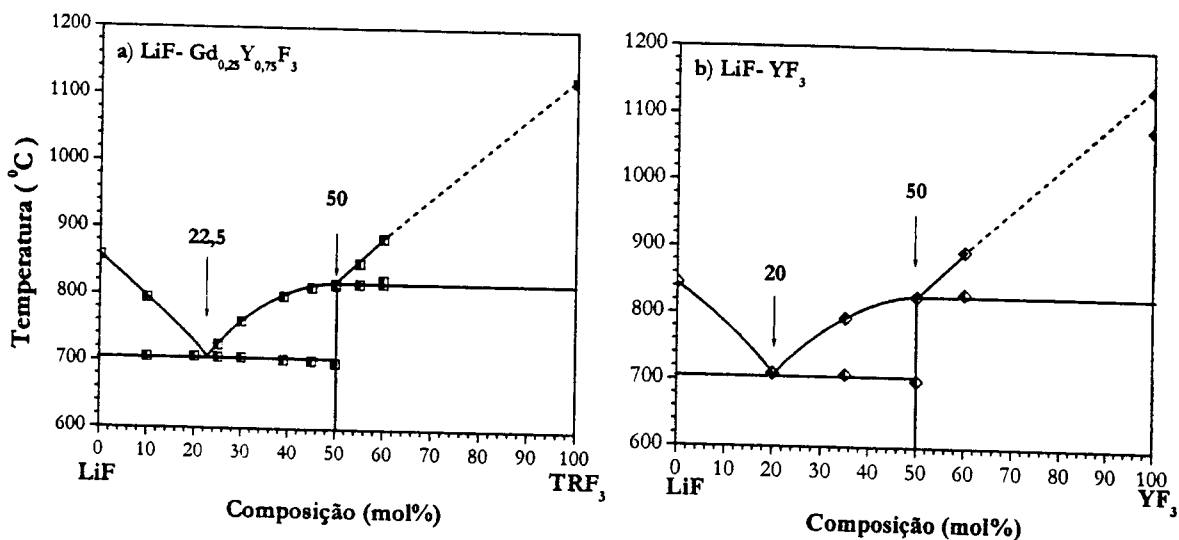


Figura 6. 26 – Diagrama de fases dos sistemas: a)  $\text{LiF-Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ ; b)  $\text{LiF-YF}_3$ .

Como nos diagramas anteriores três amostras foram preparadas para a análise das fases presentes nas três regiões mais significativas do diagrama:

- 90 mol% LiF: 10 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$  (LiF90);
- 61 mol% LiF: 39 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$  (LiF39); e
- 50 mol% LiF: 50 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$  (LiF50).

O difratograma de raios X da amostra LiF90 (Figura 6. 27-a), apresenta picos intensos devido à presença de uma alta concentração de LiF e também do composto intermediário,  $\text{LiGd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_4$  ( $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{LF}$ ). A amostra LiF61 (Figura 6. 27-b) apresenta o mesmo comportamento, ou seja, as únicas fases identificadas foram devido ao LiF e ao composto intermediário.

A amostra de composição estequiométrica (LiF50) não se comportou como o esperado, isto é, com a formação de uma única fase (Figura 6. 27-c), foram também observadas linhas de difração devido ao  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$  ( $\text{G}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}$ ) e ao LiF .

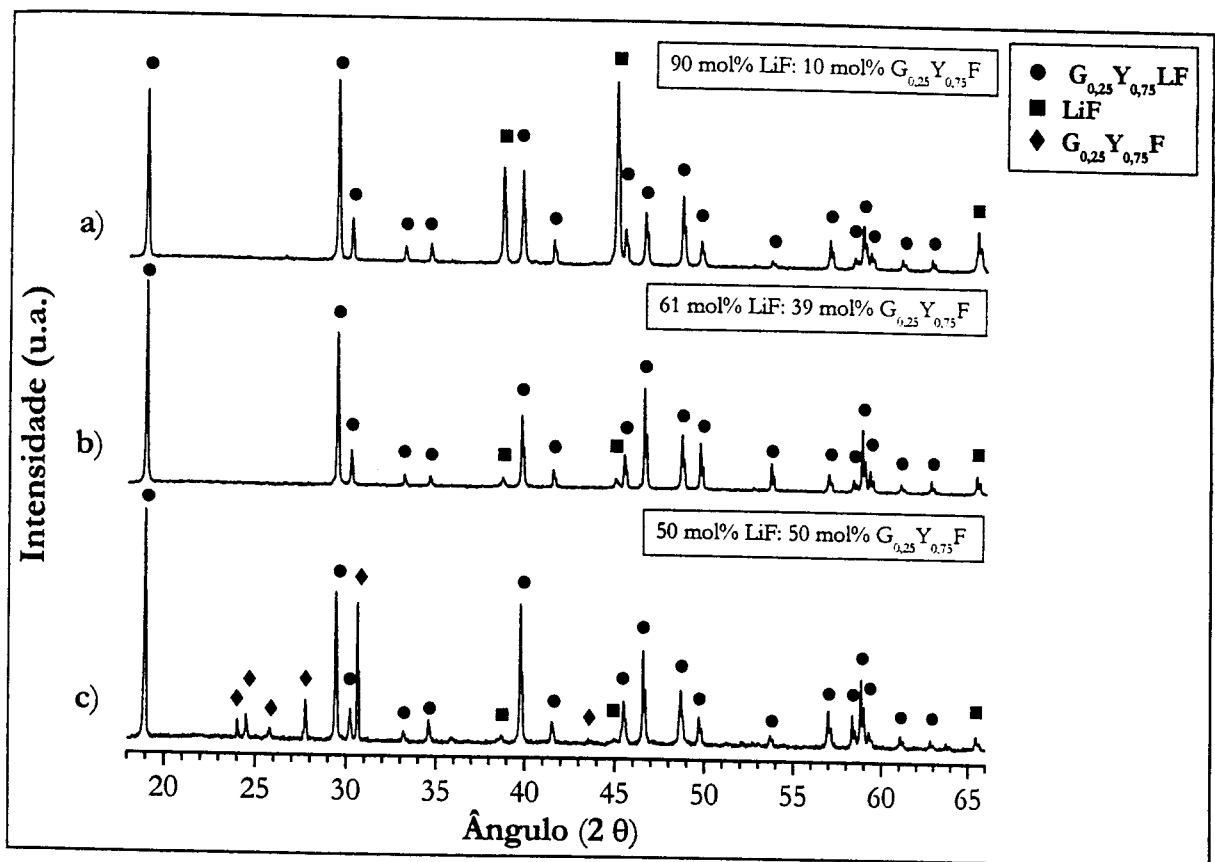


Figura 6. 27- Difratogramas de raios X: a) LiF; b) 90 mol% LiF: 10 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ ; c) 61 mol% LiF:39 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ ; e d) 50 mol% LiF: 50 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ ;

Os parâmetros de rede para o composto intermediário  $\text{LiGd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_4$  ( $\text{G}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{LF}$ ) e para o  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$  foram determinados e são apresentados na Tabela 6. 6. Os parâmetros de rede obtidos para o  $\text{G}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{LF}$  são similares para as três amostras e todos os compostos de terras raras tem os valores do parâmetros de rede

menores que os obtidos no item anterior, resultado do aumento da concentração de ítrio nesses materiais.

Tabela 6. 6 – Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para as fases presentes no diagrama de fases do sistema LiF -  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ .

	$G_{0,25}Y_{0,75}LF$	$G_{0,25}Y_{0,75}LF$	$G_{0,25}Y_{0,75}LF$	$Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$
Composição	x= 10	x= 39	x= 50	x= 50
(1-x)LiF- x $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)
a (Å)	5,184 (1)	5,182 (1)	5,184 (1)	6,474 (43)
b (Å)				6,888 (49)
c (Å)	10,801 (2)	10,797 (1)	10,794 (2)	4,403 (20)
Volume (Å <sup>3</sup> )	290,27 (12)	289,96 (4)	290,02 (9)	196,36 (3,57)

A microestrutura da amostra LiF90 é formada pela solidificação primária do LiF, que são as regiões de cor cinza escura e do eutético ( $G_{0,25}Y_{0,75}LF + LiF$ ), que são as regiões mais claras. A Figura 6. 28-a mostra uma região onde a solidificação primária predomina e a Figura 6. 28-b apresenta um detalhe do eutético.



Figura 6. 28-Micrografias obtidas por MEV da amostra LiF90: a) região de solidificação do LiF e do eutético; e b) detalhe do eutético.

A face da amostra LiF61 observada foi a que estava em contato com a navícula de platina na preparação da amostra, desta forma não se tem uma idéia do relevo (Figura 6. 29-a). As regiões cinza são devido à solidificação primária do  $G_{0,25}Y_{0,75}LF$  e as regiões mais escuras são devido ao eutético. Na Figura 6. 29-b é mostrada uma cratera formada durante a solidificação do material, provavelmente devido ao aprisionamento de uma bolha de gás. Nesta região se tem a mesma microestrutura mas em relevo, na Figura 6. 29-c é mostrado um detalhe da microestrutura em relevo.

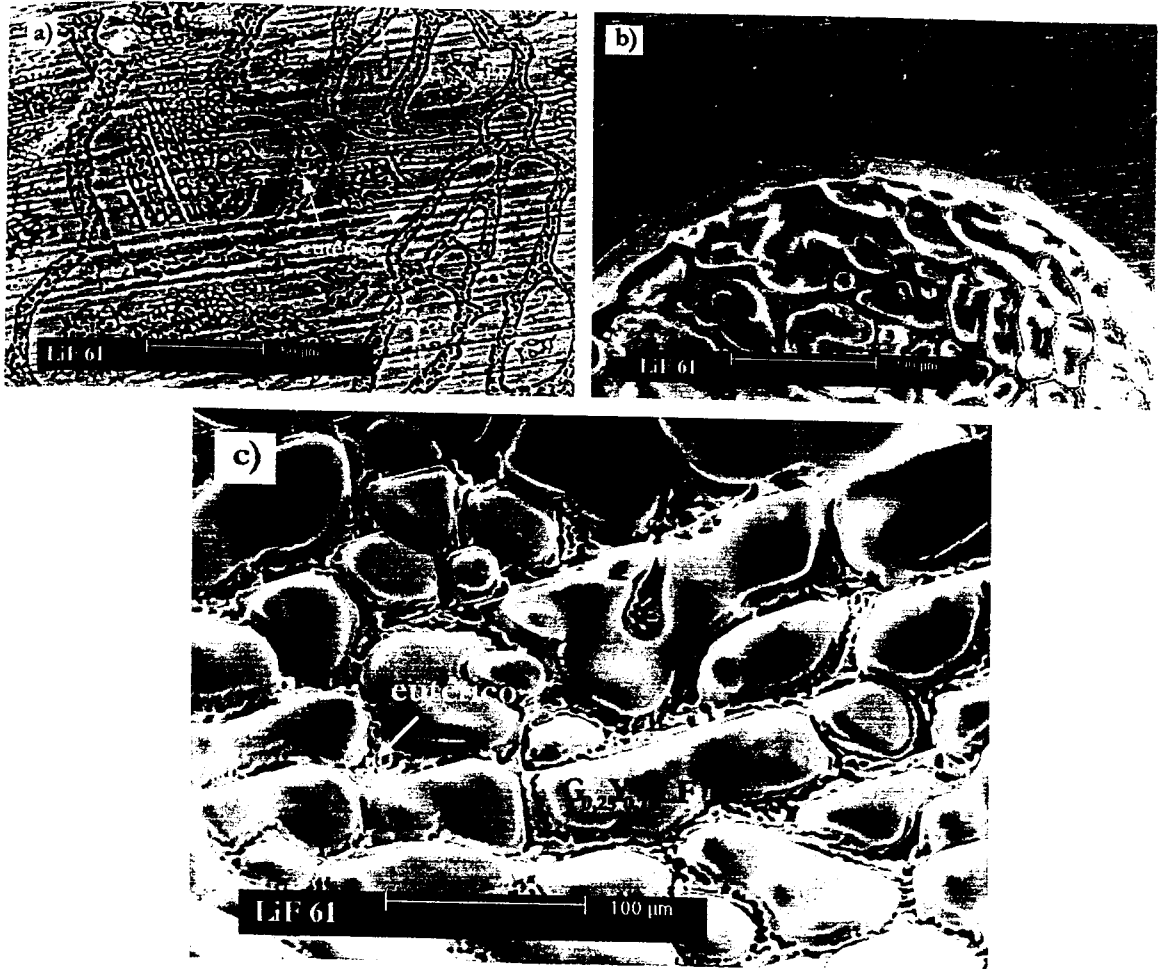


Figura 6. 29- Micrografias obtidas por MEV da amostra LiF61: a) região de solidificação do  $G_{0,25}Y_{0,75}LF$  e do eutético; b) cratera formada durante o resfriamento da amostra; e c) detalhe em relevo da microestrutura.

Na amostra LiF50 a microestrutura do composto intermediário  $G_{0,25}Y_{0,75}LF$  está presente praticamente em toda a extensão da área inspecionada, exceto nos contornos dos grãos e em pequenas regiões com coloração ligeiramente mais claras (Figura 6. 30-a e b). Nestas regiões a proporção entre o ítrio e o gadolínio obtida por EDS variava aleatoriamente de região para região. A curva de DTA de aquecimento da mesma amostra, após moagem, apresentou somente o pico de fusão. Desta forma, supõe-se que a presença dos picos de difração de raios X do LiF e do  $G_{0,25}Y_{0,75}F_3$  e as variações de composição em pequenas regiões da amostra sejam devido à falta de homogeneização e a instabilidades térmicas ocorridas durante o processo de preparação da mesma.

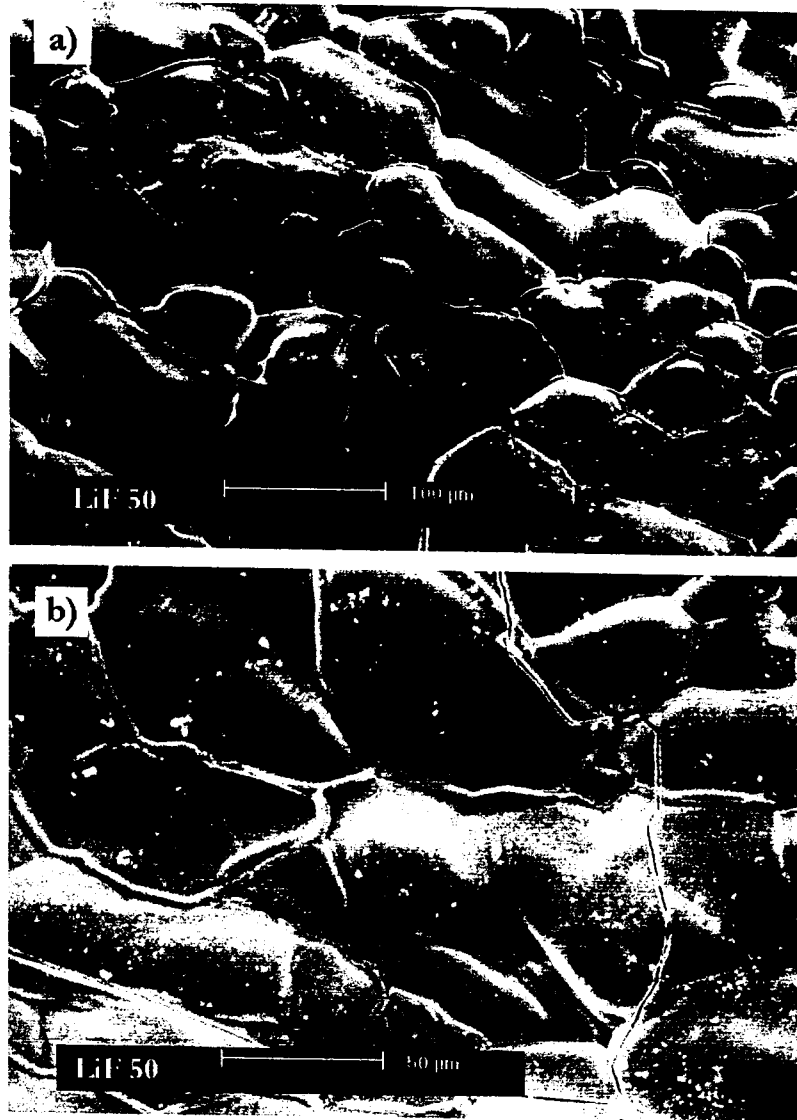


Figura 6. 30- Micrografias obtidas por MEV da amostra LiF50: a) e b) microestrutura do  $G_{0,25}Y_{0,75}LF$  com aumentos diferentes.

O espectro de EDS típico do composto formado na maior parte da amostra é apresentado na Figura 6. 31.

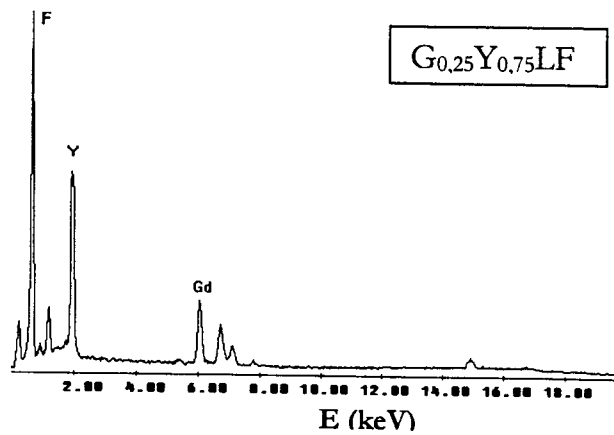


Figura 6. 31 – Espectro típico do composto  $G_{0,25}Y_{0,75}LF$ , formado durante a solidificação da amostra LiF50.

A sensível diferença entre a microestrutura desta amostra em comparação com as anteriores de mesma composição permite inferir um comportamento de fusão muito próximo da congruência para este sistema.

6.2.4- O diagrama de fases do sistema 50 mol% LiF-  
50 mol%  $Gd_{1-x}Y_xF_3$

Para determinar a concentração de ítrio em que o sistema LiF- $TrF_3$  torna-se congruente manteve-se a composição de 50 mol% LiF: 50 mol%  $TrF_3$  e variou-se a concentração de ítrio em relação à do gadolínio (Figura 6. 32). Esta composição então foi determinada como sendo 50 mol% LiF: 50 mol%  $Gd_{0,3}Y_{0,7}F_3$ , em 815°C.

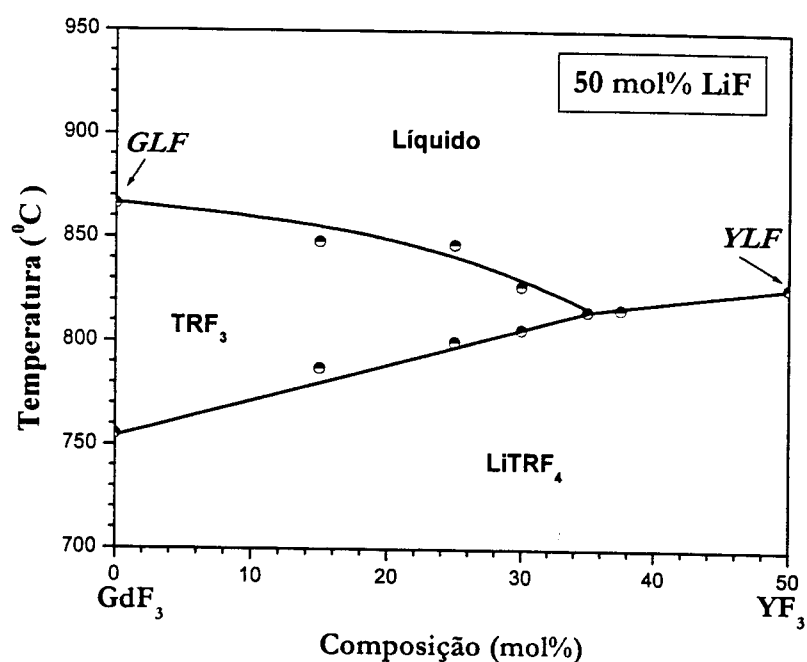


Figura 6. 32- Seção do diagrama de fases para 50 mol% LiF: 50mol%  $Gd_{(1-x)}Y_xF_3$   
( $0 < x < 1$ ).

Com os dados obtidos nas secções anteriores é proposto um diagrama de fases ternário dos compostos  $\text{LiF-GdF}_3\text{-YF}_3$  (Figura 6. 33):

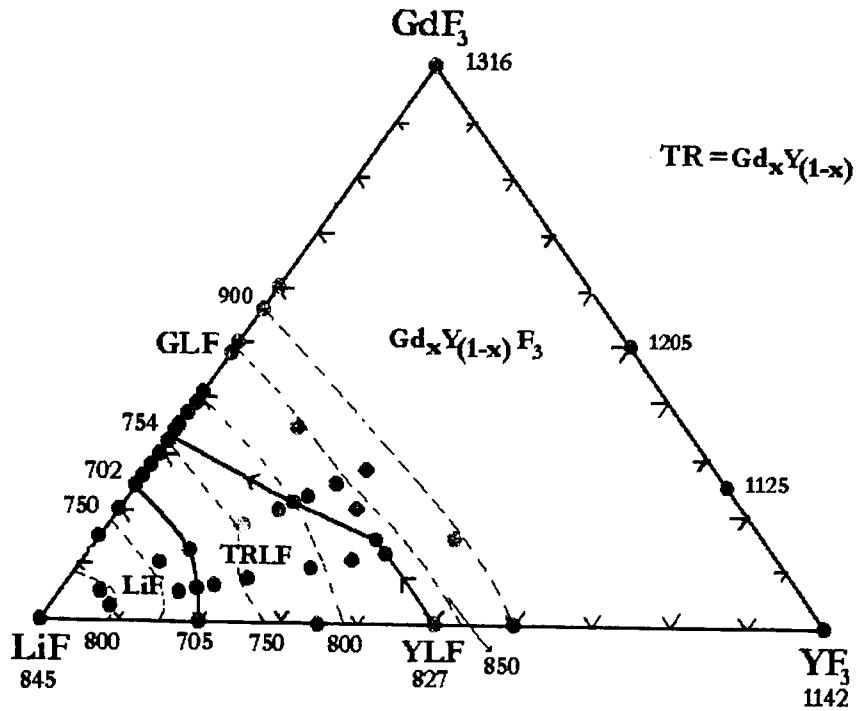


Figura 6. 33- Diagrama de fases ternário do sistema  $\text{LiF-GdF}_3\text{-YF}_3$ .

Os pontos experimentais foram mantidos neste diagrama somente como ilustração. As curvas azuis são as linhas conjugadas relativas ao eutético e ao peritético. As curvas pontilhadas representam as isotérmicas relativas às curvas liquidus.

### 6.3- Refino por zona de misturas de $\text{LiF}:\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$ ( $x= 0, 50, 75$ e $100$ mol%)

A técnica de refino por zona foi empregada para estudar o comportamento na fusão dos novos compostos determinados na seção anterior. Os materiais, com as composições determinadas para o peritético de cada diagrama de fases, foram previamente sintetizados em atmosfera de HF. Para o processo de refino por zona utilizou-se barquinhas de grafite fechadas com 18 cm de comprimento e nas seguintes condições experimentais: atmosfera de HF, velocidade de translação da zona de 6 mm/h e uma única passagem.

Amostras retiradas em cinco posições ao longo do lingote refinado foram trituradas e utilizadas para análise por DTA. O critério utilizado para a escolha das amostras foi o seguinte: a) região inicial, onde se tem, em geral, a precipitação da terra rara; b) região de transição inicial, entre a região opaca e a transparente ou estequiométrica; c) região central ou estequiométrica; d) região de transição final, entre a fase estequiométrica e o eutético; e e) final do lingote, onde se tem a solidificação normal. (Figura 6.34). As curvas DTA foram obtidas durante o aquecimento das amostras e nas mesmas condições experimentais utilizadas na determinação dos diagramas de fases.

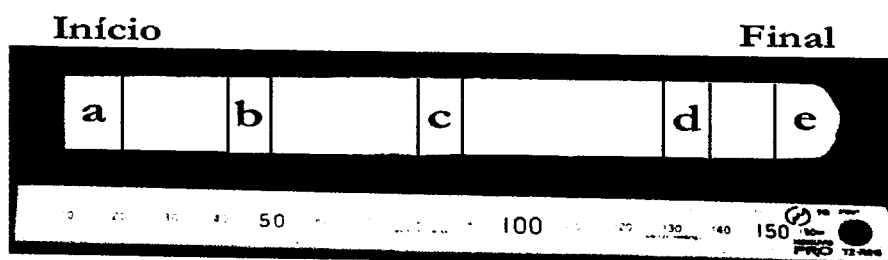


Figura 6. 34- Diagrama esquemático da escolha de amostras para análise por DTA.

No caso do sistema  $\text{LiF}-\text{GdF}_3$  foram realizadas três experiências com as seguintes composições iniciais: 61 mol%  $\text{LiF}$ : 39 mol%  $\text{GdF}_3$ , que foi a composição do peritético determinada por Thoma et al [11] (Figura 6. 35-a); 66 mol%  $\text{LiF}$ : 34 mol%  $\text{GdF}_3$ , a composição do peritético determinada neste trabalho (Figura 6. 35-b); e

68 mol% LiF: 32 mol% GdF<sub>3</sub>, a composição determinada por Pham et al. [12] (Figura 6. 35-c). As barras refinadas não apresentaram regiões transparentes, após uma região inicial opaca, com comprimento de aproximadamente 40 mm, podia-se notar várias regiões com reflexões similares às reflexões da madre pérola. A barra da Figura 6.35- b, porém, apresentou uma região ligeiramente translúcida e foi utilizada para uma análise de DTA.

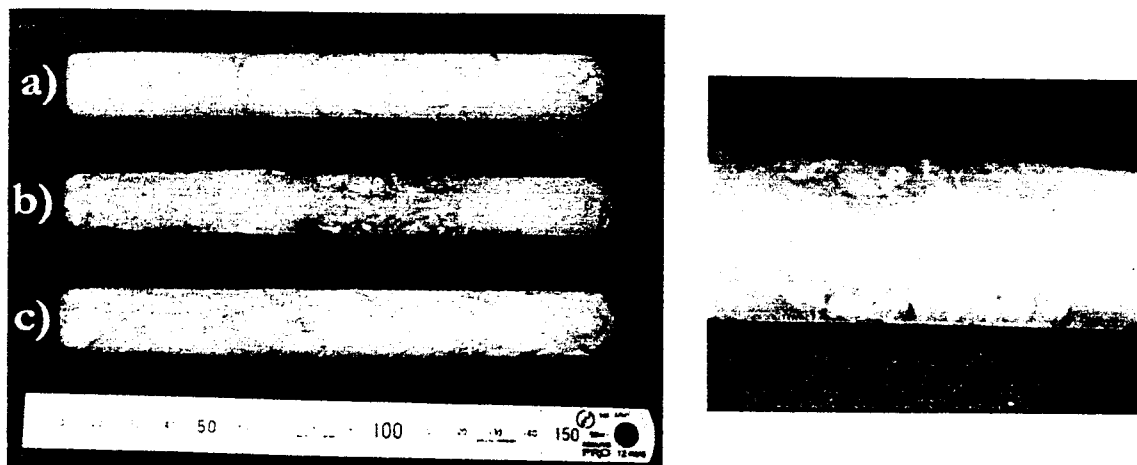


Figura 6. 35 – Barras refinadas por zona de LiF-GdF<sub>3</sub> com composições de:  
 a) 61 mol% LiF: 39 mol% GdF<sub>3</sub>; b) 66 mol% LiF: 34 mol% GdF<sub>3</sub> (e detalhe à direita); c) 68 mol% LiF: 32 mol% GdF<sub>3</sub>.

As amostras foram retiradas das posições inicial, a 50, 85, 100 e 150 mm. Comparando-se as temperaturas onde ocorrem as transições nestas amostras com aquelas obtidas no diagrama do sistema LiF-GdF<sub>3</sub> (Figura 6. 13), pode-se concluir que no início da barra ocorre a precipitação de GdF<sub>3</sub>, GLF e LiF (Figura 6. 36- a). A temperatura de fusão da amostra é equivalente a uma composição em torno de 45 mol% LiF:55 mol% GdF<sub>3</sub>. Na curva DTA da Figura 6. 36-a pode-se notar inclusive o pico da transformação de fase do GdF<sub>3</sub> da fase ortorrômbica para hexagonal em 900 °C.

À medida que a zona translada pelo lingote ( $l= 50$  mm) a precipitação de GdF<sub>3</sub> diminui, há a segregação de LiF e a formação de GLF tende a crescer, porém a reação eutética também torna-se mais intensa impedindo a formação do composto isolado (Figura 6. 36- b).

Na região translúcida correspondente à curva da Figura 6. 36- c, há a fusão do GLF em 737 °C acompanhada da reação eutética. À medida que o LiF vai sendo segregado a composição do eutético é atingida e se mantém até o final do lingote (Figura 6. 36-d e e). Aparentemente a velocidade de translação da zona foi muito alta para que as reações entre os componentes da mistura se realizasse, o grande excesso de LiF presente torna a reação eutética muito mais provável que a formação do GLF.

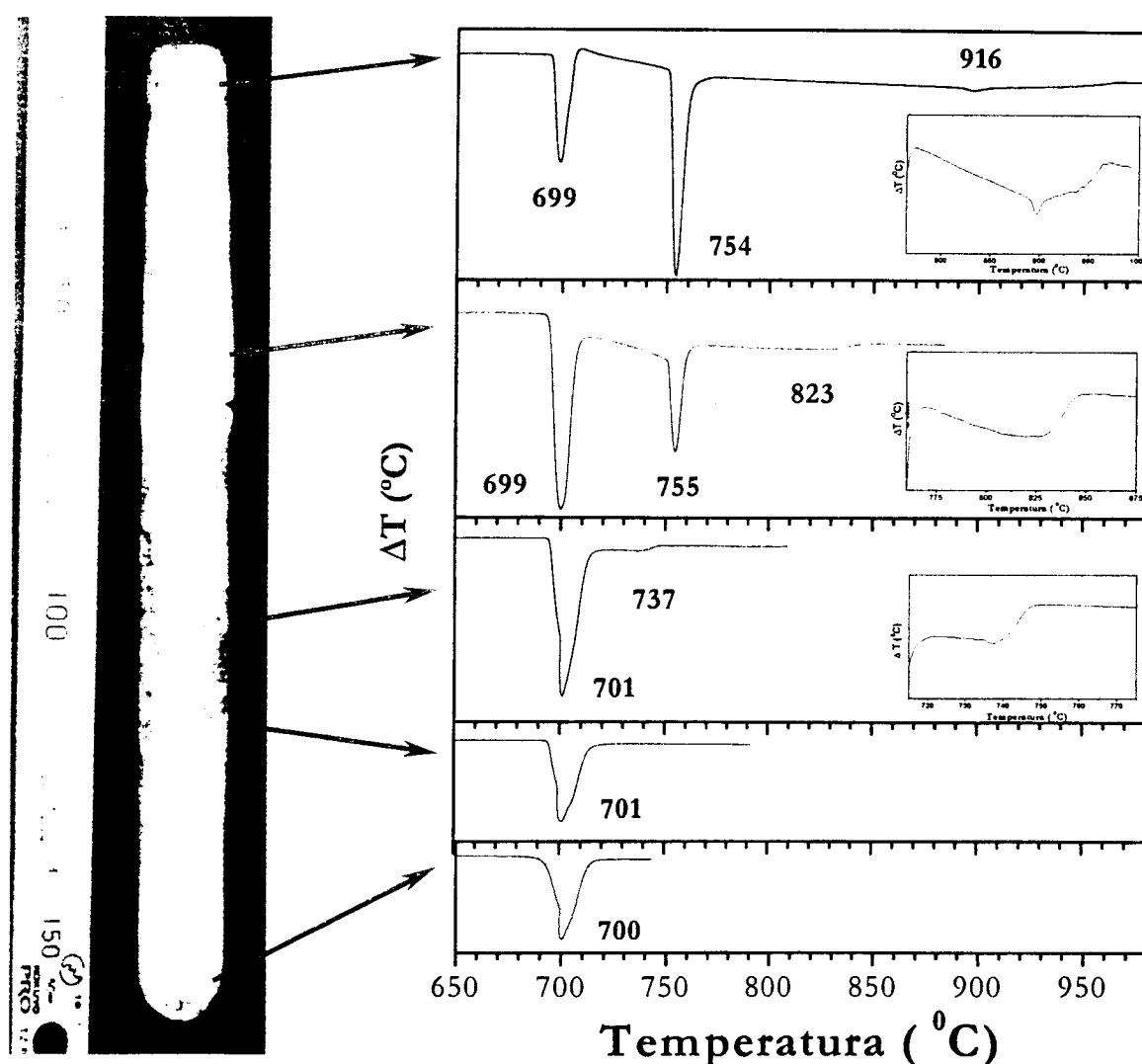


Figura 6. 36- Curvas DTA de cinco amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, com composição inicial de 66 mol% de LiF: 34 mol% GdF<sub>3</sub>: a) início da barra, b) l= 50 mm; c) l= 85 mm; d) l= 100 mm; e e) l= 150 mm.

Para o sistema  $\text{LiF-Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ , foi refinada uma barra com composição inicial de 57,5 mol% LiF: 42,5 mol%  $\text{GdF}_3$ . A barra obtida apresentou uma região central transparente coberta com uma camada fina de material fora de fase (Figura 6. 37). No detalhe à direita pode ser vista a região cristalina na parte inferior da barra. Na separação do material transparente obteve-se um rendimento de 39 %.

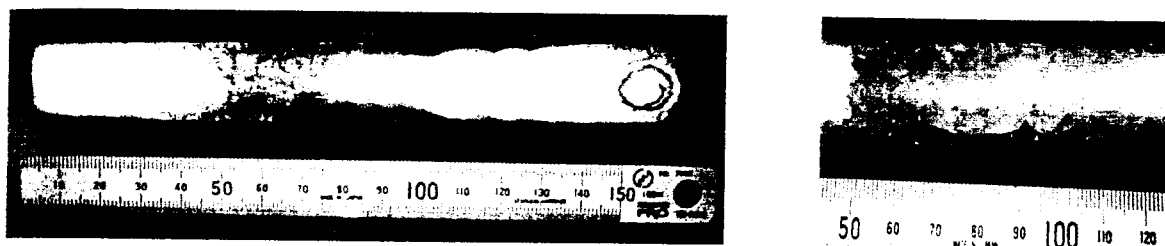


Figura 6. 37 - Barra obtida por refino por zona, composição inicial de 57,5 mol% LiF: 42,5 mol%  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ . No detalhe à parte inferior da barra na região transparente.

As amostras para análise por DTA foram retiradas das seguintes posições: início, 40, 80, 120 e 150 mm. Na parte inicial tem-se a precipitação das terras raras, pois a temperatura de fusão em  $934\text{ }^\circ\text{C}$  está muito acima da temperatura para a composição estequiométrica, ou seja,  $847\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 6. 20). A temperatura da reação peritética também se apresenta a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  acima da esperada, porém dentro da faixa de variações de temperatura para esta técnica (Figura 6. 38-a). A temperatura do eutético em  $699\text{ }^\circ\text{C}$  é muito próxima da obtida no diagrama de fases e a pequena amplitude deste pico indica que há a segregação do LiF no líquido.

Na região de transição inicial a temperatura de fusão da mistura já é mais baixa, indicando que a segregação de LiF induz a formação de uma quantidade maior de TRLF (Figura 6. 38- b). A temperatura do peritético desloca-se para  $805\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $9\text{ }^\circ\text{C}$  acima da temperatura de fusão do  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_4$ , provavelmente o composto estequiométrico formado tenha uma concentração maior que 50 mol% de Y. Existem duas possibilidades para este aumento da concentração de Y: a) há a precipitação de uma quantidade maior de  $\text{GdF}_3$  do que de  $\text{YF}_3$  no início do processo; ou b) o  $\text{GdF}_3$  é segregado no líquido.

Na curva de fusão da Figuras 6. 38- a pode-se notar picos adicionais em 877, 892 °C e na curva de fusão Figura 6.38-b um pico em 890 °C. Como já mencionado anteriormente à medida que a temperatura das amostras se aproxima de 900 °C, se nota a presença de vários picos nas curvas de fusão, porém as temperaturas em que estes ocorrem variam à medida que a temperatura de fusão da mistura aumenta. Desta forma, supõe-se que sejam devido à oxidação da amostra durante a obtenção da curva DTA. Provavelmente o pico em torno de 890 °C seja devido a uma transformação de fase do  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ , porém na construção do diagrama de fases correspondente, não foi possível determinar com precisão a temperatura em que esta ocorre.

Na posição seguinte foi utilizada somente a parte transparente do material, a temperatura de fusão, em 850 °C, é muito próxima daquela determinada para composição estequiométrica no sistema  $LiF-Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ . A temperatura do peritético apresenta o mesmo valor obtido para a amostra anterior, o que indica que o composto formado mantém a mesma composição (Figura 6. 38- c).

Na região de transição final, tem-se uma reação eutética intensa e a curva relativa à fusão apresenta-se alargada e composta por dois picos em torno de 800 °C, nesta posição a segregação de  $LiF$  começa a agir como uma impureza e impede a formação isolada do composto estequiométrico (Figura 6. 38- d). Finalmente no extremo oposto da barra, na região de solidificação normal, tem-se a solidificação da composição eutética (Figura 6. 38- e). Como as temperaturas das reações eutéticas são muito próximas em todos os sistemas aqui estudados, não é possível determinar por esta técnica se houve a segregação do  $Gd$  ao longo do lingote.

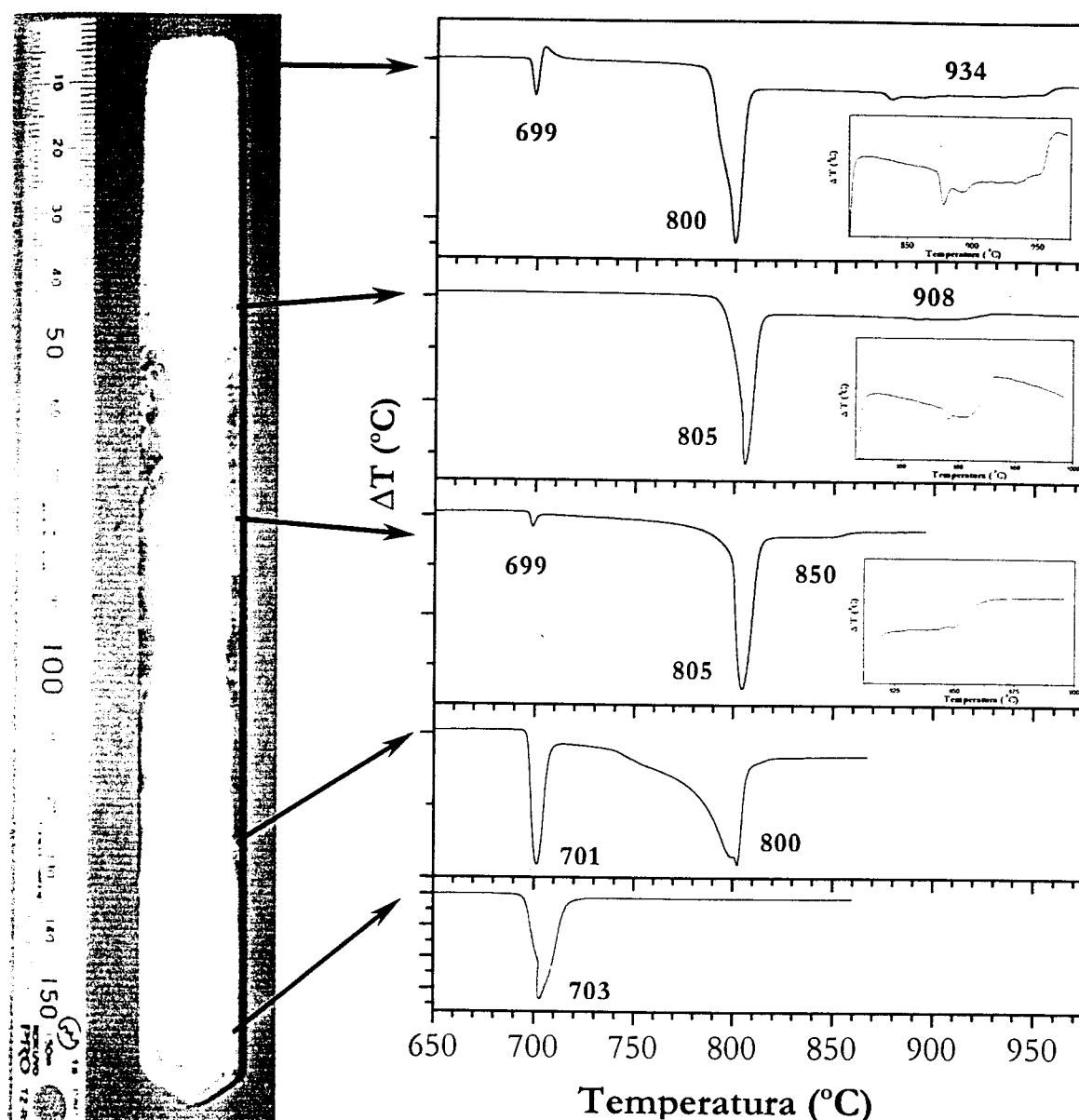


Figura 6. 38- Curvas DTA de cinco amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, com composição inicial de 57,5 mol% de LiF: 42,5 mol%  $Gd_{0,5}Y_{0,5}F_3$ : a) início da barra, b)  $l= 40$  mm; c)  $l= 80$  mm; d)  $l= 120$  mm; e e)  $l= 150$  mm.

No caso do sistema  $LiF-Gd_{0,25}Y_{0,75}F_4$  partiu-se da composição estequiométrica, a barra refinada por zona apresentou uma região transparente em 53% da barra . A barra tem uma aparência similar a uma barra obtida para o YLF, exceto pela camada superficial de material opaco no final da barra (Figura 6. 39).

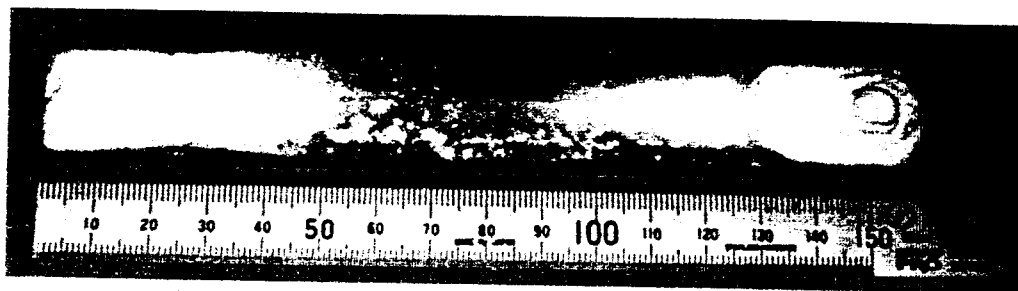


Figura 6. 39- Barra obtida por refino por zona, composição inicial de 50 mol% LiF:  
50 mol%  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ .

A presença desta camada opaca pode estar relacionada com uma variação da temperatura na seção transversal da zona, com a viscosidade da mistura ou ainda devido a velocidade de translação da zona ser muito alta. Como consequência a homogeneização da mistura não é obtida dificultando a segregação do LiF para fora da região solidificada.

As amostras para análise por DTA foram retiradas das seguintes posições: início, 40, 80, 130 e 150 mm. Na análise por DTA, a amostra inicial apresenta uma precipitação de  $TRF_3$  no início da barra, e apesar da reação peritética ocorrer a 4 °C abaixo da temperatura esperada (Figura 6. 40- a), na próxima amostra, retirada a 40 mm do início (Figura 6. 40- b), a fusão já ocorre na mesma temperatura determinada no diagrama de fases (Figura 6. 26).

Na região transparente da barra a curva segue o mesmo perfil da curva anterior, mostrando que o composto formado tem composição muito próxima à do  $LiGd_{0,25}Y_{0,75}F_4$  (Figura 6. 40- c). A seguir na região de transição final, há um acúmulo maior de LiF que desloca a composição da estequiometria e a reação eutética ocorre (Figura 6. 40- d). Na região final tem-se solidificação do eutético e de  $LiGd_{0,25}Y_{0,75}F_4$  (Figura 6. 40- e).

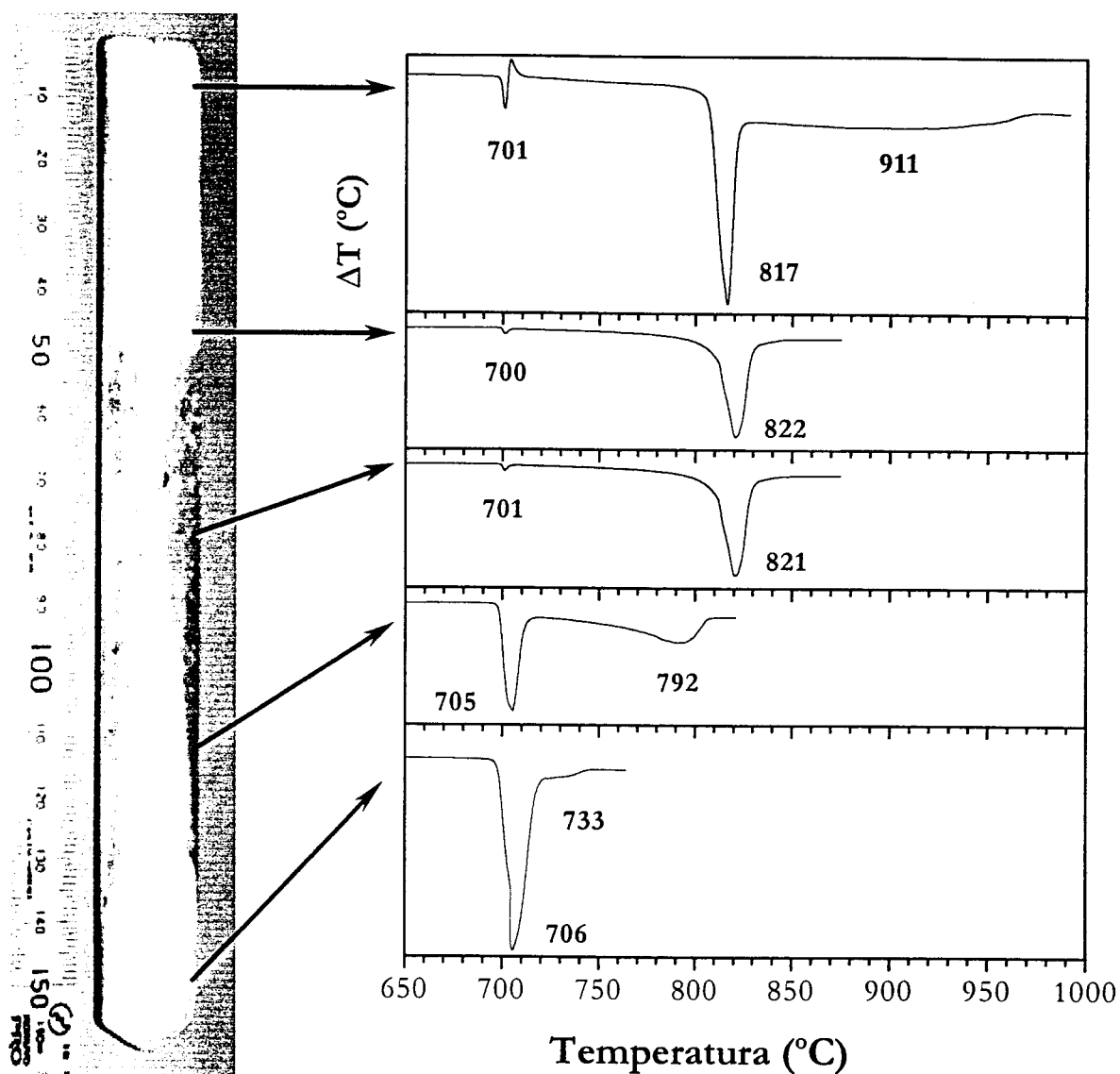


Figura 6. 40 – Curvas DTA de cinco amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, composição inicial de 50 mol% de LiF: 50 mol%  $Gd_{0,25}Y_{0,75}F_3$ : a) início da barra, b)  $l= 40$  mm; c)  $l= 80$  mm; d)  $l= 130$  mm; e e)  $l= 150$  mm.

Para comparar estes resultados com o sistema bem conhecido de LiF-YF<sub>3</sub>, a mesma análise de DTA foi realizada para uma barra refinada com composição inicial estequiométrica. Neste sistema a composição estequiométrica é atingida logo após a instabilidade inicial (Figura 6. 41- a) e se mantém até quase o final da barra (Figura 6. 41- b, c e d), onde a reação eutética aparece menos intensa que nos casos anteriores. Na parte final da barra tem-se a solidificação de YLF e do eutético (Figura 6. 41- e).

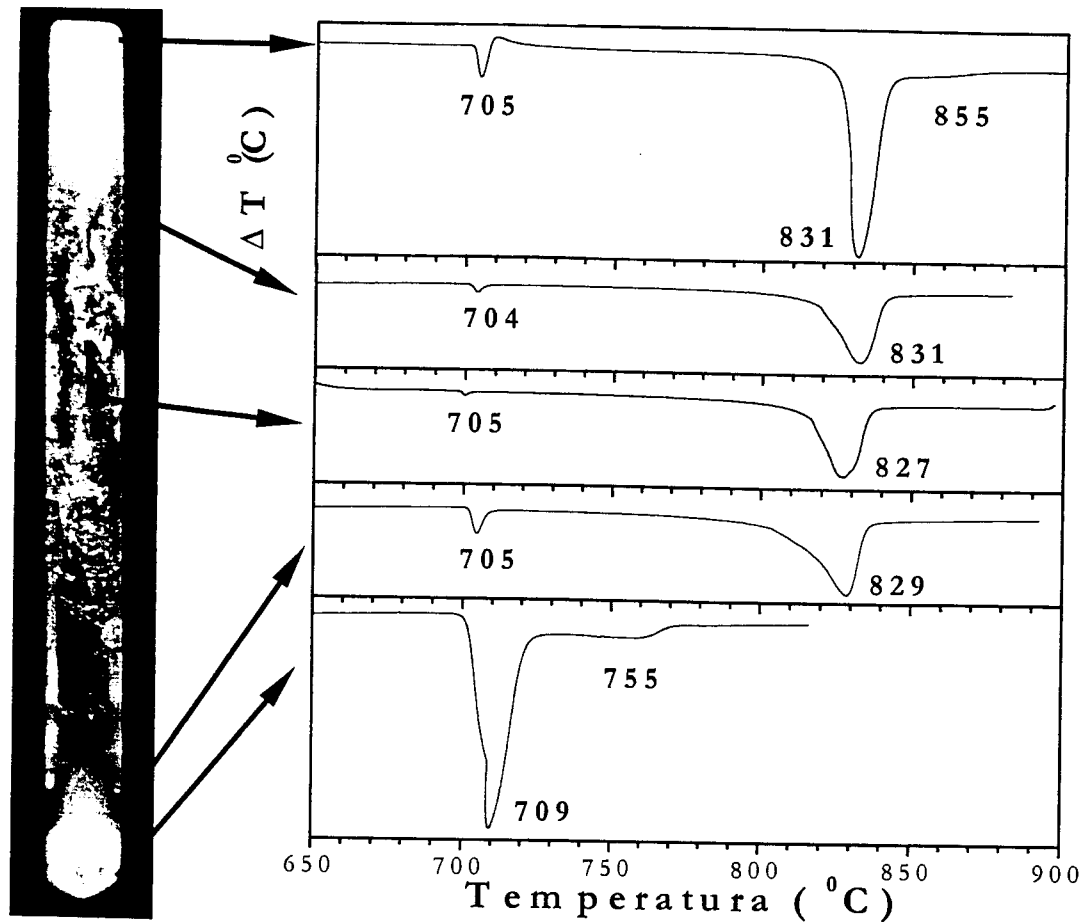


Figura 6. 41- Curvas DTA de amostras retiradas ao longo de uma barra refinada por zona, de composição 50 mol% de LiF: 50 mol% YF<sub>3</sub>: a) início da barra, b) l= 30 mm; c) l= 80 mm; d) l= 130 mm; e e) l= 150 mm.

Na ausência de uma semente a estabilidade do sistema LiF-YF<sub>3</sub> é maior que nos sistemas mistos. A miscibilidade dos compostos LiF-GdF<sub>3</sub> é bem menor que a dos compostos LiF-YF<sub>3</sub>. Em consequência tem-se um aumento da região de instabilidade no início do processo de refino por zona, devido à precipitação de maiores quantidades de GdF<sub>3</sub>. Maior quantidade de terra rara precipitada acarreta proporcionalmente maior quantidade de LiF segregado, induzindo o sistema a atingir a composição eutética mais rapidamente. A determinação das composições das soluções sólidas, em cada amostra utilizada para estas análises de DTA, deverá ser confirmada em trabalhos futuros.

Com este estudo, entretanto, se verificou que a codopagem com o ítrio desloca a reação peritética para a congruência, e que há a possibilidade de crescer cristais à partir da fusão com as composições determinadas neste trabalho.

## 6.4- Crescimento de cristais do tipo $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$

O objetivo deste estudo foi a obtenção de cristais de  $\text{GLF:Nd}$  e  $\text{G}_x\text{Y}_{1-x}\text{LF:Nd}$  visando a obtenção de cristais com altas concentrações de neodímio e com boa qualidade óptica. A finalidade da codopagem com ítrio foi a de se estudar a miscibilidade destes dois componentes e o seu efeito nas propriedades do líquido em fusão.

Como já mencionado, os cristais foram crescidos anteriormente à construção dos diagramas de fases dos sistemas  $\text{LiF-Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$ . Em vista disso, a composição inicial utilizada para o crescimento dos cristais foi aquela determinada para peritético no sistema  $\text{LiF-GdF}_3$ . Manteve-se fixa a composição de 66 mol%  $\text{LiF}$ : 34 mol%  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_3$  e variou-se a proporção entre as terras raras.

### 6.4.1- Cristais crescidos em atmosfera de argônio

Inúmeras tentativas de crescimento de cristais de  $\text{GLF}$  em atmosfera de argônio foram realizadas. Inicialmente foi obtida uma semente de  $\text{GLF}$  na direção (100) utilizando-se uma semente de  $\text{YLF}$ . As primeiras tentativas foram realizadas com esta semente, porém não foram bem sucedidas. O acúmulo de carbono na superfície do material foi o principal inconveniente, pois este causa uma diminuição do ponto de fusão próximo à semente. Ao tocar a semente uma camada de material fora de fase é formada; ao aumentar a temperatura para fundir o policristal atinge-se a temperatura da reação peritética na semente e parte desta instantaneamente torna-se opaca (sofre a transição de fase) e funde.

Nas tentativas seguintes foram utilizadas sementes de  $\text{YLF}$ , no qual a temperatura de reação peritética ocorre 50 °C acima. Em geral, após o carbono ser consumido a temperatura tinha que ser diminuída rapidamente para continuar o processo, ou o cristal destacava-se da semente. A parte inicial da semente sempre era

composta por uma massa de material policristalino e o cristal era separado da semente facilmente no final do processo.

O enorme excesso de LiF dificulta a formação do composto estequiométrico, tornando as condições de crescimento extremamente instáveis. Obteve-se pequenos cristais não dopados e um cristal de  $\text{LiGd}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{F}_4$  utilizando velocidades de rotação de 25-45 rpm e velocidades de puxamento entre 0,5 e 0,75mm/h, porém o processo não era reprodutível (Figura 6. 42). Os cristais eram transparentes e sem defeitos para diâmetros de até 8 mm em média, com o aumento do diâmetro estes sempre apresentavam a segregação de uma fase opaca na forma de cone de microbolhas e em seguida o cristal tornava-se policristalino.

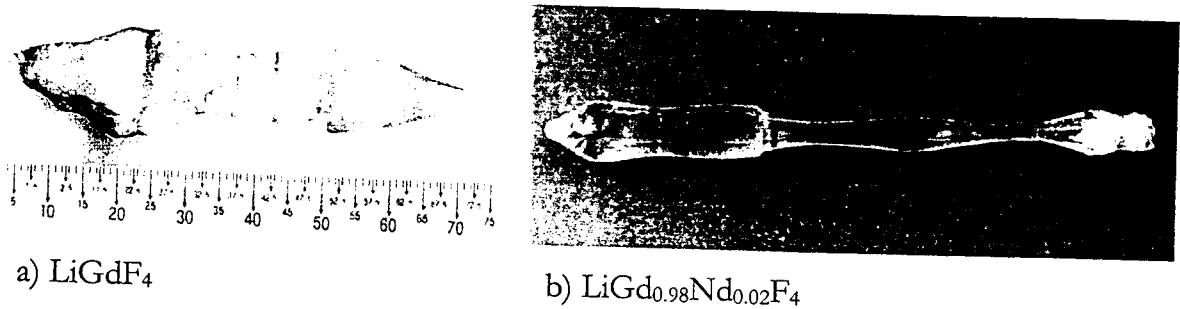


Figura 6. 42- Cristais de GLF crescidos em atmosfera de Argônio.

A dopagem com 28 mol% de Y causou uma melhoria das condições de crescimento. A semente foi obtida com maior facilidade, mas esta não foi molhada pelo líquido, destacando-se do cristal no final do processo. Apesar da melhor aparência, o cristal apresentou inclusões com o aumento de diâmetro (Figura 6. 43).

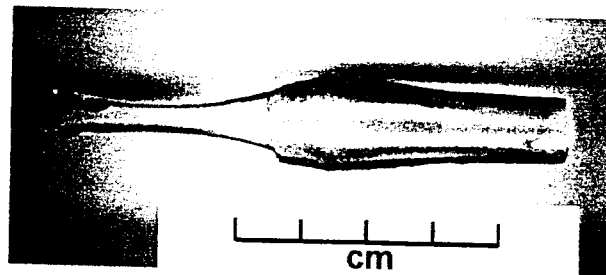


Figura 6. 43 – Cristal de  $\text{LiGd}_{0.70}\text{Y}_{0.28}\text{Nd}_{0.02}\text{F}_4$

### 6.4.2- Cristais do tipo $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ crescidos em atmosfera de $\text{CF}_4$

Para os cristais de  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$  as concentrações iniciais na fusão foram:  $x = 0, 30$  e  $50$  mol% e  $y = 1$  e  $2,7$  mol%. Como os cristais codopados com ítrio apresentaram uma sensível melhora de qualidade, inferiu-se a possibilidade de um deslocamento na composição do peritético para composições mais próximas à fusão congruente. Então para o cristal de  $\text{LiGd}_{0,25}\text{Y}_{0,723}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  a composição inicial foi mudada para 61 mol% LiF: 39 mol%  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,723}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_3$  e o cristal foi crescido com sucesso (Figura 6. 44). Os cristais foram crescidos com uma velocidade de puxamento de 0,6 mm/h e 8 rpm na direção [100], em um forno com aquecimento indutivo, sempre com uma semente de YLF puro.

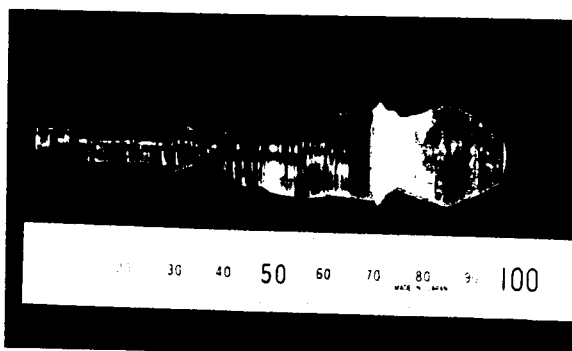
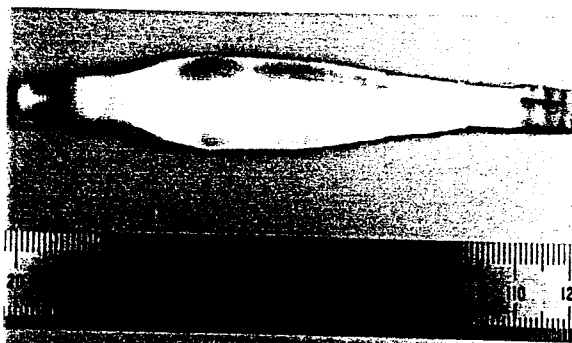
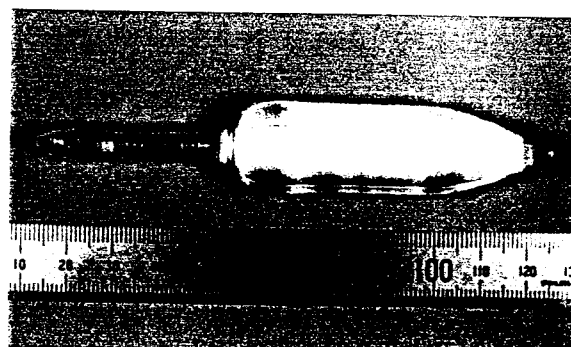
a)  $\text{LiGd}_{0,973}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ b)  $\text{LiGd}_{0,70}\text{Y}_{0,29}\text{Nd}_{0,01}\text{F}_4$ c)  $\text{LiGd}_{0,50}\text{Y}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ e)  $\text{LiGd}_{0,25}\text{Y}_{0,723}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$ 

Figura 6. 44 – Cristais de  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ .

Os cristais foram obtidos com maior facilidade sendo que em todos os casos o líquido molhou a semente. Após a fusão sempre havia uma película fina de carbono boiando na superfície do líquido, este era então resfriado e o carbono removido por raspagem. Os resíduos de carbono que eventualmente restavam eram extraídos no início do puxamento sem problemas.

Concluiu-se que a utilização de reagentes mais puros e uma atmosfera fluorinante evitou a hidrólise do material. A tendência do  $GdF_3$  à hidrólise é muito maior que a do YLF ou LLF, sendo imprescindível a utilização de uma atmosfera fluorinante. O cristal da Figura 6.44-a apresenta uma camada de material opaco policristalino, porque no final do processo houve um problema com o sistema de puxamento, então ao invés de extrair o cristal do líquido para destacá-lo, este foi introduzido no líquido. As variações de diâmetro ocorridas nos três primeiros cristais acima foram devido à problemas com o ajuste dos parâmetros do software utilizado para o controle de diâmetro.

O cristal não dopado com ítrio e o cristal dopado com 30 mol% de ítrio apresentaram inclusões (Figura 6. 45). A inspeção em um microscópio óptico revelou três tipos de defeitos: a) macro defeitos espalhados aleatoriamente, similares a bolhas; b) alguns planos de micro defeitos paralelos ao plano (110), nos cristais codopados com ítrio (Figura 6. 45- a); c) uma nuvem composta de muitos planos de defeitos sub-microscópicos paralela ao plano (110). Os macro defeitos eram alongados quando observados num microscópio óptico, eram em grande quantidade no centro do cristal (Figura 6. 45- a e b). Estas inclusões pareciam estar preenchidas com material segregado (Figura 6. 45- c e d). Outros autores observaram a formação de bolhas em cristais de YLF quando crescidos a uma velocidade muito alta, comparada ao tempo requerido para que qualquer componente segregado na interface pudesse difundir nas proximidades da interface líquido-sólido [94, 51].

Variações das trocas de calor radial e axial entre o cristal e o ambiente de crescimento, à medida que o cristal aumenta de diâmetro, devem também ser consideradas. A forma da interface líquido sólido esta intimamente relacionada com estas formas de dissipação de calor. Seria necessário porém, ter-se comparado os perfis térmicos em cada sistema utilizado para avaliar melhor a influência do gradiente térmico axial na formação dos defeitos.

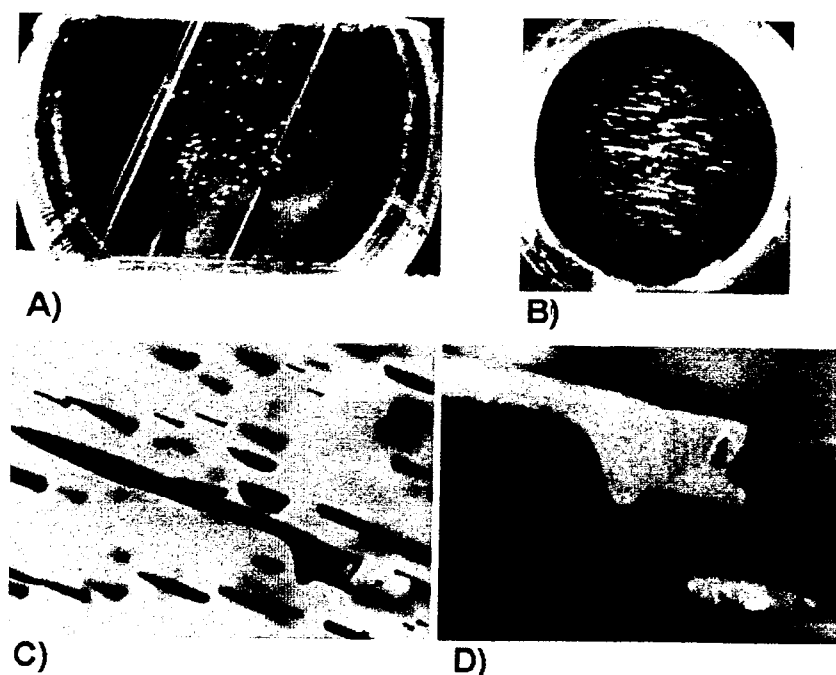


Figura 6. 45- a)  $\text{LiGd}_{0,70}\text{Y}_{0,29}\text{Nd}_{0,01}\text{F}_4$  mostrando planos de inclusões, planos de micro-defeitos e nuvem formada por planos de defeitos submicroscópicos; b)  $\text{LiGd}_{0,973}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  mostrando somente inclusões; c e d) detalhe de uma inclusão em  $\text{LiGd}_{0,973}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  observada em um microscópio óptico.

Aumentando-se a concentração para 50 mol% de ítrio obteve-se um cristal com boa qualidade óptica, com planos de micro bolhas no cone que desapareceram quando o diâmetro do cristal tornou-se constante (Figura 6. 46). Este cristal não apresentou espalhamento com a incidência com laser de He-Ne. A codopagem com Y aparentemente diminui a viscosidade do líquido, permitindo que o fluxo convectivo fosse o adequado para a difusão do maior componente, isto é, o LiF e também do neodímio.

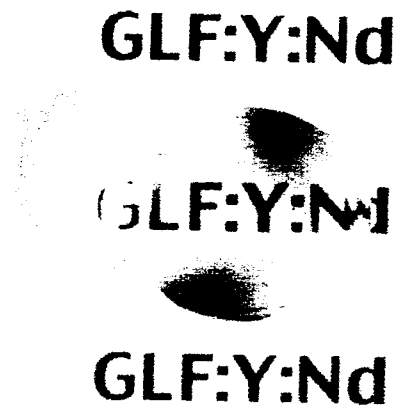


Figura 6. 46- Transparência do cristal de  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$  ( $x = 47,3$  mol%,  $y = 2,7$  mol%).

Medidas da difração de raios X foram obtidas em uma faixa de  $2\theta$  entre  $15-80^\circ$  para a determinação dos parâmetros de rede. Os valores dos parâmetros de rede foram obtidos ajustando-se os dados pelo método dos mínimos quadrados (Tabela 6. 7).

Tabela 6. 7- Valores de parâmetros de rede e densidades obtidos para os cristais de  $\text{LiGd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Nd}_y\text{F}_4$ .

AMOSTRA	Parâmetro de rede (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
$\text{LiGdF}_4$	a = 5,214 (1) c = 10,965 (3)	5,351 (3)
$\text{LiGd}_{0.70}\text{Y}_{0.29}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_4$	a = 5,202 (1) c = 10,903 (3)	4,947 (3)
$\text{LiGd}_{0.50}\text{Y}_{0.473}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$	a = 5,192 (3) c = 10,854 (2)	4,647 (2)
$\text{LiGd}_{0.25}\text{Y}_{0.723}\text{Nd}_{0.027}\text{F}_4$	a = 5,181 (1) c = 10,794 (1)	4,319 (2)
$\text{LiYF}_4$	a = 5,167 (1) c = 10,729 (1)	3,984 (1)

Os parâmetros de rede para os cristais obtidos variam linearmente com a concentração de ítrio na amostra, e de acordo com a lei de Vegard, formam soluções sólidas ideais. As variações dos parâmetros de rede com a concentração de Y em mol%, mostrados na Figura 6. 47, são expressos com as seguintes equações lineares:

$$a (\text{Å}) = 5,215 (1) - 0,00047 (2) C_Y (\text{mol}\%) \quad (4)$$

$$c (\text{Å}) = 10,973(5) - 0,0024 (1) C_Y (\text{mol}\%) \quad (5)$$

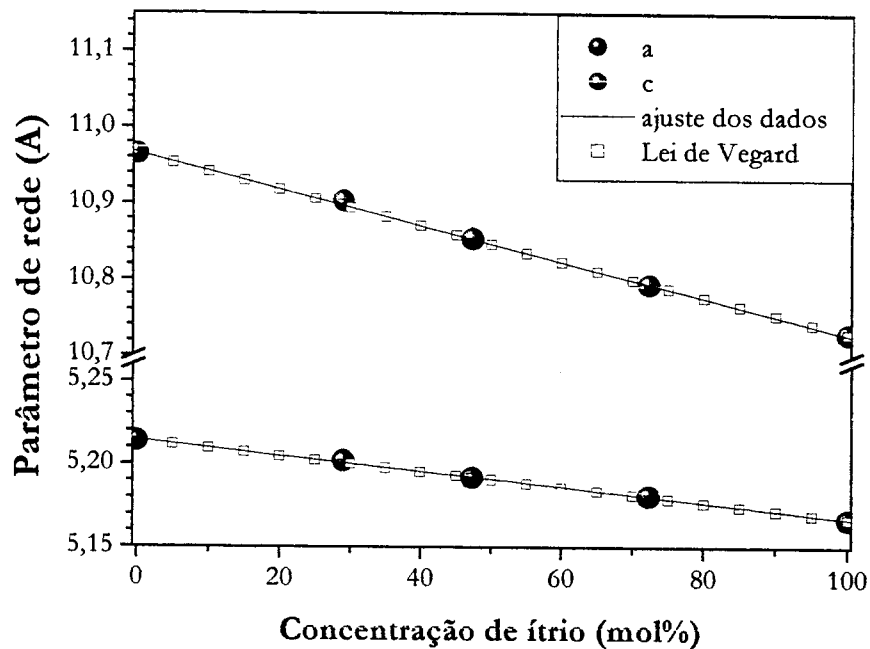


Figura 6. 47- Dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Y.

As concentrações de terras raras foram obtidas por microanálise com uma micro sonda da marca Jeol. Como a fração de massa solidificada em todos os cristais foi menor que 10%, os coeficientes de segregação foram obtidos considerando-se o valor médio das concentrações obtidas nas amostras analisadas dividido pela concentração inicial. Os valores dos coeficientes de segregação do gadolínio e do ítrio foram muito próximos de 1 e para o neodímio obteve-se um valor de 0,4. Deve-se notar que estes valores foram obtidos considerando a parte estequiométrica da composição inicial. Este valor é a metade de um valor citado na literatura para cristais de GLF:Nd [12].

Os espectros no VUV dos cristais são mostrados na Figura 6. 48. O cristal de GLF (crescido em uma atmosfera de argônio) tem o limite de absorção em torno de 160 nm devido às bandas de absorção do gadolínio entre os níveis 4f-5d e as bandas finas entre 160 e 210 nm são devido às bandas de absorção entre níveis 4f. Os cristais dopados com neodímio (crescidos em atmosfera de  $\text{CF}_4$ ) têm o limite de absorção deslocado para 180 nm, como no caso dos cristais de LLF. O espectro do YLF foi incluído para comparação.

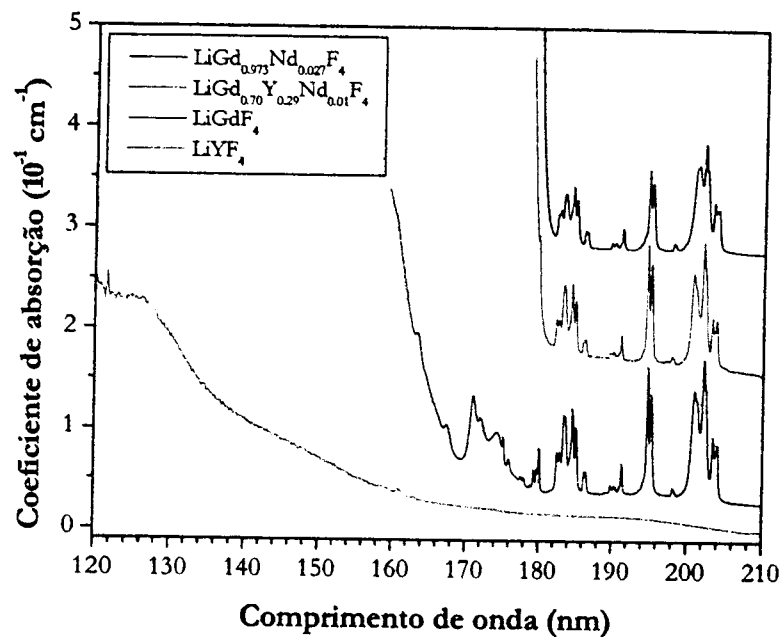


Figura 6. 48- Espectros de cristais de GLF e GLF:Y:Nd no VUV.

Nos espectros de absorção no IR a única banda observada foi aquela devido ao complexo  $\text{Me}(\text{OH})_2$  em  $3610 \text{ cm}^{-1}$  nos cristais de GLF:Nd e nos cristais codopados com 30 e 50 mol% de ítrio (Figura 6. 49). No cristal de GLF (crescido em atmosfera de argônio) e no cristal dopado com 72,3 mol% de ítrio não foram observadas bandas devido à impurezas de oxigênio, o que significa que a atmosfera em que estes dois cristais foram crescidos estava livre de vapor de água.

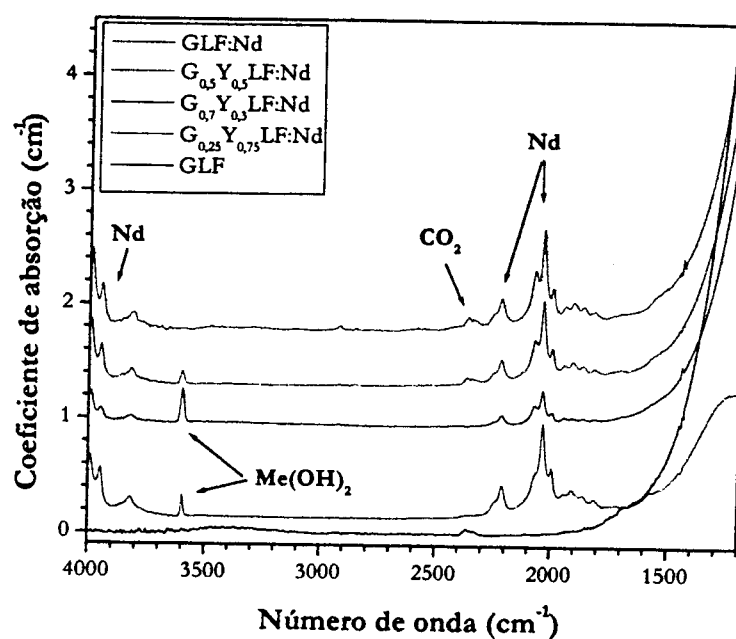


Figura 6. 49- Espectros de IR dos cristais crescidos em atmosfera de  $CF_4$ .

Os estudos espectroscópicos mostraram que não houve mudanças significativas das secções de choque para as transições do nível  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , para cristais dopados com ítrio (Tabela 6. 8).

Tabela 6. 8- . Tempos de vida do nível  ${}^4F_{3/2}$ , secções de choque de absorção e emissão e largura da banda de emissão para as amostras estudadas.

Amostra	Tempo de vida ( $\mu\text{sec}$ )	$\sigma_{\text{absorção}}$ ( $10^{-19}\text{cm}^{-2}$ )	$\sigma_{\text{emissão}}$ ( $10^{-19}\text{cm}^{-2}$ )	Largura de banda (nm)
$LiGd_{0.973}Nd_{0.027}F_4$	480 (5)	$\pi$ : 0.73 (7)	$\pi$ : 2.22 (22) $\sigma$ : 1.69 (17)	2.06 (21)
$LiGd_{0.70}Y_{0.29}Nd_{0.01}F_4$	510 (5)	$\pi$ : 1.34 (13)	$\pi$ : 2.55 (26) $\sigma$ : 1.78 (18)	1.61 (16)
$LiGd_{0.50}Y_{0.473}Nd_{0.027}F_4$	520 (5)	$\pi$ : 1.13 (11)	$\pi$ : 2.02 (20) $\sigma$ : 1.46 (15)	1.56 (16)
$LiY_{0.977}Nd_{0.023}F_4$	525 (5)	$\pi$ : 1.09 (11)	$\pi$ : 2.23 (22) $\sigma$ : 1.67 (17)	1.48 (15)

Os tempos de vida dos nível  $^4F_{3/2}$  aumentaram proporcionalmente com a adição de Y e as larguras de banda de emissão decresceram com a adição de Y à matriz. Verificou-se porém, que para o GLF:Nd houve um alargamento de 39% quando comparada a largura da banda de emissão do YLF:Nd. Este valor é também maior do que aquele obtido para os cristais de LLF:Nd o qual se supunha apresentar a maior largura de emissão para o neodímio. O cristal de  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Y}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  apresentou um alargamento de banda de 9% em relação à largura de banda do YLF:Nd.

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os sistemas  $\text{LiF-Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_3$  e  $\text{LiF-Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$ , cujo objetivo era a obtenção de novos cristais dopados com Nd, para utilização como meios laser ativos. Nos sistemas binários  $\text{LiF-YF}_3$  e  $\text{LiF-LuF}_3$ , os compostos estequiométricos formados, YLF e LLF, respectivamente, têm comportamento de fusão muito próximo da congruência. No sistema  $\text{LiF-GdF}_3$ , o GLF tem um comportamento de fusão altamente incongruente. A miscibilidade entre o LiF,  $\text{YF}_3$  e  $\text{LuF}_3$  no sistema  $\text{LiF-Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_3$  e entre o LiF,  $\text{GdF}_3$  e  $\text{YF}_3$  no sistema  $\text{LiF-Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$  foi estudada através do crescimento de cristais do tipo  $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$  ( $\text{TR} = \text{Lu}$  ou  $\text{Gd}$  e  $0 < x < 1$ ) pelo método de Czochralski e do levantamento do diagrama de fases do sistema  $\text{LiF-Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$  ( $x = 0, 50$  e  $75$  mol%).

Com referência ao sistema  $\text{LiF-Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_3$ , foram crescidos cristais puros e dopados com Nd em atmosfera de argônio e  $\text{CF}_4$ . Foi demonstrado que é possível crescer cristais de  $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$  com concentrações de até 75 mol% de Lu e estes formam soluções sólidas ideais. A utilização da atmosfera fluorinante de  $\text{CF}_4$  resultou em cristais com qualidade óptica, livres de inclusões ou de centros espalhadores devido à contaminação com impurezas de oxigênio. Foi demonstrado também que, nesta atmosfera, é possível o crescimento de cristais à partir dos materiais iniciais na forma de fluoretos comerciais de alta pureza.

Levando-se em consideração os parâmetros macroscópicos aqui determinados, ou seja, coeficientes de segregação e parâmetros de rede, constatou-se que a substituição de parte dos íons de ítrio pelo lutécio não resultou em um aumento do volume do sítio a ser ocupado pelo neodímio e conseqüentemente no aumento de seu coeficiente de segregação. Os coeficientes de segregação do Nd em todos os cristais crescidos apresentaram valores próximos ao valor de 0,33, como para o YLF. Este estudo mostrou que a codopagem com Lu influencia de forma significativa o campo cristalino, principalmente pela diminuição do parâmetro de rede dos cristais mistos. Observou-se que a interação do Nd com a rede se tornou mais intensa, resultando no alargamento das bandas de emissão do Nd. O alargamento das bandas de emissão atinge um máximo para uma concentração de 50 mol% de Lu e se mantém praticamente constante para concentrações maiores. Neste máximo o alargamento das bandas é comparável ao cristal de LLF:Nd, ou seja, 1,83 nm.

Os testes de ação laser do cristal de  $\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,473}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  demonstraram que este cristal tem propriedades superiores às do cristal de YLF:Nd. No regime travamento de modos com lentes Kerr, este cristal apresentou perdas menores e foram obtidos pulsos com largura temporal de 4 ps. Em vista disso, este novo meio laser ativo foi denominado como LuYLF:Nd.

Em relação ao crescimento Czochralski de cristais de  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Nd}$ , este só foi bem sucedido utilizando-se uma atmosfera de  $\text{CF}_4$  e materiais livres de carbono. Cristais com qualidade óptica só foram obtidos à partir de soluções sólidas com concentrações de ítrio de 50 e 75 mol%. A codopagem com o ítrio foi fundamental para a melhoria da qualidade óptica destes cristais, pois diminuiu a viscosidade do líquido possibilitando uma melhor homogeneização dos componentes da mistura. Paralelamente foi observado também um deslocamento da reação peritética para a congruência. Levando-se em conta a composição estequiométrica inicial do líquido, o valor de 0,4 foi determinado para o coeficiente de segregação do neodímio nestas matrizes, contradizendo um valor de 0,8 no GLF citado na literatura, o que aparentemente limita a concentração máxima de Nd nestes cristais a valores similares ao do Nd no YLF.

Os espectros dos cristais no infravermelho apresentaram uma banda em  $3.610 \text{ cm}^{-1}$  relativa ao complexo  $\text{Me}(\text{OH})_2$ , exceto para o cristal de  $\text{G}_{0,25}\text{Y}_{0,723}\text{Nd}_{0,027}\text{LF}$ . Este resultado demonstra que mesmo utilizando uma atmosfera fluorinante, o controle de pureza da atmosfera de crescimento deve ser muito rígido para se obter cristais de  $\text{G}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{LF}$  livres de impurezas de oxigênio. Isto se deve ao fato de o  $\text{GdF}_3$  ser muito mais susceptível à oxidação que o  $\text{YF}_3$  ou  $\text{LuF}_3$ .

Considerando os resultados espectroscópicos obtidos, o cristal de  $\text{LiGd}_{0,973}\text{Nd}_{0,027}\text{F}_4$  apresentou um alargamento de banda de 39% em relação à largura de banda do  $\text{YLF:Nd}$ . Sendo o mais promissor para a utilização como meio ativo operando em 1.047 nm e em regime de travamento de modos, com vantagens sobre os cristais de  $\text{Nd:YLF}$  e  $\text{Nd:LLF}$ . Todavia, a qualidade óptica dos cristais deve ser melhorada e testes de ação laser serão necessários para verificar estas novas possibilidades.

O diagrama de fases do sistema  $\text{LiF-GdF}_3$  foi reavaliado, determinando-se uma reação eutética em torno de 25 mol% de  $\text{GdF}_3$  a  $698 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma reação peritética em torno de 34 mol% de  $\text{GdF}_3$  a  $755 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com a construção deste diagrama determinou-se que a faixa de composições na qual se pode obter um monocristal de  $\text{GLF}$  é menor que a relatada nos diagramas citados na literatura. Foi observado que a codopagem com o ítrio efetivamente induz um deslocamento do peritético para composições mais ricas em  $\text{GdF}_3$ . No diagrama de fases do sistema  $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ , a composição da reação peritética desloca-se para uma composição em torno de 42,5 mol% de  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$ , em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantém inalterada a composição da reação eutética, quando comparada com o sistema  $\text{LiF-GdF}_3$ . No sistema  $\text{LiF-Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$  a reação eutética desloca-se para 22,5 mol% de  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ , em  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , e a reação peritética para 50 mol% de  $\text{Gd}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{F}_3$ , em  $818 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi determinado que o sistema torna-se congruente para uma composição de 50 mol%  $\text{LiF}$ : 50 mol%  $\text{Gd}_{0,3}\text{Y}_{0,7}\text{F}_3$ , em  $815^\circ\text{C}$ , ou seja, para valores de  $x \geq 0,7$ . Com base nos dados obtidos na construção dos diagramas anteriores foi proposto um diagrama de fases para o sistema ternário  $\text{LiF-GdF}_3\text{-YF}_3$ .

O estudo do comportamento de fusão, pela técnica de refino por zona, de misturas com as composições do peritético aqui determinadas, comprovou que a adição de ítrio aumenta a região de transparência das barras, confirmando os resultados obtidos para o diagramas de fases. Porém, na ausência de uma semente, o  $GdF_3$  tem uma maior tendência a precipitar que o  $YF_3$ . Sendo este um fator que limita a eficiência de purificação destes materiais.

A principal motivação para a continuidade do estudo destes novos materiais é a possibilidade de crescer cristais com uma sensível diminuição do excesso de LiF no material de partida. Menores quantidades de LiF diminuem a possibilidade do aparecimento de inclusões, uma vez que em altas concentrações o LiF age como uma impureza. Matrizes com parâmetros de rede maiores que os do YLF devem propiciar um limite de concentração mais alto para o Nd. O estudo da influência desses fatores na segregação do neodímio nessas novas matrizes é uma das sugestões para futuros trabalhos. O aumento da concentração de Nd, sem a deterioração da qualidade óptica dos cristais, é uma meta a ser atingida para a obtenção de sistemas laser compactos bombeados por diodo com altíssima potência.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO TEMA

1) Artigos em periódicos internacionais:

- [1] E. P. Maldonado, E. A. Barbosa, L. C. Courrol, **I. M. Ranieri**, N. U. Wetter and N. D. Vieira Jr., "Modelocking of a new laser, Nd:LuYLF", aceito no Opt. Eng.
- [2] **I.M. Ranieri**, K. Shimamura, K. Nakano, T. Fujita, T. Fukuda, Z. Liu, N. Sarukura, Crystal growth of Ce:LiLuF<sub>4</sub> for optical applications. J. Crystal Growth, 217 (2000) 151-156.
- [3] **I.M. Ranieri**, K. Shimamura, K. Nakano, T. Fujita, L.C. Courrol, S.P. Morato, T. Fukuda, Growth and characterization of LiGd<sub>1-x-y</sub>Y<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>F<sub>4</sub> single crystals. J. Crystal Growth, 217 (2000) 145-150.
- [4] **I.M. Ranieri**, S.P. Morato, L.C. Courrol, H.M. Shihomatsu, A.H.A. Bressiani, N.M.P. Moraes, Growth of LiY<sub>(1-x-y)</sub>Lu<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>F<sub>4</sub> crystals for optical applications. J. Crystal Growth, 209 (2000) 906-910.
- [5] L.C. Courrol, E.P. Maldonado, L. Gomes, N.D. Vieira Jr., **I.M. Ranieri**, S.P. Morato, Diode pumping Nd-laser efficiency limitations due to up-conversion processes in Nd:YLF and Nd:GLF, Opt. Mat. 14 (2000) 81-90.
- [6] L.C. Courrol, L. Gomes and **I. M. Ranieri**. "Evaluation of microscopic parameters for ETU processes in diode-pumped Nd:YLF". Radiation Effects, 149, 369-374 (1999).

- [7] E.P.Maldonado, N.U.Wetter, **I.M.Ranieri**, E.A.Barbosa, L.C.Courrol, S.P.Morato and N.D.Vieira Jr. "Crystal growth, spectroscopy and high-power diode-pumped CW laser operation of a new laser medium: Nd:Lu:YLF". Trends in Optics and Photonics, M. M. Fejer, H. Injeyan, and U. Keller, eds. (Optical Society of America, Washington, DC 26 (1999) 642-646.
- [8] E.P. Maldonado, **I.M. Ranieri**, S.P. Morato e N.D. Vieira Jr, "Diode Pumped Laser Characteristics and Cross Section Determination of High Quality Nd:YLF and Nd:GLF Grown Crystals", Trends in Optics and Photonics Series, (TOPS), ED. C. R. Pollock and W. R. Bosenberg, 10 (1997) 444-447.

## 2) Participação em Conferências e Simpósios Internacionais

- [1] **I.M. Ranieri**, K. Shimamura, K. Nakano, N. Mujilatu, L.C. Courrol, S.P. Morato, T. Fukuda, 44<sup>th</sup> Symposium on Synthetic Crystals. Growth of un-doped and Nd-doped  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_4$  single crystals. Proceedings of the 44<sup>th</sup> Symposium on Synthetic Crystals, p. 43-44, Tsukuba, Japan, 9-10 November, 1999.
- [2] E.P.Maldonado, N.U. Wetter, **I.M. Ranieri**, E.A.Barbosa, L.C. Courrol, N.D. Vieira, Jr, "Crystal Growth, Spectroscopy and High-power Diode-pumped CW Operation of a New Laser Medium:Nd:Lu:YLF", Advanced Solid State Lasers Conference, Boston, Massachussets - USA, February 1999, TuB2-1 p217-219.
- [3] L. C. Courrol, E.P. Maldonado, L. Gomes, N. D. Vieira Jr. and **I.M. Ranieri**, "The Up-Conversion Processes Efficiency in Diode Pumped Nd:GdLiF<sub>4</sub>", CLEO/ Europe- Conference on Lasers and Electro-Optics, Glasgow-Scotland, September (1998).
- [4] S.L. Baldochi, **I.M. Ranieri**, A. M. E. Santo, S. P. Morato. "Crystal growth of fluorides at IPEN". The 29th Nihon Conference on Crystal Growth - Japanese Crystal Growth Association. Hamamatsu, Japan, July 1998.

- [5] L.C. Courrol, L. Gomes and **I.M. Ranieri**, "Evaluation of the Microscopic Parameters for ETU Processes in Diode-Pumped Nd-YLF", Eight Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 98), England, July (1998).
- [6] N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu and **I.M. Ranieri**, "Application of HPLC in the Characterisation of Fluoride Crystals Doped with Neodymium", 7th Latin-American Congress on Chromatography and Related Techniques (VII COLACRO), Aguas de São Pedro - SP, March (1998).
- [7] E.P. Maldonado, **I.M. Ranieri**, S. P. Morato and N.D.Vieira Jr., "Diode Pumped Laser Characteristics and Cross Section Determination of High Quality Nd:YLF and Nd:GLF Grown Crystals" Advanced Solid State Lasers Conference, January 1997, Orlando, Florida - USA.

### 3) Participação em Conferências e Simpósios Nacionais

- [1] **I.M. Ranieri**, A.H.A. Bressiani, S.P. Morato, S.L. Baldochi, K. Shimamura, T. Fukuda, "Os diagramas de fases dos sistemas LiF-GdF<sub>3</sub> e LiF-GdF<sub>3</sub>-YF<sub>3</sub>", 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), dezembro, 2000, São Pedro-SP. Trabalho completo aceito para a publicação nos Anais do 14<sup>o</sup> CBECIMAT.
- [2] **I.M. Ranieri**, N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu and S.P. Morato, "Determinação dos Coeficientes de Segregação de Terras Raras em LiYF<sub>4</sub> Utilizando Cromatografia Líquida de Alta Performance", XXII Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, São Lourenço-MG, Maio 1999, p. 247.
- [3] **I.M. Ranieri**, L.C. Courrol, H.M. Shihomatsu, A.H.A. Bressiane, N.M.P. Moraes, and S.P. Morato, "Crescimento de Cristais de LiY<sub>(1-x-y)</sub>Lu<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>F<sub>4</sub> para Aplicações Ópticas", XXII Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, São Lourenço-MG, Maio 1999, p. 248.

- [4] A.F.H. Librantz, L. Gomes, F.H. Jagosich, **I.M. Ranieri**, “Geração de Radiação Ultravioleta por Excitação Multifitônica do Neodímio no Cristal de  $\text{YLiF}_4$ ”, XXII Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, São Lourenço-MG, Maio 1999, p 299.
- [5] A.F.G. Monte, J.M.R. Cruz, S.W. Silva, P.C. Morais, L.C. Courrol, **I.M. Ranieri**, “Energy Migration range in  $\text{YLiF}_4:\text{Nd}^{3+}$  Measured by Fluorescence Imaging”, XXII Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, São Lourenço-MG, Maio 1999, p. 302.
- [6] L.C. Courrol, **I.M. Ranieri**, N.U. Wetter, L. Gomes e E.P. Maldonado, “Efeito do Alargamento de Banda de Emissão do Nd em um Novo Material Laser: o YLLF”, XXII Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, São Lourenço-MG, Maio 1999, pg. 446.
- [7] **I.M. Ranieri** and S.P. Morato, “Estudo do Diagrama de Fases do Sistema  $\text{LiF}-\text{GdF}_3$ ”, III Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, abril de 1998, São Carlos, SP, p. 26-29.
- [8] L.C. Courrol, E.P. Maldonado, N.U. Wetter, **I.M. Ranieri**, “Estudo de um novo material laser:  $\text{Nd:YLuLiF}$ ”, XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú-MG, , junho 1998, Anais de Óptica, p. 305-308.
- [9] E.A. Barbosa, N.U. Wetter, E.P. Maldonado, **I.M. Ranieri**, S.P. Morato, N.D. Vieira Jr., “ Alargamento Espectral do Ganho em Lasers de Estado Sólido pelo efeito de “Hole Burning Espacial”, XX Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, MG, Junho de 1997 - Anais de Óptica p. 429-431.
- [10] L.C. Courrol, E.P. Maldonado, L. Gomes, N.D. Vieira Jr., **I.M. Ranieri**, N.M.P. Moraes e S.P. Morato, “Espectroscopia de  $\text{Nd:YLF}$  sob Excitação com Laser de Diodo”, XIX Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, setembro de 1996.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Koechner, Solid-State Laser Engineering, Springer Series I Optical Science (1976), Springer-Verlag, N.Y.
- [2] A.A. Kaminskii, Laser Crystals (Springer Verlag, New York, 1981)
- [3] N. P. Barnes, M. E. Storm, P. L. Cross, and M. W. Skolaut, "Efficiency of neodymium laser materials with laser diode pumping", IEEE J. Quantum Electr. 26 (1990) 558-569.
- [4] L.C. Courrol, E. P. Maldonado, L. Gomes, N.D. Vieira Jr., I. M. Ranieri, and S. P. Morato, "Diode Pumping Nd-Laser Efficiency Limitations Due to Up-Conversion Processes in Nd:YLF and Nd:GLF", Opt. Mat.14 (2000) 81-90.
- [5] N.P. Barnes, B.M. Walsh, K.E. Murray, G.J. Quarles, V. Castillo, "Nd:LuLiF a new Nd laser material", OSA TOPS- Eds. C.R. Pollock e W. R. Rosenberg, Advanced Solid-State Lasers, 10 (1997) 448-450.
- [6] X.X. Zhang, A.B. Villaverde, M. Bass, and B.H.T. Chai, "Spectroscopy and laser performance of Nd doped gadolinium lithium fluoride ", J. Applied Phys.74 (2) (1993) 790-796.
- [7] T. Danger, T. Sandrock,, E. Heumann, G. Huber and B. Chai, "Pulsed Laser Action of Pr:GLF at Room Temperature", Appl. Phys. B, 57, (1993) 239-241.
- [8] T. Sandrock, T. Danger, E. Heumann, G. Huber and B. Chai, "Efficient continuous wave- laser emission of Pr<sup>3+</sup>- doped fluorides at Room Temperature", Appl. Phys. B 58, (1994) 149-151.
- [9] R.E. Thoma, C.F. Weaver, H.A. Friedman, H. Insley, H.A. Harris and H.A. Yakel, Jr., "Phase equilibria in the system LiF-YF<sub>3</sub>", J. Phys. Chem. 65 (1961) 1096-1099.
- [10] RE Thoma, "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths", Vol. 2, L Eyring Ed., Pergamon Press, Oxford, 1966, pp. 90 - 122.
- [11] R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman and T. K. Keenan, "Equilibrium relations and crystal structure of lithium fluorolanthanate phases", Inorg. Chem. 2 (1970) 1.096-1101.

- [12] A. Pham, J. Lefaucheur, G. Lutts, B. Chai and J. Nicholls, "Incongruent melting fluoride crystals as new laser hosts", OSA Proceed. on Advanced Sol. Stat. Lasers, 15 (1993) 178-184.
- [13] A. Abrão, "Química e Tecnologia das Terras Raras", Série Tecnologia Mineral No. 66, CETEM/CNPq, 1994, cap. 1.
- [14] K.E. Johnson, J.R. Mackenzie, J. Chem. Soc. A (1968) 2644, apud A. Abrão, "Química e Tecnologia das Terras Raras", Série Tecnologia Mineral No. 66, CETEM/CNPq, 1994.
- [15] P.J. Walker, "Melt growth of rare-earth binary and complex halides", Prog. Crystal Growth Charact. 3 (1981) 103-119.
- [16] T. Kilbourn, J. Less Common Metals, 126 (1986) 101-106.
- [17] J. Scherzer, TMS Annual Meeting (1989), Eds. R.G. Bautista, M.W. Wong, pag. 317.
- [18] R. Möbius, W. Dietzold and F. Marrhes, "Zur differentialthermoanalyse der oxalhydrate der seltenen erdmetalle", J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1847-1853.
- [19] J.O. Sawyer, P. Caro and L. Eyring, "Herstellung, analyse und röntgenographische identifizierung der dioxymonocarbonate des lanthans und der lanthanidenelemente", monatshefte für chimie, 103 (1972) 355-366.
- [20] K. Foger, M. Hoang and T.W. Turney, "Formation and thermal decomposition of rare earth carbonates", J. Mat. Science 27 (1992) 77-82
- [21] R.P. Turcotte, J.O. Sawyer and L. Eyring, "On the rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition", Inorg. Chem. 8 (2) (1968) 238-246.
- [22] G.A.M. Hussein, "Formation, characterization, and catalytic activity of gadolinium oxide. infrared spectroscopic studies", J. Phys. Chem. 98 (1994) 9657-9664.
- [23] B.A.A. Balboul, "Thermal decomposition study of erbium oxalate hexahydrate", Thermochem. Acta, 351 (2000) 55-60.
- [24] R.C. Pastor, M. Robinson, "Impurity-conditioned Solid-solid Transition in simple halides", Mat. Res. Bull., 9 (1974) 569-578.
- [25] R.C. Pastor, M. Robinson, K.T. Miller, "Solid solutions:  $(1-x)\text{HoF}_3 \cdot x\text{ErF}_3$ ", Mat. Res. Bull. 9 (1974) 449-454.
- [26] G. Garton, P.J. Walker, Crystal growth of some rare earth trifluorides", Mat. Res. Bull. 13 (1978) 129-133.

- [27] B.P. Sobolev, I.D. Ratnikova, P.P. Fedorov, B.V. Sinitsyn, G.S. Shahkalamyan, "Polymorphism of  $\text{ErF}_3$  and position of a third morphotropic transition in the lanthanide trifluorides series", *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 999-1004.
- [28] P. Blanchfield, T. Hailing, A.J. Miller, G.A. Saunders e B. Chapman, "Vibrational anharmonicity of oxide and fluoride scheelites", *J. Phys. C* 20 (1983) 3851-3858.
- [29] E. Garcia, R.R. Ryan, "Structure of laser host material  $\text{LiYF}_4$ ", *Acta Crystallogr. C* 49 (1993) 2053-2054.
- [30] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. A*, 32 (1976) 751-767.
- [31] C. Keller, H. Schmutz, "Die reaktion von lithiumfluorid mit den trifluoriden der lanthaniden und einiger actiniden", *J. Inorg. Chem.* 27 (1965) 900-901.
- [32] A.L. Harmer, A.Linz, D.R. Gabbe, "Fluorescence of  $\text{Nd}^{3+}$  in lithium yttrium fluoride", *J. Phys Chem. Solids* 30 (1969) 1483-1491.
- [33] J.L. Remski, L.T. James, K.H. Goen, B. di Bartolo, A. Linz, "Pulsed laser action in  $\text{LiYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  at 77 K", *IEEE J. Quantum Electron.* QE-5 (1969) 214.
- [34] D. Gabbe e A.L. Harmer, "Scheelite structure fluorides: the growth of pure and rare earth doped  $\text{LiYF}_4$ ", *J. Crystal Growth* 3/4 (1968) 544.
- [35] W.A. Shand, *J. Crystal Growth* 5 (1969) 143, apud P.J. Walker, "Melt growth of rare-earth binary and complex halides", *Prog. Crystal Growth Charact.* 3 (1981) 103-119.
- [36] I.A. Ivanova, A.M. Morozov, M.A. Petrova, I.G. Podkolzina, P.P. Feofolov, "Preparation and properties of single crystals of double fluorides of lithium and rare earth", *Inorg. Mater.* 11 (1975) 1868-1871.
- [37] R.C. Pastor, M. Robinson, M. Akutagawa, "Congruent melting and crystal growth of  $\text{LiRF}_4$ ", *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 501-510.
- [38] D.A. Jones, B. Cockayne, R.A. Clay, P.A. Forrester, "Stockbarger crystal growth, optical assessment and laser performance of holmium-doped yttrium erbium lithium fluoride", *J. Crystal Growth* 30 (1975) 21-26.
- [39] J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, J.G. Plant, 'A DTA study of zone refined  $\text{LiRF}_4$  (R= Y, Er)", *J. Mat. Science* 11 (1976) 1807-1816.
- [40] J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, 'A study of the  $\text{LiYF}_4$  -  $\text{LiErF}_4$  pseudo-binary system", *J. Mat. Science* 12 (1977) 670-674.

- [41] H. Safi, I.R. Harris, B. Cockayne, J.G. Plant, "A study of the oxidation products of some  $\text{LiRF}_4$  phases", *J. Mat. Science* 16 (1981) 3203-3210.
- [42] B. Cockayne, J.G. Plant, R.A. Clay, "The Czochralski growth and laser characteristics of  $\text{Li(Y, Er, Tm, Ho)F}_4$  and  $\text{Li(Lu, Er, Tm, Ho)F}_4$  scheelite single crystals", *J. Crystal Growth* 54 (1981) 407-413.
- [43] I.R. Harris, H. Safi, N.A. Smith, M. Altunbas, B. Cockayne and J.G. Plant, "The relationship between crystal growth behaviour and constitution in the systems  $\text{LiF-LuF}_3$ ,  $\text{LiF-ErF}_3$  and  $\text{LiF-YF}_3$ ", *J. Mat. Science* 18 (1983) 1235-1243.
- [44] P.J. Walker, "Melt growth of  $\text{LiHoF}_4$ ", *J. Crystal Growth* 49 (1980) 77-80.
- [45] G.J. Quarles, L. Esterowitz, G.H. Rosenblatt, R. Uhrin, R.F. Belt, "Crystal growth and spectroscopic properties of  $\text{U}^{3+}:\text{LiYF}_4$ ", *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, 1992, vol. 13, Eds. L.L. Chase e A.A. Pinto, 306-309.
- [46] J.P. Jenssen, M.A., M.A. Noginov, A. Cassanho, "U:YLF, a prospective 2.8  $\mu\text{m}$  laser crystal", *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, 1992, vol. 15, Eds. A.A. Pinto e T.Y. Fan, 463-467.
- [47] M. E. Simoni, S. Hubert, J.Y. Gesland, "Reduction by  $\gamma$ -irradiation of tetravalent uranium in  $\text{LiYF}_4:\text{U}$  crystal for laser application", *Opt. Mat.* 4 (1995) 657-662.
- [48] X. X. Zhang, M. Bass, A. B. Villaverde, J. Lefaucheur, A. Pham and B.H.T. Chai, "Efficient laser performance of  $\text{Nd}:\text{GdLiF}_4$ : A new laser crystal", *Appl. Phys. Lett.* 62(11) (1993) 1197-1199.
- [49] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam and A. Meijerink, *J. Lumin.* 82 (1999) 93-104.
- [50] A.A. Kaminskii, K. Ueda, N. Uehara, "New laser-diode-pumped cw laser based on  $\text{Nd}^{3+}$ -ion doped tetragonal  $\text{LiLuF}_4$  crystal", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L586-588.
- [51] P. Rogin and J. Hulliger, "Growth of  $\text{LiYF}_4$  by the seeded vertical gradient freezing technique", *J. Crystal Growth* 172 (1997) 200-208.
- [52] P. Rogin and J. Hulliger, "Liquid phase epitaxy of  $\text{LiYF}_4$ ", *J. Crystal Growth* 179 (1997) 551-558.
- [53] R. Burkhalter, P. Rogin, A. Eckau, C. Buchal and J. Hulliger, "Structuring of  $\text{LiYF}_4$  for 1-D waveguide laser investigations by chemical wet etching techniques", *J. Crystal Growth* 206 (1999) 187-196.

- [54] I.M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, L. Gomes, L. G. Tarelho, W. de Rossi, J. R. Berreta, F. E. Costa, N. U. Wetter, G.E. C. Nogueira, D. M. Zezell, N. D. Vieira Jr. and S. P. Morato. "Growth of  $\text{LiYF}_4$  crystals doped with holmium, erbium and thulium", *J. Crystal Growth* 166 (1996) 423-428.
- [55] R. Bougon, J. Ehretzman, J. Portier, A. Tressaud, "Preparative methods in solid state chemistry", Ed. P. Hagenmuller, Academic Press, 1972, "Preparative methods for solid fluorine compounds", p. 401.
- [56] G. Guggenheim, "Growth of highly perfect fluoride single crystals for optical masers", *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2482-2485.
- [57] R.C. Pastor, A.C. Pastor, "Crystal growth in a reactive atmosphere", *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 117-124.
- [58] R.C. Pastor, M. Robinson, "Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere: part III, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 1327-1334.
- [59] R.C. Pastor, A.C. Pastor, "Solid solutions of metal halides under a reactive atmosphere", *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 1043-1050.
- [60] R.C. Pastor, "Crystal growth of metal fluorides for  $\text{CO}_2$  laser operation. I. The necessity of the RAP approach", *J. Crystal Growth* 200 (1999) 510-514.
- [61] W.G. Pfann, "Principles of zone refining", *Trans. AIME J. Metals* 7 (1952) 747-753.
- [62] N.W. Lord, *Trans. A.I.M.E.* 197 (1953) 1531, apud Ed. B.R. Pamplin, "Crystal Growth", London, Pergamon Press, 1975.
- [63] H. Reiss, *Trans. A.I.M.E.* 197 (1954) 1054, apud Ed. B.R. Pamplin, "Crystal Growth", London, Pergamon Press, 1975.
- [64] G.K. Teal and J.B. Little, "Growth of germanium crystals", *Phys. Rev.* 78 (1950) 647.
- [65] W.A. Tiller, "The science of crystalization, macroscopic phenomena and defect generation", Cambridge University Press, 1992, cap.3.
- [66] G. Castellan, *Fundamentos de Físico-química*, Ed. LTC, 1995, cap. 10, 11 e 12.
- [67] Y. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, MIT series in material science and engineering, Ed. John Wiley and Sons, Inc., 1997, cap. 4.
- [68] J.F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, Ed. Prentice Hall, 1996, cap. 5.

- [69] L.H. Van Vlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Ed. USP, 1973, cap. 6.
- [70] D. Schultze, "Applications of the differential thermal analysis for monocrystals preparation", *Thermochimica Acta* 190 (1991) 77-110
- [71] Wesley WM. Wendlandt, *Thermal Analysis*, Ed. P.J. Elving, J.D. Winefordner, J. Wiley, cap.5 e 6, pag. 213.
- [72] W. Gutt e A.J. Majumdar, *Differential Thermal Analysis*, Ed. R.C. Mackenzie, Academic Press, 1972, Cap. 29, pag. 79.
- [73] B. Pope and M.D. Judd, *Differential Thermal Analysis*, Heyden, 1980, cap. 3, pag. 22
- [74] L.M. D'Assunção, I. Giolito, M. Ionashiro, "Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium", *Thermochimica Acta*, 137 (1989) 319-330.
- [75] L.M. D'Assunção, M. Ionashiro, D.E. Rasera, I. Giolito, "Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium in CO<sub>2</sub> atmosphere" *Thermochimica Acta*, 219 (1993) 225-233.
- [76] B. Cockayne, "Technologies for removing solidified melts from precious metal crucibles subsequent to Czochralski growth", *J. Crystal Growth* 142 (1994) 357-361.
- [77] Z. Sulcek and P. Povondra, "Methods of decomposition in inorganic analysis", CRC press, 1989.
- [78] N.M.P Moraes, and H.M. Shihomatsu, *J. Chromatography A*, 679 (1994) 387-391
- [79] N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu and I.M. Ranieri, 7<sup>th</sup> Latin-American Congress on Chromatography and Related Techniques (VII COLACRO), Águas de São Pedro – SP, March (1998).
- [80] I.M. Ranieri, N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu and S.P. Morato, XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço-MG, pg. 247, Maio 1999.
- [81] C. Burnham, *Least Squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters (LCLSQ) – version 8.4*, Harvard University, 1991.
- [82] M. Fornoni, A. Bulou, J.M. Breteau, J.Y. Gesland, M. Rousseau, "Neodymium concentration measurements in Nd:YLF laser rods: a nondestructive method", *Applied Optics* 29 (12) (1990) 1758-1762.

- [83] B. Cockayne, J.G. Plant and R.A. Clay, "The Czochralski growth and laser characteristics of  $\text{Li}(\text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho})\text{F}_4$  and  $\text{Li}(\text{Lu}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho})$  scheelite single crystals", *J. Crystal Growth* 54 (1981) 407-413.
- [84] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17-26.
- [85] L. Vegard, H. Dale, *Z. Krist.* 67 (1928) 148-161.
- [86] M.I. Zaki, N. Sheppard, "An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface reactions of 2-propanol on ceria", *J. Catalysis* 80 (1983) 114-122.
- [87] D.J. Ahn, A. Berman, D. Charyck, "Probing the dynamics of template-directed calcite crystallization with in situ FTIR", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12455-12461.
- [88] J.H. Müller, T. Petzel, B. Hormann, "Phase study of the binary system  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{LuF}_3$  in the range 1000-1750K", *Thermochim. Acta* 298 (1997) 109-114.
- [89] K. Niihara, S. Yajima, "Studies of rare earth oxyfluorides in the high-temperature region", *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 20-23.
- [90] K. Niihara, S. Yajima, "The chemical structure and nonstoichiometry of rare earth oxyfluoride", *Bull. Chem. Soc. Japan* 44 (1972) 643-648.
- [91] D.B. Shinn, H.A. Eick, "Phase lanthanide oxide fluorides", *Inorg. Chem.* 8 (1968) 232-235.
- [92] JCPDS-ICDD- Ficha No. 27-1236.
- [93] JCPDS-ICDD- Ficha No. 12-0788.
- [94] B. Cockayne, K.H. Lloyd, J.S. Abell and I.R. Harris, "A characterization of the solidification behaviour of a  $\text{LiY}_{0.416}\text{Er}_{0.5}\text{Tm}_{0.017}\text{Ho}_{0.017}\text{F}_4$  Stockbarger single crystal", *J. Crystal Growth* 36 (1976) 205-211.



M22133



*instituto de pesquisas energéticas e nucleares*

Travessa "R", nº 400 - Cidade Universitária - Butantã  
São Paulo - CEP: 05508-900

Tel.: (011) 3816-9000 - Fax: (011) 3812-3546  
<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.