



BR0645214

BRU 6 45214



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

206

**SÍNTESE E CRESCIMENTO DE CRISTAIS FLUORETOS
DOPADOS COM TERRAS RARAS: LiCAF:Er E
BLF:TR(TR=Yb³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺)**

AUGUSTO THADEU VIDAL

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

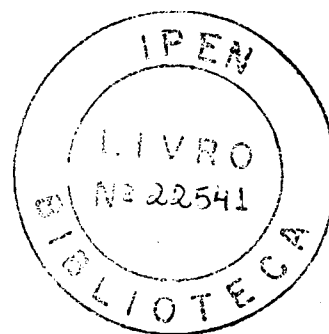
Orientadora:
Dra. Sonia Licia Baldochi

**São Paulo
2001**

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

**Síntese e crescimento de cristais fluoretos dopados com terras
raras: LiCAF:Er e BLF: TR (TR=Yb³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺)**

AUGUSTO THADEU VIDAL



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientadora: Dra. Sonia Lícia Baldochi

SÃO PAULO

2001

**Dedico este trabalho aos meus pais
e a Sandra, minha esposa.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Dra. Sonia Lícia Baldochi pela orientação, incentivo e colaboração durante o tempo de pesquisa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN, por me receber nesta instituição e permitir a realização do projeto e ao IPEN pela infra-estrutura,

Dr. Nilson Vieira Júnior, pelo apoio e colaboração,

À Dra. Izilda Márcia Ranieri pelo fornecimento dos compostos terra rara utilizados neste trabalho,

À Msc. Maria del Carmen Ruiz pelo apoio e amizade.

Ao Luiz Vicente, Gregório, Felipe, Fábio, Artur, Sandro Stolfz,

À todos do IPEN, sala de bolsistas, da oficina do C.L.A. e setores diversos

Aos meus queridos familiares, pôr estarem torcendo pelo meu sucesso,

Expresso, especialmente, minha gratidão aos meus pais e minha esposa, Sandra, pelo apoio e incentivo constantes, mesmo nos momentos mais difíceis, além do carinho, amizade e compreensão ao longo desses anos.

AUGUSTO

Síntese e crescimento de cristais fluoretos dopados com terras raras: LiCAF:Er e BLF: TR (TR=Yb³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺)

Augusto Thadeu Vidal

RESUMO

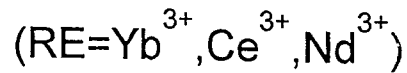
Neste trabalho, foram estudados os processos de preparação e crescimento dos compostos BaLiF₃ (BLF) e LiCaAlF₆ (LiCAF), dopados com terras raras (TR= Yb³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Er³⁺). Os compostos BLF e LiCAF foram sintetizados sob atmosfera de HF e crescidos sob atmosfera de CF₄, a partir do método Czochralski.

No crescimento dos cristais de BLF foi utilizada uma composição de partida de BaF₂ (44 mol%):LiF (56 mol%). Os elementos Yb³⁺, Ce³⁺ e Nd³⁺, foram incorporados no composto em substituição ao BaF₂, na concentração de 2 mol%. Observou-se uma baixa incorporação dos elementos TR, constatado pela falta de coloração dos cristais obtidos, bem como por análises de concentração.

Foram crescidos cristais de LiCAF:Er com concentrações de 0,5 e 2 mol%, além de cristais de LiCAF:Er co-dopados com Na (LiCAF:Er:Na) na concentração de 1 mol%. Experiências de crescimento deste composto dopado, resultaram em cristais, com grande concentração de defeitos e baixa incorporação do dopante, a qual não pôde ser otimizada com a co-dopagem com sódio.

Os parâmetros de rede *a* e *c*, à temperatura ambiente, para os cristais de LiCAF, LiCAF:Er e LiCAF:Er:Na, foram determinados pelo método de Rietveld. No estudo do comportamento dos parâmetros de rede em função da variação de temperatura no LiCAF:Er observou-se para direção *c* um comportamento não compatível com as propriedades térmicas do LiCAF. A partir da temperatura de 300°C os resultados indicam a formação de uma segunda fase além da fase LiCaAlF₆.

Synthesis and growth of fluoride crystals doped with rare earth elements: LiCAF:Er and BLF:RE



Augusto Thadeu Vidal

ABSTRACT

In this work, were studied the preparation processes and growth of $BaLiF_3$ (BLF) and $LiCaAlF_6$ (LiCAF) compounds doped with rare earths ($RE = Yb^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}$). Doped BLF and LiCAF compounds were synthesized under HF atmosphere and grown under CF_4 atmosphere by the Czochralski method.

In the growth of BLF crystals the starting composition was BaF_2 (44%) : LiF (56%). Yb, Ce and Nd ions were added to the BLF compound considering Ba as the substitutional site with a 2 mol% concentration. A low incorporation of RE elements was observed not only by the absence of color in the crystals grown but also by the chemical analysis of incorporated dopants.

LiCAF:Er crystals were grown with 0.5 and 2 mol% concentrations. Co-doped LiCAF:Er:Na were also grown with 1 mol% concentration for each dopant. The experiments showed large segregation in the central part of the crystals and a low incorporation of Er ions in this lattice. The low incorporation problem could not be solved with the co-doping process.

In this work, the Rietveld method has been employed in the study of the behavior of the hexagonal *a* and *c* cell parameters for LiCAF, LiCAF:Er and LiCAF:Er:Na compounds. The variations of the parameters as a function of temperature was measured for LiCAF:Er. In this case the *c* parameter behave in a way that is not compatible to the thermal properties of LiCAF. For 300 to 600°C measurements a new phase was observed but not identified.

ÍNDICE

1. Introdução.....	01
2. Materiais.....	04
2.1 Elementos Terras Raras.....	05
2.2 Matriz LiCaAlF_6 (LiCAF).....	07
2.3 Matriz BaLiF_3 (BLF).....	11
3. Métodos.....	14
3.1 Síntese de Fluoretos.....	15
3.2 Fusão por Zona.....	17
3.3 Técnica de Crescimento Czochralski	26
4.Procedimento Experimental.....	32
4.1 Sistema de Síntese.....	32
4.2 Sistema de Refino por Zona.....	33
4.3 Forno de Crescimento Czochralski.....	34
4.4 Técnicas de Caracterização.....	36
4.4.1 Absorção Óptica.....	36
4.4.2 XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy)...	37
4.4.3 Análise Térmica.....	40
4.4.4 Análise pôr Ativação neutrônica (AN).....	41
4.4.5 Difração de Raios-X (DRX).....	43
5.Resultados.....	44
5.1 Síntese e Crescimento do BaLiF_3	44
5.2 Síntese e Crescimento do LiCaAlF_6	57
6.Conclusão.....	76
7.Referências Bibliográficas.....	79

1. INTRODUÇÃO

Vários sistemas lasers foram obtidos até o presente a partir de elementos de terras raras introduzidos em matrizes de fluoretos. A principal característica dos fluoretos é a sua alta transparência; nestes materiais a transmissão se estende desde o ultravioleta distante até o infravermelho, resultando na menor absorção fundamental absoluta em comparação a outros materiais, como por exemplo, os óxidos. Somado a isto, tem-se o fato que muitos compostos fluoretos exibem uma alta solubilidade para íons de terras raras.

Nas últimas décadas estes sistemas possibilitam emissões laser desde o ultravioleta (UV) até o infravermelho (IR) compreendendo a região de maior absorção da água ($3\mu\text{m}$), particularmente importante por envolver aplicações nas áreas da medicina e odontologia. O uso destes lasers permite, por exemplo, o aumento de precisão nos cortes do tecido biológico, quando comparado aos lasers utilizados atualmente; menor elevação da temperatura na estrutura do dente durante a incidência do laser; tornando mais eficiente a remoção de tecidos dentais duros como o esmalte e dentina.

Lasers totalmente de estado sólido, na região UV, são desenvolvimentos bem recentes¹. Emissão laser no UV foi inicialmente demonstrada em cristais de $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$ e $\text{LaF}_3:\text{Ce}$, bombeados por um laser de KrF. Entretanto, estes sistemas

apresentavam sérios problemas devido à formação de centros de cor nos cristais, essencialmente devido à absorção da luz de bombeamento. Por esta razão, estes lasers foram abandonados por vários anos. Contudo, a poucos anos atrás, foram obtidos resultados surpreendentes com as matrizes $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}$ (LiCAF:Ce) e $\text{LiSrAlF}_6:\text{Ce}$ (LiSAF:Ce)². Estes sistemas são os candidatos mais promissores na atualidade para obtenção de lasers totalmente de estado sólido ("all-solid-state-lasers") na região do UV, sendo potencialmente interessantes devido à sua praticidade de operação, em particular, para sensoriamento ambiental³.

Nos últimos anos, o potencial dos cristais de LiCAF e LiSAF como matriz hospedeira para íons laser ativos foi também bastante evidenciado para o Cr (lasers no IV). Publicações recentes, relatam também a potencialidade de utilização destes cristais puros em aplicações relacionadas a fotolitografia. Entretanto, são raros os estudos das propriedades das matrizes LiCAF (ou LiSAF) dopados com outros elementos das terras raras além do Ce e Nd (existem estudos das propriedades da matriz LiCAF:Nd como filtro óptico seletivo de comprimento de onda na região VUV⁴).

Dubinski et al.⁵ relatam o composto BaLiF_3 (BLF) dopado com Ce, também como um candidato a laser sintonizável na região de UV, com possível emissão em 350nm a partir do bombeamento pelo quarto harmônico de um laser de Nd. Estudos sobre o crescimento deste cristal demonstraram que se obtém baixa incorporação de cério nesta matriz, o que pode representar um problema para obtenção de ação laser neste sistema⁶. Contudo, existem investigações visando outras aplicações, tais como a propriedade de cintilação desta matriz co-dopada com cério e rubídio para discriminação de nêutrons térmicos em radiações γ ^{7,8}.

As diversas aplicações dos compostos BLF e LiCAF, puros e dopados com elementos de terras raras, em particular para aplicações ópticas, constituiu a motivação deste estudo. O objetivo do presente trabalho foi o estudo dos processos de crescimento dos cristais $BaLiF_3$ e $LiCaAlF_6$, dopados com terras raras (TR), onde TR= Ce, Yb, Nd, Er; visando a caracterização de suas propriedades para determinação futura de seu potencial como candidatos a matrizes laser ativas. Até o presente não existe na literatura, estudos espectroscópicos detalhados que demonstrem as propriedades ópticas destes cristais dopados com elementos TR.

Neste estudo foram investigados os processos de síntese dos fluoretos base e compostos de partida para o crescimento; os parâmetros de crescimento no método Czochralski, para obtenção de cristais com boa qualidade óptica; e a incorporação dos elementos terras raras nas matrizes estudadas. Nos capítulos a seguir serão apresentadas: informações sobre as matrizes alvo deste estudo (capítulo 2); uma breve revisão dos métodos de crescimento e técnicas de caracterização utilizados (capítulos 3 e 4); descrição e discussão dos resultados obtidos (capítulos 5 e 6).

2. MATERIAIS

As matrizes hospedeiras têm uma importância fundamental para a obtenção de uma ação laser eficiente. Estas devem possuir propriedades ópticas, mecânicas e térmicas capazes de suportar severas condições de operação laser. Entre as propriedades desejáveis, podemos citar alta resistência mecânica, ausência de tensões internas, facilidade de fabricação e baixo custo.

É importante reconhecer que muito raramente todas as propriedades laser desejáveis são encontradas simultaneamente em uma única matriz. Assim, por exemplo, materiais ópticos com alta resistência mecânica e térmica são, em geral, aqueles com alto ponto de fusão. Esta característica implica em altos custos para o crescimento do cristal. Os óxidos são materiais robustos mecanicamente, porém, os quais tendem a apresentar efeito de lente térmica significativo. Nesta perspectiva, os cristais laser ativos de fluoretos constituem uma conhecida classe de materiais que oferecem certas vantagens para aplicações específicas em relação aos tecnologicamente mais avançados, os óxidos. Por exemplo, em geral íons de Nd^{3+} têm aproximadamente o dobro do tempo de vida de emissão em matrizes fluoretos quando comparado às matrizes de óxidos; resultando conseqüentemente em uma capacidade superior para armazenar energia, o que é particularmente interessante em lasers com bombeamento por diodo. Paralelamente, os fluoretos são conhecidos por sua menor resistência térmica e

mecânica, mas seu baixo ponto de fusão permite o crescimento dos cristais com custos menores.

2.1 - Elementos das terras raras ⁹

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), "lantânídeo" 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" 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)¹⁰. 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. Ao contrário, o Y se encontra na natureza acompanhando os lantânídeos com propriedades químicas similares aos compostos de térbio (Tb) e de disprósio (Dy).

Na série dos lantânídeos, 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 $4f^n$ (n de 1 a 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 lantânídeo ao seguinte pela adição de um elétron f, sendo esta a principal razão para que suas propriedades químicas sejam tão similares.

As terras raras apresentam-se mais freqüentemente no estado trivalente e o caráter das ligações é essencialmente iônico. No estado bivalente apresentam-se comumente o neodímio, o samário (Sm), o európio (Eu), o túlmio (Tm) e o itérbio. As terras raras formam uma infinidade de compostos que em muitos casos podem ser classificados numa série de compostos isoestruturais¹¹. 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).

Os materiais para operação laser devem possuir linhas de fluorescência bem definidas, bandas de absorção intensas e tempo de decaimento metaestável longos para o armazenamento de energia. Estas características são geralmente apresentadas pelos lantanídeos incorporados em matrizes sólidas, sendo estes íons adequados para a utilização como íons ativadores dos lasers de estado sólido, já que possuem níveis com transições fluorescentes cobrindo quase toda a região do visível ao infravermelho (comprimentos de onda de emissão variando de 0,3 até 4 μm). Atualmente todos os elementos lantanídeos demonstraram ter capacidade como íons ativadores de meios laser ativos (embora com diferentes atuações) quando incorporados em matrizes cristalinas apropriadas¹².

Cristais de fluoretos do tipo LiTRF_4 (TRLF) começaram a ser investigados no final da década de 60 para estudos das propriedades espectroscópicas¹³ e de laser¹⁴. Nesta família de materiais a matriz laser ativa mais conhecida é o $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ entretanto, vários outros dopantes já foram estudados em cristais de LiTRF_4 . Os mais utilizados são o Ce, Pr, Nd, Ho, Er, Tm e o Yb. Atualmente,

novos fluoretos dopados com íons de terras raras (3+) vem sendo pesquisados, dentre eles os cristais da família LiCaAlF_6 objeto de estudo deste trabalho conjuntamente à matriz BaLiF_3 .

2.2 - Matriz LiCaAlF_6 (LiCAF)

Em 1971, Viebahn¹⁵ preparou o composto LiCaAlF_6 o qual é classificado como sendo do tipo colquerita, mineral que possui este nome em referência à região de Colqueri, em La Paz, Bolívia, onde foi descoberto. O mesmo apresenta estrutura cristalina trigonal, pertencendo ao grupo espacial $\bar{P}31C$ e parâmetros de rede $a = 4,996\text{Å}$ e $c = 9,636\text{Å}$. A FIG. 2.1 mostra uma representação da estrutura cristalina do LiCAF.

O diagrama ternário $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ ainda não foi completamente investigado. A FIG. 2.2 mostra o diagrama apresentado por Klimm et al^{16,17}. O sistema parcial $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-CaF}_2$ é conhecido como sendo um eutético simples,

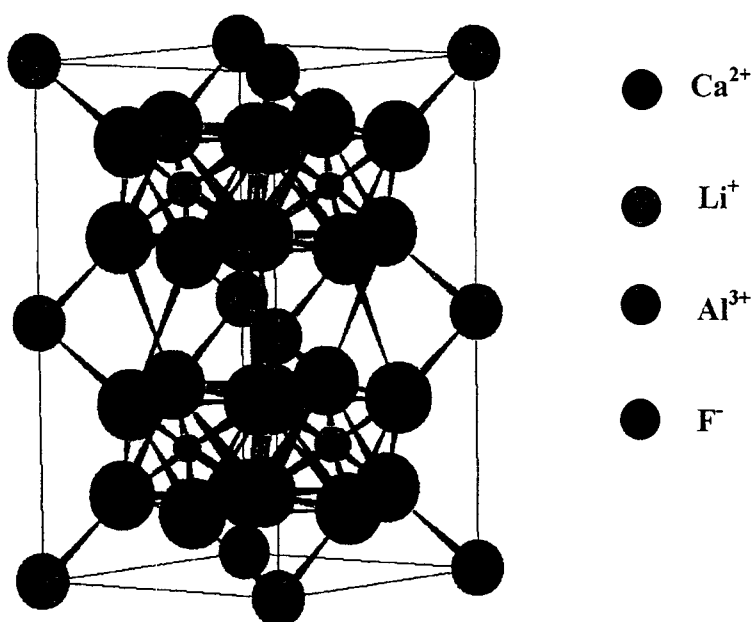


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do composto LiCAF

tendo sido investigado por Vrbenska e Malinovsky¹⁸. O composto Li_3AlF_6 apresenta fusão congruente em 1063K e do composto LiAlF_4 , cujo ponto de fusão não é especificado, é apenas mencionado que o mesmo evapora de misturas de AlF_3 e Li_3AlF_6 . O sistema $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ é um eutético ($T_{\text{eut}} = 765^\circ\text{C}$, em 79 mol% de LiF).

Craig et al.¹⁹ estudaram o sistema binário $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$ identificando dois compostos de fusão incongruente CaAlF_5 ($T_f = 873^\circ\text{C}$) e Ca_2AlF_7 ($T_f = 845^\circ\text{C}$) e um ponto eutético em 836°C , em 37,5 mol% de AlF_3 , próximo do composto Ca_2AlF_7 . No sistema binário $\text{LiF}-\text{AlF}_3$, investigado por Holm et al.²⁰, somente o composto Li_3AlF_6 foi identificado por medidas de DTA e análise por difração de raios-X. O composto LiAlF_4 forma-se na fase gasosa e possui alta pressão de vapor²¹.

Observa-se da FIG. 2.2 que o LiCaAlF_6 é o único composto tétrário no diagrama de fases. De acordo com a literatura o composto LiCAF funde a temperatura de 815°C e apresenta alta pressão de vapor²². Foi comprovado experimentalmente que alguns de seus componentes sofrem vaporização durante o processo de fusão, observando-se considerável perda de Li e Al . Uma análise das curvas de pressão de vapor versus temperatura para alguns componentes, mostrada na FIG. 2.3, comprova a possibilidade de perdas por evaporação.

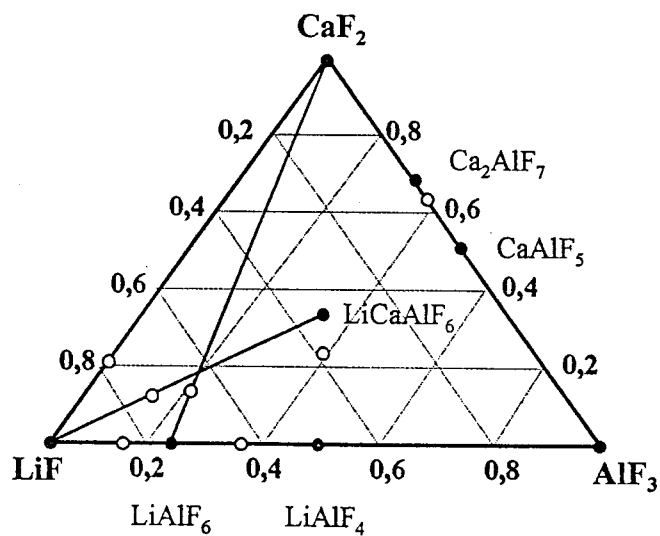


Figura 2.2 Diagrama do sistema LiF-CaF₂-Al₃ [Klim et al.]

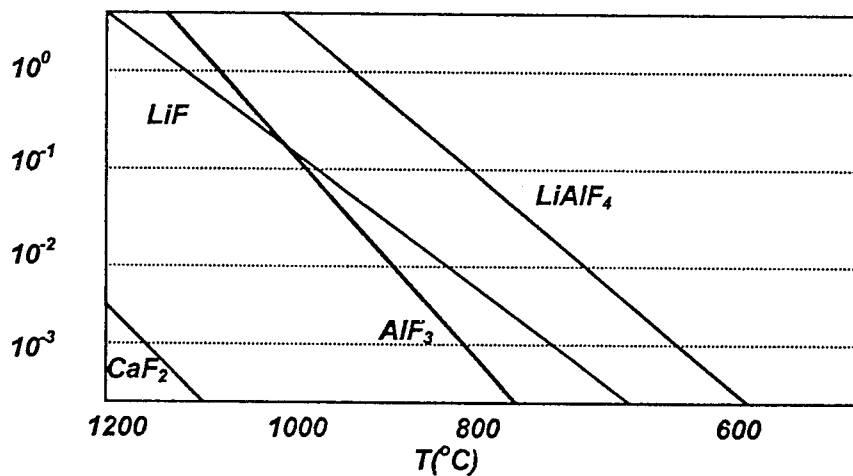


Figura 2.3 - P e são de vapor versus temperatura para alguns compostos do sistema LiF-CaF₂-AlF₃

No processo de crescimento esta característica adicionada a alta pressão de vapor dos componentes dificulta a obtenção de cristais com alta qualidade óptica. A perda dos componentes por evaporação resulta na

formação de defeitos durante o processo de cristalização, como por exemplo, a precipitação de CaF_2 observada nestes cristais.

A baixa qualidade óptica é um dos pontos críticos para utilização desta matriz como meio laser ativo. Tipicamente são observadas perdas por espalhamento muito altas relativas a presença de partículas com tamanho variando de sub-micron a $10\mu\text{m}^{3,23}$ sendo relatados centros de espalhamento em planos de defeitos ao longo da direção $[100]^{24}$. Estes defeitos foram observados no LiCAF puro, LiCAF:Cr e LiCAF:Ce, através de simples análise visual quando o cristal é iluminado com fonte luminosa. Observa-se uma série de planos paralelos atravessando o diâmetro da amostra. Estes defeitos podem ser devido à impurezas (água e/ou oxigênio) contidas nos materiais de partida e/ou na atmosfera de crescimento, ou ainda, devido as peculiaridades do diagrama de fase do sistema ternário $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3$.

Até o presente momento, não existe consenso quanto à formação e/ou ao processo de eliminação destes defeitos. Tem-se conseguido alguns resultados no sentido de diminuir os mesmos, através da purificação dos materiais de partida e tratamento térmico pós-crescimento. Este procedimento foi testado principalmente em LiCAF:Cr, não havendo resultados sobre o LiCAF:Ce.

A TAB. 2.1 resume algumas propriedades físicas do cristal LiCAF encontradas na literatura.

Tabela 2.1 - Propriedades Físicas do cristal LiCaAlF_6 ^{25, 26}

Parâmetro	Valor
Peso Atômico	$M = 187,99\text{g}$
Ponto de Fusão	$T = 815^\circ\text{C}$
Densidade	$\rho_{(\text{sólido})} = 2,98 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ $\rho_{(\text{líquido})} = 2,50 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Coefficiente de expansão térmica	$\alpha = 22,0 \text{ (}10^{-6}\text{K}^{-1}\text{)} \perp \text{ eixo c}$ $\alpha = 3,6 \text{ (}10^{-6}\text{K}^{-1}\text{)} // \text{ eixo c}$
Condutividade térmica	$\kappa = 4,58 \text{ [W/(mK)]} \perp \text{ eixo c}$ $\kappa = 5,14 \text{ [W/(mK)]} // \text{ eixo c}$

2.3 - BaLiF_3 (BLF)

O BLF é uma matriz pertencente à família das perovskitas, com a particularidade de ser uma fluoroperovskita invertida, onde os cátions Ba^{2+} e Li^+ ocupam posições invertidas quando comparadas com as fluoroperovskitas convencionais. Possui estrutura cristalina cúbica, pertence ao grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$ e parâmetro de rede $a = 3,995 \text{ \AA}$ (FIG. 2.4)²⁷. Apesar da simetria local ser a mesma que a das fluoroperovskitas convencionais, o número de coordenação é diferente e portanto a interação dos íons substitucionais ao Ba^{2+} é mais forte.

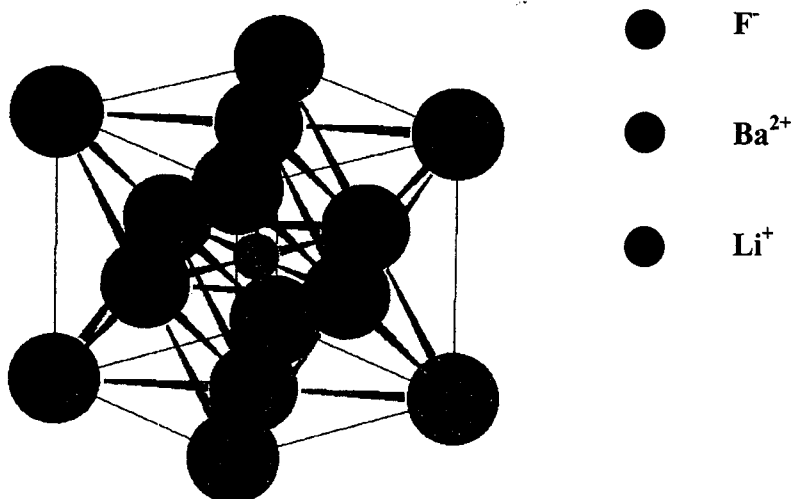


Fig. 2.4 - Estrutura cristalina do BLF

O composto BLF foi inicialmente estudado por Neuhaus et al.²⁸ em 1967, com base no diagrama de fases do sistema LiF - BaF₂ apresentado na FIG. 2.5. Observa-se um ponto eutético a T= 746°C e um ponto peritético a T= 826 °C. A partir da reação peritética forma-se a fase estequiométrica BLF, sendo este um composto de fusão incongruente. Nesta condições a composição ideal de crescimento é 44 mol% BaF₂ : 56 mol% LiF, ou seja, é necessário manter um excesso de LiF no líquido em fusão para obter-se a cristalização da fase estequiométrica. A TAB. 3.2 mostra algumas propriedades físicas do cristal BaLiF₃.

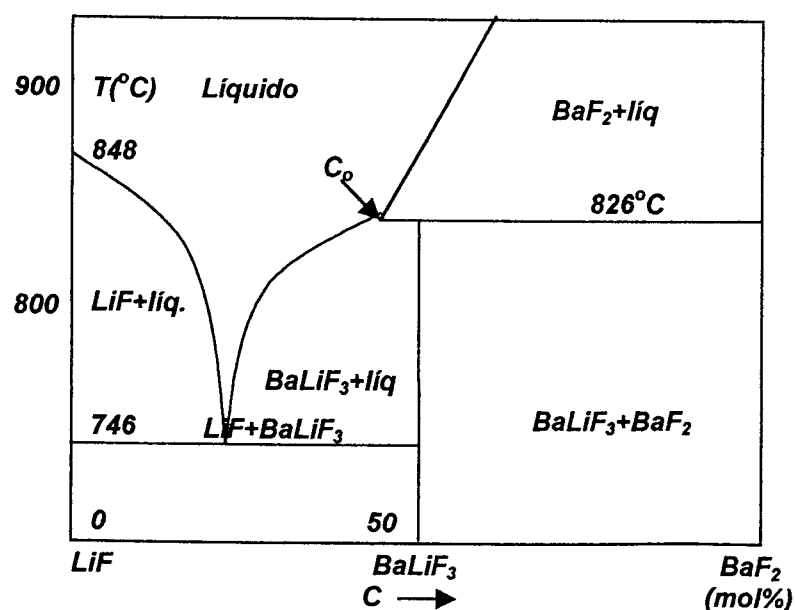


Figura 2.5 - Diagrama de fases do sistema LiF - BaF₂²⁹.

Tabela 2.2 - Propriedades Físicas do Cristal BaLiF_3^{30} .

Parâmetro	Valor
Peso Atômico	$M = 201,2662\text{g}$
Densidade	$\rho_{\text{(sólido)}} = 5,243 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ $\rho_{\text{(líquido)}} = 3,3 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Difusividade térmica	$d = 0,037 \pm 0,005 \text{ (cm}^2\text{/s)}$
Temperatura de Fusão	$T = 826^\circ\text{C}$

3. MÉTODOS

O flúor é o menor elemento da família VII-A da tabela periódica. Apesar da relativa abundância na natureza, foi isolado pela primeira vez em 1886, apresentando extrema reatividade. Devido à sua alta eletronegatividade, o flúor e alguns de seus derivados reagem espontaneamente com muitos compostos, resultando em reações fortemente exotérmicas.

A preparação de fluoretos apresenta em comum, o fato de requerer atenção especial quanto às condições de segurança para a operação com o flúor e outros agentes fluorinantes. Estes materiais, geralmente, são tóxicos e corrosivos na presença de vapores de água e sua manipulação exige rígidas normas de segurança e equipamentos apropriados²⁹. Além disto, compostos de flúor são em geral, sensíveis à presença de umidade e oxigênio, o que limita sua manipulação à ambientes secos e/ou atmosferas controladas.

A pureza dos materiais de partida é um dos fatores mais importantes no crescimento de cristais de fluoretos para aplicações ópticas. A escolha de materiais comerciais de alto grau de pureza nem sempre assegura o crescimento de um cristal de alta qualidade, primeiro devido ao fato de que a manipulação de

fluoretos sem procedimentos adequados pode facilmente resultar em contaminação, devido à presença de umidade e oxigênio, ambos sempre presentes no ambiente de trabalho. Segundo, porque os fluoretos comerciais raramente apresentam o grau de pureza necessário, em relação a impurezas de oxigênio. Em geral, os compostos comerciais são classificados com pureza de 99,999% em relação ao cátion. Impurezas OH^- , COH^- , NO_2^- , etc, apresentam modos vibracionais na região do infravermelho e sua presença, mesmo em pequenas concentrações, pode ser extremamente prejudicial a um cristal laser ativo³⁰.

Fluoretos simples como os haletos alcalinos³¹ (LiF , NaF , RbF) ou fluoretos alcalinos terrosos (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2), podem ser crescidos diretamente a partir de reagentes comerciais submetidos a um tratamento preliminar para eliminação de umidade e impurezas derivadas de oxigênio. Contudo, cristais mais complexos, como, por exemplo, o LiCaAlF_6 , precisam ser cuidadosamente sintetizados antes do processo de crescimento. Dentre os métodos de síntese de fluoretos, o mais adequado à preparação de fluoretos ultra-puros, para o crescimento de cristais laser ativos, é a síntese a partir de reações gás-sólido, a qual descreveremos a seguir.

3.1. Síntese de Fluoretos

Através das reações gás-sólido pode-se obter fluoretos diversos em condições estritamente anídras. A técnica mais comum consiste no aquecimento do material sob um fluxo de HF gasoso a altas temperaturas³². Este procedimento

pode ser utilizado para síntese de fluoretos básicos, em reações de hidrofluorinação de seus respectivos óxidos ou carbonatos. O material de partida é colocado em cadinhos de platina, ouro ou teflon (dependendo da temperatura de reação do sólido), e introduzido em reatores de inconel, monel, níquel ou platina, sob fluxo de uma mistura gasosa de HF e gás inerte previamente desidratado e livre de oxigênio. A atmosfera dinâmica permite o arraste dos produtos voláteis da reação.

A síntese dos fluoretos básicos em laboratório é justificada pelo fato de resultar em materiais fluoretos com pureza superior aos fluoretos comerciais disponíveis, e em uma sensível redução de custo no processo global de crescimento³⁰.

Fluoretos mais complexos, tais como LiYF_4 e LiCaAlF_6 , são sintetizados a partir da fusão direta dos sais componentes (YF_3 , LiF , CaF_2 , AlF_3), utilizando-se o conceito de processamento em atmosferas reativas^{33,34} para prevenção de contaminações derivadas de umidade e oxigênio. Durante o processamento de um fluoreto a contaminação pode ocorrer por hidrólise:



A razão OH^-/F^- pode ser minimizada através do tratamento do material na presença de um agente fluorinante. Aumentando-se a pressão parcial de HF desloca-se o equilíbrio da reação para a esquerda, diminuindo-se a probabilidade de contaminação devido à presença de impurezas derivadas da água.

3.2. Fusão por Zona

O método de fusão por zona (FZ) apresenta-se como uma técnica de crescimento de monocristais a partir da fusão, embora seja mais conhecido como um método de purificação de materiais. O processo é conhecido desde 1937³⁵, entretanto, a sua eficácia para purificação de materiais foi evidenciada em 1952 por Pfann³⁶. Baseada na segregação de impurezas, devido à diferença de solubilidade das mesmas no sólido e no líquido, a técnica de FZ evidenciou-se como uma ferramenta poderosa para a manipulação de impurezas em cristais, podendo ser aplicada não apenas para purificação de materiais mas, também, para a distribuição uniforme e controlada de uma impureza (ou dopante) particular em um monocristal.

O princípio do método de FZ consiste no deslocamento de uma região fundida caracterizada por duas interfaces sólido-líquido: uma interface em fusão e uma segunda interface em solidificação, conforme exemplificado na FIG. 3.1. Na primeira interface o material é simplesmente fundido e adicionado ao volume da zona; na segunda interface ocorre a solidificação do material. O processo diferencia-se da chamada *solidificação normal ou direcional*, característica em métodos de crescimento a partir da fusão, tais como: a técnica de Bridgman e Czochralski, onde o material é totalmente fundido e então solidificado.

O processo de purificação baseia-se no fenômeno de segregação de impurezas. O deslocamento da zona fundida ao longo do lingote resulta na rejeição ou acúmulo de impurezas na região solidificada. A repetição do processo

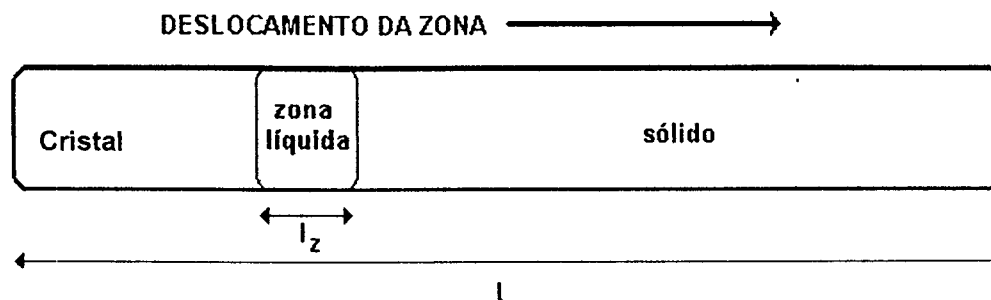


FIG. 3.1 - Representação esquemática do processo de FZ: um lingote de comprimento (L), sofre a passagem de uma zona quente estreita (l_z), à temperatura correspondente ao ponto de fusão do material.

permite o acúmulo de impurezas no final ou no início do lingote, ou a redistribuição uniforme de uma impureza escolhida ao longo do mesmo.

O coeficiente de segregação de equilíbrio (k_o), é definido como a razão entre a concentração da impureza no sólido (C_s), e a concentração da impureza no líquido (C_l), quando as duas fases estão em equilíbrio:

$$k_o = \frac{C_s}{C_l} \quad (3.2)$$

Este parâmetro pode ser melhor compreendido a partir do diagrama de fases de um sistema binário soluto-solvente apresentado na FIG. 3.2. A concentração de soluto no sólido difere daquela presente no líquido. Uma solução contendo a concentração C_s de soluto é inteiramente líquida à temperaturas acima da linha *liquidus*. Se a solução for lentamente resfriada até a temperatura T_e , tem início a solidificação. O primeiro sólido a se formar terá a concentração C_s de soluto na

solução sólida, sendo C_s dada pela interseção de uma linha horizontal na temperatura T_e com a curva *solidus*.

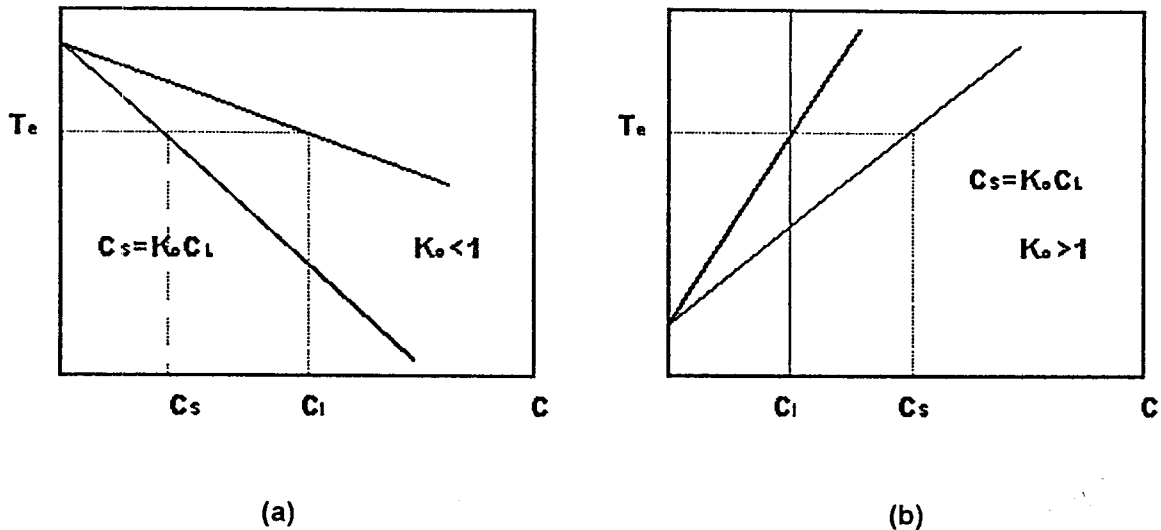


FIG. 3.2 - Diagramas de fases soluto-solvente: (a) $k_0 < 1$, (b) $k_0 > 1$

Observa-se que $k_0 < 1$, quando a impureza abaixa o ponto de fusão do material e $k_0 > 1$, quando o ponto de fusão aumenta. Se a presença de soluto diminui o ponto de fusão do solvente, a concentração daquele no sólido em resfriamento será menor do que no líquido. O soluto será rejeitado pelo sólido e se acumulará no líquido. Por outro lado, se o soluto aumenta o ponto de fusão do solvente, a concentração daquele no sólido em resfriamento será maior do que no líquido e o soluto será acumulado no sólido.

No processo de fusão por zona, dependendo do coeficiente de segregação, a passagem sucessiva da zona desloca as impurezas para dentro ou para fora da zona de fusão, sendo as impurezas concentradas em uma das extremidades do lingote, purificando a parte restante.

Processos de solidificação reais dificilmente são realizados a taxas suficientemente lentas que permitam ao sistema ajustar sua composição de forma homogênea por todo o volume de suas fases; ou seja, para taxas de solidificação diferente de zero, o sólido rejeita impurezas mais rapidamente do que a difusão destas impurezas no líquido. Assim, em geral, forma-se um gradiente de concentração de impurezas próximo à interface sólido-líquido (FIG. 3.3).

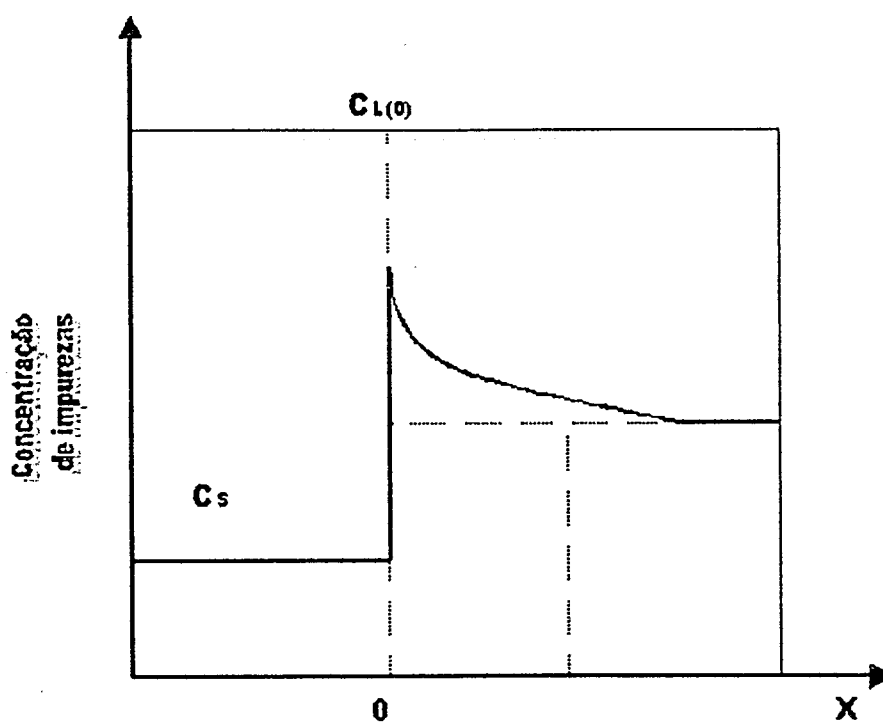


FIG. 3.3 - Gradiente de concentração de impurezas na interface sólido-líquido. A fase solidificada rejeita o soluto ($k < 1$).

Define-se, portanto, um coeficiente de segregação efetivo k , dado por:

$$k = \frac{C_s}{C_l^0} \quad (3.3)$$

onde, C_s é a concentração no sólido e C_L^0 é a concentração no volume total do líquido, isto é, em regiões distantes da interface onde os gradientes de concentração sejam negligenciáveis. O valor de k dependerá da taxa de crescimento, da constante de difusão do material no líquido e da largura da camada de difusão (δ). Para taxas de crescimento suficientemente lentas $k \rightarrow k_0$ ³⁷.

A determinação do coeficiente de segregação efetivo, em experimentos reais de crescimento, não é um processo elementar; vários estudos foram realizados neste sentido. O mais conhecido deles é o trabalho de Burton, Prim e Slichter³⁸, a partir de uma configuração idealizada de um processo de crescimento Czochralski³⁹. Considerando-se um modelo de filme estagnante próximo à interface, onde o transporte de massa é considerado como sendo puramente difusivo, em condições de contorno apropriadas, Burton et al. obtiveram uma fórmula que permite estimar o valor de k , quando as condições de solidificação são conhecidas:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{(-\frac{f\delta}{D})}} \quad (3.4)$$

onde k_0 é o coeficiente de segregação de equilíbrio; f a velocidade de avanço da interface de solidificação; δ é a largura da camada onde o gradiente de concentração da impureza é diferente de zero e D é o coeficiente de difusão da impureza na fase líquida.

Para descrever a distribuição de impurezas após uma passagem da zona fundida, Pfann⁴⁰ considerou um sistema ideal constituído por um lingote de

comprimento L , sendo atravessado por uma zona líquida de comprimento (l_z) constante. Assumindo um coeficiente de segregação efetivo k constante; uma concentração inicial da impureza C_0 uniforme ao longo do lingote; densidade da fase líquida e da sólida iguais e, difusão desprezível da impureza no sólido, Pfann obteve a seguinte equação para descrever a concentração de impurezas após uma passagem da zona fundida:

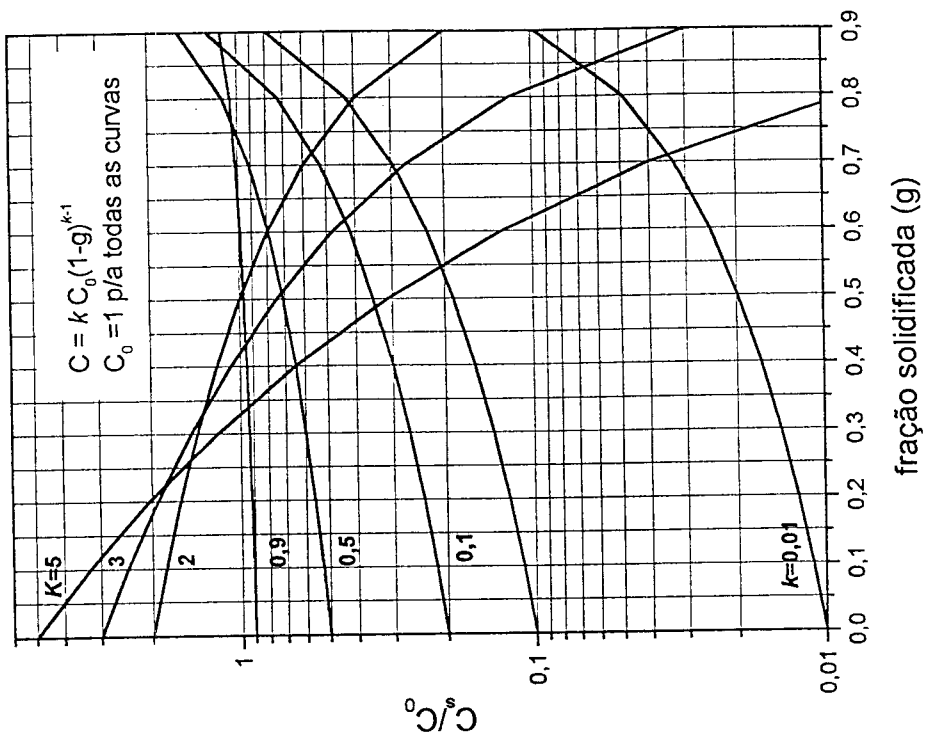
$$C_s = C_0 \left| 1 - (1 - k) e^{\frac{-kx}{l_z}} \right| \quad (3.5)$$

A equação acima é denominada lei de Pfann. Considerando-se diferentes valores de k e assumindo-se que o comprimento do lingote seja 10 vezes o tamanho da zona líquida, são apresentados na FIG. 3.4a, diversos perfis de concentração obtidos a partir da equação (3.5). Observa-se facilmente uma alta segregação quando k se distancia da unidade.

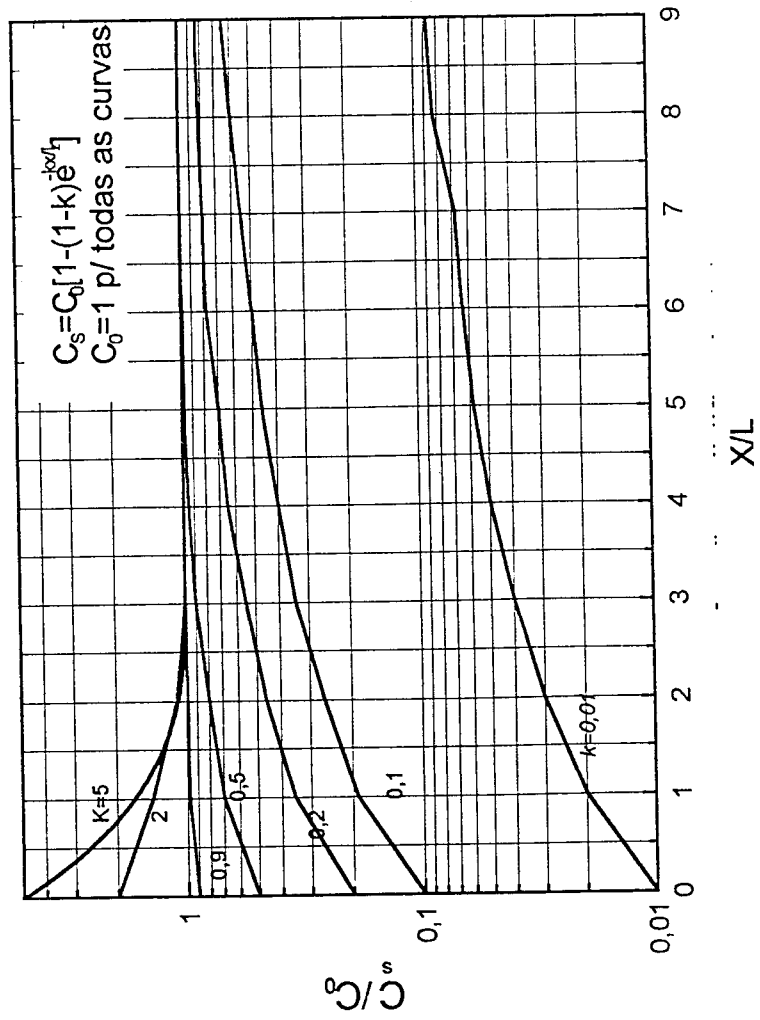
Comparando-se a distribuição de impurezas obtida a partir da equação de Pfann com a distribuição obtida em um processo de solidificação normal, descrita pela lei de Scheil:

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (3.6)$$

onde C_s é a concentração no sólido, C_0 a concentração inicial e g a fração solidificada; observa-se que a purificação obtida com uma única passagem da zona, independentemente do valor de k , é menor do que a obtida em um processo de solidificação normal. A FIG. 3.4b, apresenta os perfis de concentração obtidos a partir da equação (3.6) para diferentes valores de k .



(a)



(b)

FIG. 3.4 - Perfis de concentração para vários valores de k na configuração de (a) fusão por zona; (b) solidificação normal⁴⁰

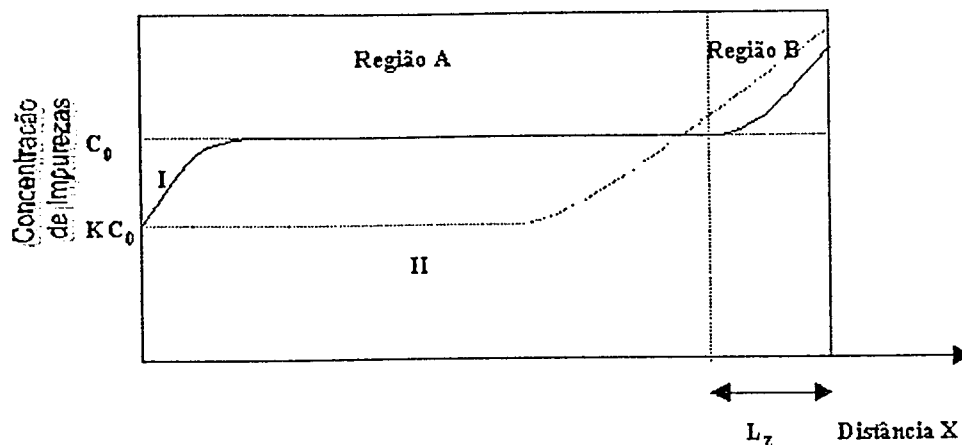


FIG. 3.5 - (I) Distribuição de Impureza após uma passagem da zona fundida, (II) Distribuição de Impureza após solidificação normal.

Para melhor comparação a FIG. 3.5 apresenta esquematicamente a concentração C_S em função de x , para $k < 1$, após uma única passagem da zona de fusão (curva I) e, a distribuição de impurezas esperada em um processo de solidificação normal (curva II). A equação (3.5) representa a distribuição na região A, que corresponde à região do lingote de $x=0$ até $x=L-l_z$. A região B da figura, correspondente a última zona líquida a cristalizar-se; onde ocorre cristalização normal, sendo a distribuição diferenciada.

Conforme já mencionado, a eficiência do processo de purificação depende do número de passagens da zona fundida através do lingote de material, isto é, uma purificação muito maior será obtida repetindo-se o processo de fusão por zona várias vezes. No caso de solidificação normal, teoricamente, também poderia ser obtida maior purificação pela repetição do processo; a parte do lingote em que a impureza se concentrou poderia ser retirada e repetir-se-ia, então, o processo para a parte purificada. Na prática, contudo, este procedimento

envolveria o manuseio do material e muito provavelmente a introdução de contaminação.

A eficiência do processo após n passagens também pode ser expressa matematicamente, mas a descrição analítica deste processo é complexa, sendo normalmente obtida por métodos numéricos. Todos os métodos relatados envolvem basicamente a resolução de uma equação diferencial do tipo da equação derivada independentemente por Lord⁴¹ e Reiss⁴², para um caso simples, em que as hipóteses feitas para o caso de uma única passagem são válidas:

$$\frac{l}{k} dC_n(x) = |C_{n-1}(x + l_z) - C_n(x)| dx \quad (3.7)$$

onde $C_n(x)$ é a concentração da impureza no sólido ressolidificado, a uma distância x , após n passagens da zona. A FIG. 3.6 apresenta perfis de concentração para n passagens considerando-se $k=0,5$.

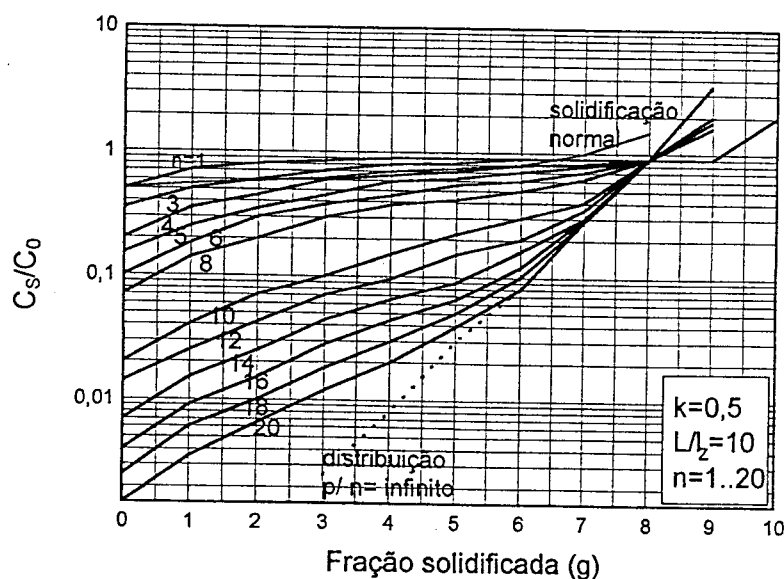


FIG. 3.6 - Distribuição de impurezas após n passagens da zona fundida⁴⁰

3.3. Técnica de Crescimento Czochralski

Os processos de crescimento de cristais podem ser classificados, em geral, em 3 categorias:

- Técnicas de crescimento a partir da fusão;
- Técnicas de crescimento a partir de soluções;
- Técnicas de crescimento a partir da fase de vapor.

A seleção de um determinado processo está relacionado às propriedades físicas e químicas do material a ser crescido e as características desejadas para os monocristais em estudo, o que envolve basicamente as necessidades relativas à pureza, perfeição estrutural, forma e aplicação. Fluoretos para aplicações ópticas, em geral, são obtidos a partir de técnicas de crescimento a partir da fusão. Em particular, a técnica de crescimento de Czochralski (CZ) é bastante utilizada para estes materiais, pois permite a obtenção de cristais de alta pureza, alta qualidade óptica, orientação pré-definida e com dimensões e forma adequados à sua aplicação.

No crescimento de monocristais pelo método de puxamento de Czochralski^{42,43} o material a ser crescido é totalmente fundido; a região onde se encontra o líquido em fusão é isotérmica e logo acima da mesma tem-se um gradiente negativo de temperatura favorecendo a cristalização. Uma semente é deslocada com a ajuda de uma haste até a superfície do líquido. Quando esta toca a superfície líquida, ocorre a formação de uma interface sólido-líquido. Através do controle da temperatura procura-se uma condição de equilíbrio

dinâmico entre as fases sólido (semente) e líquido. Neste momento, a semente está atuando como um ponto de nucleação no líquido, ou seja, como geradora de uma seqüência de processos que levarão à formação de uma nova fase estável, a partir da interface sólido-líquido.

Com o puxamento da semente a condição de equilíbrio dinâmico passa à de equilíbrio quase-dinâmico (ou quase-equilíbrio), favorecendo com isso, a fase sólida devido ao deslocamento na presença de um gradiente de temperatura. Ou seja, o abaixamento da temperatura devido a movimentação da semente no gradiente, resulta no transporte de componentes para a fase sólida, devido às alterações dos potenciais químicos das fases. Para que ocorra o crescimento, o fluxo de elementos para a fase sólida deve ser maior que o fluxo de elementos para a fase líquida. O modo de cristalização durante o processo de puxamento do cristal é o de solidificação normal, pois a carga é totalmente fundida e progressivamente solidificada. Assim, o perfil de concentração de impurezas (ou dopante) ao longo do cristal será dado pela expressão (3.7).

No processo de crescimento o calor passa do líquido para o cristal através da interface. Uma parte deste calor é conduzido segundo uma direção axial, dirigindo-se às regiões superiores mais frias próximo ao porta-semente, enquanto que outra parte deste calor é dissipado em uma direção radial, por radiação, à superfície do monocristal. O fluxo de calor associado com o calor latente de solidificação liberado na interface de crescimento pode ser escrito por:

$$Q_c = Q_l + Q_m, \quad (3.8)$$

onde Q_c é o fluxo de calor dissipado pelo cristal, Q_l o fluxo de calor associado ao calor latente de solidificação e Q_m é o fluxo de calor proveniente da fase líquida.

Considerando-se que:

$$Q_l = A\rho_s L \frac{dx}{dt} \quad (3.9)$$

$$Q_m = AK_L \frac{dT}{dx_L} \quad (3.10)$$

$$Q_c = AK_s \frac{dT}{dx_s} \quad (3.11)$$

onde A é a área da secção reta do cristal, ρ é a densidade do sólido, L é o calor latente de solidificação, dx/dT é a taxa de crescimento do cristal, K_L a condutividade térmica do líquido, K_s condutividade térmica do sólido e dT/dx são, respectivamente, os gradientes térmicos do líquido e do sólido .

Substituindo as equações (3.9), (3.10), (3.11) em (3.8), obtém-se:

$$\rho_s L \frac{dx}{dt} = \left[K_s \frac{dT}{dx_s} - K_L \frac{dT}{dx_L} \right]. \quad (3.12)$$

A taxa de crescimento (dx/dt) ou velocidade com o qual este calor é dissipado governa a velocidade máxima de crescimento. Quando o crescimento segue sob estado estacionário, a interface sólido-líquido não se move, isto é, a velocidade de puxamento é igual a velocidade de crescimento. Assim, se a velocidade de puxamento exceder dx/dt , o cristal destaca da fase líquida, do contrário ocorre um aumento da área do cristal.

De acordo com a expressão (3.12), tem-se uma alta velocidade de crescimento na presença de um grande gradiente térmico na fase cristalina e um gradiente nulo na fase líquida. O caso de um gradiente negativo na fase líquida,

não favorece o crescimento, uma vez que o líquido torna-se instável (ou super-resfriado), o que dá origem ao crescimento dendrítico.

É fácil observar que variações de temperatura levam a alterações instantâneas na taxa de crescimento; portanto, na prática, é importante otimizar-se o controle de temperatura durante o processo de crescimento do cristal. Nos sistemas de crescimento de cristais reais existem flutuações de temperatura intrínsecas dos sistemas, principalmente em processos que envolvem temperaturas elevadas. Em adição a estas variações existem ainda, flutuações na temperatura do material em fusão causadas pela convecção térmica natural.

Os gradientes de temperatura presentes no líquido geram naturalmente correntes de convecção²⁸. Estes fluxos alteram o transporte de calor e nutrientes e sua interação com a convecção forçada induzida pela rotação do cristal influencia a distribuição de temperatura na interface sólido-líquido e a incorporação de impurezas no cristal em crescimento. Esta influência ocorre em menor ou maior grau conforme as propriedades do líquido em fusão. Em materiais com moderada condutividade térmica (fluoretos e óxidos), o transporte e a agitação do líquido em fusão são dominados principalmente pela convecção. A transferência de calor (por condução ou convecção) está relacionada às propriedades dos materiais, tais como: a difusividade térmica, viscosidade e densidade do líquido em fusão. Por exemplo, nos semicondutores, a distribuição de temperatura é muito sensível as condições térmicas de contorno e quase independente do fluxo no cadinho; o calor é transferido principalmente por condução. No caso dos óxidos e fluoretos a distribuição de temperatura no líquido pode ser fortemente influenciada pelo fluxo convectivo presente no cadinho acarretando em alguns casos em variação brusca da forma da interface sólido-

líquido durante o processo de crescimento. Nos materiais semicondutores a interface tende a ser quase sempre convexa porque a distribuição de temperatura é quase independente do fluxo no cadinho. Nos fluoretos a interface varia de convexa a côncava devido a variação da rotação do cristal durante o crescimento. No crescimento de cristais de fluoretos obtém-se, em geral, melhores resultados a partir de interfaces planas.

A atmosfera de crescimento no processo de puxamento CZ pode também influenciar as propriedades dos cristais crescidos. Ela pode ser composta por gás inerte, redutor, oxidante, vácuo ou um gás reativo, variando de acordo com o composto a ser crescido. No caso dos fluoretos devido à sua alta reatividade com água e oxigênio, é indicado o uso de atmosferas inertes (Ar, N₂) e/ou atmosferas reativas (HF, CF₄).

De uma forma geral, o puxamento CZ possui as seguintes vantagens do ponto de vista prático:

- Ausência de contato mecânico entre o cristal e o cadinho, diminuindo, assim, a possibilidade de contaminação, e permitindo o crescimento de materiais que sofrem expansão durante o resfriamento;
- O fato de poder escolher a orientação do monocristal, sendo necessário para isto, que a semente possua a orientação de crescimento desejada;
- Controle visual permanente durante o crescimento para baixas temperaturas, o que permite uma ação rápida do crescedor sobre os parâmetros de crescimento durante o puxamento (importante para o caso de crescimento de materiais com fusão incongruente);

- A rotação do cristal e/ou do cadinho proporcionam a homogeneização do material, favorecendo uma distribuição uniforme de dopante;
- Permite obtenção de monocristais de grandes dimensões.

Paralelamente, este método também possui desvantagens, relacionadas principalmente a preparação de materiais voláteis. O crescimento de compostos de elevada pressão de vapor à temperatura de fusão, pode levar a uma série de problemas, tais como, a perda de estequiometria devido a evaporação de um ou mais componentes do composto sob crescimento. O embassamento das janelas de visualização e a cristalização de material na parede superior do forno e haste de puxamento, podem levar à contaminação do material em fusão no cadinho, caso o mesmo se desprenda durante o processo de puxamento.

4. Procedimento Experimental

4.1 . Sistema de Síntese

O método utilizado para síntese dos fluoretos deste estudo foi a hidrofluorinação. Em todas as experiências foram utilizados ácido fluorídrico da Matheson, grau de pureza mínimo 99,99% mantido em cilindros sob pressão de operação dentro da faixa de 10 a 15psi. Como gás de arraste, foi utilizado, Argônio ultra-puro da White Martins com grau de pureza 99,999%, previamente tratado através de purificadores comerciais para eliminação de resíduos de oxigênio (O_2) e de água, que eventualmente possam estar presentes no gás.

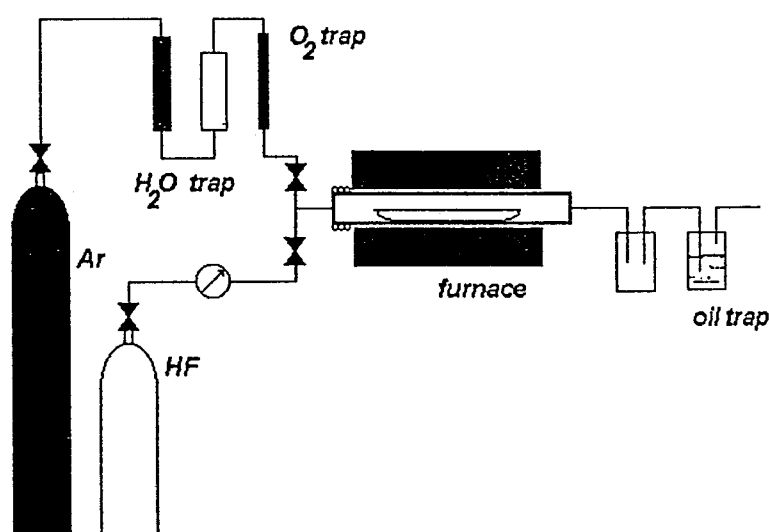


FIG. 4.1 - Figura Esquemática do sistema de Síntese utilizado no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN.

O sistema de síntese utilizado, é composto basicamente de um forno resistivo construído no IPEN, temperatura máxima de operação de 1.000°C, com região isotérmica de aproximadamente 20cm de extensão e um tubo (reator) de platina selado. A temperatura é controlada por um controlador programável de temperatura, marca Eurotherm, modelo 808. A FIG. 4.1 mostra um diagrama do sistema utilizado. Por questões de segurança, o sistema é operado no interior de uma capela com revestimento apropriado para operação com ácido fluorídrico. Foram utilizadas barquinhas de platina de 20cm de comprimento e 2cm de diâmetro.

4.2 . Sistema de Refino por zona

O sistema de refino por zona utilizado neste estudo é constituído basicamente, por um reator ou câmara de reação de platina (ou níquel) que permite a operação sob atmosferas reativas (HF), um forno tipo globar com controlador de temperatura e um sistema eletro-mecânico para movimentação do forno. A zona quente é da ordem de 2,5cm de largura e se desloca através do material com velocidade constante. A FIG. 4.2 mostra o diagrama esquemático do sistema de refino por zona construído no IPEN. Foram utilizadas barquinhas de carbono vitrificado com 30cm de comprimento e 2 cm de diâmetro.

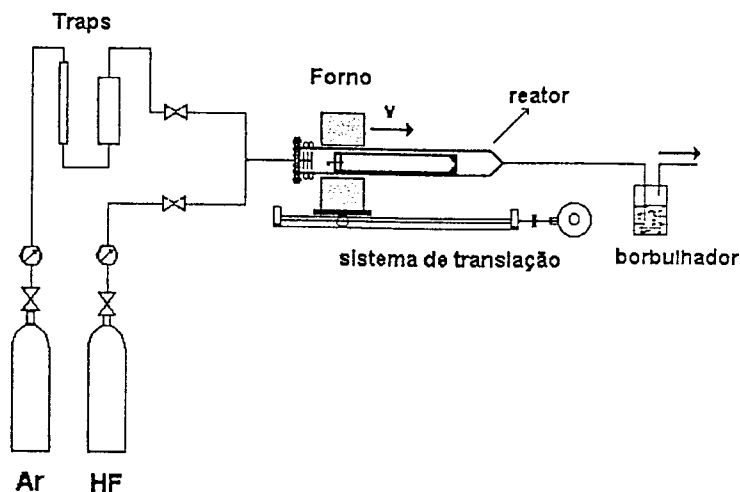


FIG. 4.2 - Diagrama esquemático do sistema de refino por zona.

4.3 Forno de crescimento Czochralski

Para o crescimento dos cristais foi utilizado um forno, construído no IPEN (FIG. 4.3), sendo este, confeccionado em aço inox com paredes duplas, refrigerado a água, permitindo a operação em vácuo ou sob pressão da ordem de $0,5\text{Kgf/cm}^2$. A cada experiência de crescimento foi adotado o seguinte procedimento: os materiais de partida eram previamente tratados à vácuo até a temperatura de $600\text{-}700^\circ\text{C}$, para eliminação de água e oxigênio eventualmente adsorvidos no mesmo ou nas paredes do forno. Em seguida, o forno era preenchido com uma mistura de gases, no caso, argônio (80%) e tetrafluoreto de carbono (20%). O gás tetrafluoreto de carbono (CF_4) foi utilizado para garantir a eliminação de partículas de água ainda presentes após o tratamento térmico do forno e do material. Nas experiências de crescimento foram utilizados cadinhos de platina os quais eram previamente submetidos a tratamento químico e térmico.

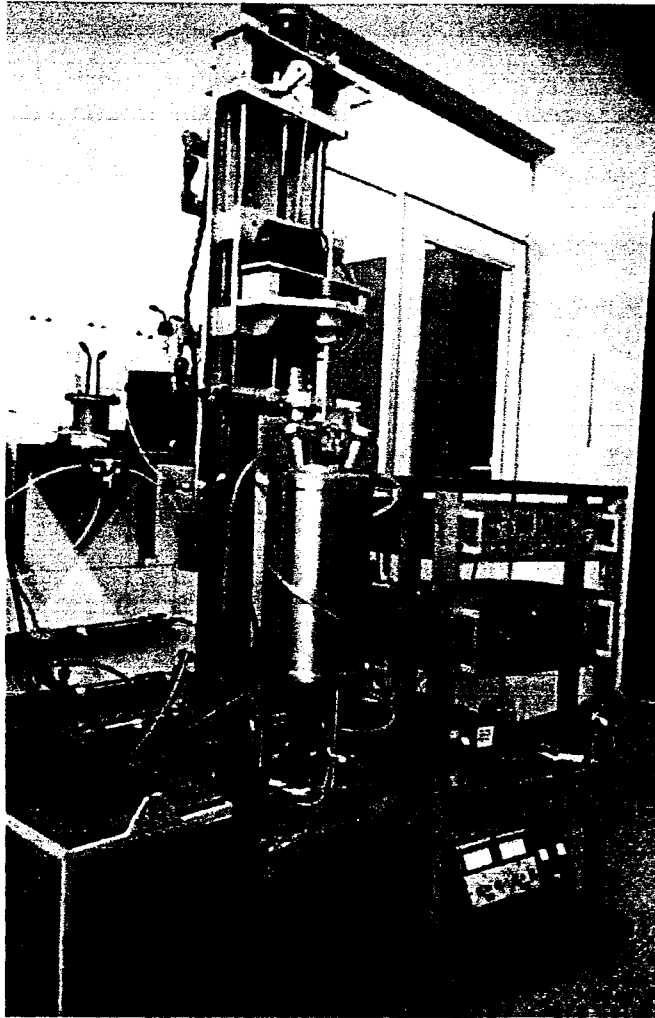


FIG. 4.3- Sistema Czochralski do IPEN

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1. Absorção óptica

Os espectros de absorção deste trabalho, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de absorção óptica CARY-17D/OLIS interfaceado por um micro-computador. O CARY-17D/OLIS realiza medidas em diferentes comprimentos de onda, tais como na região do ultravioleta, visível e do infravermelho próximo (NIR), podendo cobrir uma região do espectro de 190nm a 2500nm. Seu funcionamento (FIG. 4.4), consiste na utilização de um duplo feixe de luz com um comprimento de onda selecionado, sendo que um feixe de luz passa pela amostra e o outro através da referência. A luz proveniente de uma lâmpada é dispersa em um monocromador, e a partir desse, é selecionado um comprimento de onda que é refletido num espelho rotatório, o qual direciona o feixe luminoso para dois compartimentos, um direto para a amostra, que é fixada em um porta amostras retangular, e o outro para a referência. Os dois feixes então, são direcionados para o detetor que mede as intensidades luminosas transformando-as em sinais elétricos. Esses sinais chegam a um circuito que calcula, por meio de amplificadores operacionais, a densidade óptica, definida como o logaritmo da razão entre o sinal proveniente da amostra e o da referência. Após realizada tal operação, os resultados são transmitidos a um micro-computador onde são registrados e analisados em programas de tratamento de dados.

4.4.2. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

Esta técnica experimental de espectroscopia de raio X, permite o estudo da ordem atômica de curto alcance na matéria condensada. Para energias de fóton acima da energia de ionização associada à camada K (normalmente, para metais de transição) e à camada L (no caso de elementos terra raras) de cada átomo constituinte do sistema em estudo, observa-se:

- uma diminuição contínua do coeficiente de absorção, no caso de tratar-se de um gás;
- oscilações XAS no caso do sistema ser sólido ou líquido.

A FIG. 4.4 mostra representações do espectro XAS para os casos (a) e (b).

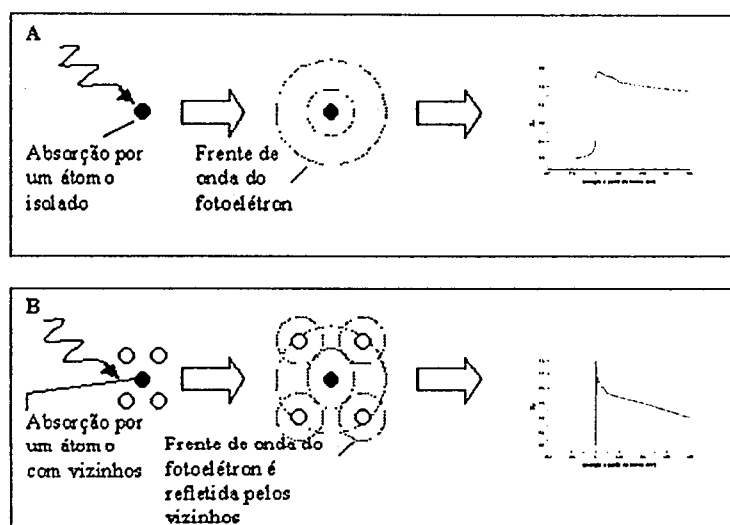


FIG. 4.5 - Diferença dos espectros de absorção: (A) para o átomo no estado gasoso; (B) para o átomo em estado sólido.

As oscilações estão relacionadas com a ordem a curta distância em torno do átomo absorvente e resultam das interações dos raios X absorvidos pelo material,

correspondendo à interferência quântica entre os estados inicial e final do sistema foto-excitado. A análise destas oscilações, permite obter a distância entre os vizinhos próximos e o número de coordenação associados a cada uma das espécies atômicas do sistema.

A absorção de raios X estendido em estrutura fina (EXAFS) é uma das variantes de XAS, a qual permite a análise do feixe transmitido. A função de absorção $\mu(E)$ associada a um material de espessura constante x em função da energia E dos fótons pode ser descrita por:

$$I_t(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x} \quad (4.1)$$

onde I_0 e I_t são, respectivamente, as intensidades do feixe incidente e transmitido. A função EXAFS corresponde à parte oscilatória de $\mu(E) \times E$, e é dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu_k(E) - \mu_{kl}(E)}{\mu_{kl}(E)} \quad (4.2)$$

onde $\mu_k = \mu - \mu_0$, sendo μ_0 é a contribuição à função das camadas L, M etc; μ_k é a contribuição relativa a camada K correspondente a um átomo livre; μ_{kl} é a contribuição à função de absorção da camada K correspondente ao sistema em estudo. Em geral, $\chi(E)$ é escrita como $\chi(k)$, onde k é o número de onda do fotoelétron ejetado pelo átomo absorvente, dado por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h} [2m(E - E_0)]^{1/2} \quad (4.3)$$

A função EXAFS teórica para um sistema isotrópico é dada por:

$$\chi(k) = \sum_j N_j F_j(k) \frac{\sin(2kr_j + \Phi_j(k))}{kr_j^2} e^{-2\sigma k^2} e^{-\frac{\eta}{k}} \quad (4.4)$$

onde: k é número de onda; $F_j(k)$ a amplitude de retroespalhamento; N_j número de átomos vizinhos do tipo i , localizados a uma distância r do átomo absorvente; $e^{(-2\sigma k^2)}$ é a medida de desordem; $e^{(-\eta/k)}$ leva em conta o caminho percorrido pelo elétron devido à absorção ou espalhamento inelástico (= vida média dos fotoelétrons) e $\phi_j(k)$ representa a defasagem eletrônica total. Esta função pressupõe que os processos envolvem apenas um elétron e que o espalhamento dos fótons é simples.

Para determinar-se N_j (número de coordenação) e r_j (distância dos vizinhos próximos de todas as espécies atômicas do sistema) podem ser empregados dois métodos:

- método da transformada de Fourier;
- método direto de ajuste entre as curvas de EXAFS experimentais e as calculadas teoricamente a partir de modelos de estrutura.

Estes métodos para análise EXAFS podem ser utilizados, com o auxílio do software WINXAS o qual fornece dados referentes aos primeiros vizinhos e energia da borda de absorção.

A caracterização de algumas amostras crescidas neste estudo através de EXAFS, foi realizada no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), projeto XAS 545/99, onde foi utilizado um arranjo experimental tal qual está descrito esquematicamente na FIG. 4.5.

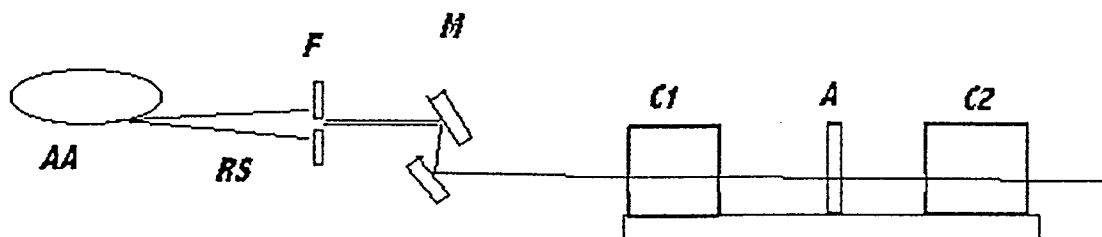


FIG. 4.5 - Arranjo Experimental disposto no LNLS: AA, anel do feixe síncrotron; RS - raio síncrotron; F - colimador de feixe; M - monocromador feito de Si ou Be (dependendo da borda de absorção do material); C1, C2 - detectores de feixe; A - amostra;

4.4.3. Análise Térmica

A análise térmica é definida em função de um conjunto de métodos e técnicas em que propriedades física e/ou química de uma substância (amostra) são mensurados em função da temperatura, enquanto a amostra é sujeita a um programa controlado de temperatura. Dentre os diversos métodos, neste trabalho são utilizados os métodos de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

- **TG** - Técnica onde a variação de massa de uma amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo. Esta técnica permite estudar a estabilidade térmica e composicional da amostra, dos produtos intermediários e ainda o teor do resíduo final, tratando-se de um método quantitativo.
- **DTA** - Técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, é medida em função da

temperatura ou do tempo. Através desta técnica pode-se acompanhar alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxi-redução, e outros tipos de reações capazes de causar variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas. A mesma é bastante utilizada para estudo de diagramas de fases.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento TG/DTA simultâneo, modelo SDT 2960 da TA Instruments. O sistema é composto por um único módulo com unidade de aquecimento (micro forno) e balança horizontal, acoplado a um microcomputador. O controle do processo é realizado por softwares fornecidos pelo fabricante, utilizados para calibração, aquisição de dados e análise de resultados.

Nas medidas realizadas foram utilizados cadinhos de platina, fluxo de argônio de $100\text{cm}^3/\text{min.}$, e taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$

4.4.4. Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios X foi utilizada para determinação das fases presentes nos materiais sintetizados e para determinação de distorções dos parâmetros de rede devido a presença de dopante nos cristais crescidos. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Siemens, modelo D5000, equipado com câmara de alta temperatura Anton PARR HTK 10 e detector sensível à posição MBRAUN PSD-50M. O tubo de raios-x utilizado foi o de cobre com filtro de níquel, para selecionar a radiação $\text{CuK}\alpha$. As amostras

foram fixadas em porta-amostras de platina, evitando assim a reação química que normalmente ocorre entre os fluoretos e o material dos porta-amostras, quando aquecidos. As medições dos difratogramas foram feitas com 2θ variando de 15 a $100,002^\circ$, com tempo por passo igual a 4,0 segundos em passos de $0,014274^\circ$.

O método de Ritveld⁴⁴ foi utilizado para a determinação dos parâmetros de rede. Neste método o perfil de um difratograma, obtido com uma amostra do material a ser estudado, é comparado a um perfil de um difratograma teórico, calculado segundo um modelo de estrutura cristalina assumido para o material. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados. O método de Rietveld foi originalmente desenvolvido para o refinamento de parâmetros estruturais de uma única fase em um difratograma obtido com nêutrons^[45]; posteriormente, foi estendido para a análise de difratogramas multifásicos, obtidos com nêutrons ou com raios X.

Neste estudo foi empregado o programa de computador DBWS-9411^[46] o qual permite a determinação da concentração relativa de fases, e o refinamento de seus parâmetros estruturais. O programa não faz a identificação das fases, que deve ser feita previamente, mas a análise de seus resultados permite a rejeição de uma ou mais fases, bem como constatar a presença de fases ainda não identificadas.

Através do conhecimento prévio da formação de diferentes fases intermediárias, durante um processo de aquecimento, pode-se obter a evolução do parâmetro de rede do composto em função da temperatura.

4.4.5. *Análise por ativação neutrônica (AN)*

Esta técnica foi utilizada neste estudo para determinação do teor de dopante nas amostras crescidas pelo método Czochralski. A mesma consiste na irradiação da amostra a ser estudada, sob um fluxo de nêutrons térmicos, juntamente com uma quantidade conhecida de material (referência) padrão. Posteriormente as atividades das amostras e referências são medidas e a quantidade de dopante estimada.

As amostras neste estudo foram irradiadas nas seguintes condições:

(a) Irradiações de 5 min, sob fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a determinação do teor de elementos de meias vidas curtas; (b) Irradiação de 8 horas sob fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para os elementos de meias vidas longas.

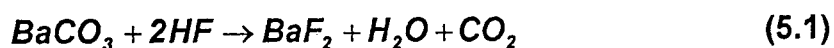
As atividades das amostras e referências foram medidas com um detetor de Ge hiperpuro ligado a um processador eletrônico, fornecendo a concentração do dopante em p.p.m (partes por milhão).

5. RESULTADOS

5.1. Síntese e Crescimento do $BaLiF_3$

O processo de obtenção da matriz $BaLiF_3$ pode ser dividido em 4 etapas: a) Hidrofluorinação do carbonato de bário ($BaCO_3$) para obtenção do fluoreto-base BaF_2 ; b) Purificação do fluoreto de lítio (LiF) comercial por refino por zona; c) Síntese do composto ternário BLF dopado (com elementos terras raras) a partir dos compostos obtidos nas etapas anteriores; d) Crescimento do cristal utilizando-se como material de partida o composto sintetizado.

Para a síntese do composto BLF, foram utilizados compostos comerciais da Aldrich. O fluoreto-base BaF_2 foi sintetizado a partir de $BaCO_3$, grau de pureza 99,999%, através de hidrofluorinação do material em uma faixa de temperaturas de 800°C a 850°C. A reação é descrita pela equação:

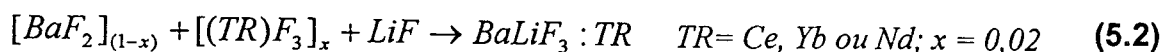


O carbonato de bário foi depositado em barquinhas de platina devido ao fato de que a síntese realizada em barquinhas de grafite resultam no aparecimento de partículas de carbono sobre a superfície do mesmo³⁰. Para a eliminação de

qualquer traço de umidade proveniente de processos de adsorção, o composto BaCO_3 foi lentamente aquecido até a temperatura de 500°C , sob fluxo de argônio (Ar). A partir desta temperatura utilizou-se um fluxo misto de HF e Ar, mantendo-se uma taxa rápida de aquecimento até o sistema atingir a temperatura de reação à 850°C . Para assegurar a total conversão carbonato \rightarrow fluoreto, manteve-se o sistema nestas condições por um período de 2 horas.

O fluoreto de lítio (Aldrich, 99,9%) utilizado foi previamente purificado através do método de refino por zona. Utilizou-se neste processo, barquinhas de carbono vitrificado com 30cm de comprimento e velocidade da passagem da zona quente de 4,5 mm/h, sendo realizados 6 ciclos completos.

De acordo com estudos anteriores sobre a otimização do processo de síntese do composto BLF, foi utilizada a composição de partida $\text{BaF}_2:\text{LiF}$ (44:56mol%). A dopagem com cério, itérbio e neodímio foi efetuada através de adição dos respectivos fluoretos na concentração de 2 mol%, onde os cálculos da dopagem foram realizados considerando-se a substituição $\text{TR} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$. Esta escolha é baseada na proximidade de valência e de raio iônico dos dopantes em relação ao íon Ba^{2+} . A reação de síntese é descrita pela equação:



Os fluoretos de terras raras utilizados como dopante foram fornecidos pela Dra. Izilda Marcia Ranieri, tendo sido sintetizados a partir de seus respectivos óxidos^[10] (grau de pureza 99,99%, Aldrich).

Para síntese do BLF:TR os compostos base e dopantes foram colocados em barquinhas de platina e aquecidos lentamente até a temperatura de 500°C , sob fluxo de Ar. Após a introdução de um fluxo misto de HF e Ar, o material foi

aquecido até a temperatura de fusão sendo mantido nestas condições por um período de duas horas. Este procedimento resultou na obtenção de lingotes de aparência uniforme e compacta, sem variações significativas de massa, o que permite afirmar que não houve alteração na composição do material de partida após a fusão.

Cristais de BLF dopados com Ce, Nd e Yb foram crescidos a partir da técnica de crescimento Czochralski utilizando-se cadinhos de platina. Tendo em vista o alto grau de pureza dos materiais de partida, os lingotes sintetizados de BLF:TR não foram submetidos a purificação por refino por zona. Entretanto, previamente a cada experiência de crescimento, foi realizado um tratamento sob atmosfera de CF_4 , para eliminação de resíduos de carbono e/ou umidade eventualmente presentes no material. Este tratamento consistia na fusão do material sob atmosfera reativa por períodos de 2-3 horas, seguida de resfriamento lento. Após o resfriamento, procedia-se à remoção (por raspagem) de partículas de carbono da superfície cristalizada. Em seqüência, o material era introduzido novamente no forno e aquecido lentamente a vácuo até a temperatura de $700^\circ C$. Após introdução de uma atmosfera de CF_4 (20%) e Ar (80%), o material era fundido e o processo de crescimento iniciado.

A FIG. 5.1 mostra cristais de BLF:TR crescidos na direção (100). Uma primeira inspeção visual das amostras indicou claramente a baixa incorporação dos elementos terras raras na matriz BLF, pois as mesmas apresentavam coloração quase imperceptível. Este fato foi confirmado pelos espectros de absorção óptica, difração de raios-X e análise química da concentração dos dopantes.

Para obtenção dos espectros de absorção foram preparadas amostras de aproximadamente 3 mm de espessura, cortadas das duas extremidades dos cristais e polidas manualmente. Nos três cristais analisados apenas a amostra de BLF:Ce, apresentou uma pequena banda de absorção na região UV entre 230 e 250 nm (FIG. 5.2). Quanto as demais amostras, não foi possível detectar qualquer indício de bandas de absorção na região compreendida entre 200 e 2500 nm.

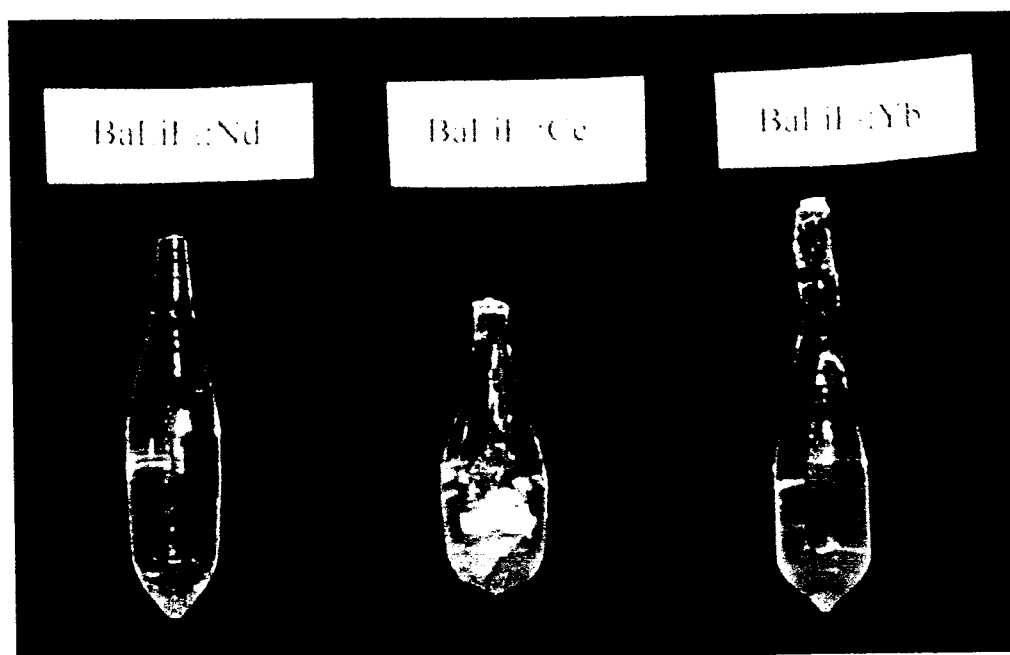


FIG. 5.1 - Cristais de BLF:Nd, BLF:Ce e BLF:Yb obtidos por crescimento Czochralski, com velocidade de puxamento de 1 mm/h e velocidade de rotação de 10-15rpm.

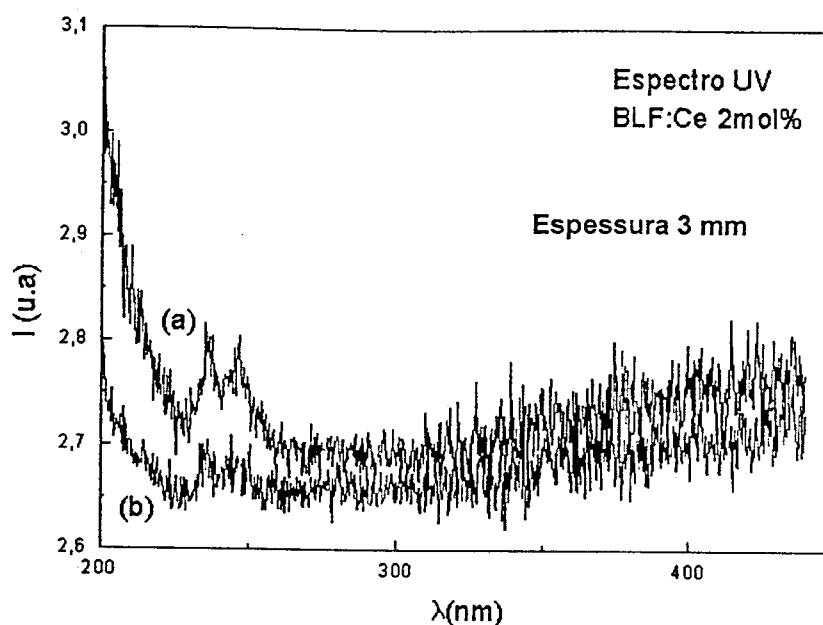


FIG. 5.2 - Espectro de absorção da amostra BLF:Ce na região do UV: (a) espectro da parte inicial do cristal, (b) espectro da parte final do cristal

As TAB. 5.1, 5.2 e 5.3 e a figura 5.3 apresentam os resultados obtidos na análise por difração de raios-X. Para realização das medidas as amostras cristalinas foram pulverizadas. Os dados foram medidos no intervalo 2θ entre 20 e 80 graus, sendo as medidas realizadas a temperatura ambiente. Os resultados mostram predominantemente a presença da fase BLF e, em alguns casos, traços dos elementos terras raras.

A análise de concentração obtida por ativação de nêutrons é apresentada na TAB. 5.4. Os resultados confirmam a baixa inclusão de terras raras nos cristais crescidos. Este resultado pode ser devido à diferença de valência entre os dopantes (3+) e os íons presentes na rede. A co-dopagem, com um íon monovalente para compensação de carga, é uma possibilidade a ser estudada em trabalhos futuros para aumento da incorporação destes elementos na matriz BLF.

TAB. 5.1 - Resultados de difração de raios-X do cristal BLF:Ce

Fase BaLiF ₃ :Ce (Experimental)			Fase BaLiF ₃ (base de dados)			Fase CeF ₃ (base de dados)		
2 θ	d(Å)	I/I _o	2 θ	d(Å)	I/I _o	2 θ	d(Å)	I/I _o
22,208	4,000	27,2	22,234	3,995	30,5			
						24,438	3,639	32,4
						25,021	3,556	49,1
25,426	3,500	25,1						
						28,463	3,133	40,3
						28,970	3,079	100
29,419	3,034	8,6						
31,681	2,822	39,7	31,648	2,824	100			
						35,258	2,543	13,3
						38,254	2,350	75,9
39,035	2,305	100,0	39,019	2,306	67,8			
42,090	2,145	9,9						
						44,073	2,053	16
45,046	2,011	9,4						
45,388	1,996	13,1	45,366	1,997	41,8			
						46,257	1,961	14,9
49,814	1,829	9,1						
51,065	1,787	39,7	51,081	1,786	68,7	51,034	1,788	12,1
						51,347	1,778	23,9
						52,385	1,745	17,4
						53,607	1,708	18,6
56,359	1,631	32,4	56,367	1,630	36,8			
						57,655	1,597	11,8
						58,902	1,566	32,4
						60,035	1,539	14,7
						64,998	1,433	9,8
						65,802	1,418	15,5
66,074	1,412	9,1	66,099	1,412	35,2	66,069	1,413	11,2
70,601	1,333	16,1	70,683	1,331	5,0			
			75,141	1,204	36,2			
79,483	1,204	8,2	79,509	1,204	42,3			

TAB. 5.2 - Resultados de difração de raios-X do cristal BLF:Yb

Fase BaLiF ₃ :Yb (Experimental)			Fase BaLiF ₃ (base de dados)			Fase YbF ₃ (base de dados)		
2 θ	d(Å)	I/I _o	2 θ	d(Å)	I/I _o	2 θ	d(Å)	I/I _o
22,233	3,995	53,6	22,234	3,995	30,5			
						24,651	3,608	100
						26,245	3,392	64,9
26,169	3,403	18,9						
						28,698	3,108	56,3
30,342	2,943	7,3						
31,667	2,823	67,6	31,648	2,824	100			
						36,315	2,471	37,6
38,700	2,324	7,1						
39,082	2,302	100,0	39,019	2,306	67,8			
						39,279	2,291	27,9
						40,686	2,215	50
43,382	2,084	7,9						
45,005	2,012	8,3						
45,357	1,997	26,7	45,366	1,997	41,8			
						48,456	1,877	22,8
						49,065	1,855	36,9
						50,546	1,804	34,5
			51,081	1,786	68,7			
51,150	1,784	18,1						
						54,010	1,696	26,2
						55,937	1,642	12,2
56,367	1,631	15,8	56,367	1,630	36,8			
						57,835	1,593	24,1
						59,426	1,554	20,9
						60,231	1,535	10,8
						62,303	1,489	21,6
						64,821	1,437	21,2
66,093	1,412	23,5	66,099	1,412	35,2	66,074	1,412	19,3
						69,761	1,346	25,9
70,655	1,332	12,4	70,683	1,331	5			
						71,194	1,323	18,1
						74,517	1,272	22,6
75,099	1,263	7,3	75,141	1,263	36,2			
						75,474	1,258	16,9
						77,109	1,235	24,9
79,450	1,205	10,2						
			79,509	1,204	42,3			
						79,643	1,202	10,9

TAB. 5.3 - Resultados de difração de raios-X do cristal BLF:Nd

Fase BaLiF ₃ :Nd (Experimental)			Fase BaLiF ₃ (base de dados)			Fase NdF ₃ (base de dados)		
2θ	d(Å)	I/I _o	2θ	d(Å)	I/I _o	2θ	d(Å)	I/I _o
21,619	4,107	13,4						
22,214	3,999	92,3	22,234	3,995	30,5			
23,875	3,724	8,8						
24,314	3,658	13,0						
						24,714	3,599	36,6
						25,318	3,515	21,4
27,647	3,224	18,3						
						28,790	3,098	15,5
28,680	3,110	13,0						
						29,316	3,044	100
30,080	2,968	11,0						
31,631	2,826	5,0	31,648	2,824	100			
34,590	2,591	10,0						
						35,673	2,514	10,4
						38,708	2,324	82,5
38,983	2,308	82,0						
			39,019	2,306	67,8			
						39,115	2,301	19,7
41,966	2,151	8,0						
44,975	2,014	13,0						
45,316	1,999	35,3	45,366	1,997	41,8			
						46,820	1,938	12,7
51,015	1,788	42,0	51,081	1,786	68,7			
						51,990	1,757	22,5
56,288	1,633	49,8						
			56,367	1,630	36,8			
						58,385	1,579	24,1
						59,632	1,549	32
						60,808	1,522	13,5
66,052	1,413	20,0	66,099	1,412	35,2			
						66,663	1,401	15,3
70,604	1,333	18,0	70,683	1,331	5			
75,061	1,264	37,8						
			75,141	1,263	12			
						75,556	1,257	14,3
79,451	1,205	23,3						
			79,509	1,204	42,3			

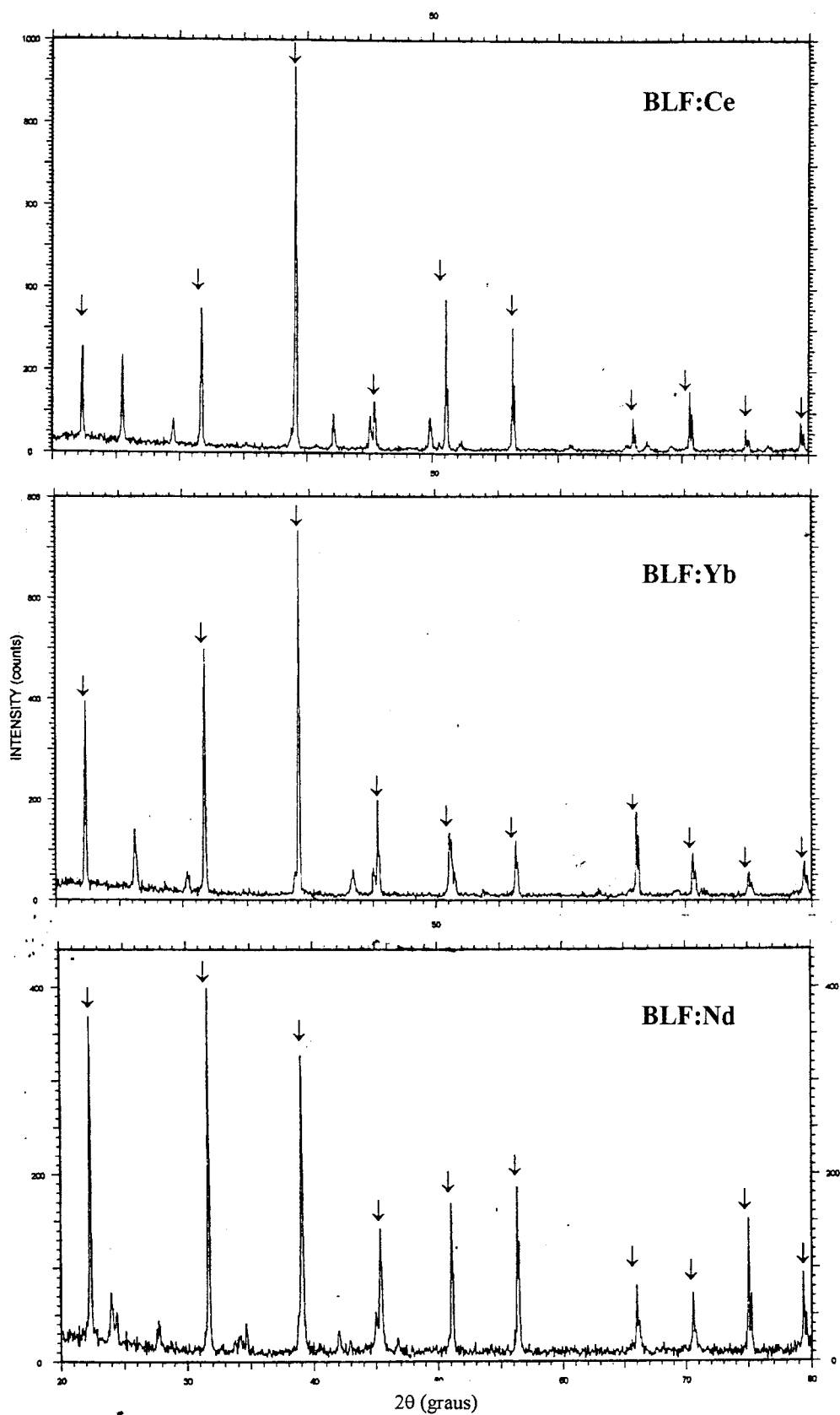


FIG. 5.3 Difractogramas de raios-X das amostras de BLF:TR. As setas vermelhas indicam os picos referentes a fase BaLiF₃⁴⁷.

TAB. 5.4 - Concentração medida por ativação neutrônica.
 As amostras (1) correspondem a parte inicial e (2) à parte final do cristal.

Amostra	Nd ppm	Nd (mol%)	Yb (ppm)	Yb (mol%)	Ce (ppm)	Ce (mol%)
Yb1	108 ± 17	0.0039 ± 0.0004	1,3 ± 0,2	0.000047 ± 0.000007	-	-
Yb2	66 ± 12	0.0023 ± 0.0004	nd	nd	-	-
Ce1	92 ± 16	0.0033 ± 0.0004	-	-	43 ± 2	0.00155 ± 0.00007
Ce2	112 ± 18	0.0040 ± 0.0004	-	-	nd	nd
Nd1	87 ± 14	0.0031 ± 0.0004	-	-	-	-
Nd2	95 ± 15	0.0034 ± 0.0004	-	-	-	-

Observa-se, também, a presença de Nd em todas as amostras. Uma explicação para este fato seria a ocorrência de contaminação devido a falha no tratamento dos cadinhos de Pt utilizados no processo de crescimento. Entretanto, esta hipótese foi descartada pelo fato do cristal dopado com Nd ter sido crescido posteriormente aos demais cristais. Outra possibilidade, é que tal contaminação tenha ocorrido durante a síntese dos compostos. A cada experiência a câmara de reação de Pt é tratada, entretanto, apesar dos cuidados para descontaminação do sistema é possível ter ocorrido alguma falha no processo de limpeza.

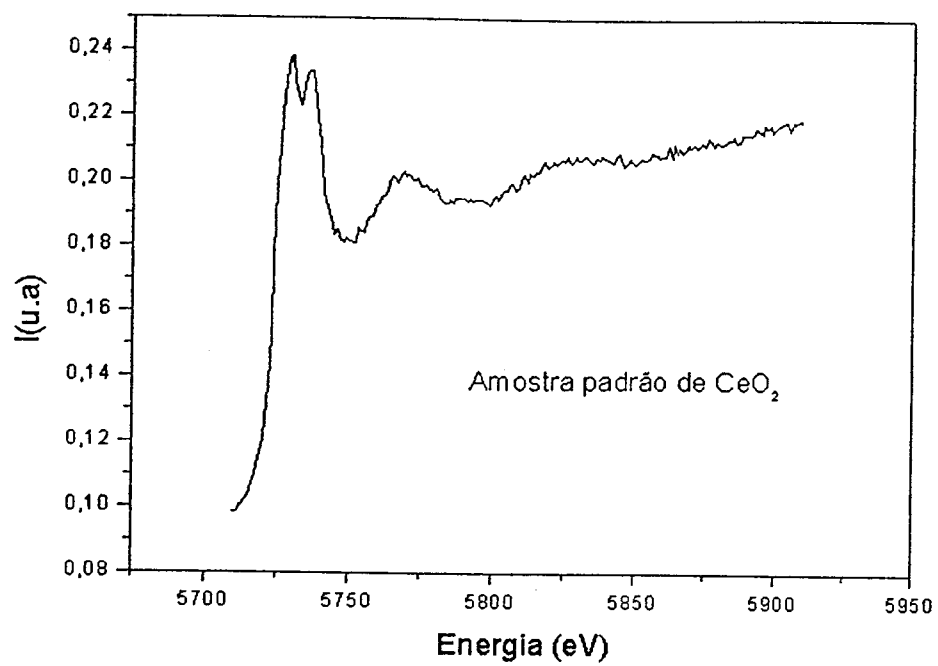
As amostras crescidas também foram caracterizadas espectroscopicamente através da técnica de XAS visando a análise da estrutura local das terras raras nos sítios da rede cristalina do BLF. Este estudo foi realizado em cooperação com o Prof. Mário Ernesto Giroldo Valério da Universidade Federal de Sergipe (projeto LNLS - XAS 545/99).

A FIG. 5.4 mostra as curvas experimentais de XAS obtidas para um padrão de Ce e uma amostra de BLF:Ce. Na amostra padrão observa-se a borda de absorção do Ce, em 5700 eV, bem definida. Na curva obtida para o BLF:Ce, a borda de absorção do átomo de Ba (5500 eV aproximadamente) se mistura com a

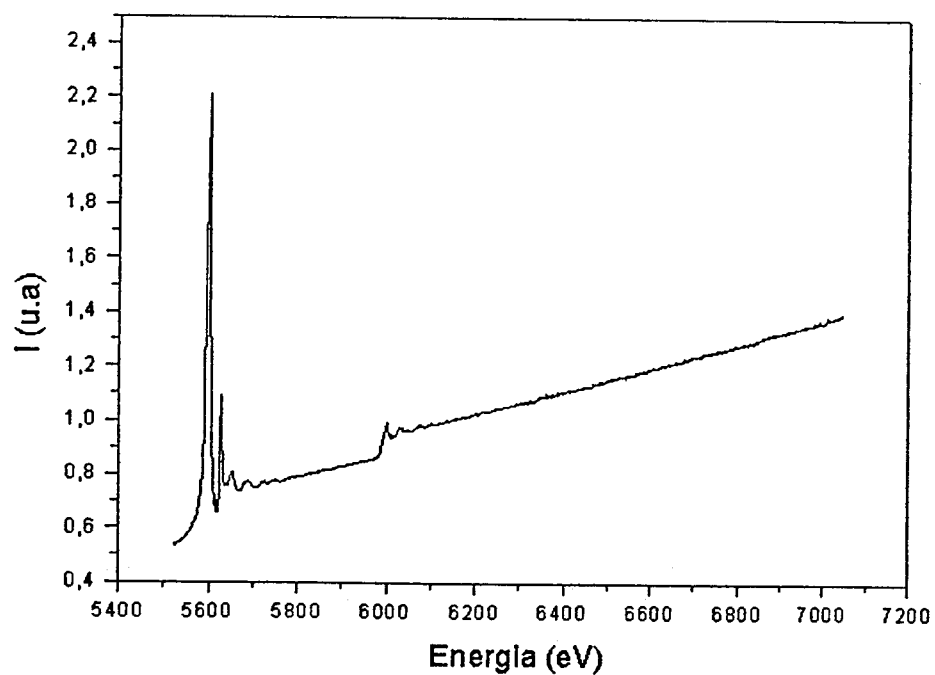
borda de absorção do átomo de Ce fazendo com que as bordas de absorção se confundam com as oscilações EXAFS destes átomos, impossibilitando a análise direta desta amostra.

A FIG. 5.5 mostra as curvas XAS para o caso do dopante Nd. Observa-se que a amostra padrão apresenta a borda de absorção em 6207 eV, com as oscilações EXAFS bem definidas. Entretanto, devido a baixa concentração de dopante em nossas amostras a curva medida para o BLF:Nd, apresenta uma pequena e, não muito definida, borda em 6207eV. As oscilações EXAFS se misturam com o ruído de fundo do equipamento de medida, não permitindo obter informações quanto ao número de coordenação do átomo de Nd na distribuição cristalina.

A FIG. 5.6 mostra a curvas de XAS para o caso do dopante Yb. Em comparação às medidas anteriores a mesma aparentava melhores possibilidades de tratamento e estudo. No entanto, uma análise mais detalhada, demonstrou muito ruído misturado às oscilações EXAFS, o que também impossibilitou a obtenção de informações mais precisas quanto ao número de coordenação do átomo de Yb na estrutura do BLF. Desta forma devido as baixas concentrações de dopante e aos problemas observados nas medidas experimentais, os resultados da análise de XAS não foram conclusivos.

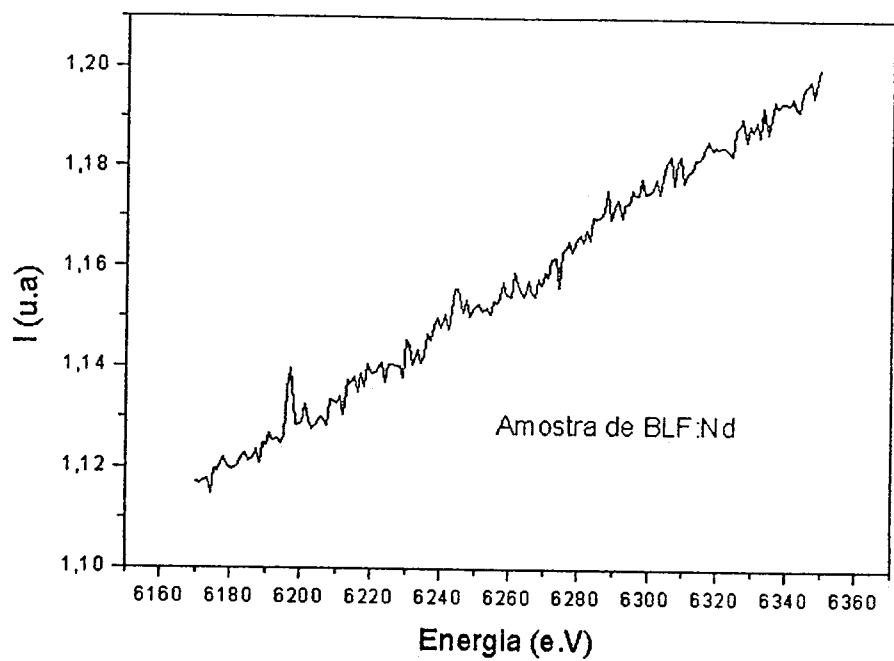


(a)

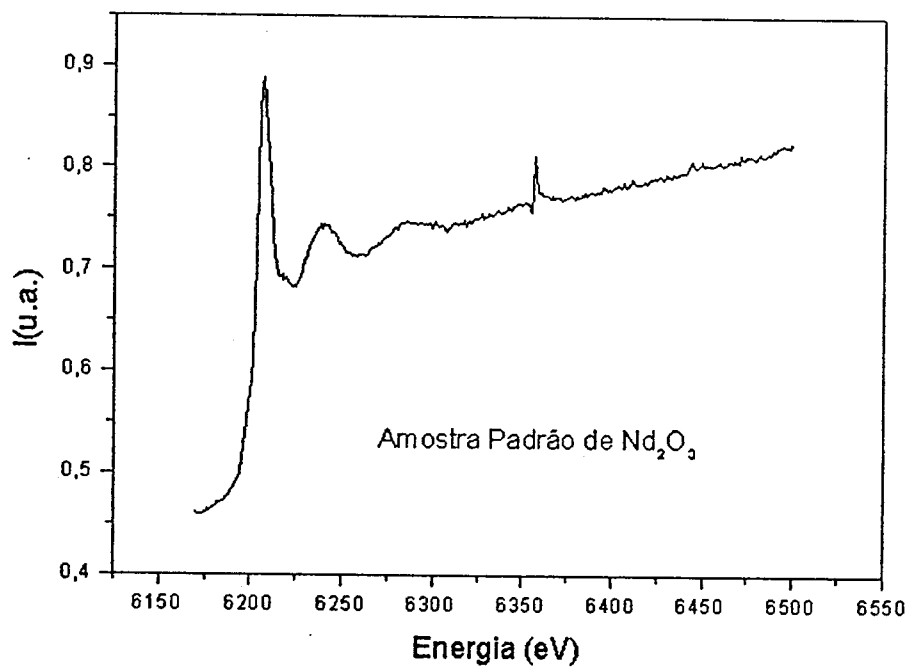


(b)

FIG. 5.4 - Gráficos relativos a amostra padrão do LNLS (a) e amostra de BLF:Ce (b)



(a)



(b)

FIG. 5.5 - Gráficos relativos a amostra padrão do LNLS (a) e amostra de BLF:Nd (b)

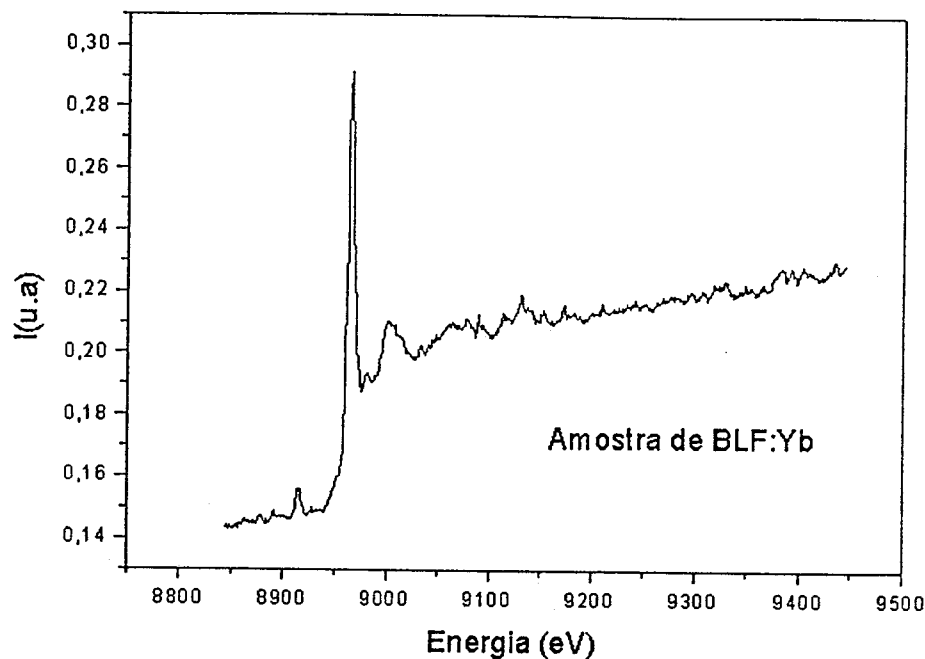


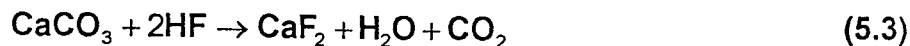
FIG. 5.6 - Gráfico relativo a amostra de BLF:Yb.

5.2. Síntese e Crescimento do LiCaAlF_6

O processo de obtenção da matriz LiCaAlF_6 (LiCAF) pode ser dividido em 5 etapas: a) Hidrofluorinação do óxido de alumínio (Al_2O_3) para obtenção do fluoreto-base AlF_3 ; b) Hidrofluorinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) para obtenção do fluoreto-base CaF_2 ; c) Purificação do fluoreto de (LiF) comercial por Refino por Zona; d) Síntese do hexafluoreto de lítio, cálcio e alumínio (LiCAF), puro ou dopado, a partir dos compostos obtidos nas etapas anteriores; e) Crescimento dos cristais de LiCAF puros ou dopados.

Para obtenção dos fluoretos-base foram utilizados: carbonato de cálcio comercial, com grau de pureza 99,99% e óxido de alumínio comercial, com grau

de pureza de 99,9%. As respectivas reações de síntese são descritas pelas equações:



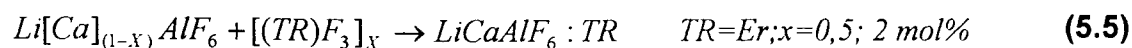
A hidrofluorinação do CaCO_3 foi realizada à temperatura de 800°C com procedimento análogo ao já descrito para o BaCO_3 . O balanço de massas da conversão carbonato \rightarrow fluoreto apresentou uma eficiência média de 99,23%.

O Al_2O_3 foi previamente mantido à temperatura de aproximadamente 120°C (estufa), por um período médio de 24 horas, para eliminação de umidade adsorvida durante seu armazenamento. Em seguida, o material foi submetido a hidrofluorinação em condições análogas a síntese do CaF_2 e BaF_2 . O balanço de massas da conversão apresentou uma eficiência média de 93%. Este baixo índice é em parte devido a ocorrência da evaporação do material sintetizado uma vez que a temperatura de reação utilizada é bastante próxima da temperatura de sublimação do AlF_3 .

O fluoreto de lítio (99,9%) utilizado foi previamente submetido ao processo de purificação por refino por zona nas mesmas condições descritas no item anterior. O ErF_3 foi obtido a partir da hidroxifluorinação de Er_2O_3 , tendo mesma procedência das terras raras utilizadas nas experiências de BLF.

Devido ao fato de apresentar fusão não-congruente, o composto LiCAF foi sintetizado com excesso de LiF e AlF_3 . Os compostos base LiF: CaF_2 : AlF_3 foram submetidos a fusão, sob atmosfera de HF+Ar, na proporção 1,03:1:1,05 respectivamente. O material fundido apresentou perda de massa desprezível indicando que não ocorreram perdas significativas por evaporação.

No crescimento de cristais de LiCAF:Er, o dopante ErF_3 foi adicionado no próprio forno Czochralski. Conforme descrito pela equação abaixo a inclusão do Er^{3+} foi considerada em relação ao íon de Ca^{2+} , na faixa de concentração de 0,5 a 2 mol%.



Foram crescidos, inicialmente, cristais de LiCAF puros para obtenção de sementes orientadas na direção do eixo *a*. A FIG. 5.7 apresenta a foto do primeiro cristal crescido a partir de uma amostra comercial de LiCAF:Cr, cedida pela Universidade de Tohoku, Japão. O cristal apresentou a superfície opaca devido à ocorrência de contaminação da atmosfera de crescimento com umidade proveniente de um vazamento no sistema de refrigeração do forno Czochralski .



FIG. 5.7 - Foto do cristal de LiCAF puro (LiCAF #01), crescido a partir de uma semente de LiCAF:Cr comercial.

Após corte de novas sementes provenientes do cristal LiCAF#01, foram crescidas amostras puras visando a otimização dos parâmetros de crescimento Czochralski. A FIG. 5.7 apresenta a foto de um cristal de LiCAF puro crescido em atmosfera mista de CF_4 e Argônio, com velocidade de puxamento de 1mm/h. Nota-se uma superfície clara e transparente, bem como a ausência de espalhamento no corpo do cristal. Observou-se apenas a formação de uma pequena nuvem de espalhamento na região do cone final, a qual acreditamos ser devida a segregação de cálcio em razão da evaporação dos componentes LiF e AlF_3 ao longo do processo de crescimento.

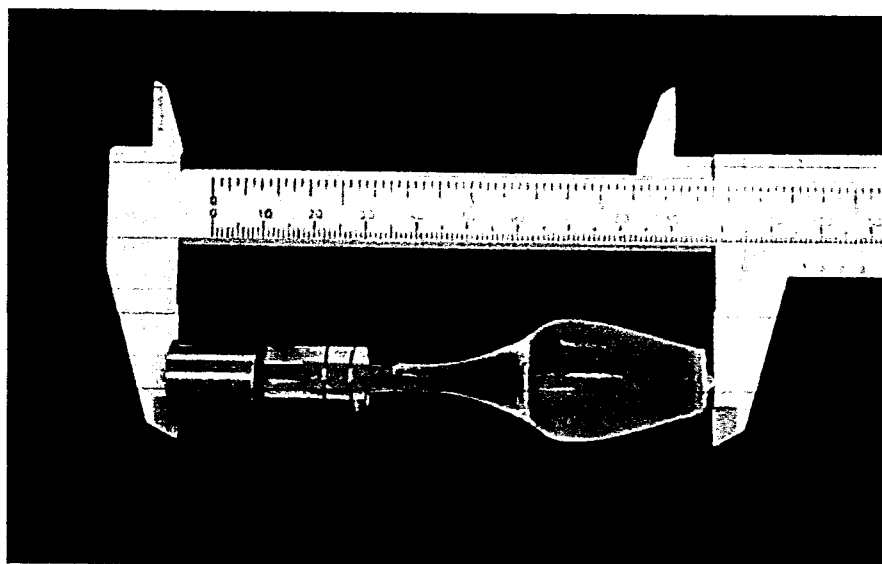
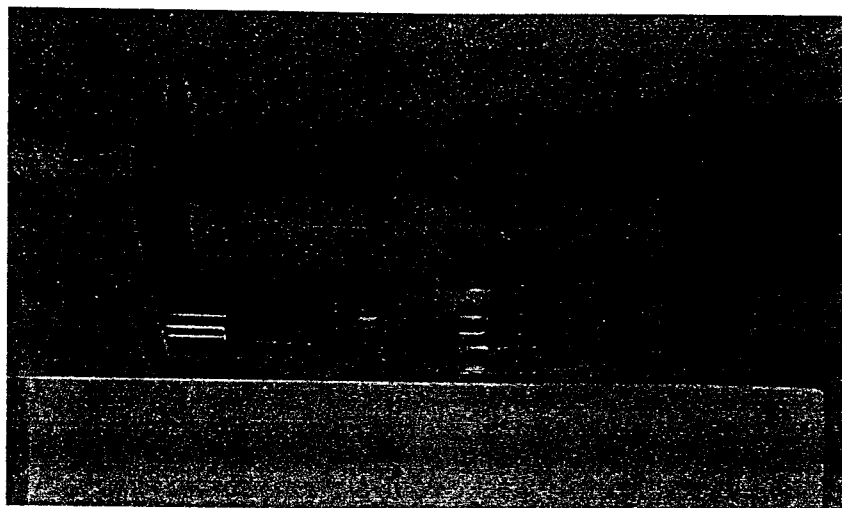


FIG. 5.8 – Cristal de LiCAF puro (LiCAF #02).

Foram crescidos, em seqüência, cristais de LiCAF dopados com érbio em condições similares às utilizadas no puxamento dos cristais puros. A FIG. 5.9(a) mostra o cristal LiCAF#03, crescido com 2 mol% de Er. Uma primeira análise visual evidencia a ausência de coloração indicando uma baixa incorporação do dopante. Além disto, observa-se claramente a ocorrência de inclusões no corpo

do cristal. A formação deste defeito teve início logo após o cone inicial, propagando-se ao longo do cristal. A FIG. 5.9(b) mostra fatias cortadas do corpo do cristal e da região inicial, mostrando a presença de pontos de espalhamento no centro do cristal e sua ausência no início do crescimento (cone inicial).



(a)



(b)

FIG. 5.9 - Fotos do cristal LiCAF dopado com 2 mol% de Er (LiCAF #03): (a) como crescido; (b) fatias transversais do corpo do cristal e da região inicial.

Conforme mencionado no capítulo 2, a presença de centros de espalhamento foi também observada no LiCAF:Cr e LiCAF:Ce. Estes defeitos podem ser formados devido às impurezas contidas nos materiais de partida e/ou na atmosfera de crescimento, ou ainda, devido as peculiaridades do diagrama de fase do sistema ternário LiF-CaF₂-AlF₃.

Embora os compostos utilizados em nossas experiências de crescimento Czochralski, não tenham sido submetidos à purificação através do processo de fusão por zona, tendo em vista: a pureza dos sais comerciais de partida, o tratamento em atmosfera reativa (HF) no processo de síntese do LiCAF, e principalmente, os resultados obtidos no crescimento de cristais puros, acreditamos que a formação dos centros de espalhamento no crescimento do LiCAF#03 não esta relacionada a pureza dos materiais de partida, mas provavelmente a dopagem com ErF₃.

Conforme já mencionado o LiCAF apresenta fusão incongruente, devendo ser crescido a partir de excesso de alguns de seus componentes. A introdução do dopante na concentração de 2 mol% pode resultar em uma alteração da composição ideal de crescimento gerando condições favoráveis para segregação de um dos componentes logo no início do processo.

Em relação ao segundo problema observado no crescimento do LiCAF#03, isto é, a baixa incorporação do Er na matriz LiCAF, verificamos que resultados semelhantes são relatados na literatura para o crescimento de cristais de LiCAF:Ce^{2,48}. A solução sugerida é a co-dopagem do cristal com fluoreto de sódio (NaF) pois este procedimento favorece a incorporação de Ce³⁺ nesta matriz devido à compensação de cargas na rede.

Com base nestas informações realizou-se o crescimento do cristal LiCAF#04, dopado com 1 mol % de ErF₃ e 1 mol% de NaF, ou seja, foi reduzida a

concentração do dopante Er e simultaneamente introduzido NaF a fim de favorecer a incorporação de Er na rede cristalina.

A FIG. 5.10 apresenta uma foto do cristal LiCAF#04. Apesar da superfície do cristal ser transparente, observa-se um aumento considerável dos centros de espalhamento ao longo de toda a extensão do cristal. Este efeito pode ser melhor visualizado na FIG. 5.11, onde são apresentados cortes transversais dos cristais LiCAF#03 e LiCAF#04.

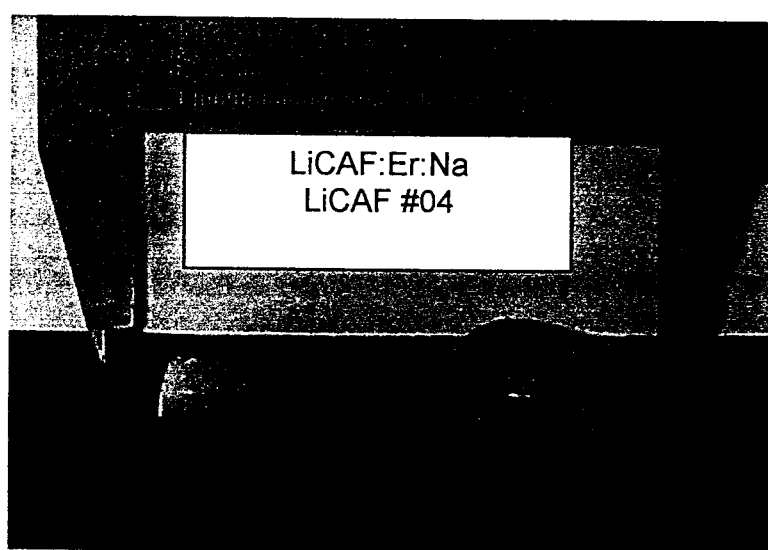


FIG. 5.10 - Foto do cristal de LiCAF co-dopado com Er e Na.(LiCAF #04).

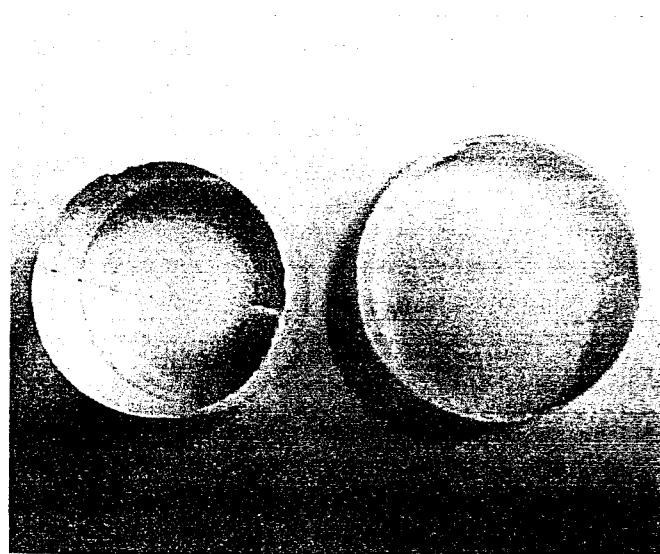


FIG. 5.11 - Corte transversal da região central do: (a) LiCAF #03; (b) LiCAF #04.

Realizou-se ainda o crescimento do cristal LiCAF#05, dopado com 0,5 mol% de Er. Entretanto, este experimento foi interrompido após a formação do cone inicial devido a um problema no sistema de refrigeração, o qual causou sérios danos ao forno Czochralski disponível para este trabalho, impossibilitando a realização de novos experimentos no período em que este estudo foi desenvolvido.

Para caracterização dos cristais crescidos foram seccionadas amostras dos cristais LiCAF#03, LiCAF#04 e LiCAF#05. Para obtenção dos espectros de absorção foram preparadas laminas de aproximadamente 3 mm de espessura, cortadas das duas extremidades dos cristais e polidas manualmente. Para análise por difração de raios X e determinação da concentração de dopante por ativação de nêutrons laminas de aproximadamente 2mm foram pulverizadas de forma a obter-se um pó de granulação uniforme.

Nos três cristais analisados apenas o LiCAF#03 apresentou bandas de absorção na região compreendida entre 8000 e 15000cm^{-1} (ou $\approx 1000 - 700\text{nm}$) evidenciando a incorporação de Er no cristal. As demais amostras medidas não apresentaram bandas de absorção. O espectro obtido para o cristal LiCAF#03 é apresentado na FIG. 5.12, a posição e a largura da banda de absorção indica a incorporação na valência $2+$.

A concentração de Er nos cristais crescidos, obtida por ativação de nêutrons, é apresentada na TAB. 5.5. Os valores medidos são originalmente fornecidos em ($\mu\text{g.g}^{-1}$). A apresentação dos valores em mol% visa apenas facilitar a comparação com a dopagem nominal. Observa-se que a co-dopagem Er:Na no LiCAF não foi efetiva para o aumento da concentração do dopante conforme esperado. Apesar de um ligeiro acréscimo na incorporação de Er no LiCAF#04, proporcionalmente

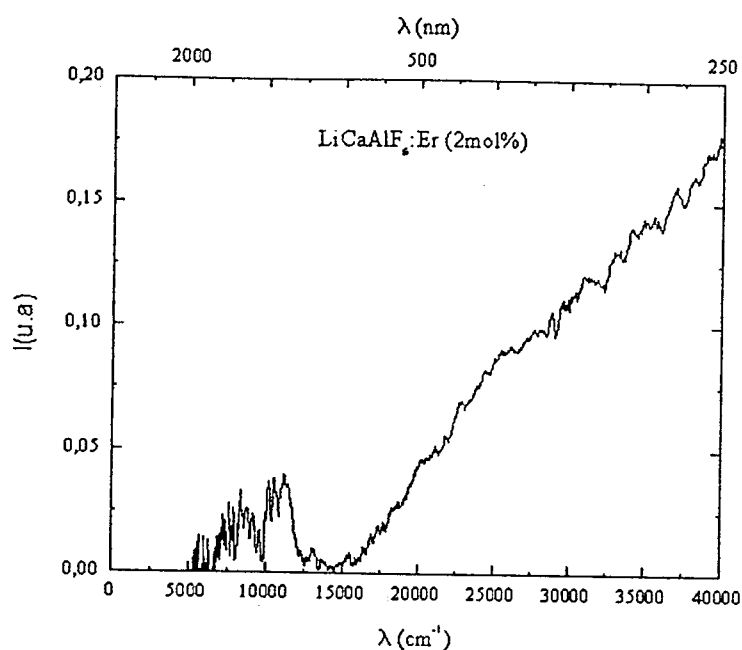


FIG. 5.12- Espectro de Absorção da amostra de LiCAF#03

ao cristal dopado a 2 mol% (LiCAF#03), este efeito parece ser apenas decorrente do problema de segregação, pois no cristal com concentração nominal de 0,5 mol% (LiCAF#05), e sem co-dopagem com Na, observa-se uma concentração de Er praticamente similar ao cristal com concentração nominal de 1mol%.

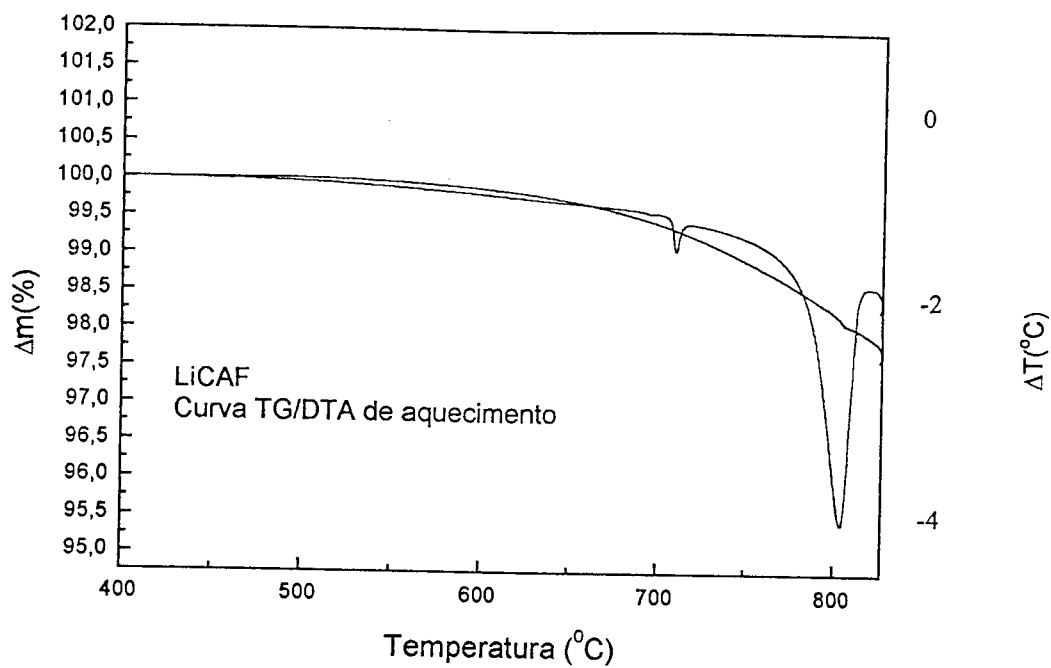
TAB. 5.5 - Concentração em mol% obtidos por ativação neutrônica.

Amostra	Er ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Er (mol%)	Na ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Na (mol%)
LiCAF #03	426±6	0,053	92±1	0,075
LiCAF #04	298±4	0,037	428±3	0,35
LiCAF #05	310±8	0,038	66±1	0,054

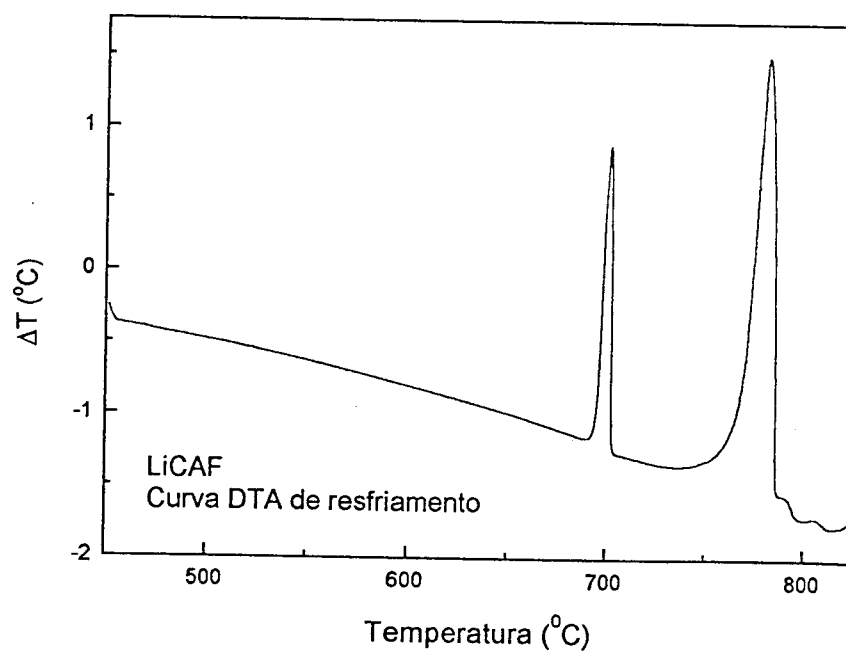
É interessante notar que o sódio foi facilmente incorporado à rede e que sua presença é observada mesmo nas amostras onde o material foi dopado apenas com ErF_3 , indicando que o material de partida pode não ter a pureza esperada.

A fim de verificar a pureza do material sintetizado foram realizadas medidas de análise térmica. As curvas de DTA foram medidas utilizando-se as seguintes condições experimentais: cadinhos de platina, com massas das amostras em torno de 40mg, fluxo de hélio (100ml/min.) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As FIG. 5.13 e 5.15 mostram as curvas de aquecimento e resfriamento do LiCAF puro e do LiCAF:Er 2 mol%, sintetizados com ligeiro excesso de LiF e AlF_3 , conforme descrito anteriormente.

Na curva de aquecimento do LiCAF puro (FIG 5.13a), pode-se notar um pico endotérmico com temperatura de *onset* próximo à 812°C referente a fusão do material e um segundo pico próximo à 705°C , o qual acreditamos ser devido a uma fase decorrente da composição não estequiométrica utilizada na síntese dos materiais. De acordo com Klimm e Reiche¹⁷, o estudo do diagrama de fases do sistema $\text{Li}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ mostrou que o mesmo apresenta-se com um eutético simples com composição eutética de 56,5 mol% de Li_3AlF_6 e 43,5 mol% de CaF_2 e $T_{\text{eut}} = 703^\circ\text{C}$. Considerando-se o excesso de LiF e AlF_3 utilizados na síntese, a presença desta fase é viável. As curvas de resfriamento, mostradas na FIG. 5.13b, confirmam a presença das duas fases observadas na fusão/aquecimento da amostra pura. A curva TG evidencia a evaporação do material a partir da temperatura de $\sim 700^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

5.13- Curva DTA/TG de amostras de LiCAF puro e sintetizado: (a) curva de aquecimento (b) curva de resfriamento.

A título de comparação, é apresentada na FIG. 5.14, as curvas de aquecimento da região inicial (a) e final (b) de um lingote de LiCAF após purificação por processo de refino por zona⁴⁹. Na região inicial de maior pureza, observa-se apenas o pico endotérmico em 815°C correspondente a fusão do LiCAF puro (FIG. 5.14a). Devido à segregação de impurezas para o final do lingote observam-se picos endotérmicos alargados em 740°C (impurezas presentes) e 810°C (fusão do material) (FIG. 5.14b). Comparando-se estes dados com as medidas realizadas neste estudo podemos afirmar que o material utilizado para o crescimento tem grau de pureza adequado pois os picos endotérmicos não apresentaram grande alargamento característico da presença de impurezas.

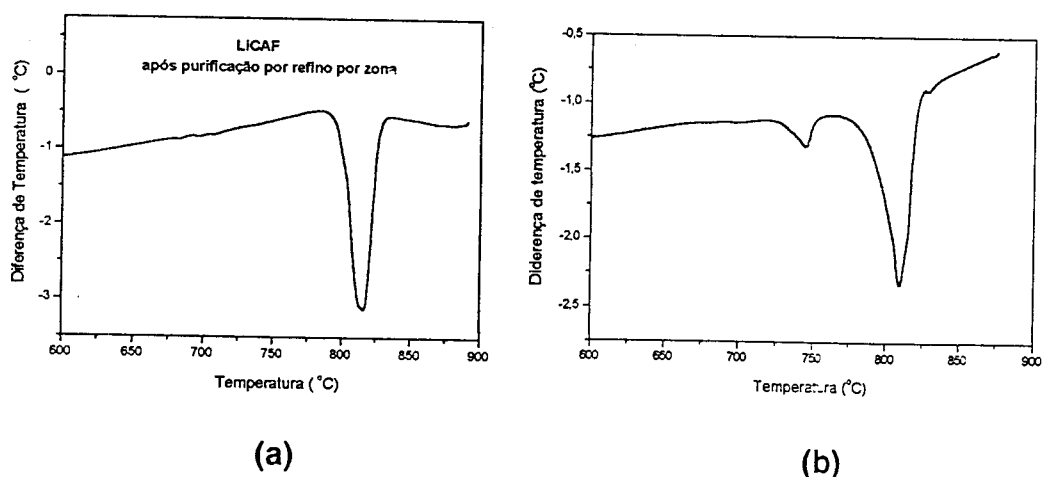


FIG. 5.14- Curva DTA de aquecimento de amostras de um lingote purificado de LiCAF: (a) região inicial purificada; (b) região final com segregação de impurezas.⁴⁹

Na curva de aquecimento do LiCAF:Er (FIG 5.15a), pode-se notar um pico endotérmico alargado em torno de 790°C referente à fusão do material e um segundo pico próximo à 705°C, correspondente ao eutético do sistema $\text{Li}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$. A introdução de Er resultou no alargamento dos picos endotérmicos

As curvas de resfriamento (FIG. 5.15b) apresentam resultados similares à amostra pura.

Amostras de cristais de LiCAF puro e dopados com Er^{3+} e com Na^+ foram caracterizados por difração de raios X à temperatura ambiente. Os pós utilizados na análise, foram obtidos pela moagem de monocristais crescidos. As FIG. 5.16 a 5.18 apresentam os resultados obtidos na análise dos dados pelo método de Rietveld. Obteve-se boa concordância entre o perfil dos difratogramas experimentais e o perfil dos difratogramas teóricos, os quais foram calculados considerando-se a presença de uma única fase (LiCaAlF_6), e concentração de dopantes conforme medidas realizadas (TAB. 5.5). Na TAB. 5.6 são apresentados os parâmetros de rede determinados para cada amostra estudada.

TAB. 5.6. Parâmetros de rede (T_{ambiente}).

Amostra	a(Å)	c(Å)
LiCAF	5,011950±0,000067	9,653440±0,000149
LiCAF:Er	5,011085±0,000021	9,650519±0,000071
LiCAF:Er:Na	5,013935±0,000015	9,656607±0,000053

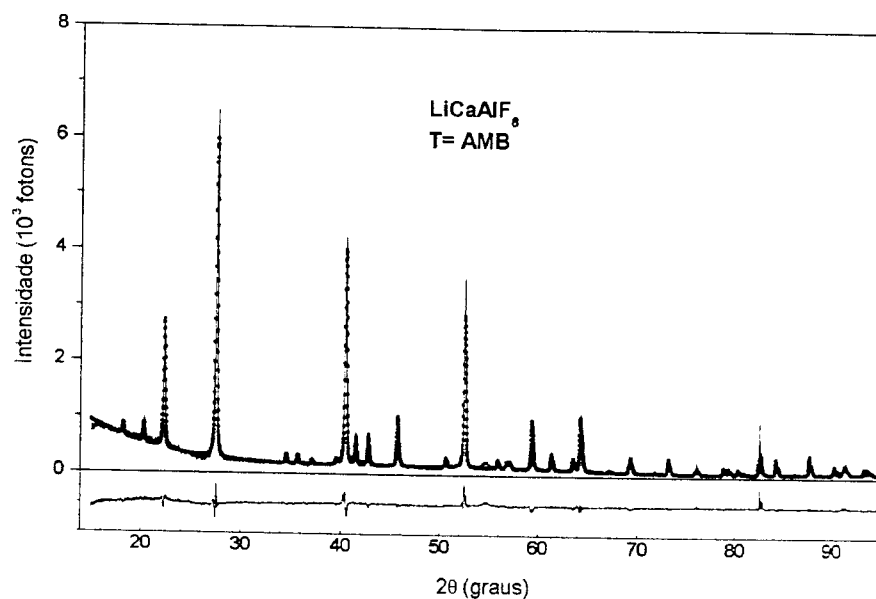


FIG. 5.16. Difratoograma do LiCAF à temperatura ambiente. Os pontos vermelhos correspondem ao difratograma teórico obtido pelo método de Rietveld

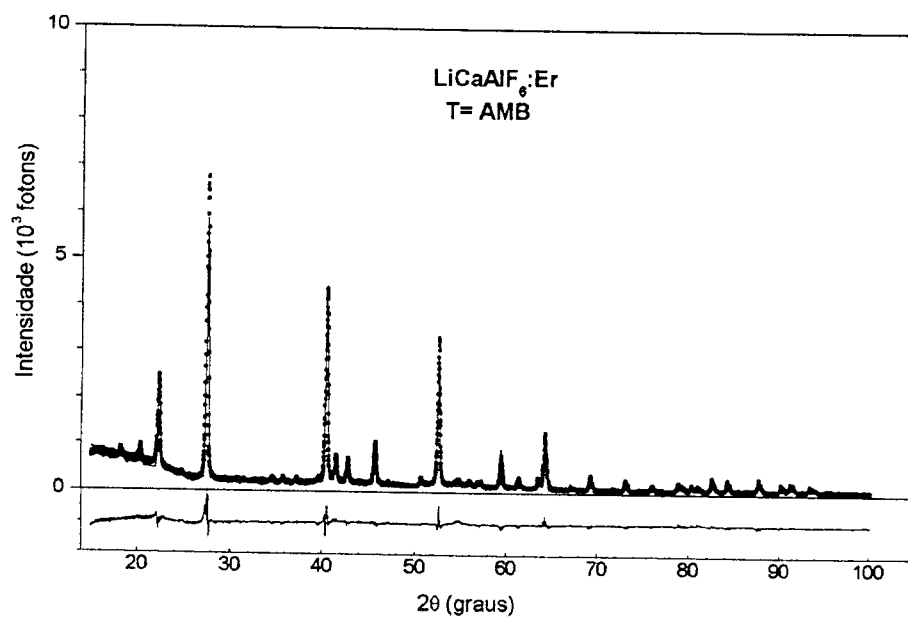


FIG. 5.17- Difratoograma do LiCAF:Er à temperatura ambiente. Os pontos vermelhos correspondem ao difratograma teórico obtido pelo método de Rietveld

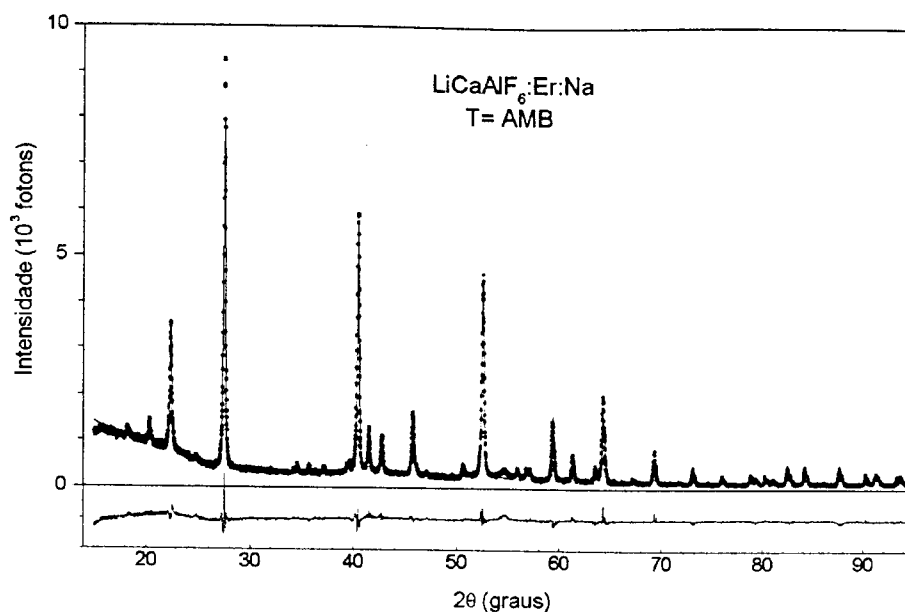


FIG. 5.18- Difratoograma do LiCAF:Er:Na à temperatura ambiente. Os pontos vermelhos correspondem ao difratograma teórico obtido pelo método de Rietveld.

Para o LiCAF:Er foram também obtidos difratogramas nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C, em vácuo. A expansão térmica, nesta matriz, é representada por um tensor de segunda ordem descrito por duas componentes, uma na direção x_3 ($\parallel c$) e uma no plano x_1, x_2 ($\perp c$). De acordo com a literatura^[50], o coeficiente de expansão térmica nas direções x_2 e x_3 para o LiCAF, à temperatura ambiente, é dado por $\alpha(x_1) = \alpha(x_2) = 22,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha(x_3) = 3,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A expansão térmica anisotrópica, é um dos problemas observados no crescimento de cristais de LiCAF, pois pode resultar facilmente em trincas na presença de gradientes térmicos.

Mazzocchi et al⁵¹ estudaram a variação dos parâmetros de rede do LiCAF puro. Os dados experimentais foram ajustados à polinômios de segundo grau sendo descritos por:

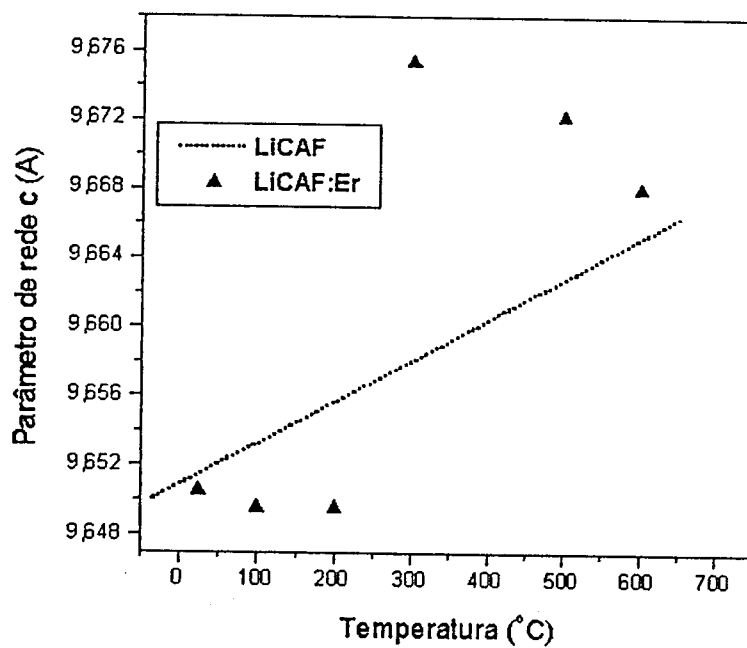
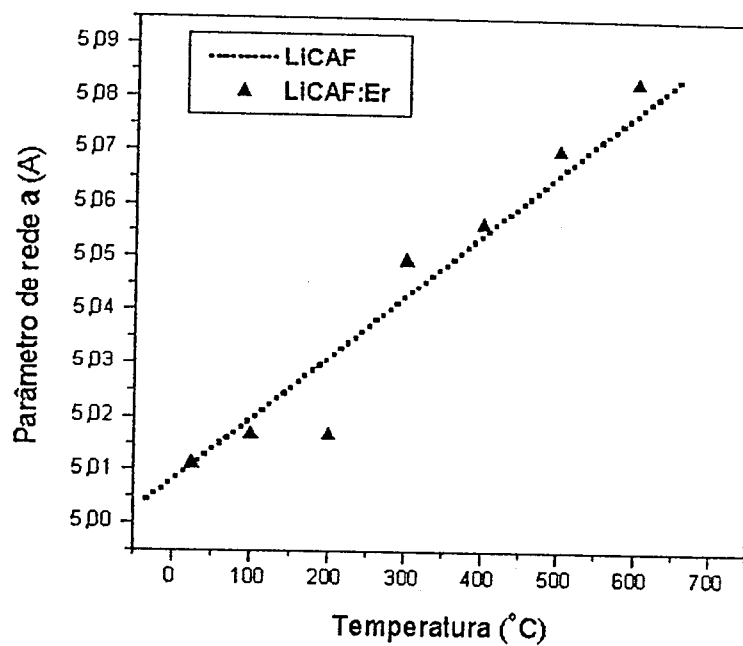


FIG. 5.19 – Variação dos parâmetros de rede a e c , em função da temperatura, para amostras de LiCAF:Er. As linhas pontilhadas correspondem a valores obtidos para o LiCAF puro através das equações (5.6).

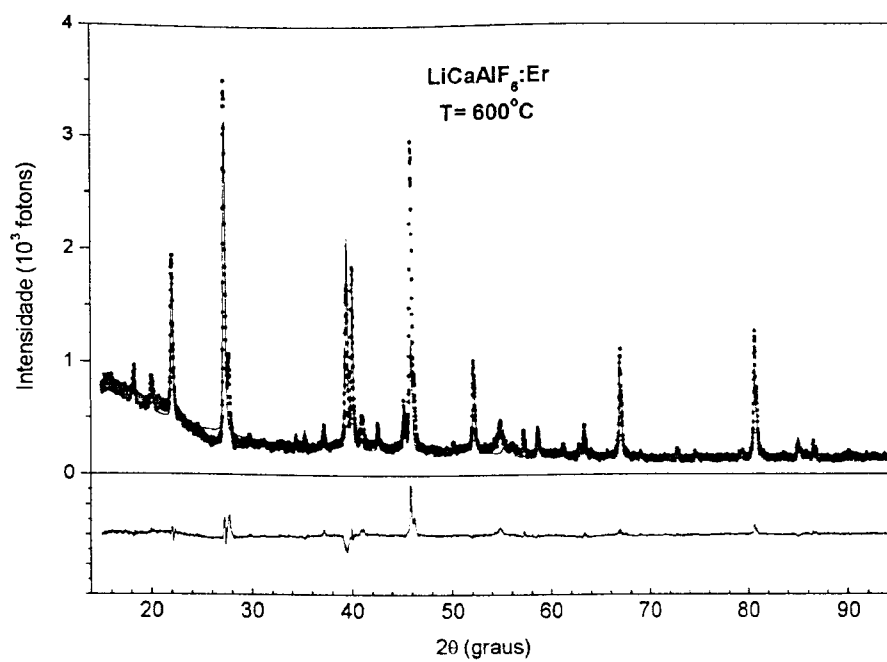


FIG. 5.20. Difratoograma do LiCAF:Er à temperatura de 600°C. Os pontos vermelhos correspondem ao difratoograma teórico obtido pelo método de Rietveld.

6. CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho foi o estudo dos processos de crescimento dos cristais BaLiF_3 (BLF) e LiCaAlF_6 (LiCAF), dopados com terras raras (TR), onde $\text{TR}=\text{Ce}$, Yb, Nd, Er; visando a caracterização de suas propriedades para futuras aplicações ópticas.

Os compostos BLF:TR (TR=Ce, Yb, Nd) foram sintetizados a partir de compostos fluoretos processados no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN. O crescimento dos cristais BLF:TR, na concentração de 2 mol%, pelo método de crescimento Czochralski, foi realizado sob atmosfera protetora de CF_4 e Ar, a partir de sementes na direção (100). Observou-se baixa incorporação dos dopantes nos cristais crescidos. Este resultado pode ser devido à diferença de valência entre os dopantes (TR^{3+}) e os íons presentes na rede (Ba^{2+}). A co-dopagem, com um íon monovalente para compensação de carga (possivelmente o K^+ devido a semelhança do raio iônico), é uma hipótese a ser estudada em trabalhos futuros visando o aumento da incorporação de elementos TR no BLF.

Foram realizadas, tentativamente, medidas de EXAFS nos cristais crescidos; entretanto, a baixa concentração de TR nas amostras levou a dificuldades no tratamento dos dados experimentais obtidos. Devido ao fato do Ce (5700 eV) e do Ba (5500 eV) possuírem bordas de absorção muito próximas, as mesmas se sobrepõem, o que impossibilitou a análise da amostra de BLF:Ce. As oscilações EXAFS da amostra BLF:Nd apresentaram dados muito difusos, que não puderam ser distinguidos do ruído do equipamento de medida. O mesmo ocorreu com a amostra de BLF:Yb, impossibilitando, assim, uma análise conclusiva por este método, para as três amostras.

Cristais de LiCAF puros e dopados com Er e Er:Na foram também obtidos pela técnica de crescimento Czochralski, sob atmosfera de CF_4 e Ar, utilizando-se como material de partida fluoretos sintetizados no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN.

A baixa qualidade óptica é um dos pontos críticos no crescimento de cristais de LiCAF. Tipicamente são observadas perdas por espalhamento muito altas relativas a presença de partículas com tamanho variando de sub-micron a $10\mu m$. Nos cristais de LiCAF puros crescidos neste estudo o problema de espalhamento pode ser controlado. Entretanto, nos cristais dopados com Er observou-se forte segregação no corpo dos cristais. Considerando-se que o LiCAF funde incongruentemente, a introdução do dopante ErF_3 pode ter resultado em uma alteração da composição ideal gerando condições favoráveis para segregação de um dos componentes durante o processo de crescimento. Este tipo de comportamento é bastante comum em materiais de fusão incongruente. Um

estudo mais detalhado das relações de fase no sistema ternário LiF-CaF₂-AlF₃, é indicado como trabalho futuro para otimização da qualidade dos cristais dopados.

De forma similar à matriz BLF, observou-se uma baixa incorporação de Er na rede do LiCAF. A fim de aumentar a incorporação do dopante nesta matriz utilizou-se a co-dopagem com uma impureza monovalente, no caso o Na⁺, para induzir a compensação de cargas dos íons na rede. O crescimento de LiCAF:Er:Na no entanto, apresentou apenas um acréscimo de defeitos devido à segregação de fases espúrias no cristal e da concentração de Na, sem aumento da incorporação de Er.

Os parâmetros de rede *a* e *c*, à temperatura ambiente, para os cristais de LiCAF, LiCAF:Er e LiCAF:Er:Na, foram determinados através da análise de Rietveld dos resultados de difração de raios X. Tendo em vista os raios iônicos similares do Ca²⁺(1,14Å) e do Er³⁺(1,03Å), não foi observada uma distorção significativa na rede. Contudo, no estudo do comportamento dos parâmetros de rede em função da variação de temperatura no LiCAF:Er observou-se para a direção *c* um comportamento não compatível com as propriedades térmicas do LiCAF. A análise do difratograma experimental pelo método de Rietveld evidenciou, a partir da temperatura de 300°C a existência de uma segunda fase, além da fase LiCaAlF₆. Entretanto, até o presente não foi possível identificar esta fase formada no processo de aquecimento do material. Este estudo terá continuidade após a obtenção de cristais com maiores concentrações de Er.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JOUBERT, M.F.; GUYOT, Y.; JACQUIER, B.; CHAMINADE, J.P.; GARCIA, A. Fluoride crystals and high lying excited states of rare earth ions. *J. Fluor. Chem.* v. 107, p. 235-240, 2001.
2. SHIMAMURA, K.; MUJILATU, N.; NAKANO, K.; BALDOCHI, S.L.; LIU, Z.; OHTAKE, H.; SARUKURA, N.; FUKUDA, T. Growth and characterization of Ce-doped LiCaAlF₆ single crystals. *J. Crystal Growth*, v. 197, p. 896-900, 1999.
3. CASTILLO, V.K.; QUARLES, G.J.; CHANG, R.S.F. Material and laser characterizations of intermediate compositions of Ce: LiSr_xCa_{1-x}AlF₆. *J. Crystal Growth*, v.225, p.445-448, 2001.
4. SARANTOPOULOU, E.; KOLLIA, Z.; CEFALAS, A.C. LiCaAlF₆:Nd³⁺ crystal as optical material for 157nm photolithography. *Opt, Communications*, v.177, p.377-382, 2000.
5. DUBINSKII, M.A.; SCHEPLER, K.L.; SEMASHKO, V.V.; ABDULSABIROV, R.Y.; GALJAUTIDINOV, B.M.; KORABLEVA, S.L., NAUMOV, A.K. *OSA TOPS.*, v.10, p.30-34, 1997.
6. BALDOCHI, S.L.; SHIMAMURA, K.; NAKANO, K.; MUJILATU, N.; FUKUDA, T. Growth and optical characteristics of Ce-doped and Ce:Na-codoped BaLiF₃ single crystals. *J. Crystal Growth*, v.200, p.521-526, 1999.
7. COMBES, C.M.; DORENBOS, P.; HOLLANDER, R.W.; van EIJK, C.W.E. A thermal-neutron scintillation with n/γ discrimination LiBaF₃:Ce, Rb. *Nucl. Inst. and Methods in Physics Research A*, v.416, p. 364-370, 1998.
8. COMBES, C.M.; DORENBOS, P.; van EIJK, C.W.E.; GESLAND, J.Y.; RODNYI, P.A. Optical and scintillation properties of LiBaF₃:Ce crystals. *J. Luminescence*, v.72, p. 753-755, 1997.
9. Ranieri, I. M.. *Crescimento de cristais de LiY_{1-x}TR xF₄ :Nd (TR = Lu ou Gd) para aplicações ópticas*. São Paulo/SP: 2001. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

10. Abrão A. *Química e Tecnologia das Terras Raras*. São Paulo: 1994. (CETEM/CNPq - Pub - 66)
11. Walker, P.J.. *Prog. Crystal Growth Charact.*, v.3, p.103-119, 1981.
12. Dieke, G.H. *Spectra and Energy levels of rare earth ions in crystals*. New York, N.Y.: Wiley- Interscience, 1968.
13. Harmer, A.L.; Linz, A.; Gabbe, D.R. Fluorescence of Nd³⁺ in lithium yttrium fluoride. *J. Phys Chem. Solids*, v.30 p.1483-1491, 1969.
14. Chiclis, E.P.; Naiman, C.S.; Folweiler, R.C.; Gable, D.R.; Jenssen, H.P.; Linz, A. High efficiency room temperature 2,06 microns laser using Ho:YLF. *Appl. Phys. Letters*, v.19, n.119, 1971.
15. Viebahn, V. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v.386, p.275, 1971.
16. Klimm, D.; Seiranian, K.; Reiche, P.; Poltry, R.; Krause-Rehberg, R.. Morphologic defects in Cr³⁺:LiCaAlF₆ crystals growth by the Czochralski method. *Proceedings of Spie*, v.3178, p.275, 1996.
17. Klimm, D.; Reiche, P.. Nonstoichiometry of the new laser host LiCaAlF₆. *Crystal Research and Technology*, v.33, p.409-416, 1998.
18. Vrbenska, J.; Malinovsky, M.. *Chem. Zvesti*, v.21, p.818, 1967.
19. Craig, D.F.; Jesse, J.; Brown, J.. *J.Am. Ceram. Soc.*, v.60, p.396, 1977.
20. Holm, J.L.; Holm, B.J.. *Thermochim. Acta*, v.6, p.375, 1973.
21. Garton, G.; Weanklin, B.M.. *J.Inorg. Nucl. Chem.*, v.27, p.2461, 1996.

22. KLIMM, D.; LACAYO, G.; REICHE, P. Growth of Cr:LiCaAlF₆ and Cr:LiSrAlF₆ by the Czochralski method. *J. Crystal Growth*, v.210, p.683-693, 2000.
23. DE YOREO, J.J.; ATHERTON, L.J.; ROBERTS, D.H. Elimination of scattering centers from Cr:LiCaAlF₆, *J. Crystal Growth*, v.113, p.691-697, 1991.
24. BELT, R.F.; UHRIN, R.. Top seeded solution growth of Cr³⁺:LiCaAlF₆ in HF atmosphere, *J. Crystal Growth*, v.109, p.340-344, 1991.
25. WOODS, B. W.; PAYNE, S. A.; MARION, J. E.; HUGHES, R. S.; DAVIS, L. E. Thermomechanical and thermo-optical properties of the LiCaAlF₆:Cr³⁺ laser material, *J. Opt. Soc. Am. B*, v.8, p. 970-977, 1991.
26. FRATELLO, V.J.; BRANDLE, C.D. Thermophysical properties of a LiCaAlF₆ melt, *J. Crystal Growth*, v.109, p.334-339, 1991.
27. Baldochi, S. L.. *Síntese e crescimento de cristais de BaLiF₃ puros e dopados com Pb*. São Paulo/SP: 1993. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
28. NEUHAUS, A.; HOLZ, H. G.; KLEIN, H. D. Zur einkristallzüchtung von kongruent und inkongruent achmenden K-Mg-, Li-Ba-, und K-Na-Al- Fluoriden (Mit einem Beitrag zur züchtung von einkristallen nach ausscheidungscurven binärer bzw. Polynärer schmelzsysteme), *zeitschrift für Physicalische Chemie Neue Folge*, v.53, p. 163, 1967.
29. SANTO, A.M.E. *Síntese e Purificação de Fluoretos para o Crescimento de Matrizes Laser Ativas: BaLiF₃ e LiSrAlF₆*. São Paulo/SP, 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares São Paulo/SP, 1997.
30. BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.. GROWTH OF FLUORIDE CRYSTALS. IN: BUSCHOW, K.H.J.; CAHN, R.W.; FLEMINGS, M.C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E.J.; MAHAJAN, S. (Eds.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Science Ltd., Pergamon, 2001.
31. BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.. GROWTH OF ALKALI HALIDE CRYSTALS. IN: BUSCHOW, K.H.J., CAHN, R.W.; FLEMINGS, M.C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E.J.; MAHAJAN, S. (Eds). *Encyclopedia of*

Materials: Science and Technology. Elsevier Science Ltd., Pergamon, 2001.

32. GRANEC, J.; LOZANO, L. IN: HAGENMULLER, P. (Ed.). *Preparative Methods: Inorganic Solid Fluorides - Chemistry and Physics*. Academic Press Inc., 1985.
33. PASTOR, R. C. Effect of RAP purification on materials characterization. *J. Crystal Growth*, v.75, p.54, 1986.
34. PASTOR, R. C.; ROBINSON, M. Crystal Growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere: Part III. *Mat. Res. Bull.*, v.11, p.1327, 1976.
35. ANDRADE, E. N. DA C.; ROSCOE, R. Glide in metal single crystals. *Proc. Phys. Soc.*, v.49, p.152, 1937.
36. PFANN, W. G. Principles of zone melting. *Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, v.194, p.747, 1952.
37. LAUDISE, R.A. *The growth of Single Crystals*. New York, N.Y.: Prentice Hall, 1997.
38. BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystal growth from the melt: Part I. *J. Chem. Phys.*, v.21, p.1987-1996, 1953.
39. HURLE, D. T. *Crystal pulling from the melt*. Berlin: Springer Verlag, 1998.
40. PFANN, W. G. *Zone Melting*. New York, N.Y.: John Willey & Sons Inc., 1958.
41. LORD, N. W. *Trans. A.I.M.E.*, v.197, n.1531, 1953; apud B. R. Pamplin (Ed.). In: *Crystal Growth*. New York, N.Y.: Pergamon Press, 1975.

42. REISS, H. *Trans. A.I.M.E.*, v.200, n.1053, 1954; apud B. R. Pamplin (Ed.) in: *Crystal Growth*, New York, N.Y.: Pergamon Press, 1975.
43. ANDREETA, J. P. *Crescimento de monocristais de LiF pelos métodos de Bridgmann e Czochralski*. São Carlos/SP: 1978. Dissertação (Mestrado) - IFSC-Univ. de São Paulo.
44. YOUNG, R.A.. *The Rietveld Method*. Oxford: University Press, 1993.
45. RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.*, v.2, p.65-71, 1969.
46. YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. *Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns - User's Guide to Program DBWS-9807a*. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1999.
47. POWDER diffraction: data base of Joint Committee of Powder Diffraction Standard, International Centre for Diffraction Data, USA (1998).
48. SHIMAMURA, K.; BALDOCHI, S.L.; MUJILATU, N.; NAKANO, K.; LIU, Z.; SARUKURA, N.; FUKUDA, T. Growth of Ce-doped LiCaAlF₆ single crystals by the Czochralski technique under CF₄ atmosphere. *J. Crystal Growth*, v. 211, p. 302-307, 2000.
49. CABRAL, S. B. *Crescimento de monocristais para aplicações em lasers de estado sólido*. 2000. Projeto de Iniciação Científica, PIBIC/CNPq - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
50. WOODS, B.W.; PAYNE, S.A.; MARION, J.E.; HUGHES, R.S.; DAVIS, L.E. *J. Opt. Soc. Am. B.* v.8, n.5, p.970, 1991.
51. MAZZOCHI, V.L.; BALDOCHI, S.L.; PARENTE, C.B.R.; SANTILLI, C.V. PAIVA-SANTOS, C.O.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T. Análise pelo método de Rietveld de fluoretos laser ativos em diferentes temperaturas. In: **14º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**, (2001).



M22541



Ministério
da Ciência e
Tecnologia



Trabalhando em todo o Brasil

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000

Fone (0XX11) 3816-9000 - Fax (0XX11) 3812-3546

SÃO PAULO - São Paulo

[Http://www.ipen.br](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.