

## Síntese de $KY_3F_{10}$ pelo método de coprecipitação

H.M.S.M.D. Linhares<sup>1</sup>, S. L. Baldochi<sup>1</sup>, I. M. Ranieri<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN. Av. Lineu Prestes 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo - SP BRASIL

This work presents the results of  $KY_3F_{10}$ ,  $KY_3F_{10}:\text{Nd/Yb/Tm}$  and  $K_2YF_5$  particles synthesis via the coprecipitation method in aqueous solution, evaluating the feasibility of their preparation using HCl as solvent of the oxides precursors and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  as a fluorinant agent. X ray diffraction analysis shows  $KY_3F_{10}$  cubic phase ( $Fm\bar{3}m$ ) peaks for all syntheses. The influence of a heat treatment at 600°C under Ar+HF atmosphere was also performed.

### INTRODUÇÃO

Os estudos sobre a obtenção de nanocristais de fluoretos ainda são relativamente raros na literatura. Os materiais que têm sido desenvolvidos são aqueles com interesse no desenvolvimento de cerâmicas transparentes com aplicação em laser de estado sólido [1, 2, 3, 4]. Nos últimos anos os fluoretos de terras raras ( $\text{LnF}_3$ ,  $\text{Ln}=\text{La-Lu}$ ) e particularmente os nanocristais de  $\text{NaLnF}_4$  estão em evidência, para estudar suas aplicações como fósforos de conversão ascendente [5] e rotuladores luminescentes biológicos onde os nanocristais são quimicamente ligados a uma proteína para permitir o transporte do nanocristal em uma célula viva [6].

Os fluoretos são interessantes devido à alta transparência que se estende desde o ultravioleta até o infravermelho e à baixa energia de fônon que diminui a probabilidade de transições radiativas dos íons ativos. A síntese controlada dos nanocristais com dimensões e forma uniformes é de fundamental importância porque a estrutura eletrônica, a ligação, a energia de superfície, e a reatividade química são relacionadas diretamente à sua morfologia de superfície.

A reatividade dos fluoretos com o oxigênio e com a água faz com que a rota de obtenção de nanocristais seja realizada em condições especiais para a eliminação dos componentes utilizados durante a sua obtenção. Os métodos relatados na literatura são os de co-precipitação, sol-gel, hidrotérmico a baixas temperaturas, reações de troca, entre outros. A obtenção de nanocristais pelos métodos citados tem uma vantagem em relação ao crescimento de cristais a partir da fusão ou a partir de reações de estado sólido, principalmente para aqueles materiais que apresentam transição de fases a altas temperaturas.

O cristal de  $KY_3F_{10}$  é um cristal isotrópico, transparente na região do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao ultravioleta longínquo, tem boa condutividade térmica, boas propriedades termomecânicas, alto limiar de dano óptico [7] e baixa energia de fônon ( $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ) e já foi obtido por várias técnicas, inclusive por coprecipitação [8] onde foram obtidas nanopartículas de aproximadamente 10 nm.

Este trabalho tem o objetivo de estudo de obtenção de nanopartículas de  $KY_3F_{10}$  para a confecção de cerâmica transparente visando aplicações ópticas em conversores ascendentes.

## EXPERIMENTAL

Na preparação do  $KY_3F_{10}$  puro e dopado foram utilizados  $TR_2O_3$  ( $TR=Y, Nd, Yb, Tm$ ) Sigma-Aldrich (99,99%),  $KF$  Merck (99%) e  $NH_4HF_2$  Aldrich (98%) como precursores. A concentração dos dopantes foi de 10% Yb, 1% Nd e 0,5% Tm em proporção molar.

Após a dissolução dos óxidos com  $HCl$  concentrado (37%) quente, e evaporação da maior parte do ácido, foram acrescentadas soluções quentes de  $KF$  e de  $NH_4HF_2$ , sendo este último em excesso para garantir a disponibilidade de flúor. Todo o processo ocorreu sob forte agitação. Foi possível observar a precipitação um pó fino branco logo após a mistura. As soluções foram posteriormente centrifugadas e lavadas 3 vezes com solução de  $NH_4HF_2$  e por fim com metanol. O material precipitado foi seco sobre uma superfície quente. A preparação de uma solução sem a adição de  $NH_4HF_2$  e com excesso de  $KF$  foi efetuada com a formação do  $K_2YF_5$ . O tratamento térmico foi feito a  $600^\circ C$  com fluxo de  $HF$  em um forno resistivo convencional.

A caracterização foi feita por análise de difração de raios X (DRX) com um difratômetro Panalytical X'PERT.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de DRX das amostras (Figura 1) mostram que ocorreu a formação do  $KY_3F_{10}$  e devido ao alargamento dos picos por se tratar de um pó bastante fino, não foi possível detectar nenhum pico adicional. Após o tratamento térmico destas amostras observou-se um estreitamento dos picos, provavelmente devido ao aumento no tamanho dos grãos. Foi possível então identificar a presença de uma segunda fase, o trifluoreto de terra rara, cujos picos estão assinalados na Figura 2. A dissolução total de toda  $TR_2O_3$  ( $TR=Y, Nd, Yb, Tm$ ) pode não ter ocorrido e, ao reagir com o  $HF$  gasoso durante o tratamento térmico, converteu-se para trifluoreto de terra rara ( $TRF_3$ ). Uma forma de contornar este problema será analisada na continuação deste trabalho.

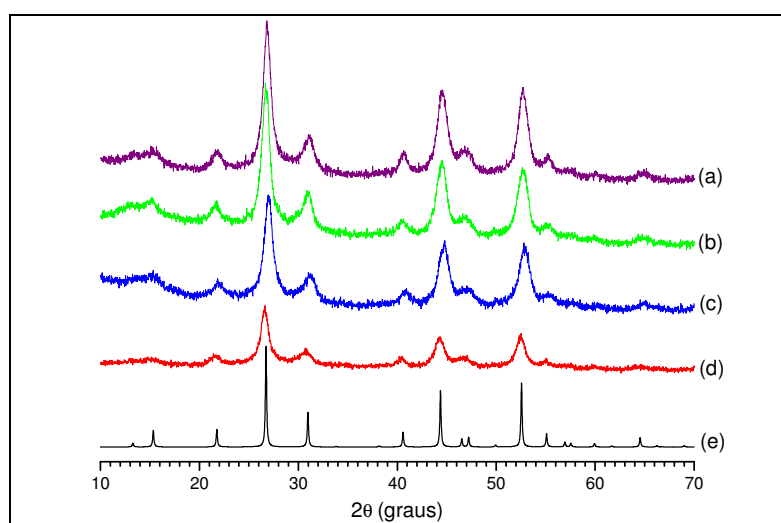


Figura 1: Difractogramas das amostras preparadas com  $HCl$ .  
a)  $KY_3F_{10}:Tm$  b)  $KY_3F_{10}:Yb$  c)  $KY_3F_{10}:Nd$  d)  $KY_3F_{10}$  e)  $KY_3F_{10}$  ICSD 56328

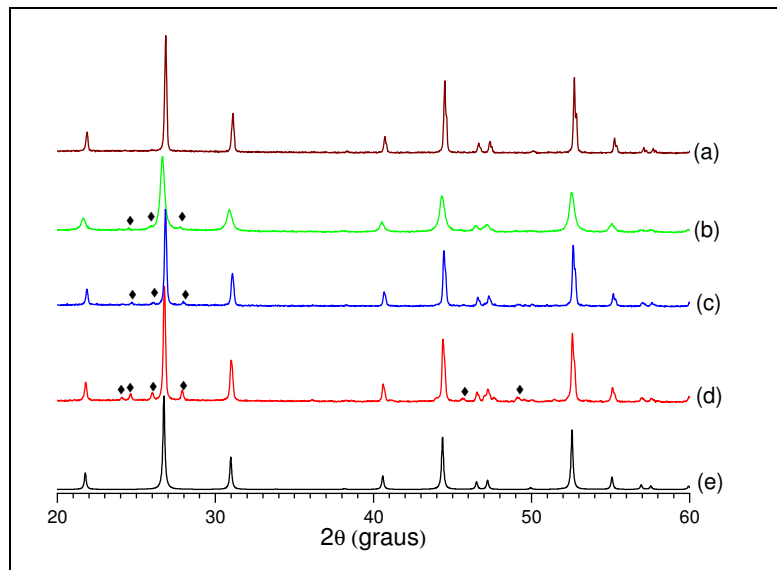


Figura 2: Difratogramas das amostras preparadas com HCl.  
 a)  $KY_3F_{10}:Tm$  b)  $KY_3F_{10}:Yb$  c)  $KY_3F_{10}:Nd$  d)  $KY_3F_{10}$  e)  $KY_3F_{10}$  ICSD 56328 ▼  $TRF_3$

Ao adicionar KF em excesso e com ausência do  $NH_4HF_2$  na solução, ocorreu a formação do  $K_2YF_5$  (Figura 3), que é outro composto presente no diagrama de fases do sistema KF- $YF_3$  [9]. Após o tratamento térmico esta amostra converteu-se para o  $KYF_4$  (Figura 4), provavelmente devido ao um excesso de KF ainda presente na amostra. De acordo com diagrama de fases citado, a obtenção do  $K_2YF_5$  não é possível por fusão, pois este se decompõe formando outros dois compostos em um campo de fases de microestrutura eutética. Já o  $KYF_4$  seria obtido somente com adição de um dos componentes em excesso, pois este composto apresenta fusão altamente incongruente.

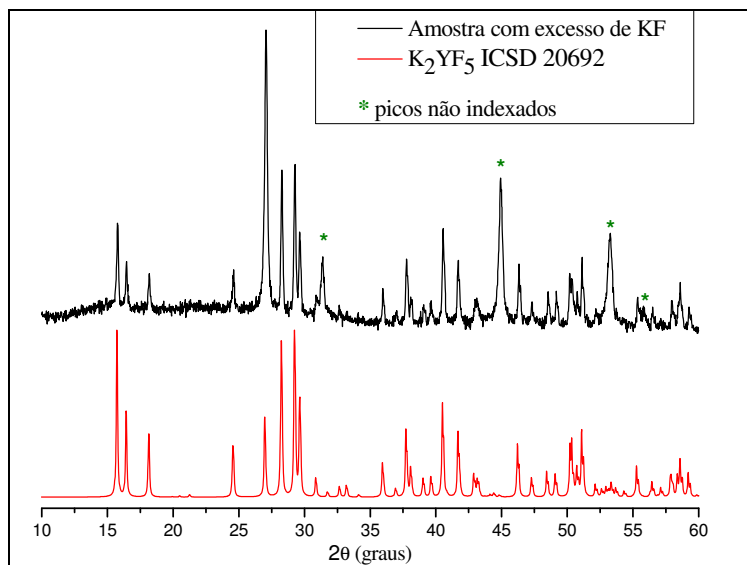


Figura 3: Amostra preparada com excesso de KF e ausência de  $NH_4HF_2$  :  $K_2YF_5$

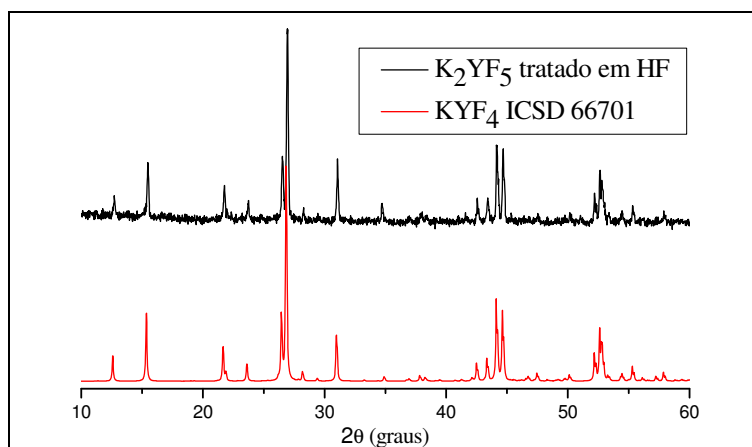


Figura 4: Mudança de estrutura do K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> para KYF<sub>4</sub> após tratamento térmico

## CONCLUSÕES

O método de coprecipitação mostrou-se bastante viável para a obtenção de compostos do sistema KF-YF<sub>3</sub>. Neste trabalho, foram sintetizados o KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, um cristal cujas propriedades ópticas têm sido bastante estudadas, e o K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>, um material que não seria possível de se obter por fusão. Além disso, a adição de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> como fonte de flúor é uma alternativa ao uso da solução de HF, altamente corrosivo e que requer cuidados extremos de manipulação. No entanto, serão necessários alguns ajustes do método para se eliminar a fase espúria, o trifluoreto de terras raras. O tamanho das partículas será determinado por técnicas apropriadas em um futuro próximo.

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro

## Referências

- [1] Lepoutre, S.; Boyer, D.; Mahiou, R. *Opt. Mat.* v. 28 p.592 (2006).
- [2] Karbowski, M.; Mech, A.; Kępinski, L.; Mielcarek, W.; Hubert, S. *Journal of Alloys and Compounds* v. 400, p. 67 (2005).
- [3] P. Aubry et al., *Opt. Mater* (2008), doi:10.1016/j.optmat.2008.03.022
- [4] Ahrens, M.; Schuschke, K.; Redmer, S.; Kemnitz, E. *Solid State Sciences*. V. 9, p. 833 (2007).
- [5] Zheng, H.; Gao, D.; Zhang, X.; He, E.; X. Zhang, J. *Applied Phys.* V. 104, 013506. (2008).
- [6] Chen, Z.; Chen, H.; Hu, H.; Yu, M.; Li, F.; Zhang, Q.; Zhou, Z.; Yi, T.; Huang, C. J. *Am. Chem. Soc.* v. 130, n. 10 (2008).
- [7] Dubinskii, M.A.; Khaidukov, N.M.; Garipov, I. G.; Dem'yanets, L.N.; Naumov, A. K.; Semashko, V. V.; Malyusov, V.A. *J. Mod. Optics*, v. 37, n. 8, p. 1355 (1990).
- [8] Sassoie, C.; Patriarche, G.; Mortier, M. v. 31, n. 8, p. 1177 (2009).
- [9] Pham, A.; Lefaucheur, J.; Lutts, G.; Chai, B. *OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers*, v. 15, p. 178. (1993).