



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETO PARA
O CRESCIMENTO DE MATRIZES LASER
ATIVAS: BaLiF₃ E LiSrAlF₆**

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

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

**Orientador:
Dra. Sonia Licia Baldochi**

**São Paulo
1997**



IPEN - CNEN/SP

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETOS PARA O CRESCIMENTO
DE MATRIZES LASER ATIVAS: $BaLiF_3$ E $LiSrAlF_6$

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de "Mestre
em Ciências" - Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Sonia Licia Baldochi



São Paulo
1997

535 216 2
52872

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

**SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETOS PARA O CRESCIMENTO
DE MATRIZES LASER ATIVAS: BaLiF₃ E LiSrAlF₆**

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

EMGEPRON / CTMSP

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre em Ciências" na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Sonia Licia Baldochi

**São Paulo
1997**

Banca Examinadora:

Dra. Sonia Licia Baldochi - IPEN/CNEN-SP (orientadora)

Dr. Spero Penha Morato - IPEN/CNEN-SP

Dr. Antonio Carlos Hernandez - IFQSC-USP

***"AOS MEUS PAIS, ANTONIO CARLOS E
LUÍZA, AOS MEUS IRMÃOS, SOLANGE E
LUÍS CARLOS, E AO MEU MARIDO
MILTON, POR ME ENSINAREM O
VERDADEIRO SIGNIFICADO DO AMOR".***

AGRADECIMENTOS

À *Dra. Sonia Licia Baldochi* pela exímia orientação, amizade, confiança e incentivo sempre constantes durante todos estes anos de convivência.

Ao *Dr. Spero Penha Morato* pelo grande exemplo e ajuda na minha formação pessoal e científica; e por ter me acolhido no Departamento de Materiais do IPEN possibilitando a realização deste trabalho.

À *EMGEPRON* pelo suporte financeiro e pela permissão que este trabalho fosse realizado nas dependências do IPEN.

À *FAPESP* pelo financiamento dos projetos que possibilitaram a aquisição do equipamento de análise térmica e dos aparelhos eletrônicos para o controle dos parâmetros dos sistemas de síntese e refino por zona.

Ao *Dr. Nilson D. Vieira Jr.* pela infra-estrutura cedida e colaboração.

À *Izilda Márcia Ranieri* e ao *Vanderley Ferreira* pela amizade e companheirismo nas atividades do Laboratório de Crescimento de Cristais.

Ao *Prof. Jivaldo do Rosário Matos* do Instituto de Química da USP, pelos grandes ensinamentos nas técnicas termoanalíticas e pelas medidas preliminares de análise térmica.

Ao *Prof. Henrique Kahn* e à *Gabriela Campos Fronzaglia* da Escola Politécnica da USP (LCT-EPUSP), pelas primeiras medidas de difração de raios-X.

À *Dra. Mitiko Saiki* e à *Dra. Ana Maria G. Figueiredo* pelas medidas de ativação neutrônica no Reator Nuclear do IPEN.

À *Msc. Vera Lúcia Ribeiro Salvador*, ao *Wilson S. Scapin* e ao *Marcos A. Scapin* pelas análises de Fluorescência de raios-X.

Ao *Marcos A. Hortellani* e ao *Juan Francisco M. Gamaro* pelas análises de espectrografia de emissão atômica.

AGRADECIMENTOS

Ao *Dr. Nelson Batista de Lima* e à *Marilene M. Serna* pelas medidas de difração de raios-X numa segunda etapa deste trabalho.

Ao *Dr. Gessé C. Nogueira* e ao *José Tort Vidal* pelo desenvolvimento e manutenção dos equipamentos eletrônicos do laboratório de crescimento de cristais.

Ao *Sabino* e à todo o pessoal da oficina e manutenção do IPEN (IEO/IEC) pela confecção das peças e ajuda na montagem dos sistemas utilizados neste trabalho.

Ao *Paulinho*, ao *Marcão* e ao *Valdir* da oficina mecânica do MEO/IPEN pelo apoio técnico e solicitude.

À todos os amigos do IPEN e da USP que contribuíram com sua amizade e apoio.

Agradeço também, de modo especial:

Ao meu marido *Milton*, companheiro sempre e motivo de todas as minhas atitudes.

Aos meus pais, *Antonio Carlos* e *Luiza*, e aos meus irmãos, *Solange* e *Luis Carlos*, pelo amor, carinho, educação, apoio e presença constante nas minhas realizações.

Ao *Toninho* e à *Gabriela* pela imensa alegria de sua existência, e à *Helen*, pelo presente da nova família.

À toda *Família Fernandes* pelo carinho e amizade.

À todos que colaboraram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETOS PARA O CRESCIMENTO DE MATRIZES LASER ATIVAS: BaLiF₃ E LiSrAlF₆

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

RESUMO

No presente trabalho, foram estudados os processos de preparação dos compostos BaLiF₃ (BLF) e LiSrAlF₆ (LiSAF), puros e dopados com Ni²⁺ e Cr³⁺, respectivamente, destinados ao crescimento de cristais laser ativos. Os compostos BLF e BLF:Ni²⁺ foram sintetizados e purificados, sob atmosfera de HF, a partir do método de refino por zona. O aproveitamento máximo do lingote puro refinado ocorre para a estequiometria de partida BaF₂(44%):LiF(56%). Na fusão, a taxa de evaporação do BLF é desprezível, não sendo observada variações da estequiometria no decorrer do processo de purificação. Lingotes de BLF:Ni²⁺ refinados sob atmosfera de HF não apresentaram problemas devido a oxidação ou redução do dopante. Entretanto, a substituição do LiF por NiF₂ provocou um desvio na estequiometria reduzindo o rendimento da fase BLF:Ni²⁺ no processo de refino por zona. O coeficiente de segregação do Ni²⁺ na matriz BLF é da ordem de 0,1.

Foi desenvolvida uma metodologia para a síntese e purificação dos compostos LiSAF e LiSAF:Cr³⁺. Observou-se que o LiSAF apresenta fusão congruente mas, desvios da estequiometria ocorrem facilmente devido a alta evaporação de um dos componentes logo após a fusão do composto. O material com grau de pureza adequado foi obtido após processo de refino por zona com 4 ciclos térmicos. O aumento do número de ciclos térmicos resultou em desvio da estequiometria. Experiências para síntese do LiSAF:Cr³⁺ a partir do CrF₃, resultaram na formação de material com fases não homogêneas. Apesar disto foram obtidos, no processo de refino por zona, lingotes transparentes, com aparência homogênea, sem alteração da coloração na região de fase estequiométrica, com distribuição de Cr³⁺ aproximadamente uniforme.

SYNTHESIS AND PURIFICATION OF FLUORIDES FOR LASER CRYSTALS GROWTH: BaLiF_3 AND LiSrAlF_6

ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO

ABSTRACT

In this work was studied the preparation process of BaLiF_3 (BLF) and LiSrAlF_6 (LiSAF), pure and doped with Ni^{2+} and Cr^{3+} , respectively, to the growth of laser crystals. The BLF and BLF:Ni^{2+} compounds were synthesized and purified, under HF atmosphere, by zone melting technique. The best results, in the separation of the phase BLF in zone melting, was obtained with the starting material composition of BaF_2 (44%): LiF (56%). The evaporation rate was minimal in the melting process and composition variations were not observed during melting. Reduction and oxidation problems was not noted in zone melting of BLF:Ni^{2+} under HF atmosphere. Nevertheless, the substitution $\text{LiF} \rightarrow \text{NiF}_2$ results in composition variations that reduce the efficiency of phase separation in the zone melting process. The segregation coefficient was evaluated as 0,1.

LiSAF and LiSAF:Cr^{3+} preparation - synthesis and purification - was successfully achieved. The LiSAF melts congruently but composition variations occurs easily because of the high evaporation of one of components in the melting process. High purity ingots of LiSAF was obtained after 4 zone melting passes. Additional passes results in change of the starting composition. Synthesis experiments of LiSAF:Cr^{3+} from CrF_3 , resulted in a material with more than one phase. In spite of this it was obtained in the zone melting of the synthesized material: transparent, homogeneous, and uniform color and Cr^{3+} distribution ingots.

CAPÍTULO 1

<i>Introdução</i>	01
-------------------	----

CAPÍTULO 2

<i>Síntese e purificação de fluoretos para crescimento de cristais</i>	05
2.1. Efeitos e riscos no manuseio de agentes fluorinantes e fluoretos em geral	06
2.2. Síntese de fluoretos	07
2.2.1. Reações via-úmida	07
2.2.2. Reações gás-sólido	09
2.3. Processamento de materiais em atmosfera reativa	11
2.4. Purificação através da fusão por zona	12
2.4.1. Coeficiente de distribuição de impurezas	13
2.4.2. Processo de distribuição de impurezas após uma única passagem da zona de fusão	17
2.4.3. Processo de distribuição de impurezas após múltiplas passagens da zona de fusão	19
2.4.4. Refino por zona em sistemas eutéticos e peritéticos com formação de compostos intermediários	26

CAPÍTULO 3

<i>Materiais e métodos</i>	29
3.1. A matriz BaLiF ₃ (BLF)	29
3.2. A matriz LiSrAlF ₆ (LiSAF)	34
3.3. Descrição dos sistemas	38
3.3.1. Síntese	38
3.3.2. Refino por zona	40

3.4. Métodos de caracterização	42
3.4.1. Análise térmica	42
3.4.2. Espectrografia de emissão atômica: análise espectrográfica semi-quantitativa (EEA)	49
3.4.3. Difração de raios-X (DRX)	50
3.4.4. Fluorescência de raios-X (FRX)	50
3.4.5. Análise por ativação neutrônica (AN)	51

CAPÍTULO 4

<i>Estudo da síntese e purificação do BaLiF₃</i>	52
4.1. Síntese do BaLiF ₃ puro e dopado com Ni ²⁺	54
4.1.1. Processamento dos fluoretos-base	54
4.1.2. Obtenção do BaLiF ₃ puro e dopado com Ni ²⁺	58
4.2. Processo de refino por zona do BaLiF ₃ puro e dopado com Ni ²⁺	65
4.2.1. BaLiF ₃ puro: estudo da estequiometria de partida	65
4.2.2. BaLiF ₃ : Ni ²⁺ : determinação do coeficiente de segregação	71

CAPÍTULO 5

<i>Estudo da síntese e purificação do LiSrAlF₆</i>	82
5.1. Síntese do LiSrAlF ₆ puro e dopado com Cr ³⁺	84
5.1.1. Processamento dos fluoretos-base	84
5.1.2. Obtenção do LiSrAlF ₆ puro e dopado com Cr ³⁺	88
5.2. Processo de refino por zona do LiSrAlF ₆ puro e dopado com Cr ³⁺	94
5.2.1. Purificação do LiSrAlF ₆	94
5.2.2. LiSrAlF ₆ : Cr ³⁺ : determinação do perfil de concentração de Cr ³⁺	101

ÍNDICE

CAPÍTULO 6

Conclusões

106

CAPÍTULO 7

Bibliografia

109

APÊNDICE A

Diagramas de fases: Solubilidade e formação das fases

A-1

APÊNDICE B

Publicações e participações em congressos

B-1

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As propriedades de um laser de estado sólido decorrem essencialmente das propriedades espectroscópicas da espécie laser ativa. Íons metálicos de transição (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+}) são particularmente interessantes quando introduzidos em cristais de fluoretos. Fluoroperovskitas ativadas com estes íons são meios potenciais para lasers de estado sólido vibrônicos^{1,2}. Recentemente, a matriz perovskita BaLiF_3 (BLF), ativada com íons de Pb^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , vem sendo amplamente investigada para determinação de seu potencial como novo meio laser ativo.

Prado et al.^{3,4} realizaram estudos espectroscópicos do BLF:Pb^{2+} visando a determinação do seu potencial como laser de centro de cor. Duarte et al.⁵, em investigações sobre as propriedades espectroscópicas do BLF:Co^{2+} , concluíram que ação laser neste cristal é possível à baixas temperaturas (77K). Medidas das propriedades ópticas do BLF:Ni^{2+} ⁶ demonstraram que o íon Ni^{2+} , quando introduzido nesta matriz, dá origem à três bandas largas de emissão. Uma destas bandas caracteriza este cristal como potencial candidato a laser de estado sólido vibrônico, com emissão na região do infravermelho, centrada em 1,5 μm . O desenvolvimento de lasers sintonizáveis nesta região é de grande interesse, devido a sua potencialidade para aplicação em telecomunicações.

Fluoretos quaternários tipo $\text{LiM}^+\text{M}''\text{F}_6$ dopados com íons Cr^{3+} , onde $\text{M}^+ = \text{Sr}^{2+}$, Ca^{2+} e $\text{M}'' = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , são também particularmente interessantes como matrizes laser ativas^{7,8,9}. Estes cristais apresentam uma combinação de características, tais como: espectro de fluorescência homogeneamente alargado, baixa absorção do estado excitado

(ESA), baixa lente térmica e tempo de vida longo do nível laser superior que os tornam úteis como lasers sintonizáveis.

Na maior parte dos trabalhos encontrados na literatura sobre a obtenção do BLF ou do LiSAF, nota-se maior ênfase no estudo do processo de crescimento destes cristais, sendo que os processos de síntese, controle do grau de pureza e incorporação e/ou distribuição de dopantes ainda não foram exclusivamente abordados. No caso do LiSAF:Cr³⁺, em particular, devido à interesses comerciais, estudos desta natureza são raramente publicados. O objetivo do presente trabalho é o estudo dos processos de preparação dos compostos BLF e LiSAF, puros e dopados com Ni²⁺ e Cr³⁺, respectivamente, destinados ao crescimento de cristais laser ativos.

Nas investigações de possível ação laser do BLF:Ni²⁺¹⁰ foi observado que este material apresenta seção de choque de emissão extremamente pequena, que deve ser compensada pela concentração de dopante na matriz. Entretanto, a fim de evitar-se efeitos de redução de eficiência quântica de luminescência, devido a interação entre pares, esta concentração fica limitada a um valor máximo muito baixo. Assim, para se estabelecer um ganho razoável (ganhos de sinal maiores que 10%) para o BLF:Ni²⁺ são necessários cristais com comprimentos de vários centímetros e de boa qualidade óptica. Cristais com estas características podem ser obtidos através do método Czochralski, contudo, devido ao fato do fluoreto de níquel, assim como outros fluoretos de íons metálicos de transição sofrerem redução e/ou oxidação muito facilmente, a adição direta do dopante no forno de crescimento resulta na formação de um filme metálico sobre o líquido em fusão que dificulta o puxamento do cristal e a incorporação uniforme de níquel na matriz. Este efeito é também observado, embora em menor escala, no crescimento do BLF:Ni²⁺ em atmosfera reativa de CF₄¹¹.

Para a otimização do método de preparação do composto BLF:Ni²⁺, destinado ao crescimento Czochralski de cristais para testes de ação laser, foram analisadas: as condições de síntese dos fluoretos-base utilizados como material de partida e do composto ternário; os desvios de estequiometria devido a incorporação de níquel; o processo de refino por zona do material puro e dopado em atmosfera reativa e a distribuição do dopante na matriz. Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos no *Capítulo 4*.

O cristal de LiSAF:Cr^{3+} apresenta emissão laser centrada em 852 nm à temperatura ambiente e largura de banda de emissão de 220 nm⁸. A seção de choque de emissão é igual a $4,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e o tempo de vida é 67 μs . Esta matriz apresenta algumas vantagens em suas propriedades ópticas em relação à outras matrizes laser. Entre estas vantagens está a possibilidade do uso de diferentes tipos de fontes de bombeio comerciais, dentre as quais, destacam-se os diodos semicondutores¹², que permitem reduções de custo e dimensões do equipamento. Este cristal tem atraído considerável atenção como um meio de ganho para uso em sistemas lasers totalmente de estado sólido (all-solid-state-laser systems) para geração de pulsos ultracurtos. Estas características permitem a sua utilização em diversas aplicações, tais como processamento de materiais, ablação de tecidos biológicos e estudo de processos químicos e biológicos ultra-rápidos.

O objetivo deste estudo, em relação a matriz LiSAF:Cr , foi de estabelecer uma metodologia de preparação deste composto no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN, para o futuro crescimento destes cristais. Este trabalho é parte de um estudo em colaboração com os Laboratórios de Espectroscopia e Laser da Divisão de Materiais Optoeletrônicos do IPEN.

De acordo com a literatura, um dos problemas enfrentados na obtenção da ação laser do LiSAF:Cr^{3+} está relacionado a qualidade óptica das amostras. É bem conhecido o fato de que a eficiência dos cristais laser ativos pode ser prejudicada por perdas passivas, tais como, sítios de espalhamento presentes no cristal. No caso dos fluoretos, a otimização das propriedades ópticas está relacionada ao crescimento e controle do grau de pureza destes cristais. Neste trabalho foi preparado o composto LiSAF a partir de reagentes com grau de pureza 99,9%, sendo estudados : a purificação deste material pelo processo de refino por zona e o comportamento na fusão de acordo com o grau de pureza. Foram avaliados, também, os problemas decorrentes da incorporação do cromo na preparação do LiSAF dopado. O CrF_3 não mantém a estabilidade química ao ser aquecido. Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos no *Capítulo 5*.

No *Capítulo 2*, é apresentada uma breve revisão teórica dos processos de síntese e purificação de fluoretos. No *Capítulo 3*, são discutidas algumas propriedades do BLF e do LiSAF , bem como, o estado da arte para obtenção destas duas matrizes dopadas com Ni^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente. Também são descritos neste capítulo, os sistemas

CAPÍTULO 1:INTRODUÇÃO

experimentais e os métodos de caracterização utilizados para avaliação e controle dos processos desenvolvidos no decorrer deste estudo. Finalizando, as conclusões sobre as experiências realizadas, descritas nos *Capítulos 4 e 5*, são apresentadas no *Capítulo 6*.

CAPÍTULO 2 : SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETOS PARA CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O flúor é o menor elemento da família VII-A da tabela periódica (halogenetos alcalinos). Apesar de relativa abundância na natureza, foi isolado pela primeira vez em 1886 por Moissan¹³, apresentando extrema reatividade. Devido a sua alta eletronegatividade, o flúor e alguns de seus derivados reagem espontaneamente com muitos compostos, resultando em reações fortemente exotérmicas.

A preparação de fluoretos, em geral, envolve vários tipos de procedimentos. Contudo, a maior parte dos processos 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 adequados. Desta forma, a escolha de um processo de síntese particular depende não apenas das propriedades físicas e químicas do composto a ser sintetizado como também, em termos práticos, da disponibilidade de condições de trabalho apropriadas. A seguir são discutidos, brevemente, alguns dos fatores de periculosidade no manuseio de compostos fluorados e os processos de síntese e purificação de fluoretos adotados neste estudo.

2.1. EFEITOS E RISCOS NO MANUSEIO DE AGENTES FLUORINANTES E FLUORETOS EM GERAL

No manuseio de fluoretos em geral, deve-se ter um cuidado extremo no contato com a pele de qualquer fluoreto solúvel em água. Esta mistura sobre a pele provoca a reação de hidrólise, levando a formação de ácido fluorídrico e resultando, como efeito imediato, em queimaduras severas na região afetada. O ácido fluorídrico é, provavelmente, o solvente mais poderoso para as proteínas e seus complexos e seus efeitos sobre a pele e especialmente nos ossos, são altamente deletérios. Este ácido diferencia-se dos outros ácidos minerais que podem causar queimaduras graves porque dissolve-se rapidamente na pele, principalmente quando pouco diluído, reagindo profundamente, chegando a causar danos nas camadas subjacentes aos ossos em casos extremos. Outra característica marcante é que, freqüentemente, a dor não é sentida imediatamente ao contato e, portanto, os danos são intensificados¹⁴. Este fato é verificado, especialmente, quando o ácido fluorídrico apresenta-se no estado gasoso.

A agressão à pele ou queimaduras provocadas pelo ácido fluorídrico devem ser tratadas por imersão em solução gelada de cloreto de benzalkonium ou sulfato de magnésio por 1 a 4 horas, dependendo da intensidade da agressão. A área física afetada e as roupas removidas devem ser irrigadas em solução de bicarbonato de sódio. Tão logo haja evidências da penetração do ácido na pele, uma injeção subcutânea de gluconato de cálcio a 10% deve ser aplicada, infiltrando uma área maior do que a área atingida.

Outros danos graves podem ser provocados pela inalação do gás ou pela contaminação dos olhos. No último caso, o olho atingido deve ser abundantemente lavado com água limpa o mais rápido possível e uma solução de bicarbonato de sódio para uma última lavagem deve estar sempre preparada para tal finalidade. No sistema respiratório, pode causar lesões às mucosas dos pulmões. Concentrações de 50 a 250 ppm são extremamente prejudiciais, mesmo em breves exposições porque destroem os tecidos afetados. O fluoreto residual, após neutralizado o ácido, pode causar ulcerações de cicatrização lenta e produzir efeitos danosos sobre o fígado e rins. Qualquer que seja o caso, deve ser realizado um atendimento médico especializado imediatamente após o

acidente¹⁵. Hodge e Smith¹⁶ classificaram os efeitos dos fluoretos inorgânicos ao corpo humano entre agudos e crônicos. Os efeitos agudos, geralmente decorrentes de acidentes por ingestão ou inalação, podem causar desde náusea até mesmo levar o indivíduo à morte, dependendo da dose envolvida. Os efeitos de toxicidade crônica dos fluoretos, geralmente são observados pelas anormalidades e danos da estrutura óssea, causando doenças variadas nas articulações e sistemas correlacionados. Os efeitos crônicos surgem após um tempo considerável de exposição contínua a pequenas doses.

O Grupo de Crescimento de Cristais do IPEN vem trabalhando na preparação de fluoretos nos últimos 20 anos, tendo ampla experiência no manuseio de agentes fluorinantes. O laboratório apresenta infra-estrutura em acordo com a normalização técnica existente, tem disponível os medicamentos necessários para primeiros socorros, além de equipamentos de proteção individual em perfeitas condições de uso. Periodicamente, é realizada a manutenção preventiva dos equipamentos utilizados no processo de fluorinação e as pessoas envolvidas nestas atividades são treinadas para o atendimento dos primeiros socorros em caso de acidentes. A observação destas regras básicas e o conhecimento dos riscos envolvidos no uso de agentes fluorinantes são fatores fundamentais para a manuseio seguro destes compostos.

2. 2 SÍNTESE DE FLUORETOS

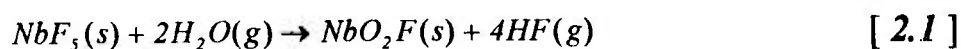
2.2.1. Reações via-úmida

A utilização de uma solução de ácido fluorídrico (HF) à pressão atmosférica é um dos métodos mais simples para a síntese de fluoretos, pois o mesmo não requer o uso de equipamentos sofisticados. A única restrição, dada à alta reatividade do ácido fluorídrico, está na escolha adequada do material do cadinho ou barquinha onde será depositado o material a ser sintetizado. Através deste método é possível obter-se fluoretos anidros ou hidratados, oxifluoretos ou hidroxifluoretos.

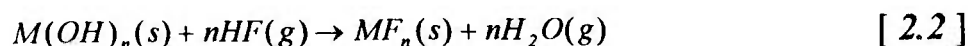
Poulain et al.¹⁷, obtiveram fluoretos anidros à partir da síntese de cloratos, nitratos, acetatos e carbonatos do elemento correspondente em solução aquosa de HF. No procedimento adotado pelos autores, os materiais de partida foram pré-purificados por sublimação e, posteriormente, dissolvidos em água deionizada, formando uma solução aquosa. Esta solução foi então submetida a um processo de purificação. A solução purificada foi adicionada uma solução aquosa de HF, resultando na formação dos compostos fluoretos hidratados. A desidratação foi feita à partir da secagem dos produtos da reação sob fluxo de HF gasoso.

A pré-purificação é uma das principais vantagens do método utilizado por Poulain et al., pois existem inúmeros processos de purificação da solução aquosa inicial, tais como: precipitação, recristalização, filtração, ultrafiltração, troca iônica, complexação e extração por solvente, que permitem reduzir a quantidade de impurezas a níveis extremamente baixos. Um segundo fator importante é que as reações de fluorinação ocorrem à baixas temperaturas. A reatividade da água é muito pequena à temperatura ambiente o que, geralmente, diminui a probabilidade de ocorrer a reação de hidrólise. Todavia, para que seja removido qualquer traço de umidade, o processo de secagem deve ser feito à temperaturas mais altas do que aquelas utilizadas na fluorinação ($T_{\text{máx.}} = 500^{\circ}\text{C}$).

Lebullanger e Poulain¹⁸ relatam, também, a obtenção de fluoretos à partir da reação de hidrólise do pentafluoreto de nióbio. Este composto é extremamente higroscópico e sua reação com vapores de água é uma fonte eficiente de HF gasoso à temperatura ambiente. Os materiais de partida, hidróxidos de elementos alcalinos, são colocados em um reator de teflon, juntamente com NbF_5 . O compartimento é então preenchido com vapor de água, que reage com o NbF_5 de acordo a seguinte reação:



A reação química de fluorinação do composto a ser obtido, pode ser escrita como:



A reação de fluorinação tem duração de 15 a 60 dias, numa faixa de temperatura entre 20 e 35 °C, sendo posteriormente realizada, a secagem do material em atmosfera reativa. A principal vantagem deste processo esta em sua simplicidade, e sua principal limitação reside no fato de que fluoretos com alto grau de pureza não puderam ser produzidos por este método.

O ácido trifluoroacetato (HTFA) também pode ser utilizado como precursor na obtenção de fluoretos com alto grau de pureza¹⁹. No método precursor pode ser utilizado o carbonato básico do respectivo elemento como material de partida, obtendo-se o trifluoroacetato hidratado do elemento (MTFA.*n* H₂O). Após decantação e secagem apropriada, o material deve ser aquecido lentamente ($T_{\text{máx}} = 500$ °C). Durante este processo, o MTFA sofre reações de decomposição. O material sólido resultante é o fluoreto anidro do elemento inicial (MF_x). Algumas experiências iniciais para a obtenção do BLF por este método foram realizadas pelo grupo de síntese do Laboratório "Prof. Ivo Giolito", no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP). A caracterização preliminar por análise térmica do material obtido, mostrou que é possível a obtenção do composto ternário BLF com alto grau de pureza pelo método precursor²⁰.

2.2.2. Reações gás-sólido²¹

Devido ao fato dos íons F⁻, OH⁻ e O²⁻ apresentarem raios iônicos similares, os mesmos são facilmente substituíveis na rede cristalina. Deste modo, dependendo do procedimento adotado nos processos de síntese via-úmida, é possível obter-se fluoretos com pequenas concentrações de hidróxidos ou oxifluoretos. A presença destes compostos pode ser extremamente prejudicial na eficiência de um cristal laser ativo. Entre os principais efeitos produzidos estão: aumento da absorção multi-fonon, aumento do nível de perdas por espalhamento e diminuição da estabilidade química.

Através das reações gás-sólido pode-se obter fluoretos diversos em condições estritamente anidras. A técnica mais comum consiste no aquecimento do material sob um fluxo de HF gasoso à altas temperaturas. A reação de hidrofluorinação ocorre a uma temperatura menor do que a temperatura de fusão do composto final e requer um

aparato experimental relativamente simples. O material de partida, em geral, óxidos ou carbonatos, é colocado em cadinhos de platina, ouro, ou teflon (dependendo da temperatura de reação do sólido com gás de ácido fluorídrico anidro), e introduzido em reatores de monel, inconel, níquel ou platina. A fluorinação é feita 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.

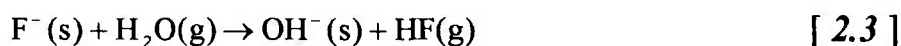
A *Tabela 2.1* mostra os principais materiais usados nos sistemas de síntese de fluoretos que operam com ácido fluorídrico gasoso. Observa-se que a escolha do material apropriado para o sistema de hidrofluorinação deve levar em consideração não apenas a reatividade do flúor com os diversos materiais mas, também, a temperatura máxima de operação do equipamento.

Tabela 2.1 - Principais materiais utilizados no manuseio de HF gasoso²²

<i>Material</i>	<i>Temperatura máxima de operação (°C)</i>	<i>Observações</i>
Níquel	650-850	Utilizado nas linhas, flanges e cilindros.
Monel	550	Utilizado nas linhas, flanges e cilindros.
Cobre	400	Utilizado nas linhas, flanges e cilindros.
Latão	200 (baixa pressão)	Não pode ser utilizado em HF gasoso.
Aço Inox	200	Utilizado no corpo das válvulas.
Alumínio	400	Utilizado no corpo das válvulas.
Teflon	80	Utilizado nas vedações das válvulas e reações à baixas temperaturas.
Carbono	2.500	Sublima e oxida facilmente. Utilizado em reações anidras à altas temperaturas.
Platina	1.600	Extremamente resistente porém, apresenta alto custo. Utilizado em reações à altas temperaturas.

2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ATMOSFERA REATIVA

Na obtenção de fluoretos multicomponentes a partir da fusão dos fluoretos-base, é necessário um cuidado especial para evitar as chamadas reações parasitas, que podem introduzir impurezas indesejadas no composto final. No caso de fluoretos higroscópicos processados à altas temperaturas, as principais fontes de impurezas podem estar no próprio material de partida. A presença de traços de umidade no material de partida, pode resultar na formação de íons de hidroxila (OH^-), os quais normalmente substituem os íons F^- na rede cristalina. Esta contaminação é resultante da reação de hidrólise, que é descrita pela equação:



Na presença de água na fase gasosa, o íon F^- na fase condensada é substituído pelo íon OH^- , com a produção de HF gasoso. Uma expressão para descrever a razão de concentração (C) do íon OH^- em relação ao íon F^- pode ser obtida à partir da *Equação [2.3]*, sendo dada por:

$$C = \frac{(\text{OH}^-)}{(\text{F}^-)} = K \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})}}{P_{(\text{HF})}} \quad [2.4]$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação e $P_{(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})}$ são as pressões parciais de H_2O e HF, respectivamente.

A razão (OH^-/F^-) pode ser minimizada pela técnica, originalmente denominada por Pastor et al.²³, de RAP (Reactive Atmosphere Processing), que consiste no tratamento do material em presença de um agente fluorinante. Se durante a reação descrita pela *Equação [2.3]*, é fornecida uma sobrepressão de HF, aumenta-se o valor de $P_{(\text{HF})}$. Este procedimento desloca o sentido da reação para a esquerda, diminuindo a probabilidade da ocorrência de reação de hidrólise no material.

O uso de HF gasoso apenas reduz a ocorrência de hidrólise mas não a evita por completo porque a água residual não é eliminada. Um método alternativo, também proposto por Pastor et al.²⁴, está no uso de um segundo agente fluorinante que, através de reação com a água residual presente no sistema ou no material de partida, elimine definitivamente qualquer traço de OH⁻. Um agente eficiente para tal finalidade é o CF₄. A combinação de HF e CF₄ é indicada, principalmente, no tratamento de fluoretos alcalinos do grupo II-A (MF₂) e/ou fluoretos com ponto de fusão acima de 800 °C.

A utilização da atmosfera reativa no processamento dos fluoretos, também pode reduzir a incorporação de outros tipos de impurezas no material hospedeiro, como por exemplo, o íon O²⁻, que pode ocupar os sítios F⁻ na rede cristalina, possibilitando a formação de oxifluoretos. Este tipo de contaminação pode ser introduzida indiretamente a partir da presença de íons OH⁻, conforme a reação:



Nos processos de síntese e purificação do presente trabalho foi utilizada uma atmosfera dinâmica de HF e Argônio previamente tratado. Além disto, foi desenvolvido um procedimento de tratamento térmico visando a completa eliminação de umidade do sistema. Os resultados obtidos são apresentados nos *Capítulos 4 e 5*.

2. 4 PURIFICAÇÃO ATRAVÉS DA FUSÃO POR ZONA

O processo de refino por zona ou fusão zonal foi inicialmente empregado em 1937, por Andrade e Roscoe²⁵, como método de crescimento de cristais. Somente em 1952, Pfann²⁶ verificou a grande eficiência desta técnica para a purificação de materiais. Este método, amplamente conhecido pela sua aplicação em diversos materiais, baseia-se no fenômeno da segregação e consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura, correspondente ao ponto de fusão do material, ao longo do comprimento de sua carga sólida. O método de refino por zona é esquematicamente apresentado na

Figura 2.1. A zona fundida pode ser passada repetidamente no material, ocorrendo rejeição (ou incorporação) da impureza a cada passagem.

A fim de descrever quantitativamente a segregação, é definido o coeficiente de segregação, também chamado de coeficiente de partição ou distribuição de impurezas. Este parâmetro permite a aplicação de um tratamento matemático ao estudo da distribuição de impurezas ou dopantes ao longo do material solidificado.

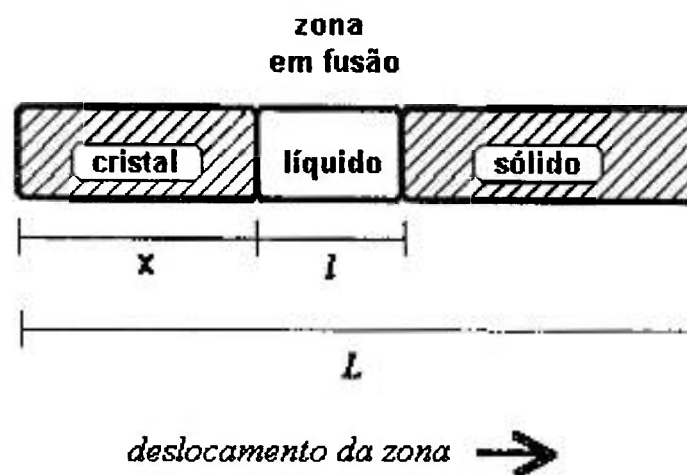


Figura 2.1 - Representação esquemática do processo de refino por zona.

Para a melhor compreensão dos itens a seguir, é apresentada uma revisão sobre os diagramas de fases no *Apêndice A*. O material a ser purificado e as impurezas (ou dopante) são convencionalmente tratados como solvente e soluto, respectivamente, devido à diferença da ordem de grandeza da concentração dos componentes.

2.4.1. Coeficiente de distribuição de impurezas

De acordo com os diagramas de fases esquemáticos apresentados na *Figura 2.2* uma solução contendo uma determinada concentração inicial de soluto C_i , está completamente líquida a uma temperatura acima da curva *liquidus*. Se a solução é resfriada para uma temperatura qualquer abaixo desta curva, tem início a solidificação do composto. A concentração do soluto no primeiro sólido formado é dada por C_s . O

coeficiente de distribuição ou segregação é obtido pela razão entre a concentração do soluto no sólido e a concentração do soluto na região líquida.

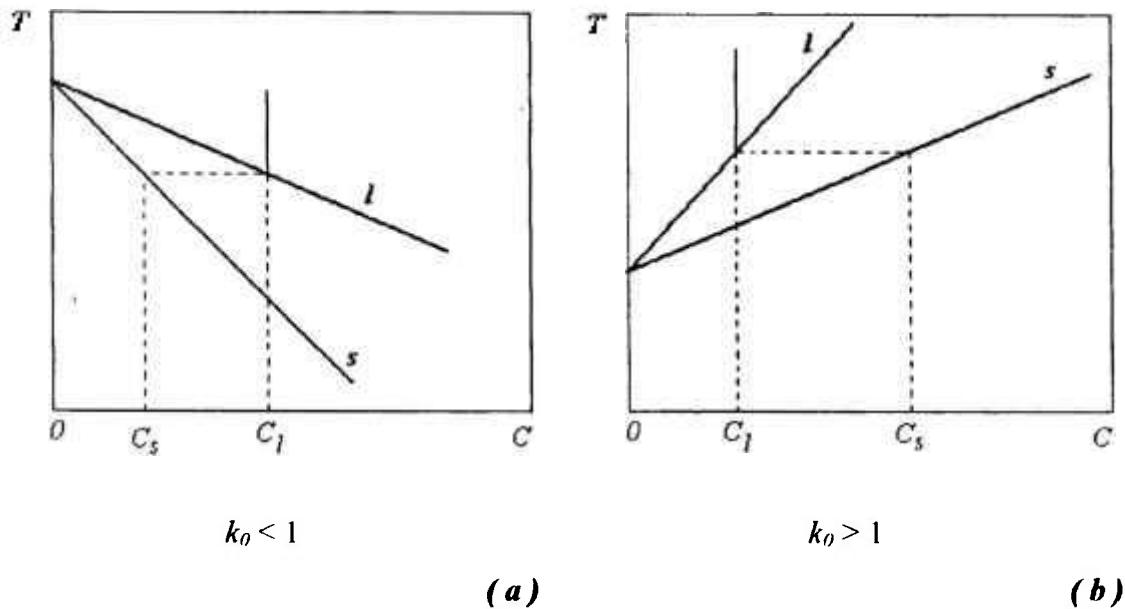


Figura 2.2 - Representação esquemática de diagramas de fases binário composto por soluto e solvente no qual: **(a)** o soluto abaixa o ponto de fusão do material e **(b)** o soluto eleva o ponto de fusão do material

Para velocidades de crescimento extremamente baixas, ou seja próximo à condição de equilíbrio, o soluto pode redistribuir-se uniformemente no líquido restante. Se considerarmos os processos de difusão de soluto no sólido desprezíveis, o coeficiente de segregação dependerá apenas das propriedades termodinâmicas do sistema, sendo muito pouco influenciado pela cinética de transferência de massa na interface. Com base nestas considerações, Pfann²⁷ definiu o *coeficiente de segregação no equilíbrio*, k_0 , obtido diretamente à partir do diagrama de fases binário composto por soluto e solvente, como:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad [2.6]$$

onde: C_s é a concentração do soluto no sólido e C_l é a concentração do soluto distribuído homogeneamente no líquido.

O coeficiente de segregação será menor do que a unidade quando a concentração do soluto no sólido for menor do que a concentração do soluto na fase líquida. Neste caso, a região inicial do material solidificado será mais pura. Por outro lado, o coeficiente de segregação será maior do que a unidade quando a concentração do soluto no sólido for maior do que a concentração do soluto na fase líquida. Inversamente, a região final do material solidificado será mais pura.

Na prática, os processos de solidificação raramente são conduzidos a taxas suficientemente lentas que permitam ao sistema ajustar sua composição por todo o volume de suas fases homogeneamente, como considerado na definição da *Equação 2.6*. Para taxas de crescimento diferentes de zero, o sólido pode rejeitar ou incorporar soluto mais rapidamente que a difusão destes no líquido. Forma-se, então, um gradiente de concentração de soluto junto à interface sólido-líquido. Este processo é representado de maneira esquemática na *Figura 2.3*.

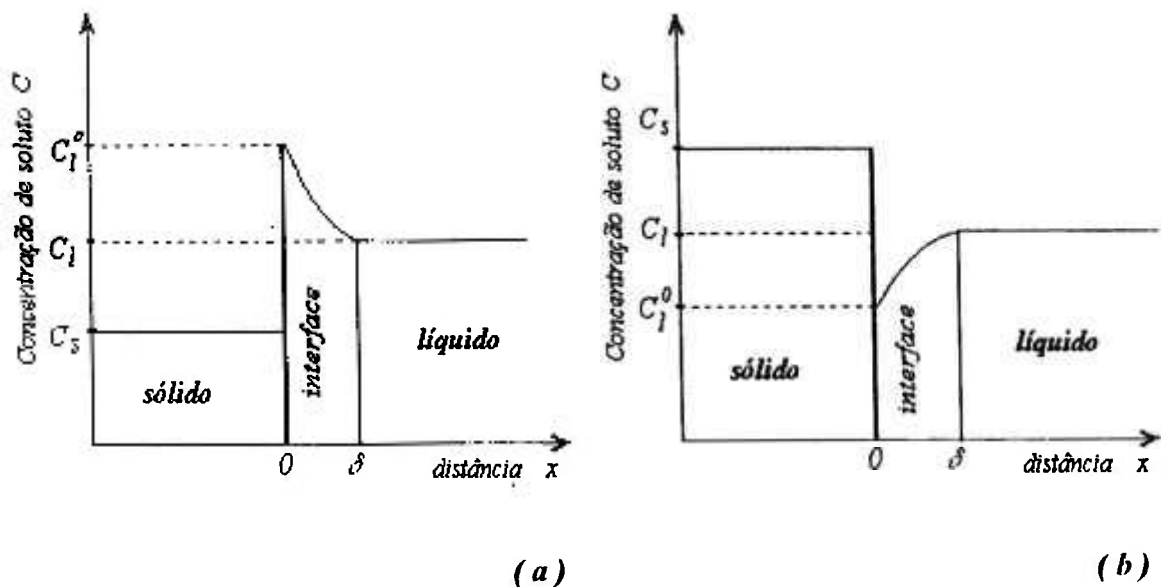


Figura 2.3 - Perfis de concentração de soluto na interface sólido-líquido para sistemas dinâmicos nos quais os processos de difusão de soluto no sólido são desprezíveis. **(a)** a fase solidificada rejeita soluto ($k < 1$), **(b)** a fase solidificada incorpora soluto ($k > 1$).

Devido a estas considerações, é definido o *coeficiente de distribuição na interface*, k^* , dado por²⁸:

$$k^* = \frac{C_s}{C_l^0} \quad [2.7]$$

onde C_l^0 é a concentração do soluto no líquido adjacente à interface.

Observa-se que, se o sólido e o líquido estiverem em equilíbrio em relação à transferência de massa na interface, então o coeficiente de segregação na interface, k^* , torna-se igual ao coeficiente de segregação no equilíbrio, k_0 .

Em um processo real de cristalização, considera-se normalmente a concentração de soluto no volume total do fluido e não a concentração interfacial. Para descrever o processo de distribuição de soluto no sólido para taxas finitas de crescimento no estado estacionário, ou seja, longe do transiente inicial de soluto no líquido, é então definido o chamado *coeficiente de segregação efetivo*, k , dado por:

$$k = k^* \cdot F \quad [2.8]$$

O termo F é uma função que depende de parâmetros físicos e químicos como: taxa de crescimento, grau de miscigenação ou agitação no líquido, densidade do material e concentração de soluto nas fases sólida e líquida, sendo definido de acordo com as condições de contorno de cada processo particular de crescimento.

2.4.2. Processo de distribuição de impurezas após uma única passagem da zona de fusão

A distribuição de impurezas durante o processo de refino por zona não depende apenas do coeficiente de segregação, mas também das condições sob as quais ocorre. Os parâmetros típicos a serem considerados em um processo de refino por zona são: comprimento da zona fundida l , comprimento total da carga inicial L , velocidade de avanço da interface sólido-líquido V e o grau de agitação ou miscigenação do líquido.

A equação de distribuição da impureza após uma passagem da zona fundida foi obtida por Pfann²⁷ sob condições constantes, ou seja: não há variação do comprimento da zona fundida l durante o processo; a transferência de massa do material ocorre somente no líquido; não há variação de densidade do material nas fases sólida e líquida e, considerando-se valores de k constantes. Sendo C_l a concentração da impureza no líquido, a quantidade de impureza que deixa a zona fundida devido a solidificação é $kC_l dx$. A quantidade de impureza que entra na zona devido a fusão de uma carga de volume dx é $C_0 dx$. Portanto a variação na quantidade total de impurezas na zona fundida será dada por:

$$ds = (C_0 - k.C_l)dx \quad [2.9]$$

Supondo um lingote de área de seção reta uniforme e igual a 1, a concentração da impureza na zona líquida será dada pela equação:

$$C_l = \frac{s}{l} \quad [2.10]$$

onde s é a quantidade de impurezas na zona líquida, a uma distância x do material solidificado.

A Equação [2.9] pode, então ser reescrita como:

$$ds = \left(C_0 - k \frac{s}{l} \right) dx$$

ou

$$\frac{ds}{dx} + k \frac{s}{l} = C_0 \quad [2.11]$$

A solução da *Equação [2.11]* é a seguinte:

$$s \cdot \exp\left(k \frac{x}{l}\right) - s_0 = C_0 \frac{l}{k} \left[\exp\left(k \frac{x}{l} - 1\right) \right] \quad [2.12]$$

Como s_0 é a quantidade de impurezas na zona para $x = 0$, ou seja, $s_0 = C_0 \cdot l$, obtém-se:

$$s = C_0 \frac{l}{k} \left[1 + (k - 1) \exp\left(-k \frac{x}{l}\right) \right] \quad [2.13]$$

Para um determinado valor de x , a concentração da impureza no sólido, C_s , é dada por $k \cdot C_l$. Da *Equação [2.10]*, tem-se:

$$C_s = k \frac{s}{l} \quad [2.14]$$

Substituindo-se a *Equação [2.14]* na *Equação [2.13]*, obtém-se a relação de Pfann dada por:

$$\frac{C_s}{C_0} = \left[1 - (1 - k) \exp\left(-k \cdot \frac{x}{l}\right) \right] \quad [2.15]$$

Para o caso de materiais que apresentam valores diferentes das densidades nas fases sólida e líquida, a relação de Pfann pode ser reescrita como ²⁹:

$$\frac{C_s}{C_0} = \left[1 - (1 - k) \exp\left(-k \cdot \frac{x}{l} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_l}\right) \right] \quad [2.16]$$

A *Figura 2.3* mostra as curvas de distribuição de impurezas, calculadas à partir da *Equação [2.15]*, para mistura parcial no líquido (*a*) e mistura total no líquido (*b*). O grau de agitação ou mistura no líquido provoca alterações no coeficiente de segregação efetivo *k*. O sólido formado à partir da última fração solidificada obedece o processo de solidificação normal³⁰.

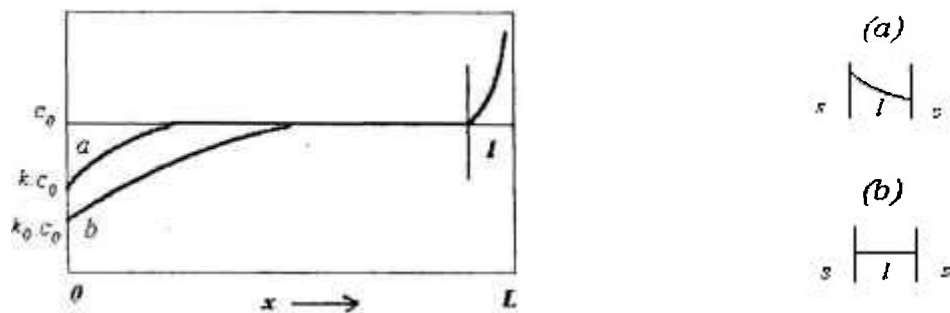


Figura 2.3 - Curvas de distribuição de soluto em função da distância solidificada após o processo de refino por zona de uma única passagem da zona fundida, para $k < 1$. **(a)** mistura parcial no líquido ($k > k_0$); **(b)** mistura total no líquido ($k = k_0$).

2.4.3. Processo de distribuição de impurezas após múltiplas passagem da zona de fusão

Uma comparação entre os processos de solidificação normal e refino por zona após uma única passagem da zona de fusão sob condições constantes, pode ser feita à partir da observação das curvas de distribuição de impurezas apresentadas na *Figura 2.4*. Para um mesmo valor de k (no exemplo considerado, $k = 0,1$) verifica-se que o efeito de purificação no processo de refino por zona é inferior ao resultado obtido após um processo de solidificação normal. No entanto, se o procedimento de solidificação normal for repetido sem o manuseio do material de partida, ou seja, sem a seleção das frações mais puras, no próximo sólido a ser obtido não será observada qualquer alteração no perfil de concentração de impurezas. A grande vantagem do processo de refino por zona

está na sua eficiência de purificação quando são executadas múltiplas passagens da zona fundida sobre o material de partida, sem a necessidade do manuseio deste.

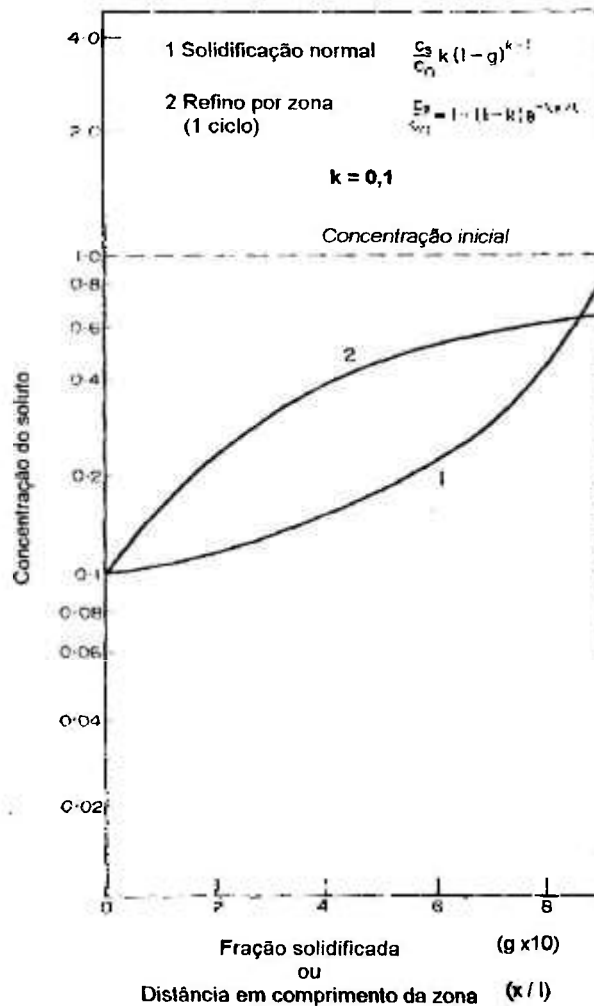


Figura 2.4 - Curvas de distribuição de impurezas em função da fração solidificada após os processos: (a) Solidificação normal, (b) Refino por zona após uma única passagem da zona fundida.

A descrição analítica do perfil de distribuição de soluto após múltiplas passagens da zona de fusão é baseada na relação entre a mudança da concentração de soluto na zona em movimento e a diferença entre os fluxos de soluto que entram e saem da zona de fusão. A solução deste equacionamento é complexa e, normalmente, é obtida por métodos numéricos. Um tratamento analítico da concentração de soluto no sólido recristalizado a uma distância x , após n passagens da zona de fusão, $C_n(x)$, sob condições constantes, foi independentemente resolvido por Lord³¹ e Reiss³², sendo dado por:

$$\frac{1}{k} dC_n(x) = [C_{n-1}(x+l) - C_n(x)] dx \quad [2.17]$$

A *Figura 2.5* mostra as curvas de distribuição de soluto para múltiplas passagens da zona de fusão, obtidas numericamente à partir de soluções particulares da *Equação [2.17]*. O processo de purificação ocorre nas sucessivas passagens da zona devido ao não-equilíbrio na distribuição de concentração de soluto entre as regiões sólida e líquida. Contudo, após um determinado número de passagens da zona de fusão, o fluxo de soluto para a zona de fusão se iguala ao fluxo de soluto para o sólido. A partir deste ponto, a distribuição de soluto no sólido atinge um estado estacionário (indicado pela linha tracejada na *Figura 2.5*), não sendo observada qualquer alteração do perfil de concentração de soluto em ciclos consecutivos. Esta distribuição é chamada de distribuição limite.

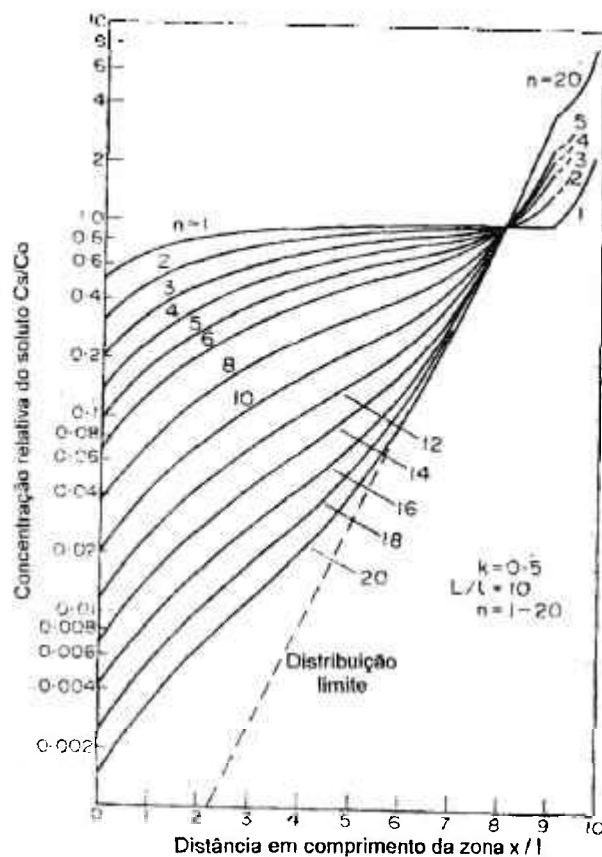


Figura 2.5 - Perfis de concentração de impurezas no processo de refino por zona após múltiplas passagens n da zona de fusão para $k = 0,5$ e $L/l = 10$.

A Figura 2.6 mostra as curvas aproximadas de distribuição de impurezas, para $k < 1$, em múltiplas passagens da zona de fusão. A distribuição limite é encontrada para $n = \infty$. Expressando o comprimento total do lingote L como múltiplo m do comprimento da zona l , isto é:

$$m = \frac{L}{l} \quad [2.18]$$

observa-se que, quanto maior for o valor de m , maior será o número de passos, n , necessários para atingir a distribuição limite. Quando $n = m$, cada passo sucessivo adicional resulta numa menor eficiência de purificação. Na prática, recomenda-se valores de $L/l \geq 6$.

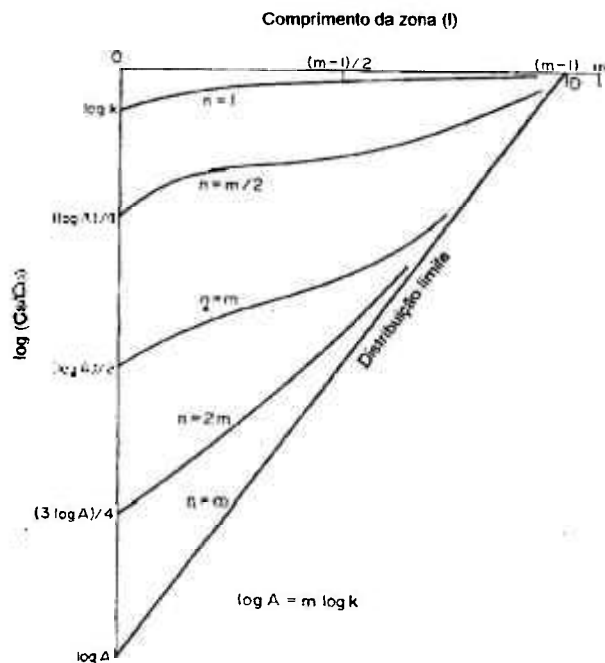


Figura 2.6 - Perfis de concentração de impurezas no processo de refino por zona após múltiplas passagens n da zona de fusão para $k < 1$ ($L = m.l$, $A = constante$)²⁸.

Como em qualquer outro experimento, no processo de refino por zona também é necessário racionar o tempo e reduzir os custos envolvidos na obtenção de materiais com alto grau de pureza. Na determinação do uso de uma zona de fusão estreita ou larga, deve ser considerado que: a utilização de zonas largas permitem uma purificação prévia mais rápida porém, na seqüência do processo, haverá maior perda no gradiente de

concentração de impurezas, pois estas serão diluídas num maior volume de material fundido tornando o processo de purificação menos eficiente. Por outro lado, a eficiência do processo de purificação aumenta com o decréscimo da largura da zona de fusão l , pois a utilização de zonas de fusão estreitas fornece melhores resultados na concentração de impurezas na distribuição limite. O desenvolvimento de sistemas experimentais otimizados em relação ao comprimento da zona, são relatados na literatura^{33, 34, 35}.

Um parâmetro experimental que também pode ser alterado para otimização do processo é a velocidade de deslocamento da zona de fusão (ou da interface), V . Altas taxas de velocidade permitem que sejam utilizados maior número de passos n da zona de fusão por unidade de tempo. Por outro lado, baixas taxas de velocidade são mais eficientes no processo de purificação. A condição de máxima purificação no menor tempo possível, para um dado valor de k , é dado quando a razão n/V assume o seu valor mais baixo.

Diferença da densidade entre as fases sólida e líquida, ρ_s e ρ_l

O transporte de soluto em sistemas de refino por zona horizontais pode ser acompanhado pelo transporte de matéria (ou massa). Este efeito é, particularmente, observado quando os valores da densidade do material nas fases líquida e sólida são diferentes. Se a densidade no líquido é maior do que a densidade no sólido, ou seja, se a contração do volume ocorre no líquido, o transporte de massa ocorre na direção do deslocamento da zona de fusão. De maneira inversa, se ocorre expansão do líquido, então, o transporte de massa é conduzido na direção oposta ao deslocamento da zona. O sentido do transporte de massa depende do fator α , dado pela razão:

$$\alpha = \rho_s / \rho_l \quad [2.19]$$

onde ρ_s é a densidade do material no sólido e ρ_l é a densidade do material na fase líquida.

O mecanismo de transporte de massa devido à diferença de densidade entre as fases líquida e sólida é mostrado na *Figura 2.7*. A seção transversal do lingote sólido

inicial apresenta altura h_0 . A zona líquida de comprimento constante l formada à partir do sólido, apresentará altura h , dada por:

$$h = \alpha \cdot h_0 \quad [2.20]$$

Considerando-se $\alpha < 1$, por exemplo, e o deslocamento da zona de fusão à uma distância dx , o volume excedente de sólido fundido é dado por $h_0 \cdot dx$. Ao mesmo tempo, a quantidade de material solidificado por este volume é $h \cdot dx$. Deste modo, a variação de volume da zona de fusão dv é dada por:

$$dv = l \cdot dh = \alpha(h_0 - h)dx \quad [2.21]$$

A solução da Equação 2.21 para a variável h , aplicável para toda a extensão do lingote, exceto para a última fração solidificada, é da forma:

$$\frac{h}{h_0} = \left[l - (l - \alpha) \exp\left(-\alpha \frac{x}{l}\right) \right] \quad [2.22]$$

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

$$\frac{h}{h_0} = (l - g)^{\alpha-1} \quad [2.23]$$

onde h_0 é a altura do líquido no início do processo de solidificação normal e g é a fração do líquido solidificado.

Nota-se que a forma da Equação [2.22] é similar a Equação [2.15] que descreve a distribuição de impurezas no processo de refino por zona e a Equação [2.23] é similar a equação que descreve esta distribuição no processo de solidificação normal²⁸. Consequentemente, o fator α das equações de transporte de massa é equivalente ao coeficiente de segregação k .

Pequenos desvios de α da unidade podem resultar numa variação pronunciada da altura do lingote. Na prática, o transporte de massa pode ser evitado pelo ajuste de um ângulo de inclinação do lingote a ser processado. A inclinação faz com que o fator α seja igual a 1. A *Figura 2.7* permite observar a compensação do transporte de massa pela inclinação do material para os casos: (a) $\alpha < 1$ e (b) $\alpha > 1$. O ângulo crítico de inclinação, θ , para que não haja transporte de massa, é dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{2h_0(1-\alpha)}{l} \quad [2.24]$$

No caso particular de $\alpha > 1$, mostrado na *Figura 2.7(b)*, a inclinação não é prática, pois o líquido tenderia a escorrer sobre o sólido, principalmente se a tensão superficial no líquido é baixa. Nestes casos, ao invés de partir de um lingote com seção constante, o refino por zona pode ser feito a partir de um lingote com seção transversal crescente.

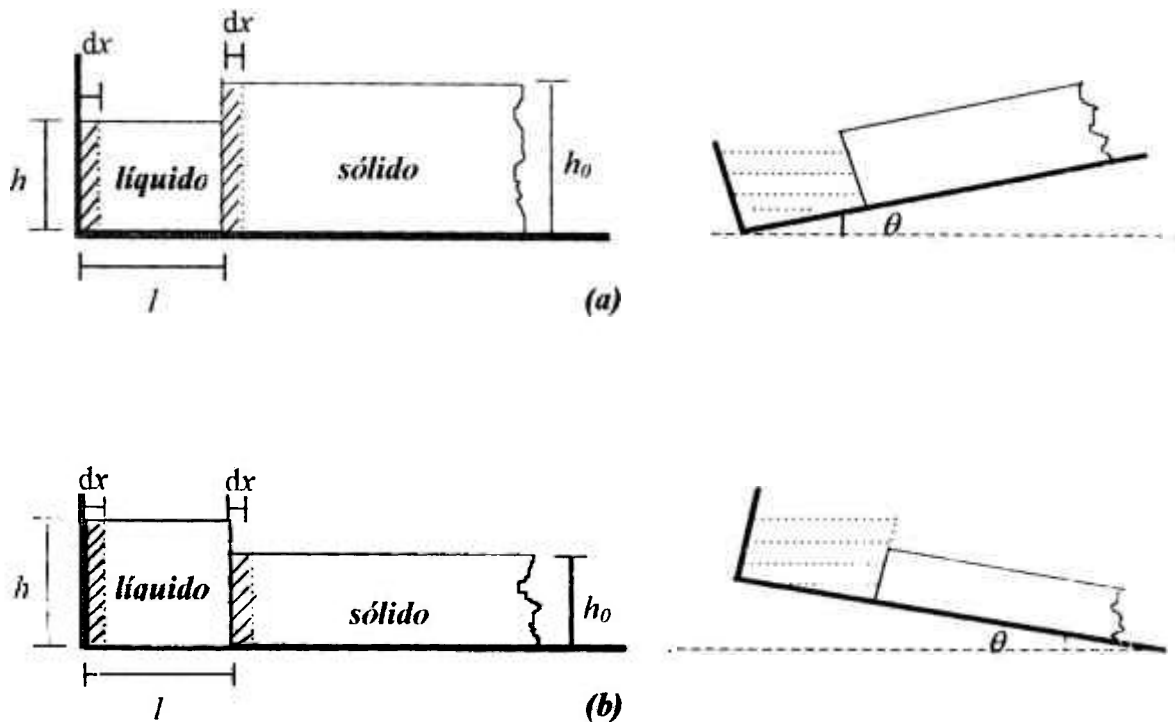


Figura 2.7 - Diagrama esquemático do mecanismo de transporte de massa e compensação angular no processo de refino por zona em sistemas horizontais, nos quais: (a) $\rho_l > \rho_s$ ($\alpha < 1$), (b) $\rho_l < \rho_s$ ($\alpha > 1$).

2.4.4. Refino por zona em sistemas eutéticos e peritéticos com formação de compostos intermediários.

Até o presente, no estudo do processo de purificação, considerou-se que a concentração do soluto é extremamente baixa quando comparada com concentração do solvente, sendo possível assumir nestes casos, o valor de k constante. Tratando-se de sistemas nos quais a concentração de soluto e solvente assumem a mesma ordem de grandeza, o valor de k sofre variação durante o processo de solidificação. As alterações de k com a composição de um componente em relação a outro são qualitativamente aparentes nos diagramas de fases (Apêndice A). Isto implica que o processo de refino por zona pode ser utilizado para a separação de componentes de uma solução.

O diagrama de fases esquemático de uma solução com a formação de um composto intermediário AB com fusão congruente, é apresentado na *Figura 2.8 (a)*. Considerando-se a faixa de composição inicial da carga entre os pontos eutéticos e_1 e e_2 , o processo de refino por zona resultará, inicialmente, na formação do composto AB com composição a no início do lingote. Se a composição inicial estiver à esquerda do ponto a , a composição do líquido na zona de fusão seguirá conforme a curva *liquidus* ae_1 . Quando a composição do líquido da zona de fusão atingir a composição eutética e_1 , o restante do sólido formado terá a composição eutética ($A + AB$). Por outro lado, se a composição inicial do lingote estiver à direita do composto AB , a zona líquida atingirá o ponto e_2 , de acordo a curva *liquidus* ae_2 , e o sólido formado à partir deste ponto terá a composição eutética ($AB + B$). A distribuição no lingote obtido após a primeira passagem da zona de fusão, é esquematicamente apresentada na *Figura 2.8 (b)*.

Passagens adicionais da zona de fusão neste tipo de sistema, resultará no deslocamento do ponto eutético e_1 ou e_2 para o final do lingote. A distribuição limite para n passagens da zona de fusão será atingida quando x_e se igualar a $(L - I)$.

Outro tipo de composto intermediário a ser considerado, são os compostos com fusão incongruente, os quais são formados à partir de uma reação peritética. A obtenção da fase intermediária no processo de refino por zona, somente será possível se houver um desvio na estequiometria da carga sólida inicial, resultando na obtenção de um lingote com três regiões distintas.

De acordo com o diagrama de fases parcial esquematizado na *Figura 2.9 (a)*, a carga deve apresentar uma composição inicial entre os pontos *c* e *d*. Na passagem da zona de fusão, os primeiros sólidos formados serão do componente *B* puro, correspondente ao intervalo *I* no diagrama esquemático da *Figura 2.9 (b)*. O comprimento relativo do intervalo *I* depende da composição inicial da carga, ou seja, quanto mais próxima do ponto *d* for esta composição, maior será este intervalo. Com o prosseguimento do processo, o líquido da zona de fusão atingirá a composição *c*, enquanto o sólido terá composição *f*. A partir destas concentrações, a reação peritética é iniciada e tem início a formação da fase intermediária AB_2 com composição *d* (intervalo *II*). Durante este intervalo, a composição do líquido da zona em fusão segue a curva liquidus *ce*, até atingir o ponto *e*. A partir deste ponto, o restante do sólido formado terá composição eutética ($A + AB_2$), correspondente ao intervalo *III* na distribuição do lingote refinado.

Passagens adicionais da zona de fusão no lingote, provocarão o alargamento da região *I*, fazendo com que a distância $x_{c,d}$ se aproxime de x_e . Deste modo, o intervalo correspondente à formação do composto intermediário (intervalo *II*) será diminuído à cada passagem da zona de fusão.

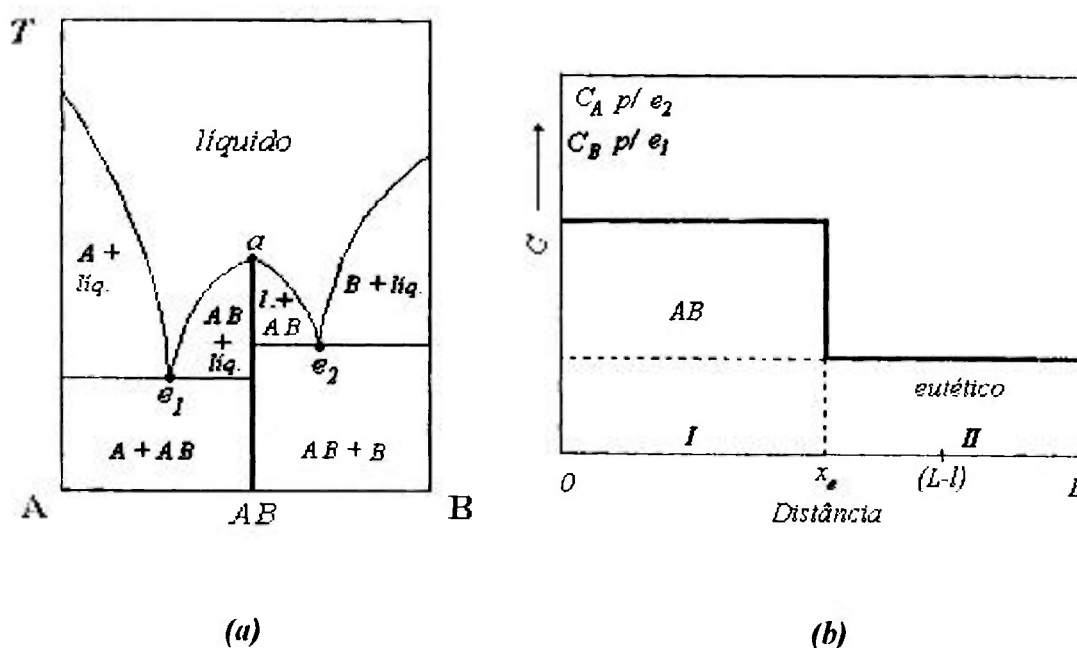


Figura 2.8 - Diagramas esquemáticos de um sistema binário com formação de composto com fusão congruente: **(a)** Diagrama de fases parcial; **(b)** Distribuição do processo de refino por zona após uma única passagem da zona de fusão.

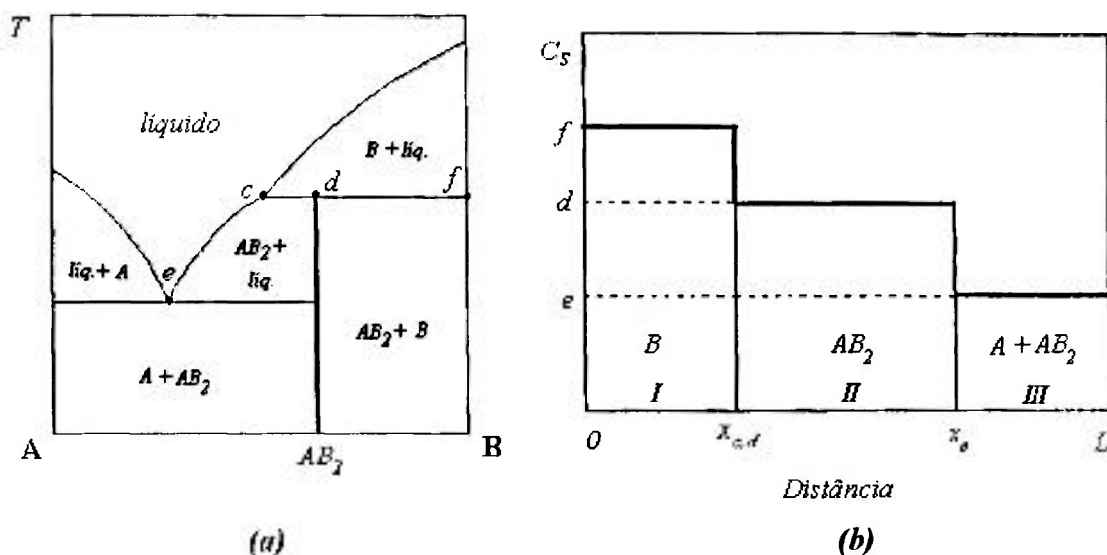


Figura 2.9 - Diagramas esquemáticos de um sistema binário com formação de composto com fusão incongruente: **(a)** Diagrama de fases parcial; **(b)** Distribuição do processo de refino por zona após uma única passagem da zona de fusão.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são discutidas algumas propriedades físicas do BLF e do LiSAF, bem como, os métodos para obtenção destes cristais nos diversos trabalhos já publicados. Também são descritos os sistemas de síntese e refino por zona e os métodos de caracterização utilizados para avaliação e controle dos processos desenvolvidos no decorrer deste estudo.

Os métodos de caracterização utilizados foram: difração de raios-X (DRX), espectrografia semi-quantitativa de emissão atômica (EEA), fluorescência de raios-X (FRX), análise por ativação neutrônica (AN) e análise térmica: termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Dentre estas técnicas, os métodos termoanalíticos são discutidos mais detalhadamente, pois estes se mostraram como ferramentas extremamente úteis para o controle e otimização dos processos de síntese e purificação de fluoretos.

3. 1. A MATRIZ $BaLiF_3$ (BLF)

O BLF é uma matriz pertencente à família das perovskitas com a particularidade de ser uma fluoroperovskita invertida³⁶, na qual os cátions Ba^{2+} e Li^+ ocupam posições invertidas quando comparadas com as fluoroperovskitas convencionais. A estrutura

cristalina e o parâmetro de rede do BLF são apresentados, de maneira esquemática, na *Figura 3.1*.

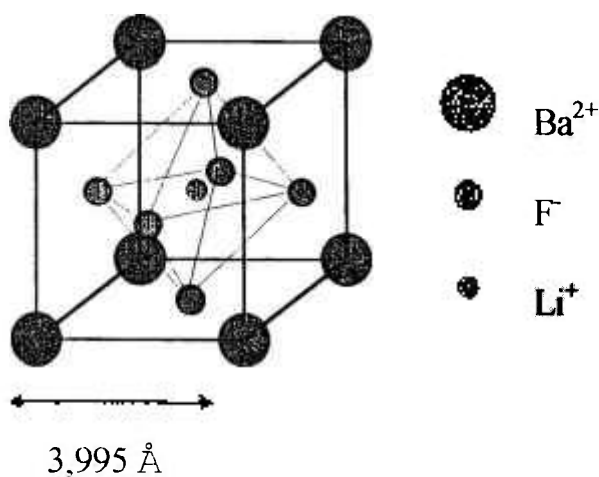


Figura 3.1 - Representação da rede cristalina do BaLiF₃. Este cristal pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, no qual os sítios de Ba²⁺ e Li⁺ apresentam simetria cúbica (O_h'), com números de coordenação 12 e 6, respectivamente. Ba²⁺: (0 0 0); Li⁺: ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$); F⁻: ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0), ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$), (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$).

O composto BLF foi obtido inicialmente por Neuhaus et al.³⁷ em 1967, com base no diagrama de fases do sistema BaF₂/LiF apresentado na *Figura 3.2*. De acordo com este diagrama, determinado por análise térmica, observa-se um ponto eutético e um ponto peritético. A fase intermediária é obtida a partir da reação peritética na qual a solução líquida de composição C_0 reage com o sólido da fase BaF₂ para formar a fase estequiométrica BLF. Para que esta reação ocorra, a estequiometria do líquido em fusão deve apresentar um excesso de LiF.

Ainda em 1967, interessados em medir a densidade do BLF na fase líquida, Bukhalova e Yagubyan³⁸ sugeriram um outro diagrama de fases para o sistema BaF₂/LiF, mostrado na *Figura 3.3*. De acordo com este diagrama de fases, a fase intermediária BLF apresenta composição não-estequiométrica (BaF₂:LiF = 67:33 mol%).

Um terceiro diagrama de fases deste sistema foi proposto por Agulyanskii e Bessonova³⁹, (*Figura 3.4*). Este diagrama está mais próximo ao diagrama proposto por Neuhaus³⁷, no qual a fase BLF apresenta composição estequiométrica (BaF₂:LiF = 50:50 mol%). Os resultados experimentais dos pontos eutético e peritético dos diagramas mencionados acima, são apresentados na *Tabela 3.1*. Algumas propriedades físicas do BLF são apresentadas na *Tabela 3.2*.

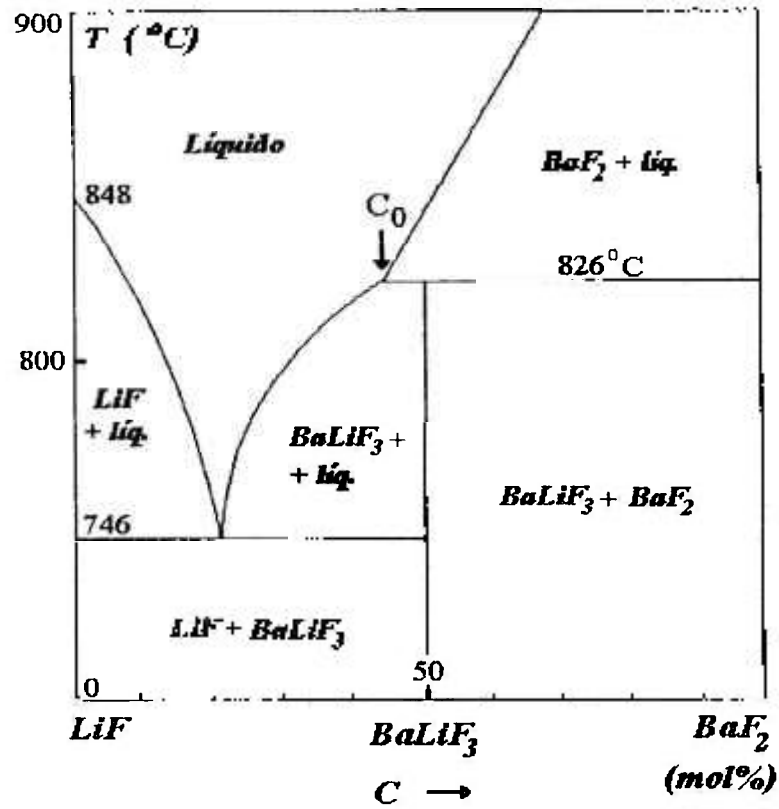


Figura 3.2 - Diagrama de fases do sistema BaF_2/LiF por Neuhaus et al.³⁷.

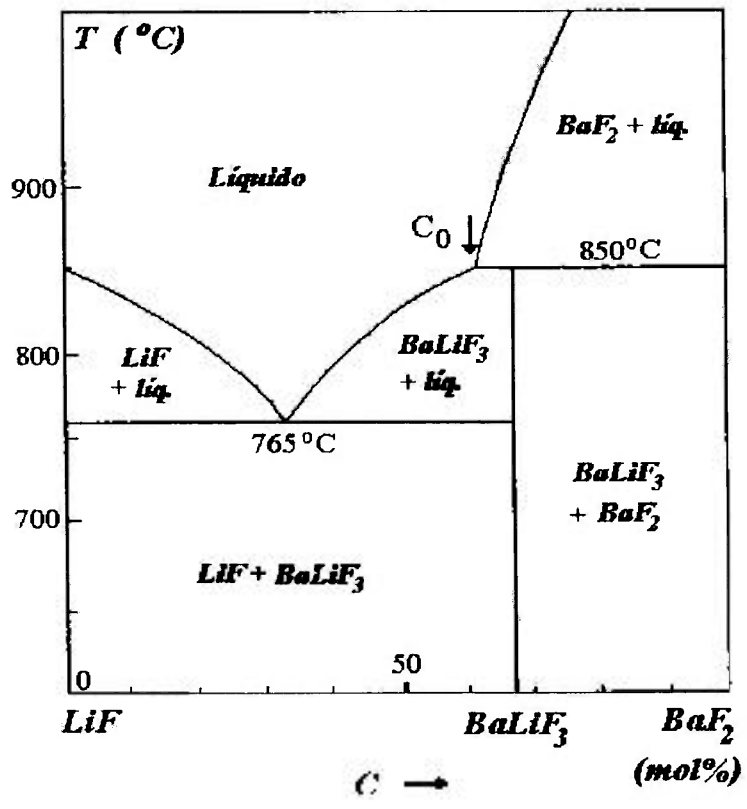


Figura 3.3 - Diagrama de fases do sistema BaF_2/LiF por Bukhalova et al.³⁸.

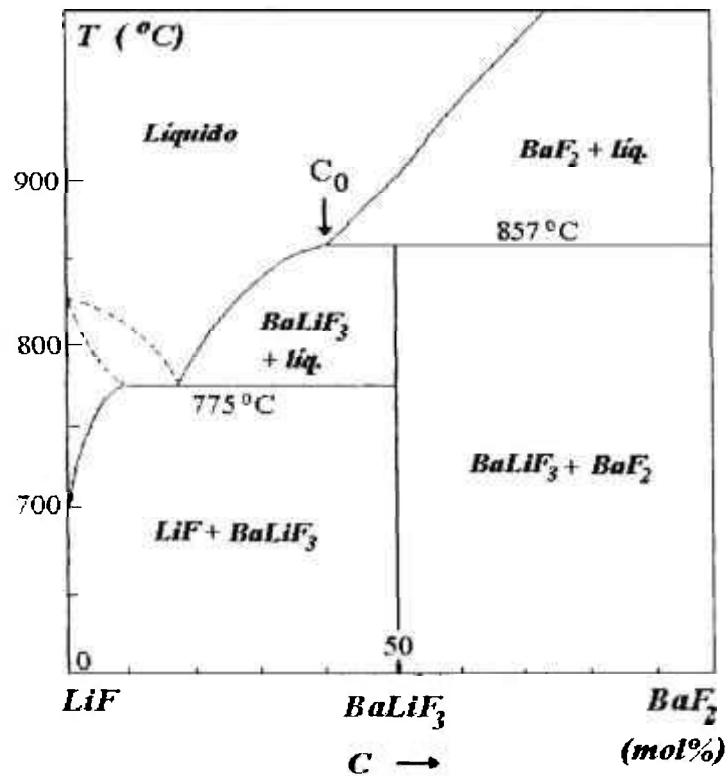


Figura 3.4 - Diagrama de fases do sistema BaF_2/LiF por Agulyanskii et al.³⁰.

Tabela 3.1 - Temperaturas de fusão e frações molares dos pontos eutético e peritético do sistema BaF_2/LiF determinados experimentalmente.

Referência	Eutético		Peritético		Fase $BaLiF_3$
	temperatura (°C)	$BaF_2:LiF$ (mol%)	temperatura (°C)	$BaF_2:LiF$ (mol%)	fração molar (mol%)
A Neuhaus ³⁷	746	18:82	826	44:56	50:50
G A Buckhalova ³⁸	765	32:68	850	62:38	67:33
A I Agulyanskii ³⁹	775	18:82	857	40:60	50:50

Tabela 3.2 - Propriedades físicas do cristal BaLiF₃.

Parâmetro	Valor
Peso atômico	$M = 201,2662 \text{ g}$
Densidade na fase sólida ⁴⁰	$\rho_s = 5,243 \text{ g/cm}^3$
Densidade na fase líquida ⁴¹	$\rho_l = 3,3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$
Difusividade térmica ⁴²	$\alpha = 0,037 \pm 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$
Temperatura de fusão ⁴³	$T = 826 \text{ }^\circ\text{C}$

Em 1972 Leckebusch, Neuhaus e Recker⁴³ obtiveram amostras espectroscópicas, dopadas com Ni²⁺ e Co²⁺, à partir da fusão direta de seus componentes, com estequiometria inicial BaF₂:LiF de 40:60 mol%. Em 1992, Baldochi e Gesland⁴⁴ obtiveram, sob taxa de resfriamento não-linear, monocristais de grandes dimensões puros e dopados com Pb²⁺. Os cristais foram crescidos, sob atmosfera fluorinante, pela técnica Czochralski⁴⁵, à partir da fusão dos componentes com estequiometria de partida BaF₂:LiF de 43:57 mol%. O coeficiente de segregação k do Pb²⁺ nos cristais crescidos foi estimado no valor de 0,05. Em 1996, Baldochi et al.¹¹ obtiveram cristais de BLF:Ni²⁺ e BLF:Co²⁺ a partir de lingotes puros sintetizados em laboratório e purificados por refino por zona. Os dopantes foram adicionados diretamente no crescimento Czochralski sendo observada a formação de um filme metálico na superfície do líquido em fusão. Este filme foi parcialmente eliminado com o uso de uma atmosfera fluorinante (CF₄), contudo sua presença durante o crescimento dificultou a incorporação homogênea de dopantes nos cristais.

Estudos recentes baseados em medidas de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), mostraram que os íons Ni²⁺ no BLF são, predominantemente, introduzidos na rede cristalina substitucionalmente aos sítios ocupados por íons de Li⁺⁴⁶. Esta substituição causa um defeito na compensação de cargas da rede, já que o cátion divalente deveria ocupar o sítio do Ba²⁺. Todavia, devem ser especialmente considerados, entre outros fatores, os raios iônicos envolvidos. O íon Ni²⁺ tem raio de 0,69 Å, que está muito mais próximo do valor do raio iônico do Li⁺ (0,90 Å) do que do valor do raio iônico do Ba²⁺ (1,49 Å). A compensação de cargas na estrutura cristalina pode ser corrigida pela existência de lacunas catiônicas e/ou pela presença de íons F⁻ e

Li^+ ocupando sítios intersticiais na rede cristalina da matriz. De acordo com modelo teórico desenvolvido por Jackson et al.⁴⁷, a matriz BLF apresenta defeitos intrínsecos relacionados ao estado de mínima energia da rede cristalina. Observa-se que o tipo de defeito mais favorável é a formação de pares de lacuna de Li^+ e F^- (pseudo-Schottky). Entretanto, a energia de formação de pares de F^- e Li^+ tipo Frenkel também é relativamente baixa e, eventualmente, este tipo de defeito pode ocorrer à altas temperaturas.

Considerando-se que o crescimento de cristais de BLF é dependente da concentração de LiF no líquido em fusão, a introdução de íons de Ni^{2+} substitucionais ao íon Li^+ , implica em um aumento adicional do excesso LiF durante o crescimento. Este fator dificulta o controle da estequiometria durante o processo, pois o ponto eutético será atingido mais rapidamente resultando em inclusões no cristal em crescimento.

Devido a rápida decomposição do NiF_2 durante a fusão e a não congruência do BLF, a incorporação de níquel nesta matriz, com distribuição homogênea e concentrações apropriadas, é um dos principais problemas observados no crescimento do BLF: Ni^{2+} para testes de ação laser. Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático do processo de síntese, purificação e dopagem do BLF com Ni^{2+} . Os resultados destes estudos são apresentados e discutidos no *Capítulo 4*.

3. 2. A MATRIZ LiSrAlF_6 (LiSAF)

Um estudo realizado por Shaffers e Kesler⁴⁸, mostrou que o LiSAF pertence à família colquerita sendo isoestrutural ao LiCAF (LiCaAlF_6). Sua forma de cristalização é hexagonal romboédrica e seu parâmetro de rede é igual a 5,071 Å. Um esquema da célula unitária do LiSAF é apresentado na *Figura 3.5.a*. A *Figura 3.5.b* mostra a projeção da célula unitária no eixo [001]. O íon Cr^{3+} ocupa, preferencialmente, os sítios de simetria octaédrica, mesmo na presença de outros tipos de simetria na estrutura cristalina do material hospedeiro. Esta substituição está relacionada ao raio iônico do íon Cr^{3+} (0,69 Å) e ao efeito de estabilização da energia do campo cristalino. De acordo com a literatura⁴⁹, os íons Cr^{3+} são incorporados no LiSAF substitucionalmente aos íons Al^{3+} .

Até o presente momento não foram publicados estudos sobre o diagrama de fases do LiSAF. Entretanto, medidas de DTA indicam que o composto funde-se congruentemente, apresentando ponto de fusão em torno de 750°C sendo, em geral, obtido a partir da mistura estequiométrica dos seus componentes⁸.

A Tabela 3.3 apresenta algumas propriedades físicas de interesse para a obtenção do LiSAF.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas do cristal LiSrAlF₆.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Peso atômico	$M = 238,53 \text{ g}$
Temperatura de fusão ⁸	$T = 750 \text{ °C}$
Densidade ⁵⁰	$\rho = 3,45 \text{ g/cm}^3$
Coeficiente de expansão térmica ⁵¹	$\beta = -10 \times 10^{-6}/\text{°C} \quad // \text{ eixo c}$
	$\beta = 22 \times 10^{-6}/\text{°C} \quad \perp \text{ eixo c}$
Condutividade térmica ⁵¹	$\kappa = 3,1 \text{ W/m°C} \quad // \text{ eixo c}$
Variação do índice de refração ⁵²	$n = -4,0 \times 10^{-6}/\text{°C} \quad // \text{ eixo c}$
	$dn/dT = -2,5 \times 10^{-6}/\text{°C} \quad \perp \text{ eixo c}$

As primeiras experiências de crescimento dos cristais de LiSAF e LiCAF foram realizadas através da técnica de refino por zona horizontal⁷. No trabalho desenvolvido por Payne et al.⁸, para a determinação dos parâmetros experimentais básicos do processo de crescimento do LiSAF, foram realizadas análises por técnicas termoanalíticas e experiências preliminares de refino por zona. O composto inicial foi obtido à partir da fusão dos componentes com composições estequiométricas em atmosfera fluorinante. Os reagentes utilizados para esta finalidade apresentavam alto grau de pureza (99,999%). O material sintetizado foi refinado a uma taxa de velocidade da zona de fusão de 2mm/h sob fluxo de argônio. Os cristais crescidos aderiram fortemente à barquinha, sendo intrinsecamente frágeis, apresentando várias trincas e centros de espalhamento.

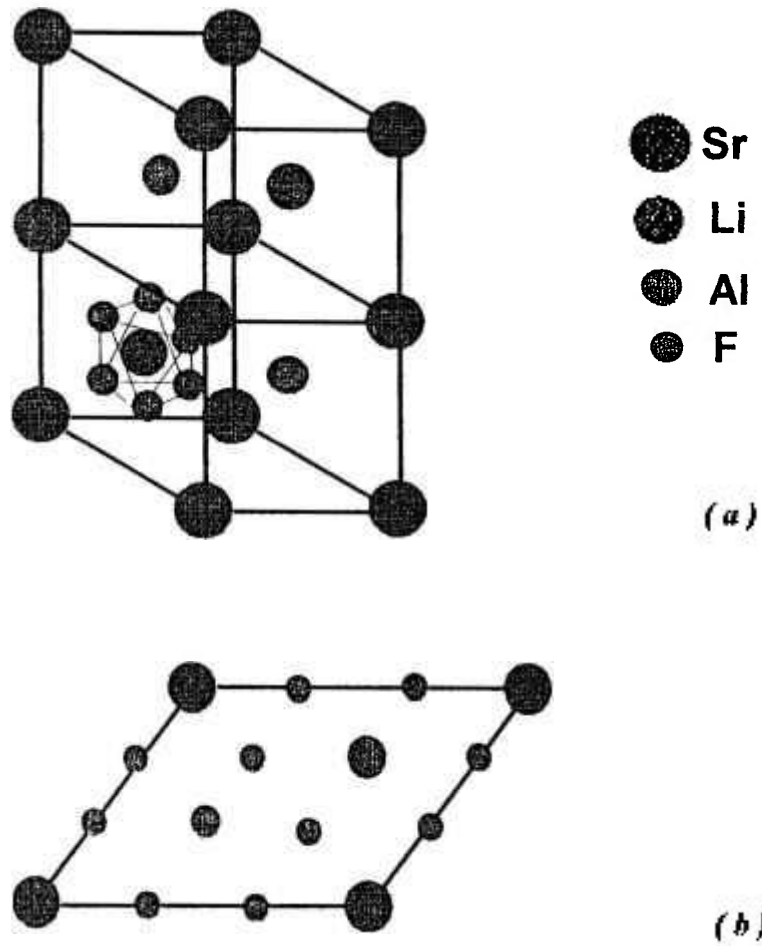


Figura 3.5 - Representação da rede cristalina do LiSrAlF_6 .⁴⁹

- (a) Célula unitária: cristal trigonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}1c$ e simetria de inversão 3. A célula unitária é representada por íons M metálicos (Li^+ , Al^{3+}) na posição central de um octaedro formado por seis íons F^- como primeiros vizinhos.
- (b) Projeção da célula unitária no eixo $[001]$.

Com o objetivo de verificar as variações no comportamento da fusão e nas propriedades ópticas, em 1993, Kway et al.⁵³ cresceram cristais de $\text{LiSr}(\text{Al}, \text{Cr})\text{F}_6$. Para baixos teores de dopagem (de 0 à 0,6 mol de CrF_3), os cristais foram crescidos pela técnica Czochralski e para teores mais altos (de 0,8 à 1 mol de CrF_3), pela técnica de refino por zona. Foram utilizados reagentes comerciais de alto grau de pureza, sendo os mesmos tratados em atmosfera de HF antes do crescimento. As experiências de refino por zona foram realizadas utilizando-se uma velocidade de deslocamento da zona de fusão de 3 mm/h. As experiências de crescimento Czochralski foram feitas à partir da orientação cristalográfica da semente ao longo do eixo a , com taxas de puxamento e rotação de 1 mm/h e 25 rpm, respectivamente. Todas as experiências foram feitas sob atmosfera de argônio. Apesar da melhor qualidade óptica das amostras obtidas pelo método Czochralski ainda foram observadas inclusões e centros de espalhamento nos cristais de $\text{LiSr}(\text{Al}, \text{Cr})\text{F}_6$ crescidos.

Como na maioria dos cristais fluoretos, a otimização das propriedades ópticas em relação aos centros difusores de luz ou espalhamento nestes cristais, está diretamente relacionada aos processos de obtenção e controle do grau de pureza. Devido, principalmente, ao valor comercial do LiSAF:Cr , publicações sobre estes processos raramente são encontradas na literatura. No presente trabalho, foi desenvolvido um processo de obtenção do LiSAF à partir de reagentes comerciais de baixo grau de pureza, sendo estudados o comportamento da fusão de acordo com o grau de purificação deste material, bem como o desvio na estequiometria de partida. Também foi realizado um estudo preliminar da dopagem do LiSAF com Cr^{3+} . Os resultados obtidos nestes estudos são apresentados e discutidos no *Capítulo 5*.

3.3. DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS

3.3.1. Síntese

O método utilizado para síntese dos fluoretos deste estudo foi a hidrofluorinação, descrita no *Capítulo 2*, que consiste no tratamento do reagente a altas temperaturas sob fluxo de ácido fluorídrico gasoso e um gás inerte de arraste. Em todas as experiências foi utilizado ácido fluorídrico da Matheson, grau de pureza mínimo 99.9% e, como gás de arraste, argônio ultrapuro da White Martins com grau de pureza 99.999%. O argônio foi previamente tratado sendo utilizados dois tipos de purificadores comerciais para gases da marca Cole-Parmer, sendo um de cobre e outro de Drierite® para a eliminação de resíduos de O₂ e de H₂O, respectivamente; e que eventualmente, possam estar presentes no gás.

Foi montado um sistema de síntese conforme o esquema mostrado na *Figura 3.6*. O mesmo é composto basicamente de um forno resistivo comercial da Thermcraft, modelo 2223, com temperatura máxima de operação de 1200°C e um tubo flangeado de níquel como reator. Este forno apresenta uma região isotérmica de 20 cm de extensão e o seu perfil térmico é apresentado na *Figura 3.7*. O aquecimento/resfriamento do forno foi obtido através de um controlador programável de temperatura da Eurotherm modelo 808, que permite a utilização máxima de 10 ciclos térmicos por experiência com disponibilidade de uso de 2 segmentos por ciclo.

Por questões de segurança o sistema é operado no interior de uma capela com revestimento apropriado para operação com ácido fluorídrico.

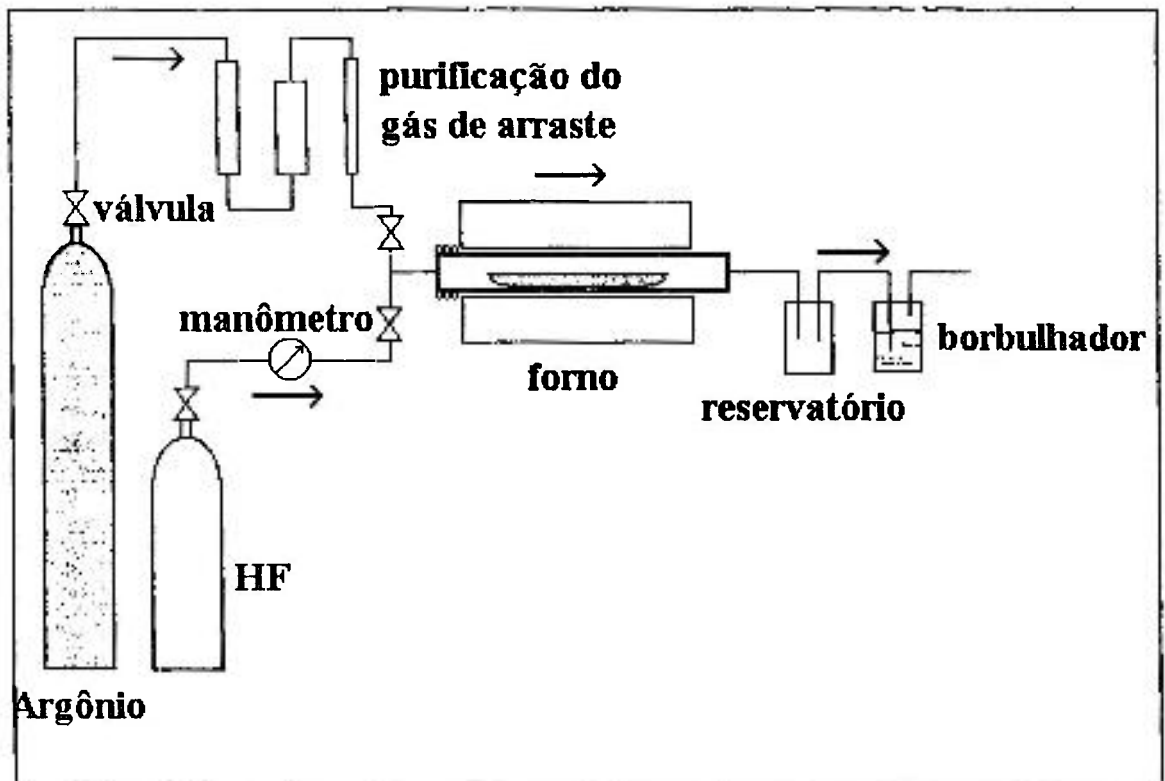


Figura 3.6 - Diagrama esquemático do sistema de hidrofluorinação

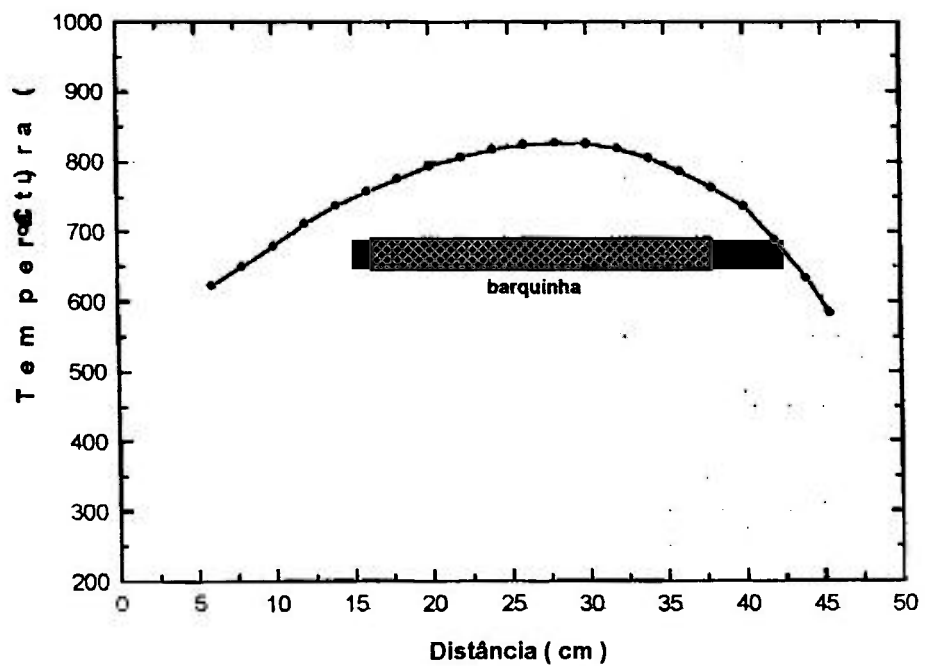


Figura 3.7 - Perfil térmico do forno resistivo comercial utilizado nas experiências de hidrofluorinação e síntese.

3.3.2. Refino por Zona

As experiências de purificação do LiF e dos compostos BLF e LiSAF, puros e dopados, foram realizadas em dois sistemas de refino por zona. Cada um dos sistemas consiste, basicamente, em um tubo flangeado que permite o fluxo de HF gasoso (reator), um forno do tipo global, um sistema eletromecânico para movimentação do forno e um controlador de temperatura.

A purificação do LiF e do BLF sem o dopante, foi feita em um sistema, já existente há mais de cinco anos no laboratório de crescimento de cristais do IPEN, que possui um reator de platina e um sistema de movimentação do forno acionado por motor contínuo com controle manual. As experiências de purificação do BLF dopado com Ni^{2+} e do LiSAF puro e dopado com Cr^{3+} , foram feitas em um sistema totalmente reformado para execução deste trabalho⁵⁴. O sistema anterior não se adaptava às exigências para o processamento de fluoretos. As principais modificações foram: a utilização de um reator de níquel, a instalação de linhas para a condução e tratamento dos gases do sistema e a instalação de um sistema de movimentação do forno adequado aos intervalos de velocidades exigidos nas experiências. Este sistema de movimentação do forno é composto por um motor de passos da Syncro, com acionamento automático programável, controlado por um sistema computadorizado. Este sistema permite uma operação da velocidade do forno na faixa de 0,1 a 10.000 mm/h e o registro de até 10 programas em modo automático.

O diagrama esquemático do sistema de refino por zona utilizado é mostrado na *Figura 3.8*. A *Figura 3.9* mostra o perfil térmico do forno de refino por zona obtido com o reator vazio sob fluxo de argônio.

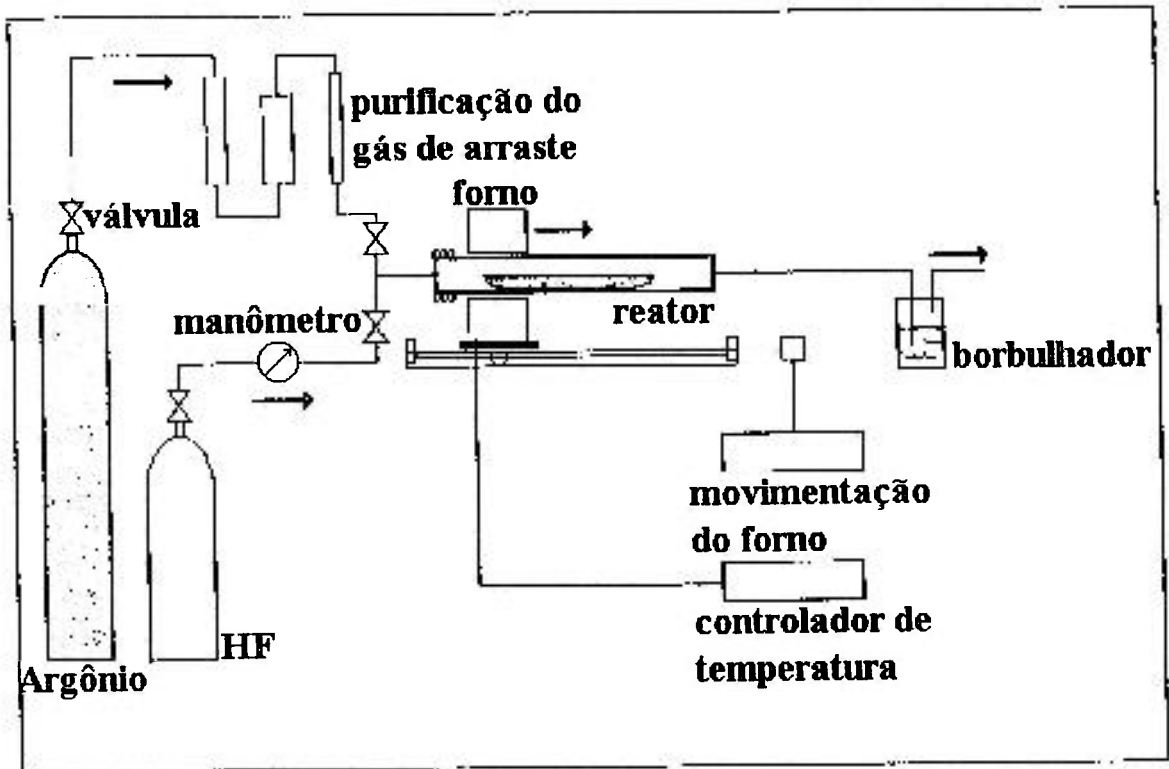


Figura 3.8 - Diagrama esquemático do sistema de refino por zona.

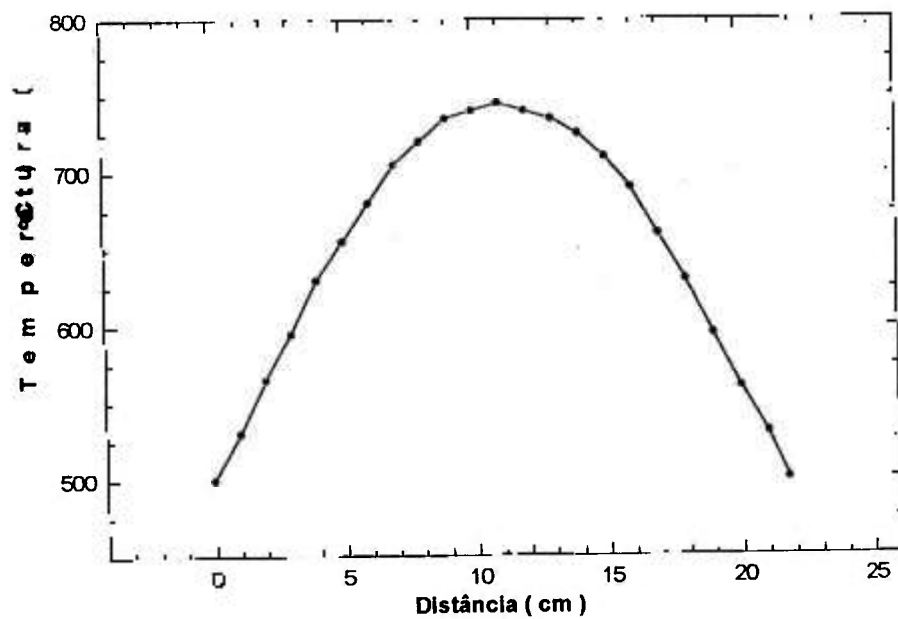


Figura 3.9 - Perfil térmico do forno tipo global utilizado nas experiências de refino por zona.

3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. Análise Térmica

A análise térmica é definida como o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância (ou material) em função da temperatura⁵⁵. A classificação dos métodos termoanalíticos baseia-se na propriedade que é medida em função da temperatura. Com estes métodos é possível determinar: variações de peso (massa), estabilidade térmica, pureza, diagramas de fases, coeficiente de expansão linear, reações sólido-gás, fenômenos de cristalização, calores específicos e calores de transição.

Neste trabalho são utilizados os métodos de Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA), onde as propriedades medidas são mostradas na *Tabela 3.4*.

Tabela 3.4: Propriedades das técnicas TG e DTA

<i>TÉCNICA</i>	<i>PARÂMETRO MEDIDO</i>	<i>FUNÇÃO</i>
Termogravimetria (TG)	Varição entre a massa inicial e a massa medida Δm ou %	Temperatura (T) ou Tempo (t)
Termogravimetria Derivada (DTG)	Derivada da massa em relação à temperatura ou tempo $\frac{dm}{dT}$	Temperatura (T) ou Tempo (t)
Análise Térmica Diferencial (DTA)	Diferença de temp. entre amostra e referência $T_A - T_R$ ou ΔT	Temperatura (T) ou Tempo (t)

Termogravimetria (TG)

A TG é uma 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 composição da amostra, dos produtos intermediários e ainda o teor do resíduo final, tratando-se de um método quantitativo. A *Figura 3.10* mostra o esquema básico de um sistema TG. Três modos desta técnica são comumente usados:

1. TG isotérmica, onde a temperatura permanece constante e observa-se a variação da massa no decorrer do tempo.
2. TG quasi-isotérmica, onde utiliza-se patamares de temperatura constante durante um certo intervalo de tempo, intercalados por razões de aquecimento ou resfriamento.
3. TG dinâmica, onde utiliza-se razões de aquecimento ou resfriamento durante todo o processo.

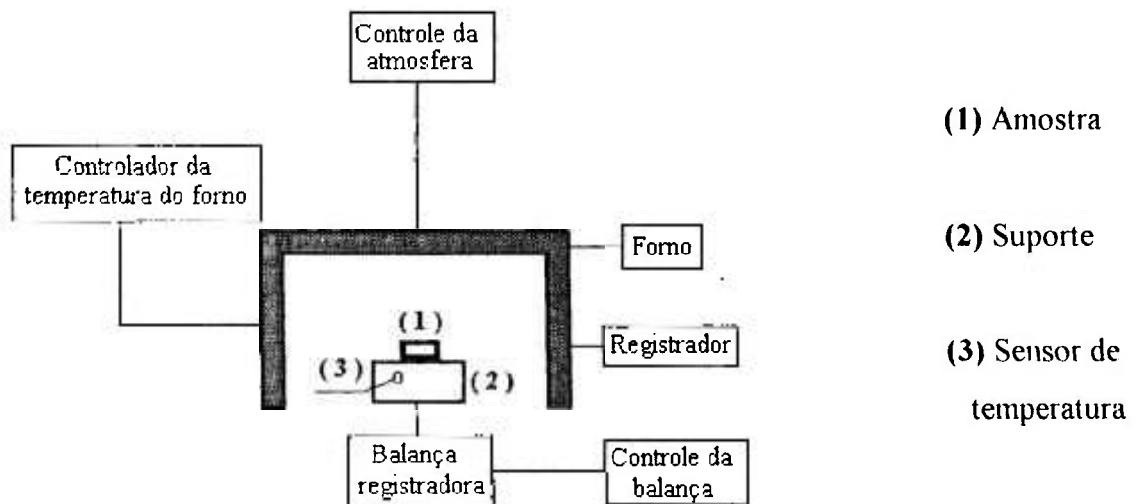
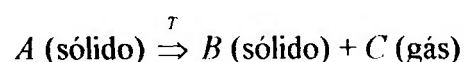


Figura 3.10 - Diagrama de Blocos de um sistema TG.

No presente trabalho foi utilizada a TG dinâmica, através da qual é possível fazer um controle das características dos reagentes comerciais de partida e monitorar o grau de pureza dos fluoretos-base obtidos pela técnica de hidrofiorinação. A *Figura 3.11* mostra um gráfico com a curva característica de uma TG dinâmica, na qual um sólido *A* sofre termodecomposição resultando num sólido *B*, de acordo a reação descrita por:



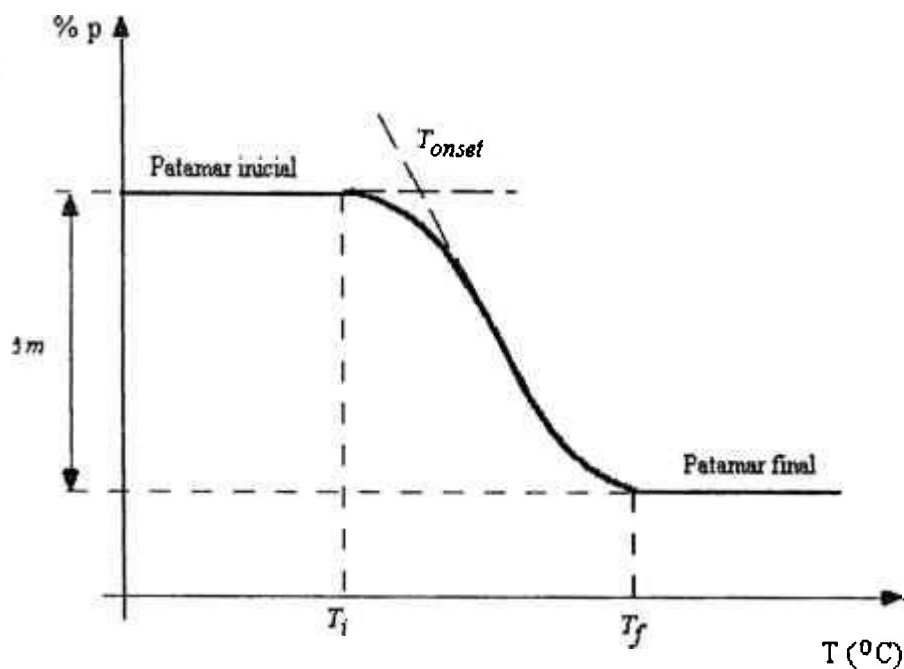


Figura 3.11 - Gráfico esquemático de uma curva termogravimétrica ou curva TG.

Nesta curva, duas temperaturas podem ser identificadas à partir da leitura direta do gráfico: a temperatura inicial T_i , que é a temperatura na qual a variação do valor da massa da amostra tem magnitude na ordem da sensibilidade da termobalança; e a temperatura T_f , que é a temperatura na qual a mudança de toda a massa acumulada encontra-se no seu valor máximo, correspondente à reação completa. O intervalo $\Delta T = T_f - T_i$ é chamado de intervalo de reação. Todavia, T_i pode ser a temperatura mais baixa na qual o início de uma reação pode ser observada, não correspondendo ao valor real da transição. Nestes termos, é adequada a utilização de uma temperatura por extrapolação da temperatura inicial, chamada de temperatura *onset* (T_{onset})⁵⁶. Esta temperatura corresponde ao início de um efeito térmico no qual toda a massa da amostra teve início à reação. A temperatura *onset* é determinada pela interseção da linha base extrapolada no patamar inicial (substância A) com a tangente da curva produzida na reação. O patamar final corresponde à substância B termicamente estável. A temperatura *onset* pode ser utilizada em qualquer tipo de transformação de massa, porém o seu valor depende diretamente da taxa de aquecimento ou resfriamento utilizada.

Como em qualquer técnica instrumental, existem alguns fatores que afetam a natureza, precisão e o aspecto das curvas termogravimétricas. Estes fatores estão ligados

às condições experimentais do equipamento e à amostra⁵⁷. Alguns destes fatores são apresentados a seguir:

1. *Fatores instrumentais:*

- a) Razão de aquecimento: a diminuição da razão de aquecimento altera as temperaturas aparentes das reações de decomposição. A razão de aquecimento também influi na facilidade de detecção de compostos intermediários;
- b) Atmosfera do forno: influencia significativamente pois, dependendo da natureza da atmosfera e substância gasosa libertada, a cinética da reação poderá sofrer alterações.

2. *Características da amostra:*

- a) Morfologia da amostra: as amostras na forma de pó não devem ter a sua cristalinidade totalmente destruída. Um decréscimo no tamanho das partículas abaixa a temperatura na qual a termodecomposição começa, bem como a temperatura na qual as reações são completadas;
- b) Condutividade térmica da amostra e calor da reação: estes fatores impõem limitações consideráveis quando se deseja fazer cálculos de constantes cinéticas a partir das curvas TG. O calor de reação, dependendo se endotérmico ou exotérmico, pode provocar desvios de ± 10 °C entre as temperaturas do forno e da amostra, afetando sensivelmente o aspecto da curva TG;
- c) Produtos voláteis da amostra: um fluxo de gas inerte através do forno é quase sempre necessário para facilitar a difusão de gases para a amostra e da amostra em termodecomposição, bem como para proteger partes delicadas do equipamento
- d) Compactação das amostras: pode-se afirmar que a condutividade térmica depende da densidade do material e esta, por sua vez, do tamanho das partículas e da compactação a que foi submetida. De um modo geral, a quantidade de material também influi no perfil da curva TG e, para se detectar a presença de compostos intermediários, é preferível a utilização de uma pequena massa de amostra.

Análise térmica diferencial (DTA)

A DTA é uma 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, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados em um forno. Um sistema básico de DTA é apresentado esquematicamente na *Figura 3.12*. Através desta técnica pode-se acompanhar alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, e outros tipos de reações capazes de causar variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas. Este é um método extremamente rápido e econômico para determinação de pontos de transição de fases de uma determinada substância e tem sido vastamente utilizado para o estudo de diagramas de fases⁵⁸.

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para a verificação da influência das impurezas sobre o comportamento na fusão dos materiais estudados, assim como, observar qualquer alteração da estequiometria de partida destes materiais.

As curvas típicas de uma DTA podem ser observadas na *Figura 3.13*. Quando ocorre uma transição de estado ou reação envolvendo absorção ou liberação de calor, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência $[(T_r - T_a) = \Delta T]$ aumenta, respectivamente, no sentido negativo ou positivo. O aumento de ΔT no sentido negativo, implica numa reação endotérmica (reação I) enquanto que no sentido positivo, a reação é exotérmica (reação II). Após a reação ou a transição de fase ter se completado, este ΔT torna-se novamente nulo e a curva DTA retorna à linha-base. A temperatura de pico na curva DTA corresponde à temperatura na qual a reação está completa. À partir destas curvas, pode-se determinar a temperatura, a quantidade de calor e a velocidade associadas a estas transformações. A DTA é, essencialmente, um método empírico e depende de inúmeros parâmetros experimentais relacionados com a instrumentação utilizada e com determinadas características da amostra⁵⁹. Deste modo, as curvas DTA de um mesmo tipo de amostra, obtidas em aparelhos e/ou condições diferentes, podem apresentar entre si diferenças mais ou menos acentuadas. Da mesma maneira como foi vista para as curvas TG, as formas das curvas DTA podem ser modificadas pela ação dos seguintes fatores:

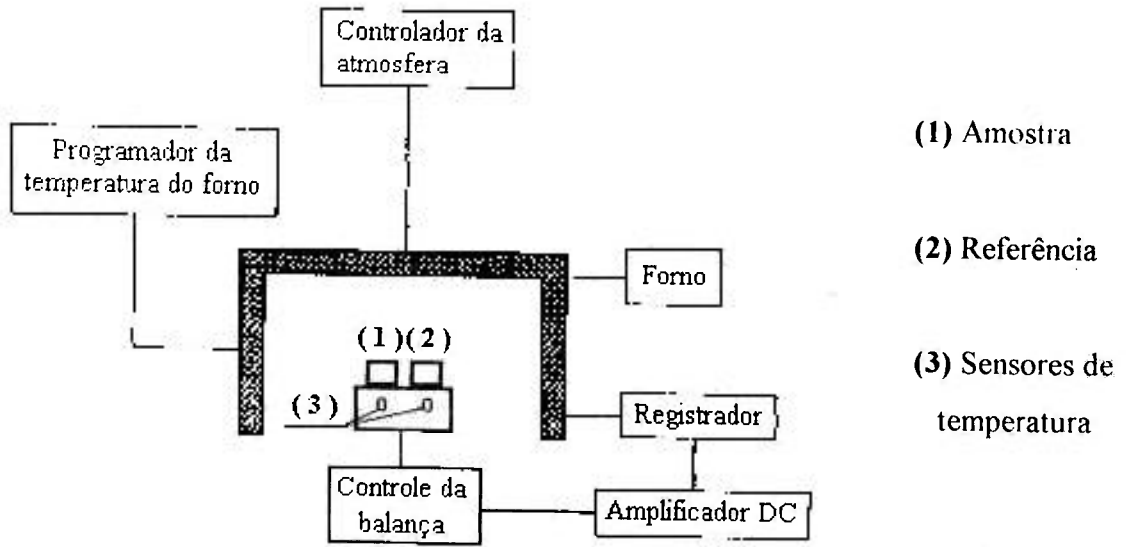


Figura 3.12 - Diagrama de Blocos de um sistema DTA.

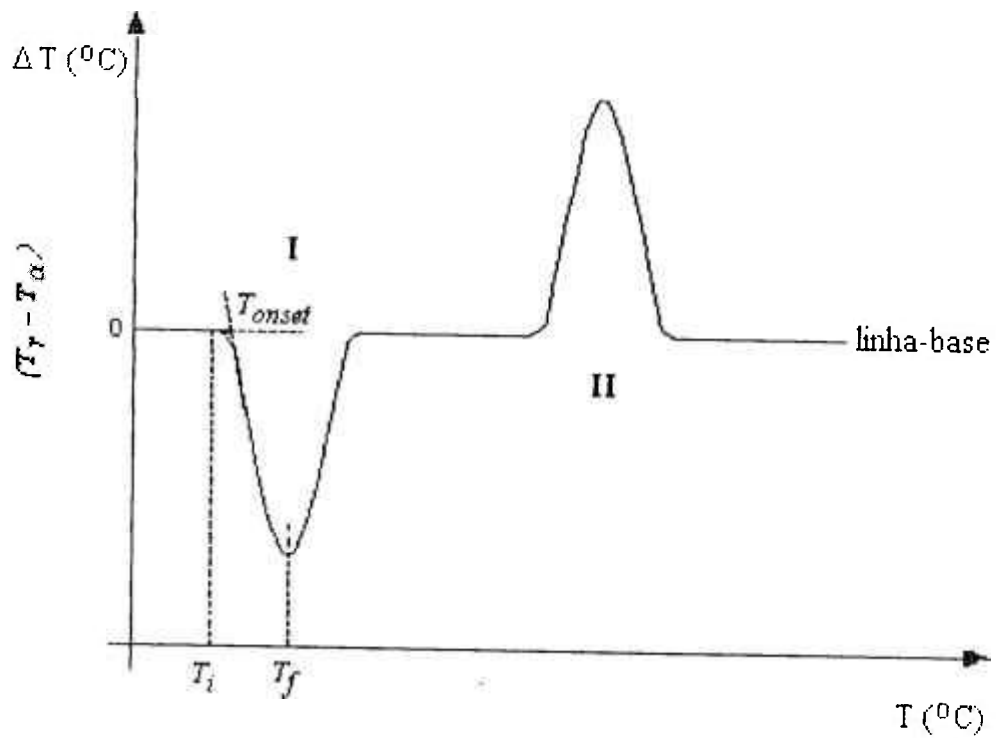


Figura 3.13 - Gráfico esquemático de uma curva DTA.

- Razão de aquecimento do forno;
- Natureza do suporte da amostra;
- Configuração geométrica do suporte no qual é colocada a amostra;
- Natureza da substância termicamente inerte utilizada como referência;
- Compactação e quantidade da amostra;
- Tipo de atmosfera utilizada no forno.

Ainda, as transições de fase de segunda ordem podem afetar a inclinação da linha-base. Para se obter resultados precisos e reprodutíveis, deve-se estabelecer sempre os mesmos parâmetros experimentais para todas as análises comparativas de diferentes amostras de um mesmo composto.

O equipamento utilizado no presente trabalho é um equipamento TG/DTA simultâneo, modelo *SDT 2960*, da *TA Instruments*, mostrado na *Figura 3.14*. O sistema é relativamente simples, sendo composto por um módulo único com unidade de aquecimento (micro forno) e balança horizontal, acoplado ao microcomputador. O controle do processo é realizado basicamente por três softwares, utilizados para calibração, aquisição de dados e análise dos resultados, respectivamente.

Este equipamento requer três tipos de calibração: calibração da balança termoanalítica, calibração da linha-base do equipamento e calibração de temperatura. A calibração da balança é feita em duas etapas: a primeira realizada com o sistema livre (sem massa) e a segunda com o peso padrão. A primeira calibração (sem massa) é utilizada como linha-base de calibração para as experiências de DTA. Para a calibração de temperatura é necessário realizar a fusão de materiais de alta pureza com pontos de fusão bem conhecidos. A comparação dos valores obtidos e os valores tabelados na literatura fornecem a curva de calibração desejada. Para a calibração de temperatura do sistema utilizado, foram realizadas a fusão do Alumínio ($T_f = 660,37^\circ\text{C}$), do fluoreto de lítio ($T_f = 842^\circ\text{C}$) e do fluoreto de sódio ($T_f = 988^\circ\text{C}$) ultra-puros.

As condições experimentais das análises, tais como tipo e fluxo de gás de purga, material do cadinho, massa e morfologia da amostra e taxa de aquecimento/resfriamento variam para cada tipo de material e propriedade a ser analisada. Estes parâmetros são apresentados nos resultados experimentais das análises do BLF e LiSAF (*Capítulos 4 e 5*, respectivamente).



Figura 3.14 - Fotografia do equipamento de análise térmica utilizado.

3.4.2. Espectrografia de emissão atômica: análise espectrográfica semi-quantitativa (EEA)

A EEA foi utilizada para o controle inicial do grau de pureza dos materiais processados na síntese e avaliação preliminar da eficiência do processo de purificação nos lingotes de BLF e LiSAF puros. Na análise espectrográfica semi-quantitativa, faz-se uma interpolação visual da densidade (enegrecimento) de uma linha analítica, correspondente a um elemento presente na amostra (impureza), com as densidades dessa mesma linha em espectros referente a padrões de composição conhecida. Neste tipo de análise, a precisão e a exatidão da medida do teor de uma determinada impureza, variam com o tipo e a quantidade do elemento presente na amostra .

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Espectrografia de Emissão, Divisão de Caracterização, Departamento de Materiais, IPEN/CNEN-SP. Foi utilizado

um espectrômetro da marca Jarrel-Ash, modelo 19300. As amostras sólidas foram pulverizadas e diluídas, nas proporções adequadas aos padrões utilizados, em óxido de germânio e grafita, utilizando-se cerca de 30 mg da mistura para a análise.

3.4.3. Difração de raios-X (DRX)

A DRX é uma ferramenta extremamente útil no estudo de materiais. Neste estudo esta técnica foi utilizada: na verificação da eficiência de conversão óxido-fluoreto (ou carbonato-fluoreto) no processo de hidrofluorinação; na identificação da fase dos materiais sintetizados; na identificação das fases formadas ao longo do lingote refinado de BLF puro, que juntamente com os resultados obtidos por DTA, permitiram um estudo da estequiometria de partida e comparação com o diagrama de fases adotado para este material; na verificação da formação de uma única fase na obtenção do LiSAF e na identificação das fases formadas nas amostras de LiSAF dopadas com Cr^{3+} .

As amostras foram preparadas na forma de pó fino com granulação homogênea. As análises do BLF puro refinado foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT - EPUSP), em um equipamento da marca *Phillips* e modelo MPD-1880. As demais análises foram feitas pelo Laboratório de Difração de Raios-X, Divisão de Caracterização, Departamento de Materiais do IPEN/CNEN-SP, em um difratômetro marca Rigaku, modelo RINT-2000. Em ambos difratômetros, foi utilizada a radiação proveniente de um tubo de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418\text{\AA}$), filtro de Ni e monocromador de grafite.

3.4.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A FRX foi utilizada para a determinação do teor de Ni^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente, nos cristais de BLF e LiSAF sintetizados e refinados. As amostras, cerca de 100 mg, foram analisadas na forma de pastilhas prensadas aglutinadas com ácido bórico. As análises foram realizadas pelo Laboratório de fluorescência de raios-X, Divisão de Caracterização, Departamento de Materiais, IPEN/CNEN-SP, em um equipamento marca Rigaku, modelo RIX-300, acoplado a um sistema computadorizado. Foi utilizada

a radiação proveniente de um tubo de Rh, um cristal de LiF (200) como analisador e a contagem foi feita por um detetor de cintilação de NaI: Tl.

3.4.5. *Análise por ativação neutrônica (AN)*

A análise por ativação de nêutrons foi utilizada na determinação do teor do dopante Ni^{2+} nos cristais de BLF obtidos nos processos de síntese e refino por zona. Os resultados obtidos nesta análise foram utilizados nos cálculos do coeficiente de segregação, k , do Ni^{2+} nesta matriz. Ainda, utilizou-se esta técnica para o controle do processo de purificação do LiSAF puro, através da determinação do teor de diversas impurezas presentes em um dos lingotes refinados. As amostras, com massa em torno de 300mg, foram analisadas na forma de pó. As medidas foram realizadas no Reator Nuclear do IPEN no Departamento de Radioquímica.

O procedimento de análise para o BLF: Ni^{2+} consistiu na irradiação do material, por 8 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, juntamente com uma quantidade conhecida de óxido de níquel como padrão. A determinação do teor de Ni^{2+} foi feita por meio da medida do radioisótopo ^{58}Co ($t_{1/2} = 73$ dias), proveniente da reação $^{58}\text{Ni} (n, p) \rightarrow ^{58}\text{Co}$, em um espectrômetro de raios gama.

As amostras de LiSAF puro refinado, foram irradiadas juntamente com os padrões sintéticos dos elementos analisados nas seguintes condições:

- Irradiação 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 e,
- Irradiação de 8 horas sob o fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para os elementos de meias vidas longas.

As atividades das amostras e padrões foram medidas com um detetor de Ge hiperpuro ligado a um processador eletrônico. As concentrações das impurezas nas amostras foram calculadas pelo método comparativo de análise por ativação com nêutrons.

CAPÍTULO 4: ESTUDO DA SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO $BaLiF_3$

No processo de preparação do composto BLF: Ni^{2+} para aplicações ópticas, são parâmetros importantes: o grau de pureza, a estequiometria da composição de partida e a distribuição do dopante na matriz. Nas etapas de preparação do composto puro ou dopado, procurou-se sempre caracterizar o material obtido visando o controle de um ou mais destes parâmetros.

O processo de obtenção do BLF é apresentado no diagrama da *Figura 4.1*. O mesmo pode ser dividido em 4 etapas:

1. Hidrofluorinação do carbonato de bário ($BaCO_3$) para a obtenção do fluoreto-base BaF_2 ;
2. Purificação do LiF comercial;
3. Síntese do composto ternário BLF (puro ou dopado com Ni^{2+}) a partir dos componentes obtidos nas etapas anteriores;
4. Purificação do composto sintetizado

Nos itens a seguir, serão discutidos os resultados obtidos em cada etapa visando a otimização do processo.

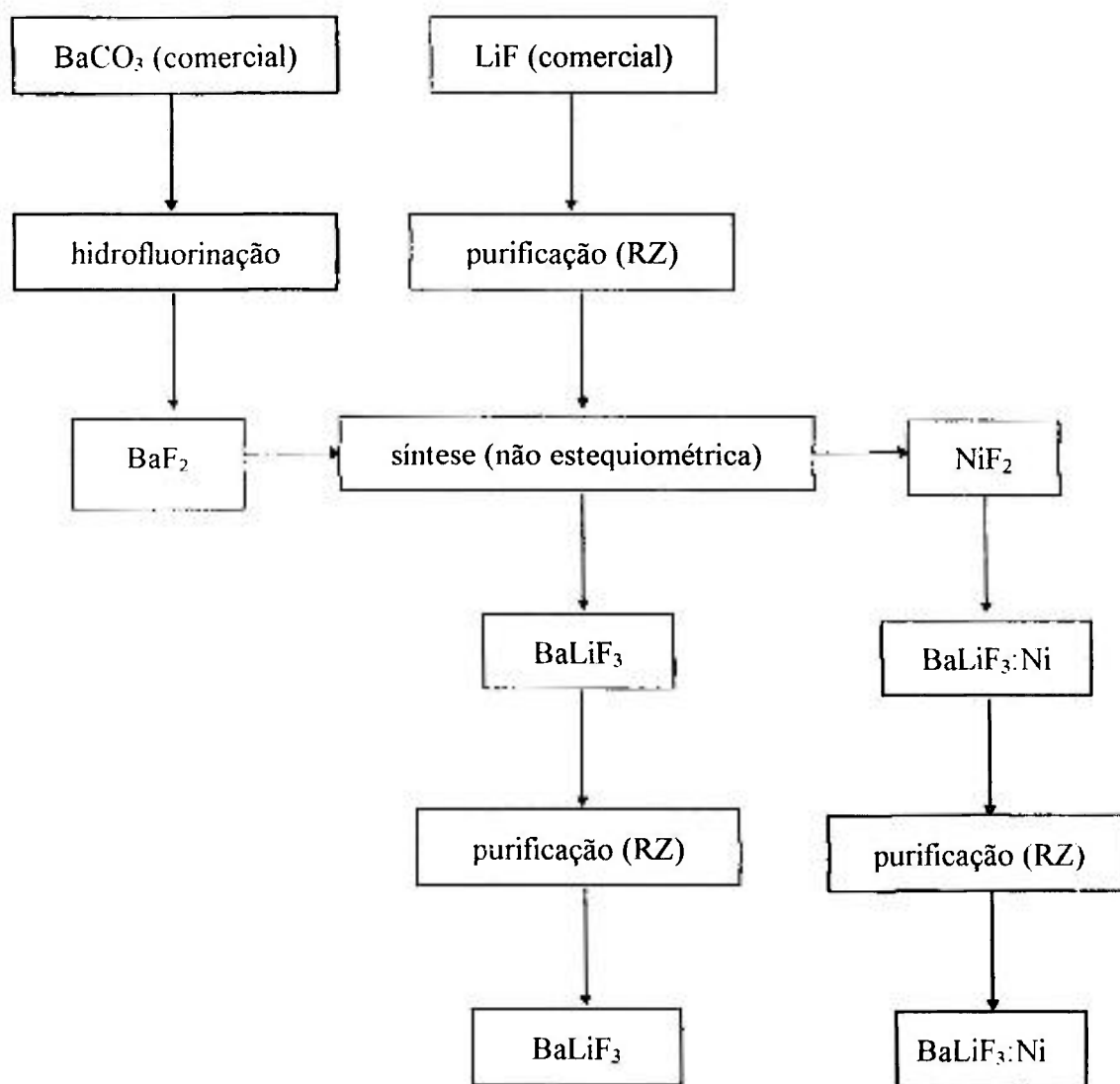
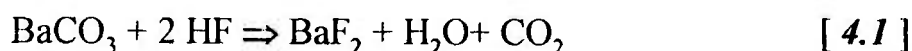


Figura 4.1 - Diagrama esquemático de obtenção do BLF puro e dopado

4.1. SÍNTESE DO BaLiF₃ PURO E DOPADO COM Ni²⁺

4.1.1. Processamento dos fluoretos-base

O fluoreto-base BaF₂ foi sintetizado a partir de carbonato de bário, através de hidrofluorinação do material numa faixa de temperatura de 700°C a 900°C. A reação é descrita na *Equação [4.1]*. Nas primeiras experiências, o carbonato de bário foi depositado em barquinhas de grafite e notou-se que, após a conversão carbonato-fluoreto, as barquinhas apresentavam partículas de grafite sobre a superfície e perda significativa de massa. Isto ocorreu, provavelmente, devido à reação entre o gás liberado pelo material durante a conversão (CO₂) e o carbono da barquinha de grafite. De acordo com a literatura⁶⁰, para temperaturas acima de 600°C (à pressão constante), o gás CO é mais estável que o gás CO₂, e a reação descrita na *Equação [4.2]* é favorecida. A partir destas observações, nas experiências seguintes foram utilizadas barquinhas de platina, pois as mesmas são inertes às reações com CO₂ e HF.



Para eliminação de qualquer traço de umidade adsorvida pelo reagente, o BaCO₃ foi lentamente aquecido até a temperatura de processamento, em torno de 600°C, sob fluxo de argônio. A partir desta temperatura, utilizou-se um fluxo misto de HF e argônio e manteve-se uma taxa rápida de aquecimento até o sistema atingir a temperatura de 900°C. Para assegurar a total conversão carbonato ⇒ fluoreto, manteve-se o sistema nestas condições por um período de 1 à 3 horas.

A pureza do material de partida comercial foi verificada através do método de termogravimetria. As medidas de análise térmica foram realizadas em dois tipos de amostras, diferenciadas pela procedência das mesmas: o reagente da Johnson Matthey com grau de pureza 99,997% e o reagente da Aldrich com grau de pureza de 99,999%.

As amostras foram analisadas na forma de pó, levemente compactadas, sob fluxo de ar comprimido de 100 cc/min.

Nas curvas termogravimétricas do BaCO₃ da Johnson Matthey, apresentadas na *Figura 4.2.a*, não foi observada qualquer termodecomposição decorrente da presença de impurezas. Observou-se apenas a termodecomposição do BaCO₃, descrita pela *Equação [4.3]*, a partir de 900°C, resultando em BaO com perda de massa total de 22% em relação à massa inicial da amostra; resultado este em acordo com a literatura⁶¹. Entretanto, nas curvas termogravimétricas da *Figura 4.2.b*, obtidas com o BaCO₃ da Aldrich, nota-se uma reação de perda de massa que antecede a termodecomposição do BaCO₃, indicando que este reagente apresenta menor grau de pureza comparavelmente com o reagente da Johnson Matthey, embora sua pureza nominal (99.999%) seja ligeiramente superior. A temperatura inicial da reação de termodecomposição da impureza é de, aproximadamente, 450°C. Este valor de temperatura corresponde ao valor da temperatura inicial da termodecomposição do CaCO₃⁵¹, o que indica que o reagente BaCO₃ analisado pode conter uma quantidade de Ca bem acima do esperado. A perda de massa da impureza corresponde à 2% da massa inicial e, deste modo, calculada em 4,08 mol%. Observa-se ainda, a termodecomposição do BaCO₃ com temperatura inicial de reação em 950°C, correspondente à uma perda de massa de 21% do valor da massa inicial. Com base nestes dados, para a síntese do BaF₂ optou-se pelo uso do BaCO₃ da Johnson Matthey.



A identificação da fase BaF₂ foi feita através de DRX. A eficiência da conversão do material de partida foi verificada através do balanço de massa da reação, sendo observada, inicialmente, uma eficiência média de 97% nas experiências de hidrofluorinação. O elevado desvio na conversão está associado à adsorção de umidade e CO₂ pelo reagente quando armazenado, o que gera um erro na pesagem do material utilizado para os cálculos do balanço de massa. Após o tratamento térmico do reagente, para a eliminação de umidade e de gases adsorvidos, a eficiência média da conversão carbonato \Rightarrow fluoreto passou a ser de 99%. O tratamento consistiu no aquecimento lento do reagente sob fluxo de argônio, com taxa de 25°C/h até 300°C, seguido de tratamento por 4h a esta temperatura.

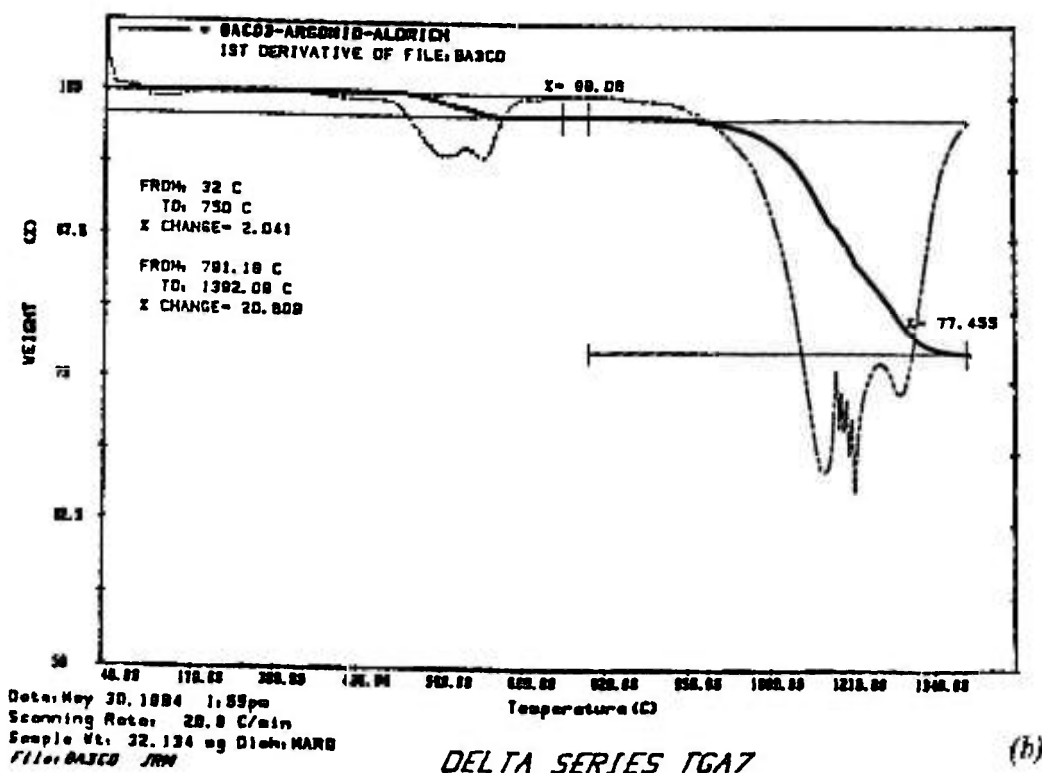
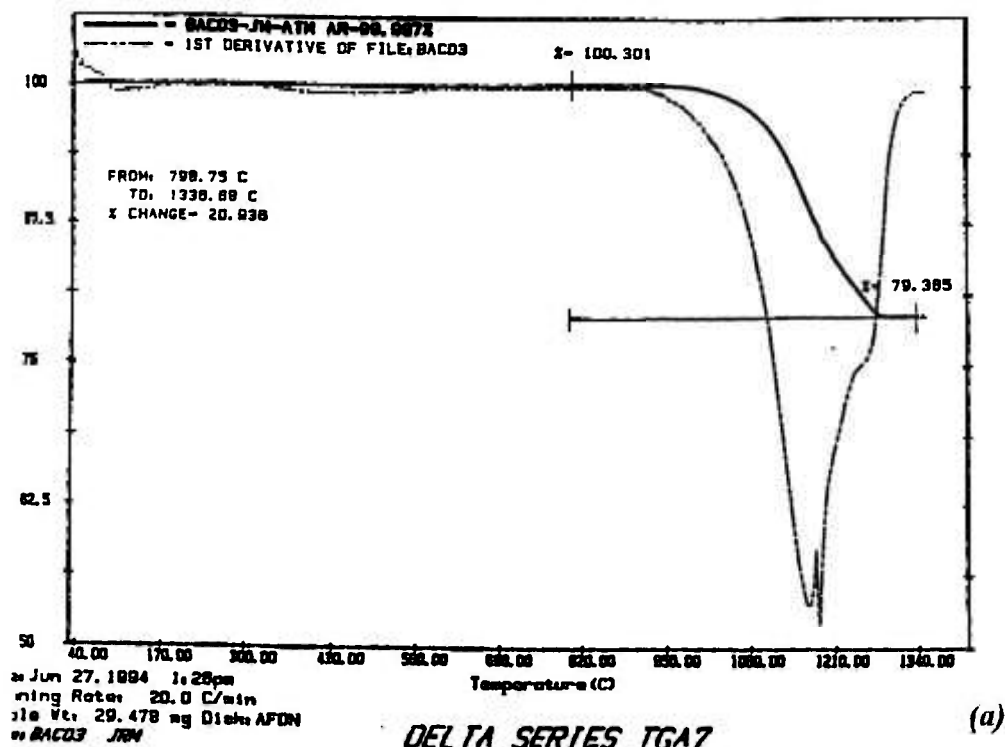


Figura 4.2 - Curvas TG e DTG do BaCO₃. Massa inicial das amostras ≈ 30 mg, cadinhos de alumina, taxa de aquecimento de 20°C/min. (a) Johnson Matthey, 99.997%, (b) Aldrich, 99.999%

Para a monitoração do grau de pureza dos materiais de partida e dos materiais sintetizados obtidos no decorrer dos processos, utilizou-se, também, a EEA. Foi feita uma comparação da concentração de impurezas entre as amostras de BaCO_3 comercial, de BaF_2 obtido por hidrofluorinação e de BaF_2 comerciais. Os resultados destas análises são mostrados na *Tabela 4.1*. Observa-se que o BaF_2 obtido manteve o grau de pureza do material de partida e este apresenta, ainda, um maior grau de pureza que as amostras de BaF_2 disponíveis comercialmente.

Comparando-se o custo do fluoreto comercial e do BaF_2 obtido em laboratório com grau de pureza similar, obteve-se uma economia de aproximadamente 20% no custo final. Foram considerados para este cálculo os gases utilizados, no caso o argônio e o ácido fluorídrico, os reagentes de partida e as quantidades obtidas. Além do custo, a síntese dos fluoretos em laboratório apresenta outras vantagens: os óxidos e carbonatos apresentam maior grau de pureza que os fluoretos comerciais correspondentes disponíveis no mercado. Estes materiais apresentam, também, maior facilidade no manuseio e armazenagem, pois os fluoretos requerem maiores cuidados quanto à exposição à umidade devido à sua maior sensibilidade às reações parasitas de hidrólise.

Tabela 4.1 - Análise semi-quantitativa de espectrografia de emissão atômica do BaCO_3 e BaF_2 . Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Composto (marca e grau de pureza)	BaCO_3 Johnson Matthey 99.997%	BaF_2 síntese em laboratório	BaF_2 Johnson Matthey 99.9%	BaF_2 Johnson Matthey 99.995%
<i>Al</i>	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
<i>Pb</i>	< 0,0045	< 0,0045	0,1	< 0,0045
<i>Cu</i>	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
<i>Sr</i>	< 0,0045	< 0,0045	0,3	0,3
<i>Ca</i>	0,0075	0,0075	0,08	0,0075

O fluoreto de lítio utilizado (Aldrich, 99.99+%) foi previamente purificado através do método de refino por zona⁶². Utilizou-se, neste processo, barquinhas de carbono vitrificado com 30 cm de comprimento e velocidade média da zona de fusão de 6 mm/h, sendo realizados 6 ciclos completos.

Os lingotes obtidos apresentaram duas regiões distintas: A primeira região, correspondente à maior porção dos lingotes (cerca de 3/4 das barras), com superfície regular e totalmente transparente e brilhante; a segunda região, correspondente às porções finais dos lingotes, como um sólido leitoso, opaco e com tonalidade acinzentada, a qual era descartada. O grau de purificação do LiF pelo processo de refino por zona, foi caracterizado através das técnicas de EEA e DTA. Foram separadas três amostras, chamadas de amostras **A**, **B** e **C**, correspondentes ao início, meio e final do lingote, respectivamente.

Os resultados obtidos na EEA são mostrados na *Tabela 4.2*. Conforme esperado, há um acúmulo de impurezas na região final do lingote. Pode ser observado um aumento da concentração nominal de bário no lingote refinado. Este efeito pode ser decorrente da contaminação da barquinha utilizada para a purificação do LiF, a qual foi anteriormente utilizada para o BLF. Nota-se que o material refinado utilizado para a síntese do composto BLF, correspondente às regiões **A** e **B** da amostra, apresenta maior grau de pureza que o fluoreto comercial de partida.

A curva DTA da amostra **B** do lingote de LiF refinado é mostrada na *Figura 4.3*. A amostra foi analisada na forma de pó fino, com massa aproximada de 15 mg. Observa-se apenas um pico endotérmico, com base estreita e bem definido, na temperatura *onset* de 841°C, correspondente à temperatura de fusão do LiF (842°C). Este tipo de pico é característico de uma transição física e não são observados eventos sobrepostos ou alargamento do pico durante a fusão do material.

4.1.2. Obtenção do $BaLiF_3$ puro e dopado com Ni^{2+}

O composto ternário BLF puro foi sintetizado através da fusão dos fluoretos-base BaF_2 :LiF em composição estequiométrica (50/50 mol%), sob fluxo da mistura gasosa de HF e Ar. As experiências de síntese foram precedidas por um tratamento térmico do material para eliminação de umidade adsorvida pelos reagentes. Foram utilizadas, nesta etapa, barquinhas de carbono vitrificado de 22 cm de comprimento. A composição estequiométrica fez-se necessária para que um grande volume de material sintetizado fosse produzido mais rapidamente. O excesso de LiF necessário para a

Tabela 4.2 - Análise semi-quantitativa de espectrografia de emissão atômica do LiF utilizado nas experiências do BLF. Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Elemento	LiF Aldrich 99,99+%	LiF refinado amostra A	LiF refinado amostra B	LiF refinado amostra C
<i>Fe</i>	0,01	0,002	0,002	0,02
<i>Ni</i>	<0,002	<0,002	<0,002	<0,0025
<i>Si</i>	0,03	0,005	0,005	0,005
<i>Al</i>	0,005	<0,001	<0,001	0,002
<i>Mn</i>	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,001
<i>Mg</i>	0,0025	0,002	0,002	0,004
<i>Pb</i>	<0,001	<0,0005	<0,001	<0,001
<i>Cu</i>	0,0005	0,0002	<0,0005	0,0025
<i>Ba</i>	<0,001	0,009	0,004	0,004
<i>Ca</i>	0,002	0,002	0,002	0,002

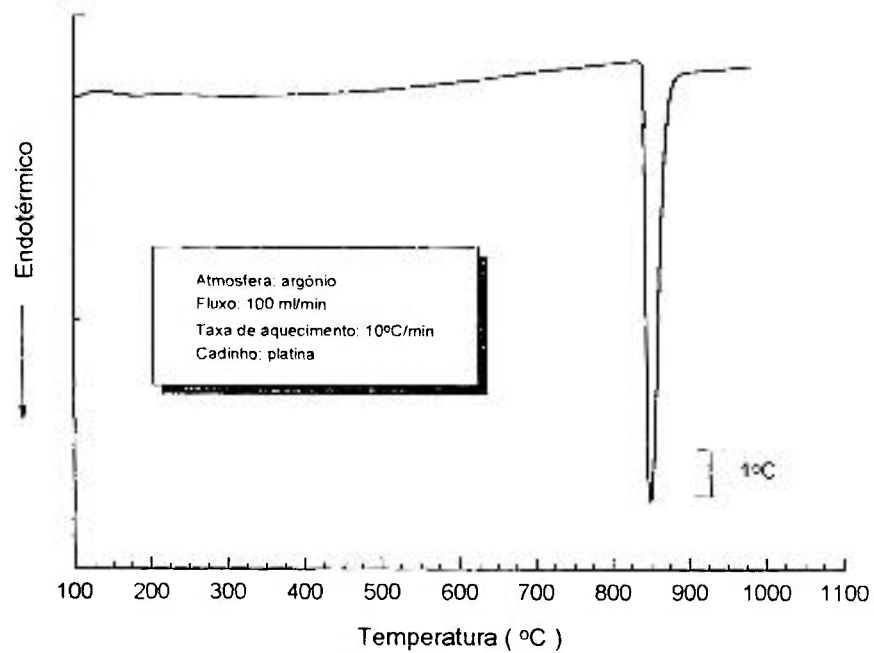
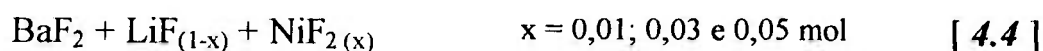


Figura 4.3 - Curva DTA da amostra **B** do lingote de LiF após purificação pela técnica de refino por zona.

obtenção do composto BLF foi adicionado posteriormente à síntese do material, de acordo com a composição necessária a ser utilizada em cada uma das etapas em estudo.

O composto dopado, BLF: Ni²⁺, de forma análoga, foi sintetizado através da fusão dos fluoretos-base sob o fluxo de mistura gasosa de HF e Argônio. A reação de síntese é descrita na *Equação [4.4]*. A composição de partida BaF₂:LiF utilizada foi de 44:56 mol%. A escolha desta composição foi baseada no estudo realizado no processo de purificação do BLF, descrito no item a seguir. A dopagem de Ni²⁺ na matriz BLF foi feita através da adição de NiF₂ (Aldrich, 99%), nas concentrações de 1, 3 e 5 mol%. Conforme mencionado no *Capítulo 3*, o íon Ni²⁺ é incorporado à rede substitucionalmente ao Li⁺. Portanto, os cálculos da dopagem foram baseados nesta substituição.

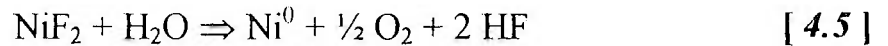


Todos os lingotes dopados obtidos no processo de síntese apresentaram uma perda de massa da ordem de 0,35% a 0,38%. Como este efeito não foi observado no BLF puro, concluiu-se que, a origem desta diferença deveria estar associada ao dopante. As concentrações de Ni²⁺ após a síntese foram determinadas pelas técnicas de FRX e análise de AN. Os resultados obtidos são mostrados na *Tabela 4.3*. Observou-se uma redução na concentração de Ni²⁺ determinada em relação à dopagem inicial. Esta redução foi de 20% na análise de AN e de 34% na análise de FRX. Esta diferença pode ser explicada considerando-se as propriedades químicas do NiF₂⁶³.

Tabela 4.3 - Teor de Ni²⁺ no BLF: Ni²⁺ sintetizados com 1, 3 e 5 mol% determinadas por análise de AN e fluorescência de raios-X.

Análise	BLF: Ni ²⁺ síntese	BLF: Ni ²⁺ síntese	BLF: Ni ²⁺ síntese
	1mol% NiF ₂	3mol% NiF ₂	5mol% NiF ₂
Ativação por nêutrons			
teor de Ni ²⁺ (mol%)	0,81 ± 0,01	2,50 ± 0,03	4,08 ± 0,06
Fluorescência de raios-X			
teor de Ni ²⁺ (mol%)	0,66 ± 0,02	1,89 ± 0,03	3,29 ± 0,01

Quando o NiF_2 é aquecido à altas temperaturas em presença de umidade, o mesmo é facilmente reduzido à Ni^0 , obedecendo a reação:



Esta reação dificulta a incorporação destes íons na matriz BLF. Este efeito é facilmente observado durante o crescimento do BLF: Ni^{2+} pelo método Czochralski⁶⁴. A presença de traços de umidade no sistema, provocam a reação de redução do NiF_2 , formando uma escória metálica na superfície do material em fusão.

No BLF: Ni^{2+} sintetizado sob atmosfera reativa (HF), observou-se a formação de pontos metálicos na superfície dos lingotes dopados com 3 e 5 mol%. A utilização de uma atmosfera reativa durante a fusão e/ou tratamento do material, minimiza os efeitos da reação [4.5], pois o HF reage com o Ni^0 a partir de 225°C, deslocando o equilíbrio da reação para a direita. Entretanto, como a taxa de reação é muito baixa, a redução do NiF_2 não é completamente revertida durante o processo de síntese do material dopado, sendo observada, ainda, a presença de Ni^0 sobre os lingotes com maior teor de dopagem. Apenas nos lingotes dopados com 1 mol% este efeito não pode ser observado visualmente.

O comportamento térmico do NiF_2 comercial utilizado, foi estudado a partir da análise térmica deste material na forma de pó. A curva TG do NiF_2 é mostrada na *Figura 4.4*. São observados dois eventos de perda de massa deste material. O patamar I corresponde ao material inicialmente pesado, cuja massa foi utilizada para os cálculos de dopagem. O primeiro evento apresenta *temperatura onset* em 106°C, correspondente à uma perda de massa relativa de 2,2%. Esta perda de massa está, provavelmente, relacionada à liberação de água adsorvida pelo material durante o seu armazenamento. O patamar II corresponde ao material totalmente desidratado. O segundo evento apresenta *temperatura onset* em 500°C e perda de massa relativa de 23%. Acreditamos que este efeito está relacionado à reação de redução do NiF_2 em Ni^0 . Se esta hipótese for correta, a reação não é completa, isto é, somente uma parte do NiF_2 sofre redução. Se a reação de redução ocorresse com toda a massa de NiF_2 desidratado, a perda de massa relativa deveria ser em torno de 39%. Esta reação parcial pode decorrer da atmosfera de reação,

uma vez que foi utilizado fluxo de hélio previamente tratado para a obtenção da curva TG. Nestas condições, no patamar III tem-se uma mistura de NiF_2 e Ni^0 .

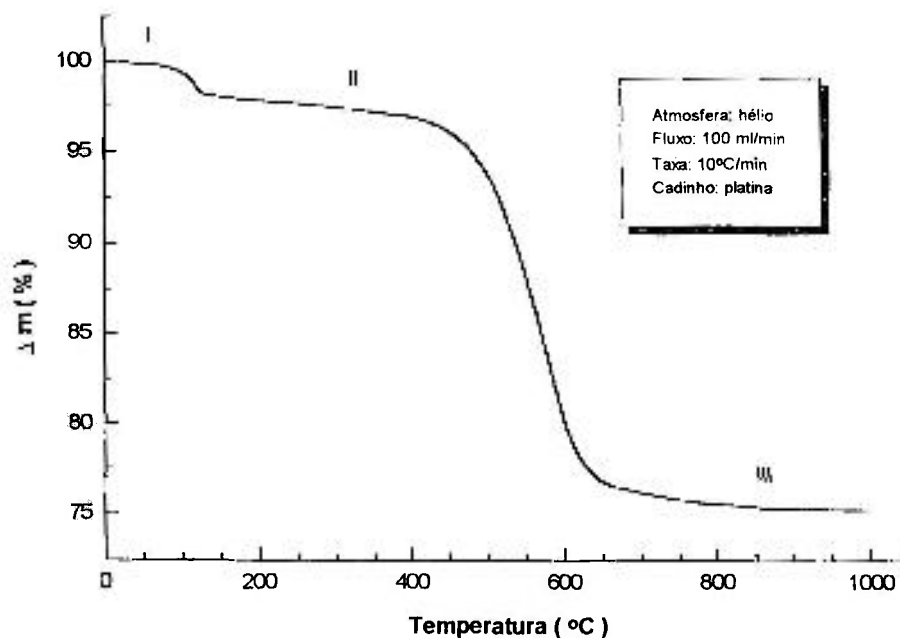


Figura 4.4 - Curva TG do NiF_2 comercial

Além do problema da redução do NiF_2 para Ni^0 , pode ocorrer também a oxidação do Ni^{2+} , incorporado na matriz BLF, para NiO , conforme a reação:



Para o estudo deste efeito na matriz BLF, foram feitas medidas de análise térmica do material sintetizado com 1 mol% de NiF_2 . As curvas de TG/DTA das amostras foram obtidas utilizando-se dois tipos de atmosfera: uma medida sob fluxo controlado de gás hélio, previamente tratado para remoção de umidade e de traços de oxigênio e, outra medida, também sob fluxo controlado, de ar comprimido tratado apenas por um filtro para remoção de partículas sólidas. As curvas TG e DTA obtidas são mostradas na Figura 4.5 para atmosfera de hélio e, na Figura 4.6, para o caso da utilização de ar comprimido.

A curva DTA da *Figura 4.5* mostra dois picos endotérmicos, sendo o primeiro correspondente à temperatura de fusão da fase eutética devido ao excesso de LiF na composição de partida e à adição do dopante; e o segundo correspondente à temperatura de fusão do BLF:Ni²⁺. A fusão do BLF:Ni²⁺ é representada por um pico estreito e bem definido e, posteriormente à fusão, pode ser observado, pela curva TG do mesmo, a perda de massa por evaporação de um dos componentes base. Comparando-se estas curvas com as curvas da *Figura 4.6*, observa-se que, na mudança de atmosfera, o pico endotérmico relativo à fusão do BLF:Ni²⁺ apresenta-se alargado em sua base e, na temperatura correspondente à esta reação, a curva TG apresenta um ganho de massa significativo. Este ganho de massa está relacionado à oxidação do Ni²⁺, que acontece logo no início da fusão do material e que não é completamente observado pela curva DTA devido aos eventos de fusão do BLF e oxidação do Ni²⁺ serem simultâneos. Deste modo, observa-se apenas um alargamento da base deste pico.

Foi realizada, ainda, uma comparação da temperatura de fusão dos lingotes sintetizados. Não foi observada qualquer alteração na temperatura de fusão do material, relacionada ao teor de dopagem de Ni²⁺.

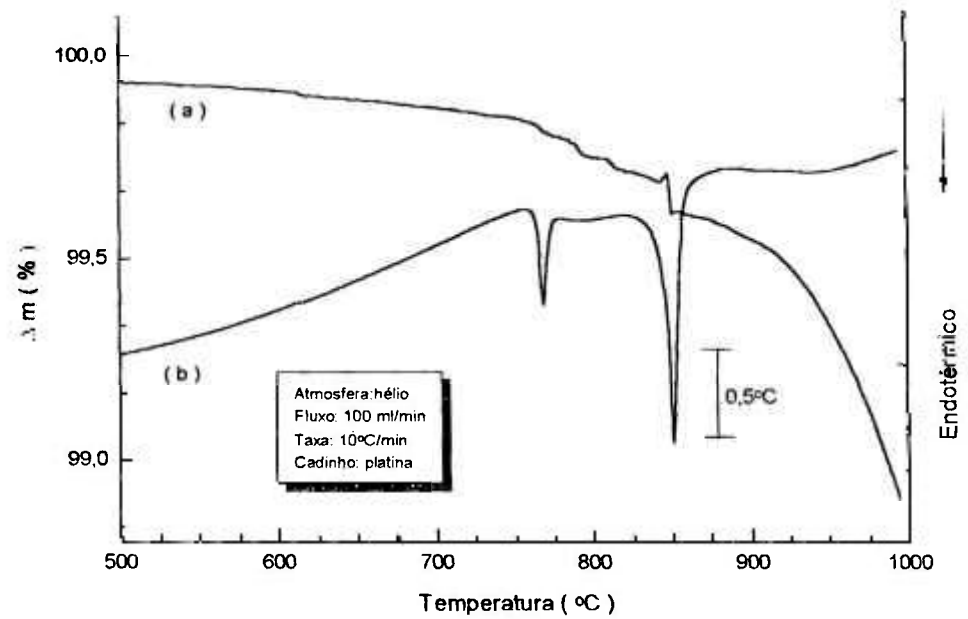


Figura 4.5 - Curvas de análise térmica do BLF:Ni²⁺ sintetizado com 1 mol% de Ni²⁺. Gás de purga utilizado: Hélio. (a) TG, (b) DTA

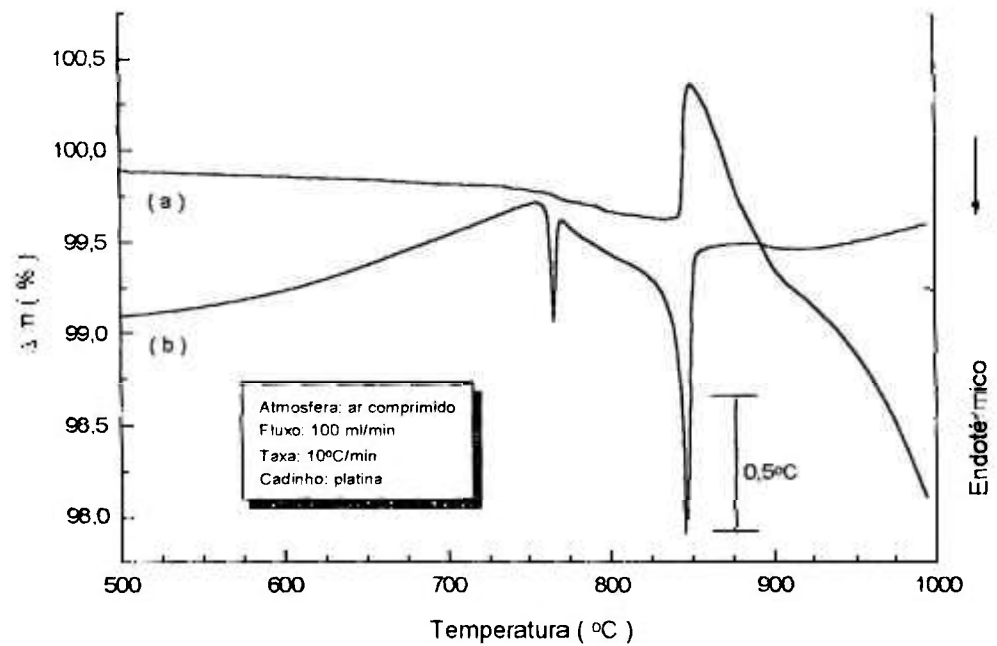


Figura 4.6 - Curvas de análise térmica do BLF:Ni²⁺ sintetizado com 1 mol% de Ni²⁺. Gás de purga utilizado: Ar comprimido. (a) TG, (b) DTA

4.2. PROCESSO DE REFINO POR ZONA DO $BaLiF_3$ PURO E DOPADO COM Ni^{2+}

4.2.1. $BaLiF_3$ puro: estudo da estequiometria de partida

O processo de refino por zona de um composto com fusão incongruente, conforme foi visto no *Capítulo 2*, resulta na separação da carga inicial em regiões distintas; no caso do composto BLF permite a separação da fase estequiométrica. As primeiras experiências de refino por zona deste composto resultaram em lingotes com pequenas regiões transparentes referentes à fase estequiométrica. Os lingotes eram extremamente frágeis, apresentando várias trincas em toda a sua extensão (*Figura 4.7*).

O aproveitamento do lingote é dado pela razão entre o volume da fase estequiométrica BLF e o volume total do lingote obtido. Para a determinação da estequiometria ideal do material de partida, visando o máximo aproveitamento do lingote, partiu-se das seguintes composições molares: $BaF_2(43\%):LiF(57\%)$; $BaF_2(44\%):LiF(56\%)$; $BaF_2(46\%):LiF(54\%)$ e $BaF_2(48\%):LiF(52\%)$. O material foi colocado em barquinhas de grafite vitrificado com 30 cm de comprimento, sendo utilizada uma velocidade de 2,5 mm/h para a única passagem da zona de fusão.

O maior aproveitamento da fase $BaLiF_3$ foi obtido utilizando-se a composição de partida $BaF_2(44\%):LiF(56\%)$, resultando em um rendimento de 76% do lingote, mostrado na *Figura 4.8*. Nota-se que a reação peritética, que permite a formação da fase estequiométrica, produz uma descontinuidade física acentuada nos lingotes refinados.

A caracterização por análise térmica, dos lingotes de BLF puro refinados, foi realizada considerando-se 3 amostras, chamadas de amostras **A**, **B** e **C**, referentes ao início, meio e final do lingote, respectivamente. As mesmas foram analisadas na forma sólida de acordo com as condições experimentais apresentadas na *Tabela 4.4*.

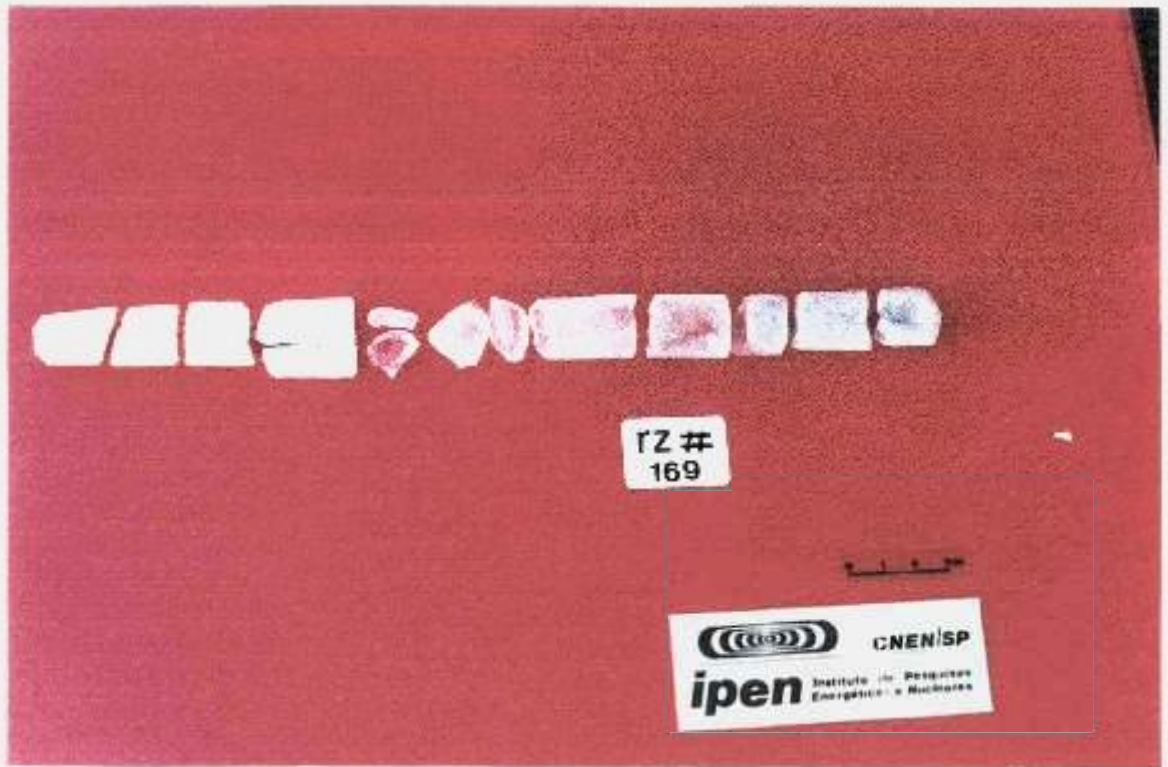


Figura 4.7 - Fotografia do lingote de BaLiF₃ obtido durante os ajustes dos parâmetros experimentais do processo de refino por zona.

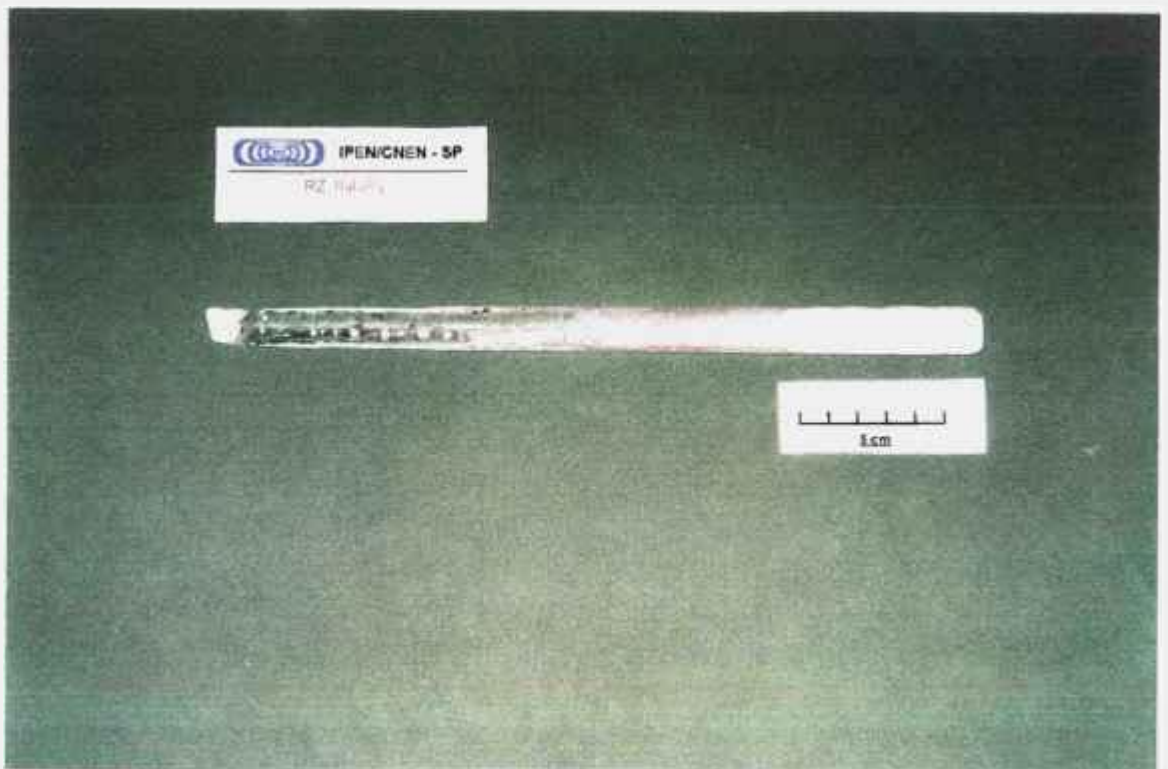


Figura 4.8 - Fotografia do lingote de BaLiF₃ obtido após a determinação das condições ideais do processo de refino por zona. Estequiometria de partida BaF₂(44%):LiF(56%)

Tabela 4.4 - Condições experimentais das medidas de análise térmica.

Parâmetro	Valor
Razão de aquecimento/resfriamento	10 °C/min
Atmosfera	Argônio
Fluxo do gás	100 ml/min
Cadinho	Platina
Massa inicial	15 mg
Morfologia da amostra	Cristais

A *Figura 4.9* mostra as curvas DTA de aquecimento das amostras **A**, **B** e **C**. A curva DTA da amostra **A** apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro com temperatura *onset* de transição em 841°C, correspondente à fusão do composto BLF, e o segundo com temperatura *onset* de transição em 1290°C, correspondente à temperatura de fusão do BaF₂ (1280°C), de acordo com o diagrama de fases deste material. Já na curva DTA da amostra **B**, observa-se apenas um pico endotérmico com temperatura *onset* em 843°C, correspondente à temperatura de fusão do BLF. A curva DTA da amostra **C** apresenta apenas um pico endotérmico com temperatura *onset* de transição em 761°C, correspondente à temperatura de fusão da fase eutética deste material, isto é, a amostra **C** é uma mistura sólida das fases LiF + BLF. Nota-se uma acentuada variação da linha-base deste material devido à alta taxa de evaporação desta mistura.

A *Figura 4.10*, mostra as curvas DTA de aquecimento e de resfriamento da amostra **B**. Observa-se que, durante o aquecimento da amostra, a fusão acontece em apenas uma única etapa, com um pico endotérmico estreito e bem definido, discutido no parágrafo anterior. Durante o resfriamento da amostra, nota-se a presença de três picos exotérmicos, correspondentes à solidificação do BLF puro. Obedecendo-se a ordem de resfriamento, temos, inicialmente, a solidificação do BaF₂, com temperatura *onset* de transição em 890°C. Posteriormente, observa-se um pico exotérmico estreito e bem definido (reação peritética) correspondente à solidificação da fase BLF estequiométrica, com temperatura *onset* em 839°C e, por último, a solidificação da fase eutética representada pelo pico exotérmico com temperatura de *onset* de 755°C.

Estes resultados são completamente compatíveis com os resultados obtidos pela técnica de DRX. O difratograma de raios-X da amostra **A** apresentou a presença de duas fases no material, identificadas como BaF₂ e BLF. No difratograma da amostra **B**, observou-se a presença da única fase BLF. Para a amostra **C**, o difratograma de raios-X apresentou a presença de duas fases, identificadas como LiF e BLF, que são os componentes da fase eutética (*Figura 4.12*).

As curvas TG/DTA da amostra **B**, apresentadas na *Figura 4.11*, mostram que a evaporação dos componentes do BLF puro estequiométrico ocorre acima de 1000°C, o que fornece uma margem significativa de temperatura de operação deste material acima da temperatura de fusão sem que o mesmo perca massa significativa que possa comprometer a estequiometria de partida das experiências.

A eficiência do processo de purificação foi analisada com base nos resultados obtidos pelas técnicas semi-quantitativas de FRX e espectrografia de emissão atômica. Os resultados das análises das amostras **A**, **B** e **C** são apresentados nas *Tabelas 4.5* e *4.6*, respectivamente. Observa-se que, de um modo geral, há uma maior concentração de impurezas na amostra **C**, ou seja, as impurezas são acumuladas para a parte final do lingote. O espectro de absorção óptica no infravermelho do material refinado não apresentou qualquer banda de absorção relativa ao complexo OH⁻ ⁶⁵.

Tabela 4.5 - Análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X do lingote de BLF puro refinado. Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Elemento	Amostra A	Amostra B	Amostra C
<i>Fe</i>	0,0666	0,0833	0,0982
<i>Ni</i>	0,0589	0,0759	0,164
<i>Sr</i>	0,0270	0,0357	0,487
<i>Cr</i>	0,0165	0,0199	0,0222
<i>Mn</i>	0,0127	0,0186	0,0345
<i>Cu</i>	0,0127	0,0142	0,0160
<i>Zn</i>	0,00170	0,00173	0,00397

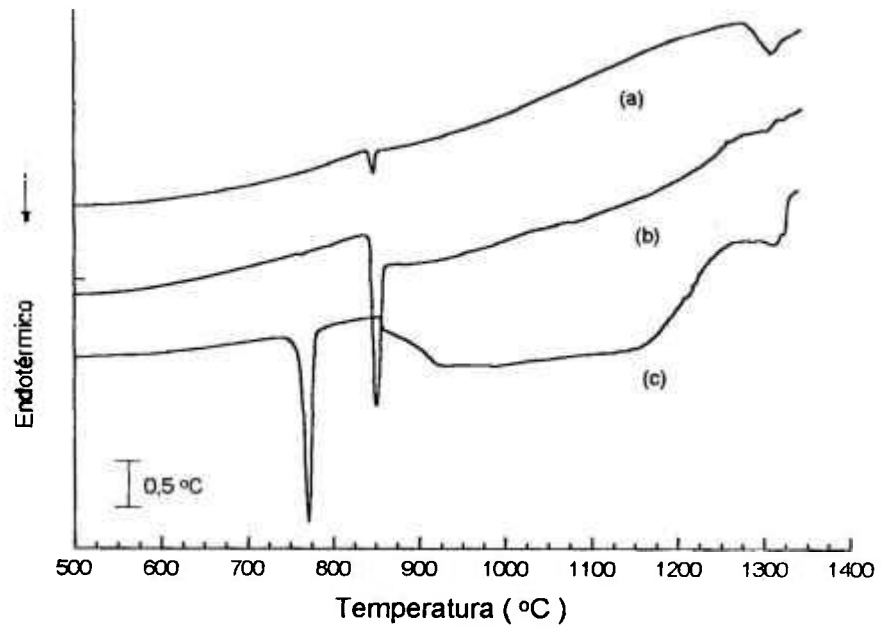


Figura 4.9 - Curvas DTA de aquecimento do lingote refinado de BLF puro:
 (a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C

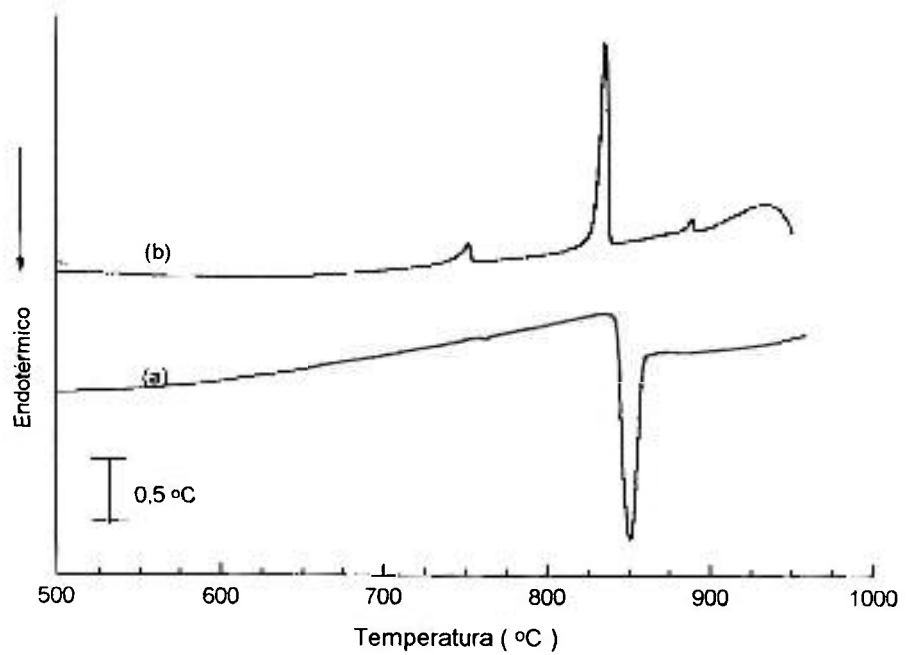


Figura 4.10 - Curvas DTA da amostra B do lingote refinado de BLF puro:
 (a) aquecimento, (b) resfriamento

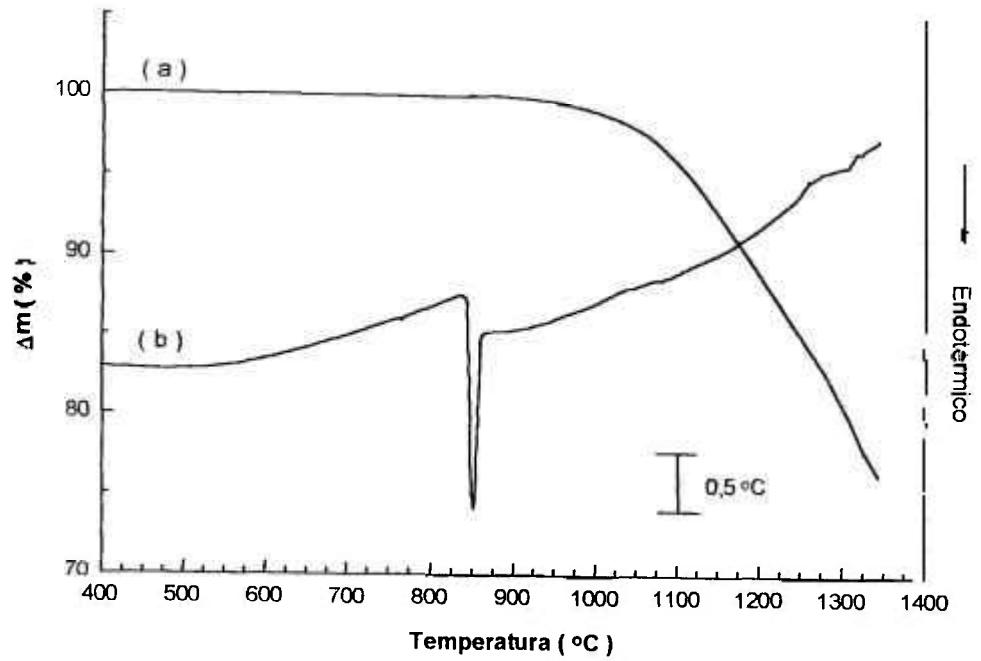


Figura 4.11 - Curvas de análise térmica da amostra B do lingote refinado de BLF puro:
(a) TG, (b) DTA

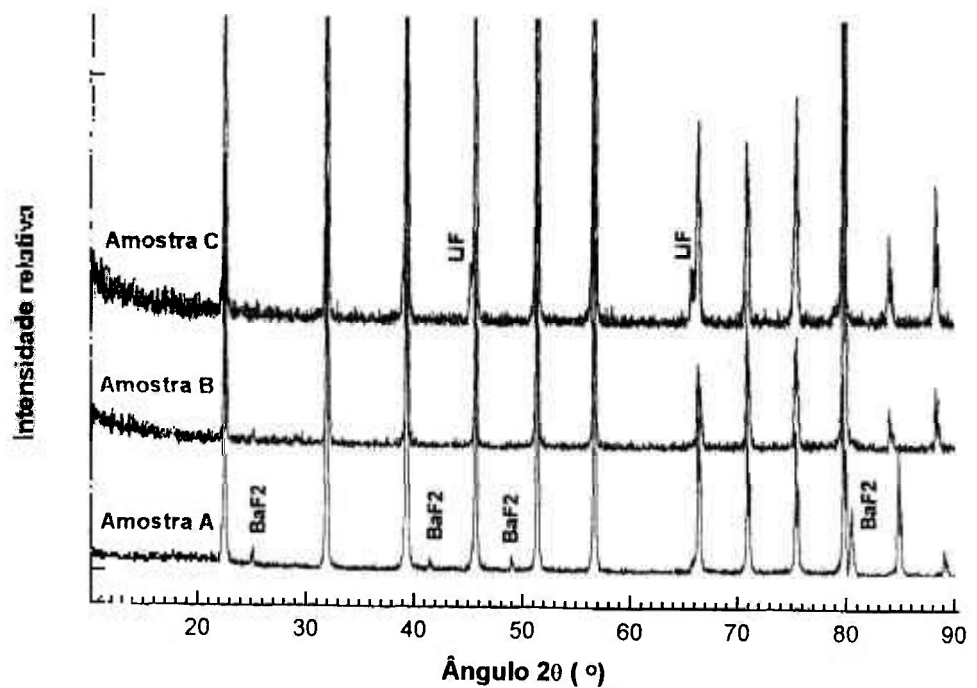


Figura 4.12 - Difratogramas de raios-X do BLF puro refinado.

4.2.2. BaLiF₃: Ni²⁺: determinação do coeficiente de segregação

Os lingotes de BLF: Ni²⁺ foram purificados pela técnica de refino por zona nas mesmas condições experimentais utilizadas no processo de purificação do BLF puro. Conforme descrito no *item 4.1.2*, os lingotes foram sintetizados com estequiometria de partida BaF₂(44%):LiF(56%) e concentrações nominais de níquel de 1, 3 e 5 mol%.

Exceto pela coloração verde, os lingotes dopados, após o processo de refino por zona, apresentaram aspecto semelhante aos lingotes purificados sem o dopante. A parte inicial, mostrou-se quebradiça e de tonalidade verde clara, seguida de uma longa região transparente. A parte final, referente à composição eutética, apresentou-se muito rígida, de difícil moagem e completamente opaca, com tonalidade mais clara do que a região transparente. Não foi observada a presença de níquel metálico na superfície dos lingotes refinados. O lingote refinado com concentração inicial de 3 mol% de Ni²⁺ é mostrado na *Figura 4.13*. A parte central deste lingote apresenta uma mancha opaca devido à flutuações da temperatura do forno no decorrer do processo.

O rendimento de cada experiência foi de: 63,5% para o lingote refinado com concentração nominal de 1 mol% de Ni²⁺; 55,1% para o lingote refinado com concentração nominal de 3 mol% de Ni²⁺ e 52,9% para o lingote refinado com concentração nominal de 5 mol% de Ni²⁺. O decréscimo do rendimento com o aumento da concentração de Ni²⁺ no lingote está diretamente ligado à incongruência do BLF. A substituição de LiF por NiF₂ provoca um desvio na estequiometria inicial. Com o aumento da concentração, o dopante não se comportará como uma impureza, mas como componente do composto.

Tabela 4.6 - Análise semi-quantitativa de espectrografia de emissão atômica do lingote de BLF puro refinado. Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Elemento	Amostra A	Amostra B	Amostra C
<i>P</i>	< 0.15	< 0.15	< 0.15
<i>Fe</i>	< 0.0075	< 0.0075	< 0.0075
<i>Cr</i>	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
<i>Ni</i>	0.02	0.02	0.04
<i>Zn</i>	< 0.15	< 0.15	< 0.15
<i>Al</i>	< 0.006	< 0.006	< 0.006
<i>Mn</i>	< 0.0015	< 0.0015	0.015
<i>Mg</i>	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
<i>Pb</i>	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
<i>Cu</i>	< 0.0045	< 0.0045	0.0045
<i>Sr</i>	0.15	0.1	0.45
<i>Co</i>	< 0.0045	< 0.0045	0.0045
<i>Ca</i>	< 0.0045	< 0.0045	0.1



Figura 4.13 - Fotografia do lingote de BLF:Ni²⁺ refinado com concentração inicial de 3 mol% de Ni²⁺.

Amostras correspondentes ao início, meio e final de cada lingote (**A**, **B** e **C**, respectivamente) foram separadas para caracterização por DTA e TG. Para realização das medidas de análise térmica foram utilizadas as condições experimentais apresentadas na *Tabela 4.4*. A *Figura 4.14* mostra as curvas DTA de aquecimento do lingote de BLF:Ni²⁺ refinado com concentração inicial de 1 mol% de Ni²⁺. O comportamento das curvas é semelhante ao observado no lingote refinado de BLF puro (*Figura 4.9*), porém é observado um pico endotérmico alargado e pouco definido, com temperatura *onset* em 1300°C. Este desvio na estequiometria torna-se mais perceptível quanto maior a concentração do dopante na matriz, conforme pode ser observado na *Figura 4.15*, onde são comparadas as curvas DTA da amostra **B** de cada um dos lingotes refinados dopados.

A fim de estimar o coeficiente de segregação do Ni²⁺ no BLF, foram selecionadas amostras de cada lingote refinado, conforme mostra o esquema da *Figura 4.16*. Os lingotes com concentrações nominais de 1 e 5 mol% foram divididos em 7 partes. O lingote com concentração nominal de 3 mol% de Ni²⁺ foi dividido em 10 partes. As amostras foram recolhidas a partir da última fração solidificada de cada parte selecionada. A concentração de Ni²⁺ nestas amostras foi determinada através das técnicas de análise de AN e análise de FRX. Os resultados obtidos são apresentados nas *Tabelas 4.7*, *4.8* e *4.9*.

Os materiais obtidos apresentaram variação na área transversal ao longo do lingote. A correção angular experimental devido a diferença da densidade nas fases sólida e líquida, discutida no *Capítulo 2*, não foi suficiente para que área do material solidificado permanecesse constante ao longo dos lingotes refinados. O ângulo crítico de inclinação, θ , dado pela *Equação [2.24]*, foi estimado em 2,3° para as condições experimentais de purificação do BLF, onde $h = 1$ cm e $L = 29$ cm.

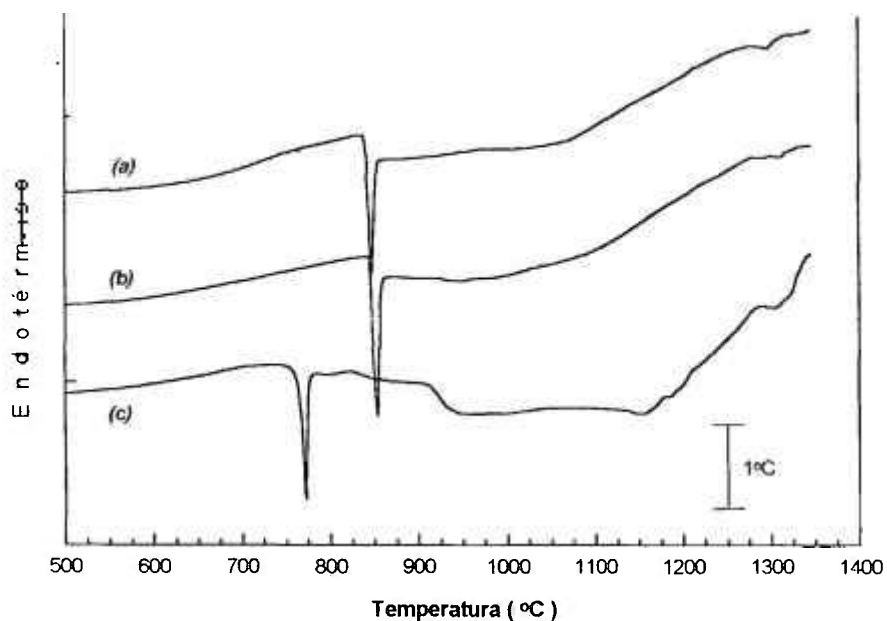


Figura 4.14 - Curvas DTA de aquecimento do lingote refinado de BLF: Ni^{2+} com concentração inicial de 1 mol% de Ni^{2+} : (a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C

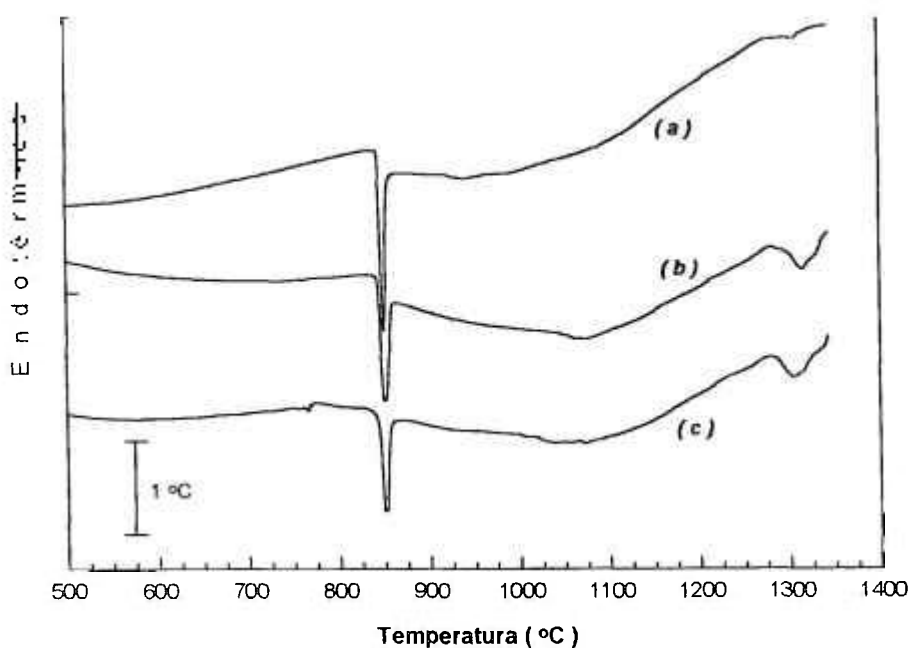


Figura 4.15 - Curvas DTA de aquecimento da amostra B dos lingotes refinados BLF: Ni^{2+} com concentração inicial de: (a) 1 mol% de Ni^{2+} ; (b) 3 mol% de Ni^{2+} ; (c) 5 mol% de Ni^{2+}

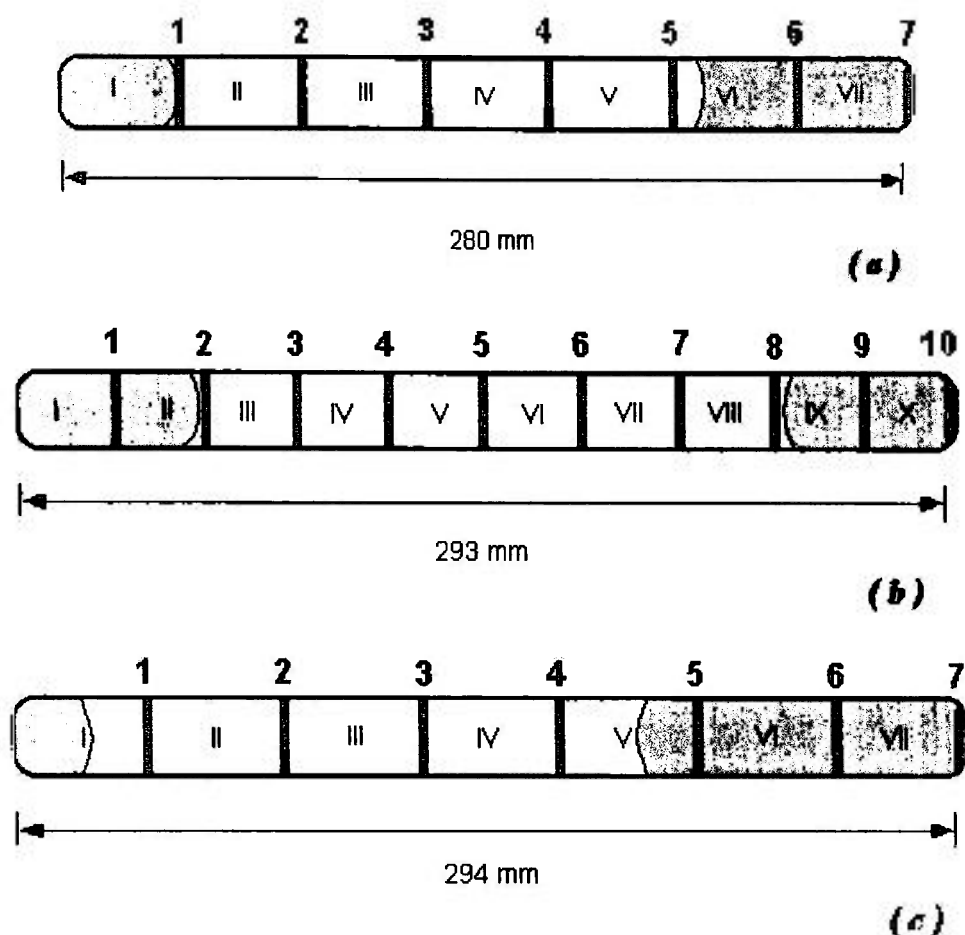


Figura 4.16 - Diagrama esquemático das amostras separadas para caracterização dos lingotes de BLF: Ni^{2+} após a purificação pela técnica de refino por zona: (a) Concentração nominal de 1 mol%; (b) Concentração nominal de 3 mol%; (c) Concentração nominal de 5 mol%

Tabela 4.7 - Teor de Ni^{2+} no BLF: Ni^{2+} refinado com 1 mol% de Ni^{2+} - $C_0 = 0,81$ mol%.

Amostra	Fração solidificada	Teor de Ni^{2+} - C_i	
	x_i (mm)	ativação por nêutrons (mol%)	fluorescência de raios-X (mol%)
1	40	0,4890	0,3429
2	80	0,6097	0,4115
3	120	0,6066	0,4115
4	160	0,6896	0,4801
5	200	0,7623	
6	240	2,7374	2,8118

Tabela 4.8 - Teor de Ni^{2+} no BLF: Ni^{2+} refinado com 3 mol% de Ni^{2+} - $C_0 = 2,50$ mol%.

Amostra	Fração solidificada	Teor de Ni^{2+} - C_s	
	x_i (mm)	ativação por nêutrons (mol%)	fluorescência de raios-X (mol%)
1	25	0,6484	0,3429
2	45	0,9241	0,7201
3	70	0,9029	0,8230
4	95	1,0318	0,7887
5	115	1,1364	0,7544
6	140	1,2903	
7	165	1,3959	1,1659
8	190	1,9079	
9	240	7,7087	6,5151
10	293	4,9213	3,4290

Tabela 4.9 - Teor de Ni^{2+} no BLF: Ni^{2+} refinado com 5 mol% de Ni^{2+} - $C_0 = 4,08$ mol%.

Amostra	Fração solidificada	Teor de Ni^{2+} - C_s	
	x_i (mm)	ativação por nêutrons (mol%)	fluorescência de raios-X (mol%)
1	42	1,4261	1,0973
2	84	1,6449	
3	126	2,0807	1,6459
4	168	2,1651	1,8517
5	210	8,0842	7,2009
6	252	9,1352	8,2296
7	294	6,2679	4,8006

O coeficiente de segregação efetivo, k , foi estimado de acordo a *Equação [2.16]*. Os valores obtidos nas medidas de concentração foram ajustados graficamente à equação. Tendo em vista que ao longo do lingote a seção de área é variável, a razão entre a massa de material solidificado (m_i) e a massa total do lingote obtido (m_T), foi utilizada para cálculo do erro experimental decorrente desta variação na medida da concentração de dopante.

Os ajustes das curvas de distribuição do dopante nos lingotes são mostrados nos gráficos das *Figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22*. Foram utilizados dois conjuntos de dados: o primeiro considerando-se o comprimento total do lingote (L) e, o segundo, considerando-se apenas o comprimento da fase estequiométrica BLF (L^*). Para os lingotes refinados com concentrações de 3 e 5 mol%, o coeficiente de segregação, k , obtido para os dois casos foram concordantes, sendo o valor médio encontrado igual a 0,1. Para o lingote refinado dopado com 1 mol%, observou-se valores diferentes para cada caso analisado, conforme apresentado na *Tabela 4.10*.

Os elevados valores de k encontrados para o lingote de 1 mol%, a partir dos dados fornecidos pela análise de AN, podem ser decorrentes de erro no processo de leitura da concentração de Ni no sólido. A atividade do Ba, em geral, é muito alta podendo causar interferência nas medidas de amostras com baixas concentrações de Ni. Esse grupo de amostras (lote #1mol %), em particular, foi analisado após uma semana da irradiação, enquanto que as demais amostras foram analisadas após duas semanas da irradiação. Os resultados obtidos pela análise de FRX, confirmam esta hipótese pois os valores de k obtidos são bem mais próximos de 0,1. Entretanto, a distribuição de níquel na matriz BLF apresenta comportamento levemente diverso para baixas concentrações de dopantes. O valor da ordem de 0,15, para k , observado para o lingote de 1 mol%, sugere a ocorrência de uma distribuição de dopante mais uniforme ao longo do lingote. Contudo, tendo em vista que apenas um lingote foi analisado acreditamos que para confirmação deste resultado devam ser realizadas outras experiências, em seqüência a este trabalho, considerando-se concentrações nominais na faixa de 0,1 a 1 mol%.

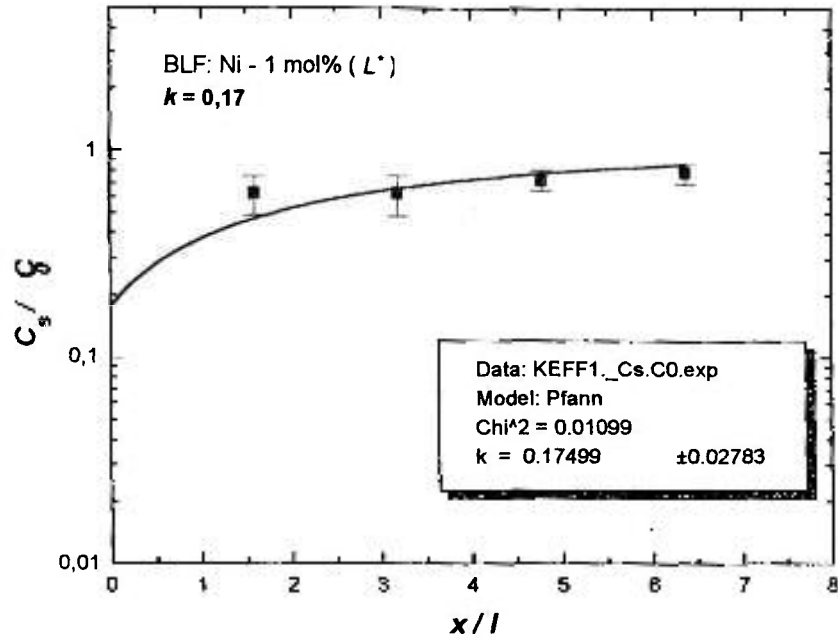


Figura 4.17 - Distribuição de Ni^{2+} ao longo do lingote de BLF: Ni^{2+} refinado com concentração nominal de 1 mol% de Ni^{2+} , considerando-se L^* (FRX).

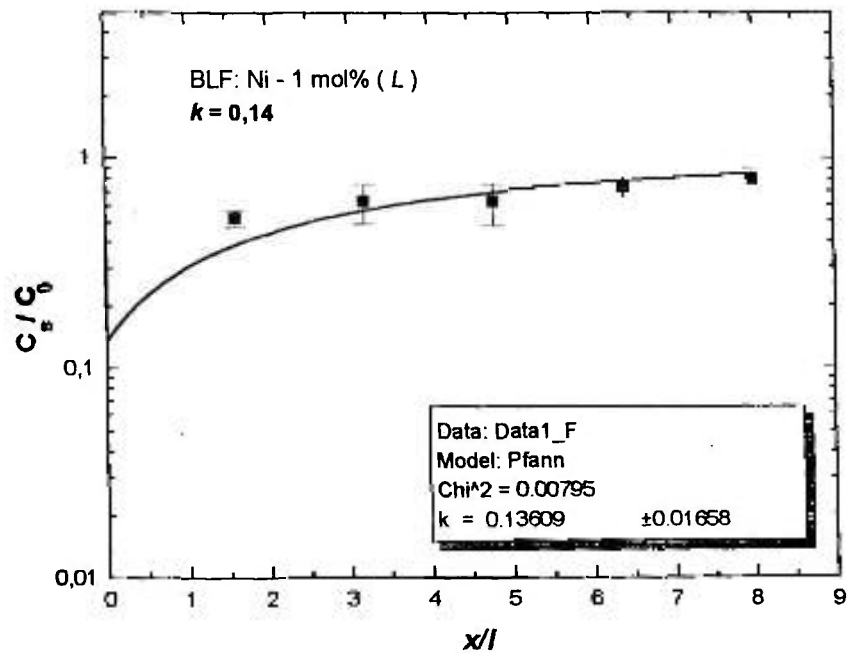


Figura 4.18 - Distribuição de Ni^{2+} ao longo do lingote de BLF: Ni^{2+} refinado com concentração nominal de 1 mol% de Ni^{2+} , considerando-se L (FRX).

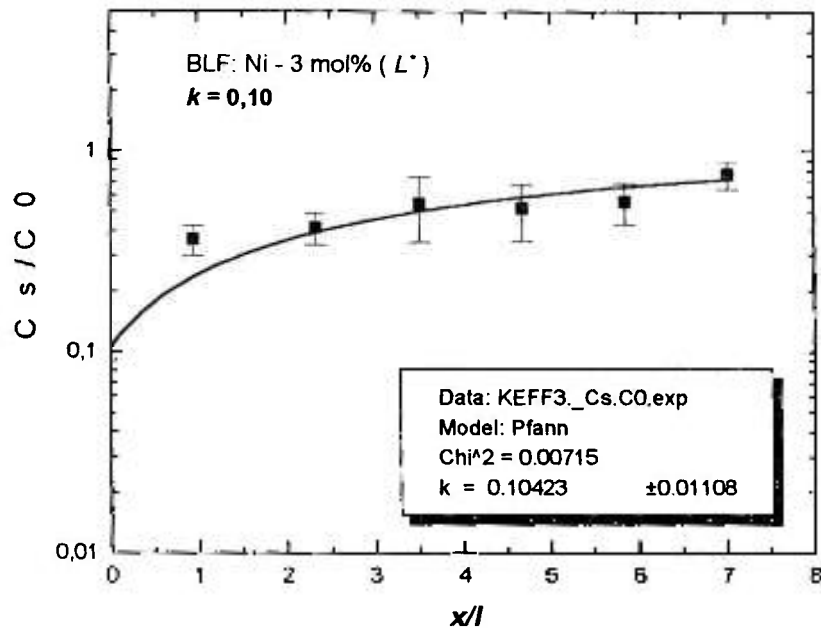


Figura 4.19 - Distribuição de Ni^{2+} ao longo do lingote de BLF: Ni^{2+} refinado com concentração nominal de 3 mol% de Ni^{2+} , considerando-se L^* (AN).

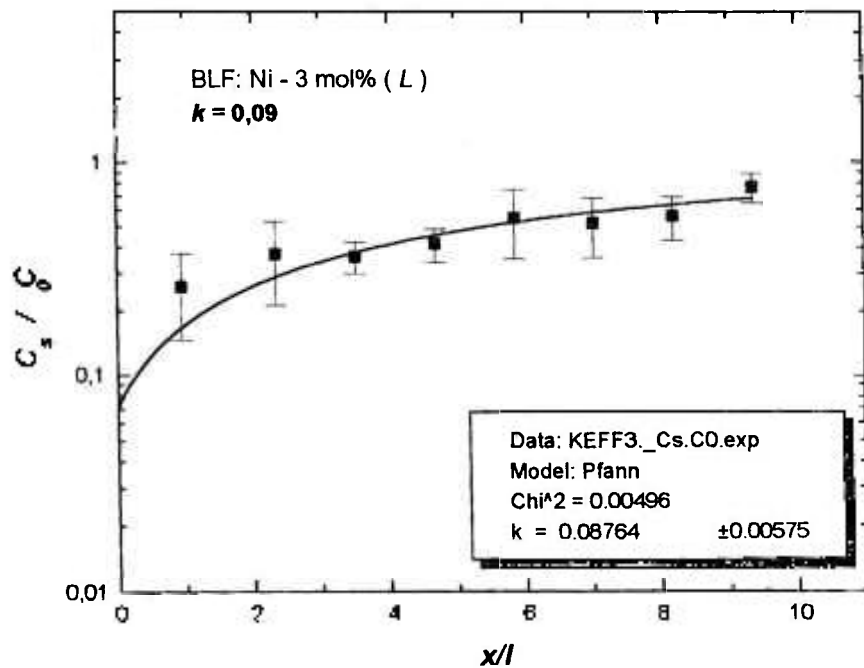


Figura 4.20 - Distribuição de Ni^{2+} ao longo do lingote de BLF: Ni^{2+} refinado com concentração nominal de 3 mol% de Ni^{2+} , considerando-se L (AN).

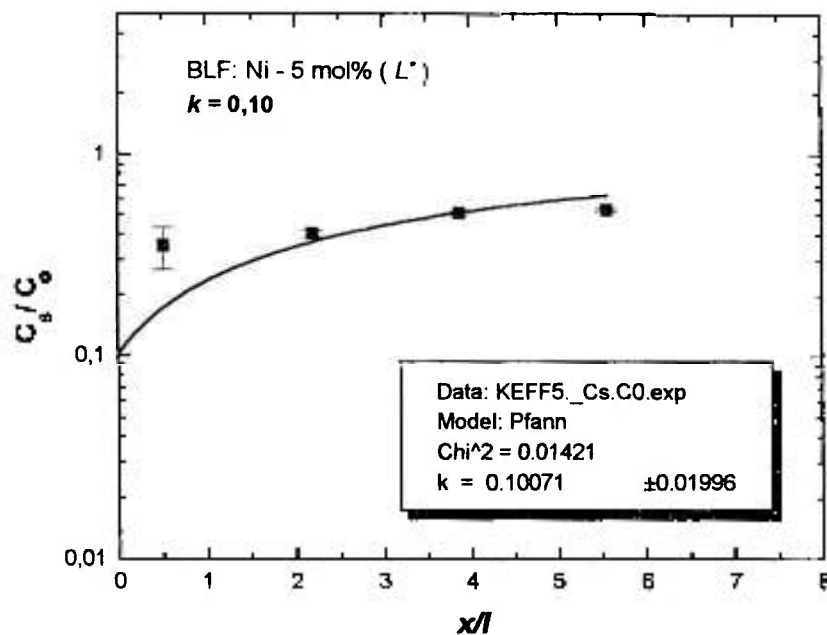


Figura 4.21 - Distribuição de Ni^{2+} ao longo do lingote de BLF: Ni^{2+} refinado com concentração nominal de 5 mol% de Ni^{2+} , considerando-se L^* (AN).

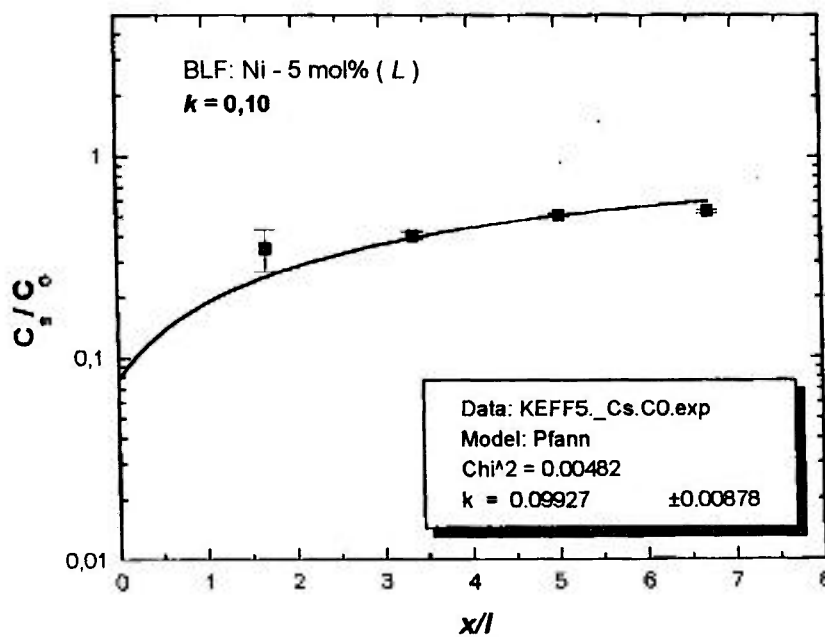


Figura 4.22 - Distribuição de Ni^{2+} ao longo do lingote de BLF: Ni^{2+} refinado com concentração nominal de 5 mol% de Ni^{2+} , considerando-se L (AN).

Tabela 4.10 - Valor do coeficiente de segregação do Ni^{2+} nos lingotes refinados de BLF, nas concentrações nominais de 1, 3 e 5 mol%.

<i>Concentração nominal</i>	<i>Análise de ativação por nêutrons</i>		<i>Análise de fluorescência de raios-X</i>	
	<i>L*</i>	<i>L</i>	<i>L*</i>	<i>L</i>
1 mol%	0,281±0,042	0,207±0,020	0,175±0,028	0,136±0,017
3 mol%	0,104±0,011	0,088±0,006	0,110±0,017	0,091±0,015
5 mol%	0,100±0,020	0,099±0,009	0,101±0,021	0,090±0,012

obs: L - comprimento total do lingote.
L* - comprimento da fase estequiométrica BLF.

CAPÍTULO 5: ESTUDO DA SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO LiSrAlF₆

O objetivo principal no estudo do LiSAF foi o de desenvolver uma metodologia de preparação deste material no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN, para futuro crescimento de monocristais para aplicações laser. De acordo com a literatura, um dos problemas na obtenção da ação laser do LiSAF: Cr³⁺ está na qualidade óptica das amostras. O crescimento de cristais de fluoretos com boa qualidade óptica está fortemente relacionado a utilização de compostos de alta pureza e livres de oxigênio. Portanto, a otimização das propriedades ópticas está diretamente relacionada aos processos de obtenção e controle do grau de pureza destes cristais. Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos neste estudo no processo de síntese e purificação do LiSAF puro e dopado com Cr³⁺.

Devido a similaridade dos fluoretos-base, os procedimentos adotados para síntese do LiSAF são, em geral, análogos aos utilizados para o BLF. O processo de preparação do composto puro e dopado com Cr³⁺ é apresentado no diagrama esquemático da *Figura 5.1*. O mesmo pode ser dividido em 5 etapas:

1. Hidrofluorinação do carbonato de estrôncio (SrCO₃) para a obtenção do fluoreto-base SrF₂;
2. Hidrofluorinação do óxido de alumínio (Al₂O₃) para a obtenção do fluoreto-base AlF₃;

3. Purificação do LiF comercial;
4. Síntese do composto quaternário LISAF puro ou dopado com Cr^{3+} a partir dos componentes obtidos nas etapas anteriores;
5. Purificação do composto sintetizado.

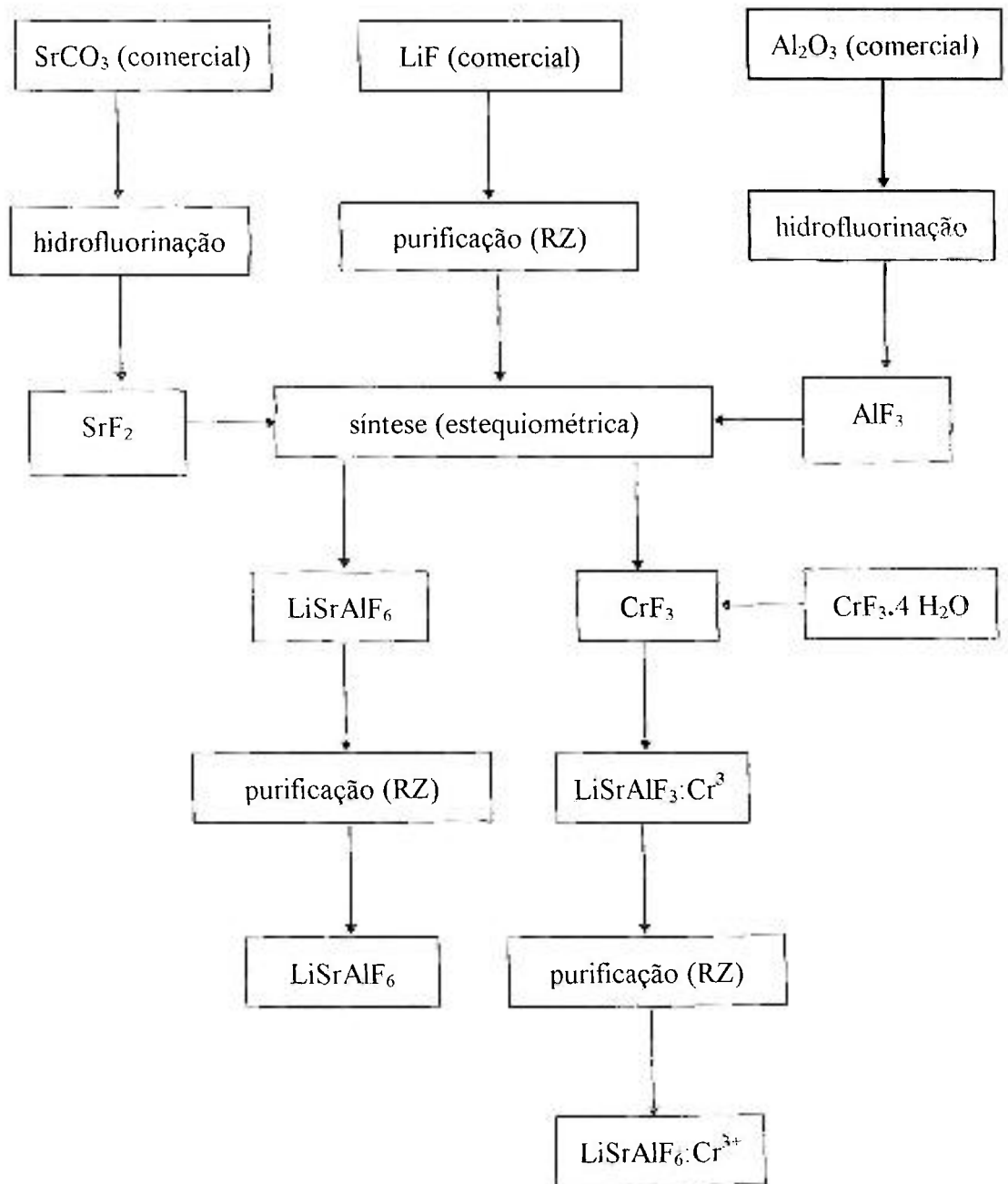
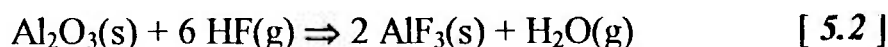
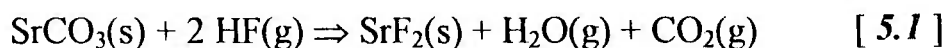


Figura 5.1 - Diagrama esquemático de obtenção do LISAF puro e dopado.

5.1. OBTENÇÃO DO LiSrAlF_6 PURO E DOPADO COM Cr^{3+}

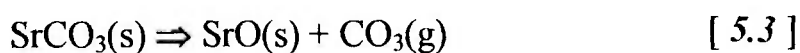
5.1.1. Processamento dos fluoretos-base

A hidrofluorinação dos fluoretos-base foi realizada a partir do carbonato ou óxido correspondente, pelo processamento do material em atmosfera dinâmica de ácido fluorídrico, numa faixa de temperatura de 600 à 920°C. As equações [5.1] e [5.2] descrevem as reações para a obtenção do SrF_2 e do AlF_3 , respectivamente. Foram utilizadas, nesta etapa do processo, barquinhas de platina. Os reagentes de partida foram: SrCO_3 (Johnson Matthey, 99,99%) e Al_2O_3 (Aldrich 99,8%). O procedimento adotado para a preparação destes fluoretos foi idêntica à descrita no item 4.1.1 na preparação do BaF_2 .



A pureza dos materiais de partida foi verificada pelas técnicas de análise térmica e EEA. As curvas TG foram obtidas a partir de amostras na forma de pó, levemente compactadas e com massa de 15mg, sob fluxo de ar comprimido de 100 cc/min, cadinhos de platina e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 5.2 mostra a curva TG do SrCO_3 comercial. Observou-se apenas a termodecomposição do composto⁵¹, de acordo com a reação descrita na Equação 5.3. A temperatura *onset* da reação de termodecomposição é 892°C, resultando em uma perda total de massa de 29,96%.



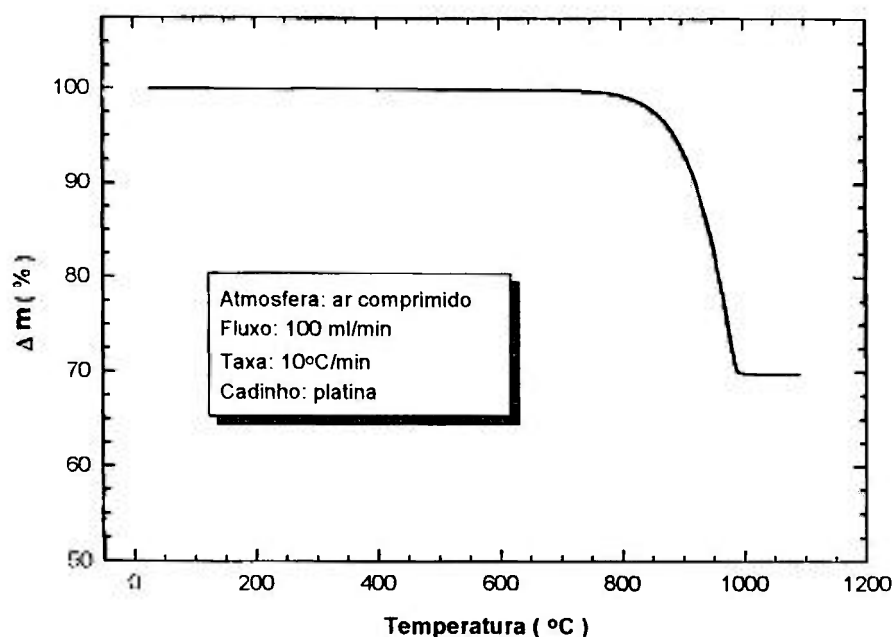


Figura 5.2 - Curva TG do SrCO₃ comercial utilizado na síntese do SrF₂.

Conforme esperado, a curva TG do Al₂O₃ não apresentou variações de massa. O Al₂O₃ é um composto estável em uma ampla faixa de temperatura sendo, em geral, utilizado como referência em experiências de análise térmica.

A conversão dos fluoretos-base foi verificada através do balanço de massa das reações e através da DRX dos produtos obtidos após a hidrofluorinação. O balanço de massa apresentou uma eficiência média de conversão de 99,8% para o SrF₂ e de 97% para o AlF₃. A DRX após a hidrofluorinação mostrou a formação de uma única fase: SrF₂, no caso da conversão SrCO₃ → SrF₂ e, AlF₃ para conversão Al₂O₃ → AlF₃. A diferença de 3% observada no balanço de massa da conversão do óxido de alumínio, pode ser devido a evaporação do material já na forma de fluoreto. A *Figura 5.3* mostra a curva TG do AlF₃ sintetizado. Observa-se que o composto começa a perder massa devido a sublimação a partir de 900 °C. Esta temperatura é bastante próxima da temperatura final de hidrofluorinação sendo possível perda de massa por evaporação do AlF₃ já sintetizado.

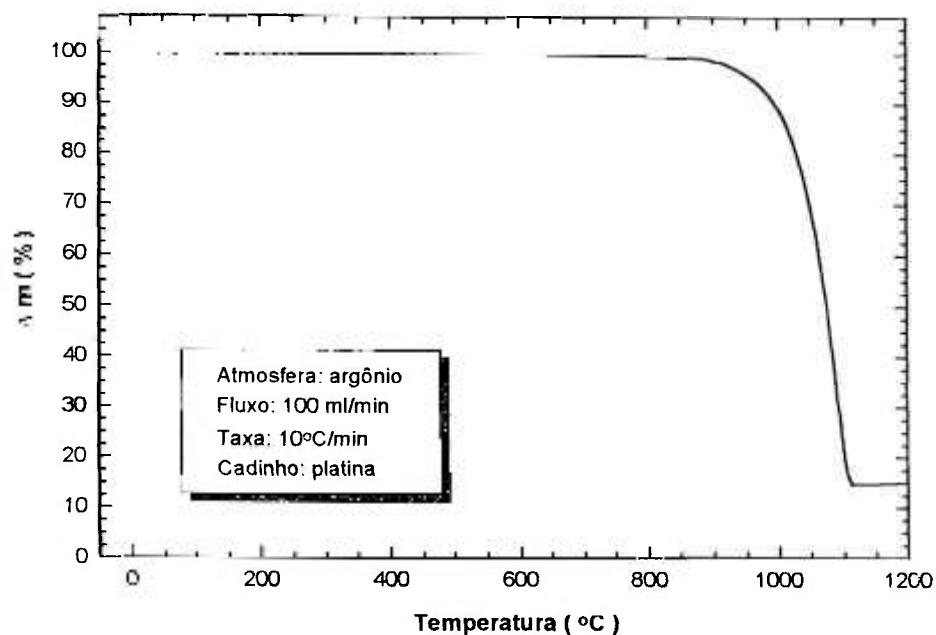


Figura 5.3 - Curva TG do AlF_3 sintetizado em laboratório.

A pureza dos materiais sintetizados foi comparada com a dos respectivos fluoretos comerciais através da EEA. Os resultados são apresentados nas *Tabelas 5.1 e 5.2*. Verifica-se que, na síntese do SrF_2 (*Tabela 5.1*), houve uma pequena contaminação do material com o elemento Al, devido à utilização da mesma barquinha nas experiências de síntese do AlF_3 . Para os demais elementos, pode-se afirmar apenas que não foi verificada contaminação espúria dos materiais sintetizados.

Para a síntese do composto LiSAF utilizou-se LiF da Aldrich (99,8%), purificado por refino por zona. Na purificação foram utilizadas as mesmas condições experimentais descritas no *Capítulo 4*, exceto no que se refere ao número de ciclos térmicos. Devido ao menor grau de pureza deste reagente utilizou-se um total de 9 ciclos térmicos.

O controle da purificação do LiF pelo processo de refino por zona, foi efetuado pela técnica de EEA, os resultados obtidos são mostrados na *Tabela 5.3*. Conforme esperado, há um acúmulo de impurezas na região final do lingote.

Tabela 5.1 - Análise semi-quantitativa de espectrografia de emissão atômica do SrCO₃ e SrF₂. Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Composto (marca e grau de pureza)	SrCO ₃		SrF ₂	SrF ₂
	Johnson Matthey 99.99%		síntese em laboratório	Aldrich 99.999%
	E.E.A.	Certificado		
<i>Al</i>	<0,006	ND	0,02	<0,006
<i>Cr</i>	<0,0045	ND	<0,0045	<0,0045
<i>Ni</i>	<0,0045	ND	<0,0045	<0,0045
<i>Cu</i>	<0,0045	<0,0001	<0,0045	<0,0045
<i>Ba</i>	<0,015	0,0020	<0,015	<0,015
<i>Ca</i>	<0,0075	0,0001	<0,0075	<0,0075

+ ND: Não detectado.

Tabela 5.2 - Análise semi-quantitativa de espectrografia de emissão atômica do Al₂O₃ e AlF₃. Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Composto (marca e grau de pureza)	Al ₂ O ₃	AlF ₃	AlF ₃
	Aldrich 99.8%	síntese em laboratório	Aldrich 99.99+%
<i>Cr</i>	<0,0045	<0,0045	<0,0045
<i>Ni</i>	<0,0045	<0,0045	<0,0045
<i>Cu</i>	<0,0045	<0,0045	<0,0045
<i>Sr</i>	<0,0045	<0,0045	<0,0045
<i>Ba</i>	<0,015	<0,015	<0,015
<i>Ca</i>	<0,0075	<0,0075	<0,0075

Tabela 5.3 - Análise semi-quantitativa de espectrografia de emissão atômica do LiF utilizado nas experiências do LiSAF. Resultados apresentados em % de massa da amostra.

Elemento	LiF Aldrich P.A. 99,8%	LiF refinado amostra A	LiF refinado amostra B	LiF refinado amostra C
<i>Fe</i>	0,0035	0,002	0,003	0,01
<i>Ni</i>	0,015	<0,02	<0,02	0,025
<i>Si</i>	0,007	0,005	0,005	0,015
<i>Al</i>	0,005	<0,001	<0,001	0,002
<i>Mn</i>	0,0005	<0,0002	<0,0002	0,001
<i>Mg</i>	0,02	0,006	0,007	0,004
<i>Pb</i>	<0,005	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Cu</i>	0,005	<0,0005	<0,0005	0,0025
<i>Ba</i>	<0,001	0,009	0,004	0,004
<i>Ca</i>	0,01	<0,01	<0,01	0,01
<i>Ti</i>	0,001	<0,001	<0,001	<0,001

5.1.2. Obtenção do LiSrAlF_6 puro e dopado com Cr^{3+}

O composto LiSAF puro foi obtido através da fusão dos componentes em mistura estequiométrica, sob fluxo de HF e argônio, em barquinhas de carbono vitrificado. A caracterização inicial do material foi realizada através da análise térmica; as curvas DTA de aquecimento/resfriamento do composto LiSAF sintetizado são mostradas na *Figura 5.4*. As medidas foram realizadas em amostras sólidas com cerca de 15 mg de massa, depositadas em cadinhos de platina, à uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de argônio.

Na curva DTA de aquecimento (*curva a*), observa-se um pico endotérmico em 769 °C, largo e com ombro, que pode ser atribuído à fusão do material e à um outro evento sobreposto à mudança de estado. Materiais de fusão congruente apresentam picos únicos bem definidos; a presença de picos com ombros pode ser devido a presença de impurezas na amostra, ou então, resultado de ocorrência de fusão não-congruente. De

acordo com a literatura, o LiSAF apresenta fusão congruente à temperatura de 760°C, portanto, o pico alargado está associado a presença de impurezas.

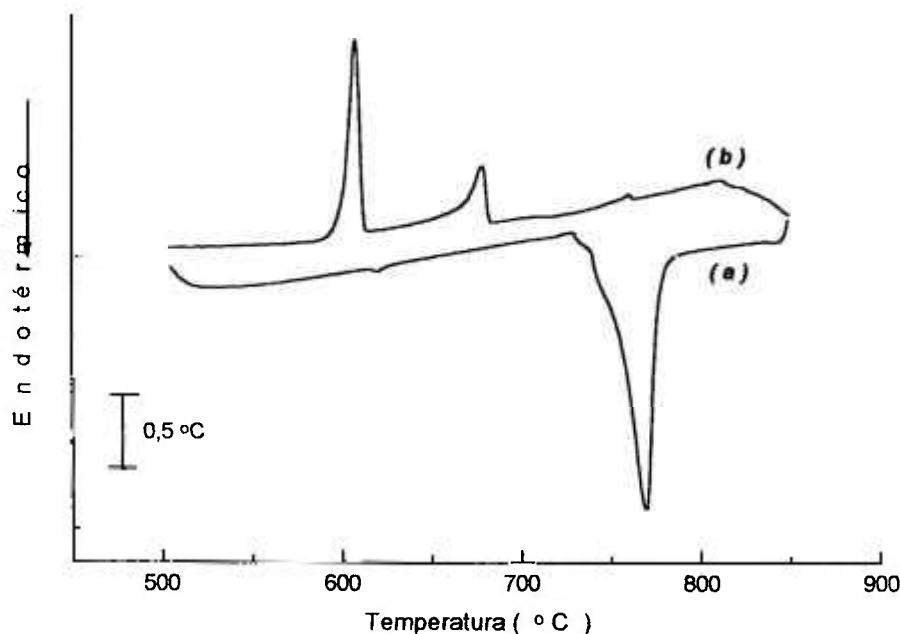
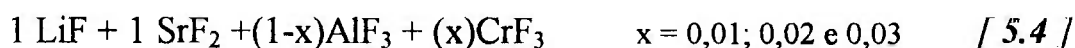


Figura 5.4 - Curvas DTA do LiSAF sintetizado: (a) aquecimento e (b) resfriamento.

Por ser um material cujo interesse é relativamente novo, a fase LiSrAlF_6 ainda não foi catalogada e, portanto, não possui ficha JCPDS para identificação através de DRX. Desta forma, não foi possível, nesta etapa do estudo, identificar prováveis impurezas na fase LiSAF sintetizada. A eliminação das impurezas presentes no LiSAF sintetizado foi efetuada através de processo de refino por zona. A partir do material purificado foi então possível estabelecer um difratograma de raios-X padrão do LiSAF puro.

A curva DTA de resfriamento, *curva b*, apresenta picos exotérmicos de cristalização do composto em três temperaturas distintas (760°C, 679°C e 608°C). Como não se tem informações do diagrama de fases do LiSAF, os picos exotérmicos observados, não podem ser relacionados a variações específicas de composição. Contudo, observa-se a partir da curva TG do LiSAF purificado (*Figura 5.10 - item 5.2.1*), que o mesmo apresenta alta taxa de evaporação na fusão. Este efeito pode resultar na variação da estequiometria do composto inicial.

O composto LiSAF:Cr foi obtido através da fusão dos componentes base em mistura estequiométrica, nas mesmas condições experimentais utilizadas para o composto puro. A dopagem com o Cr^{3+} foi feita a partir do $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comercial (Aldrich, 97%), após este ser desidratado. Os cálculos para a dopagem foram feitos a partir da substituição dos íons de Al^{3+} por íons do dopante Cr^{3+} , com as frações molares nominais de 1, 2 e 3 mol% de CrF_3 , de acordo a *Equação [5.4]*:



Nos lingotes sintetizados dopados, observou-se a formação de uma camada com coloração verde escura incorporada na parte inferior dos lingotes. Esta tornava-se mais intensa quanto maior fosse a concentração inicial do dopante CrF_3 . O difratograma de raios-X deste material retirado do lingote dopado com 3 mol% (*Figura 5.5*) mostrou a presença da fase Cr_2O_3 .

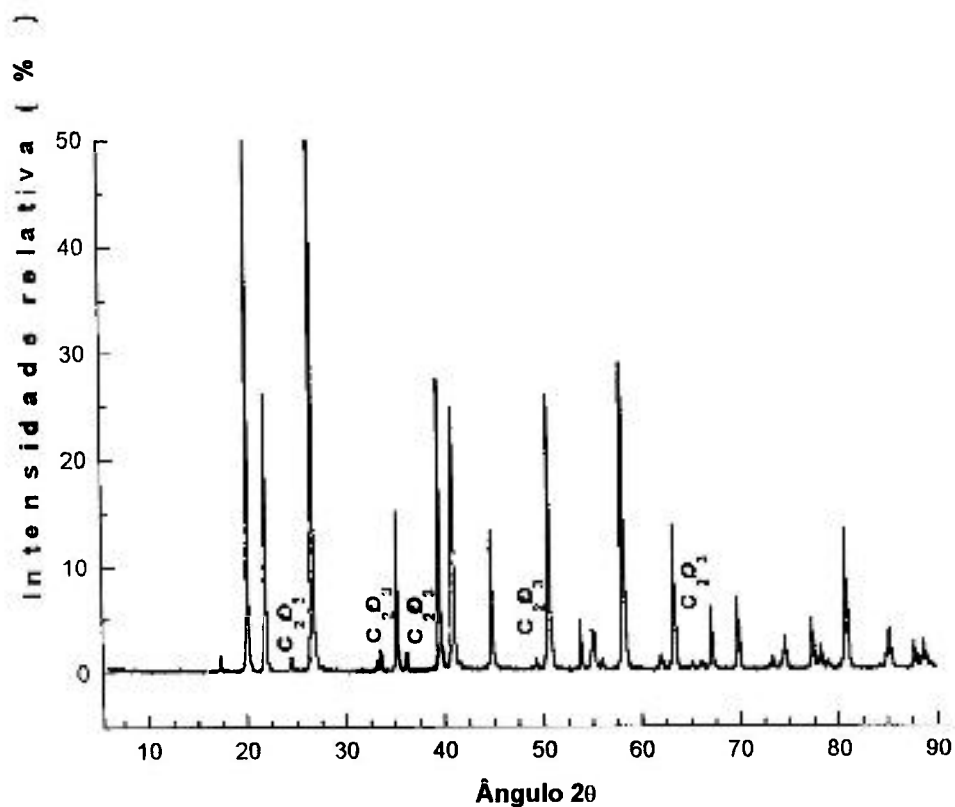
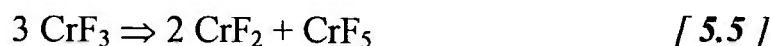


Figura 5.5 - Difratograma de raios-X do LiSAF:Cr sintetizado com 3 mol% de Cr^{3+} .

A primeira hipótese para a presença de óxido nos lingotes sintetizados é que o fluoreto de cromo utilizado como dopante não tenha sido perfeitamente desidratado. De fato, a DRX do CrF₃ desidratado evidenciou a presença de Cr₂O₃ e Cr₂F₅ além do CrF₃.

No estudo do crescimento de cristais de CrF₃ Wanklyn⁶⁶ afirma que o crescimento deste cristal a partir da fusão não é viável devido ao fato do mesmo sofrer termodecomposição a partir de 600°C, conforme a reação:



Cristais de CrF₃ foram obtidos a partir de uma mistura de CrF₃ ou CrF₂, NH₄HF₂ como agente fluorinante e PbCl₂ como fluxo. Ainda, segundo Wanklyn, no crescimento de CrF₃ por fluxo a partir do CrF₂ observou-se maior oxidação e sublimação do material no cadinho (50% da massa é perdida). Este efeito só é reduzido a partir da adição de PbF₂ ao material inicial.

As curvas de análise térmica do CrF₃ hidratado comercial utilizado como dopante do LiSAF são mostradas na *Figura 5.6*. O patamar I da curva TG - *curva(a)* - corresponde ao material hidratado. As moléculas de água estão fortemente ligadas e a temperatura *onset* da primeira etapa da desidratação é de 192°C, determinada pela curva DTA - *curva (b)*. Pelo cálculo da perda de massa, pode-se afirmar que três moléculas de água são eliminadas nesta etapa. No patamar II pode ser observado o alargamento do pico endotérmico da curva DTA na região entre 300 - 600°C, indicando que ocorrem eventos simultâneos. Estes efeitos, provavelmente, são: eliminação da última molécula de água ligada, oxidação e a termodecomposição do CrF₃. Este último, pode ser confirmado pelo pico exotérmico da curva DTA com temperatura *onset* em 560°C. O patamar III deve conter uma mistura de CrF₃ desidratado, produtos da termodecomposição e Cr₂O₃.

A análise de DRX do CrF₃ desidratado indicou a presença das fases: Cr₂O₃, Cr₂F₅ e CrF₃. Conforme os dados apresentados na *Tabela 5.4*, não foi observada a presença da fase CrF₂. Não foi possível a identificação do composto CrF₅, mencionado por Wanklyn na termodecomposição descrita pela *Equação [5.5]*, porque a ficha JCPDS não está catalogada.

A incorporação do Cr^{3+} no LiSAF foi confirmada a partir da análise por FRX de amostras da parte superior dos lingotes dopados com concentrações nominais de 1, 2 e 3 mol% de Cr^{3+} . Os resultados obtidos são apresentados na *Tabela 5.5*. Observa-se uma redução do teor de Cr^{3+} em relação a dopagem inicial e, quanto maior a dopagem nominal, menor é teor de Cr^{3+} incorporado. Este resultado deve ser analisado com cuidado, uma vez que a incorporação dos íons Cr^{3+} pode ter ocorrido a partir de qualquer uma das fases presentes no CrF_3 desidratado, inclusive o óxido de Cromo. Este, provavelmente, por ser menos solúvel, cristalizou-se separadamente dando origem a camada verde escura observada nos lingotes sintetizados. Estudos mais detalhados do processo de desidratação e termodecomposição deste composto são necessários, entretanto, não puderam ser concluídos neste trabalho sendo uma das sugestões para continuidade deste estudo.

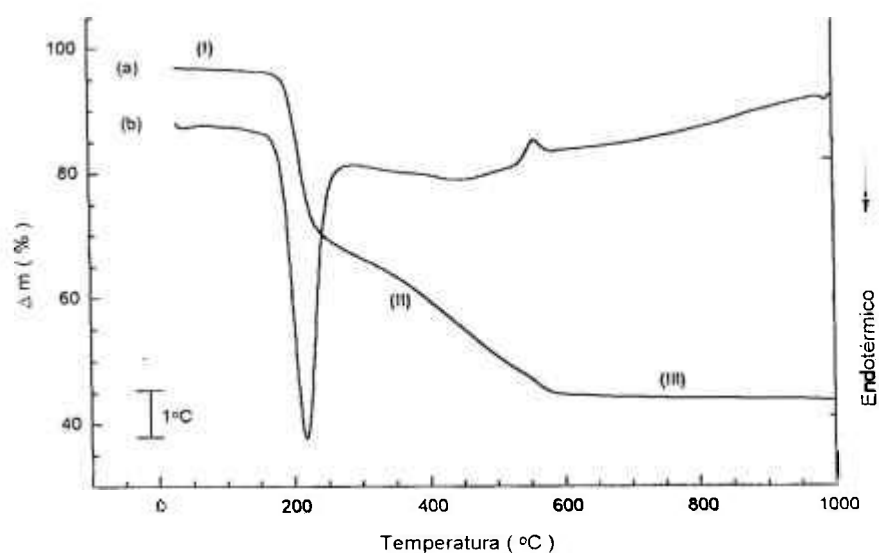


Figura 5.6 - Curvas de análise térmica do CrF_3 comercial: (a) TG e (b) DTA.

Tabela 5.4 - Dados da análise por difração de raios-X do CrF₃ desidratado.

<i>CrF₃</i> <i>desidratado</i>		<i>CrF₃</i>		<i>Cr₂F₅</i>		<i>CrF₂</i>		<i>Cr₂O₃</i> <i>(romboédrica)</i>	
<i>d(Å)</i>	<i>I/Io %</i>	<i>d(Å)</i>	<i>I/Io %</i>	<i>d(Å)</i>	<i>I/Io %</i>	<i>d(Å)</i>	<i>I/Io %</i>	<i>d(Å)</i>	<i>I/Io %</i>
3.7582	23.4			3.77	100				
3.6246	100	3.600	100					3.6313	73
3.3614	22.9			3.358	68				
						3.331	100		
3.2128	21.8			3.213	70				
3.0859	12.4			3.074	35				
						2.965	30		
						2.8001	32		
2.6686	26.1					2.657	7	2.6653	100
2.6275	13.6	2.614	20						
2.5137	7			2.507	14	2.5100	20		
2.4821	26.7	2.488	8					2.4797	93
				2.423	11				
						2.316	11		
2.1745	25.6	2.165	30					2.1752	35
1.9461	3.5			1.9411	12				
1.8844	7			1.8822	22	1.888	17		
1.8582	5.8			1.8504	18	1.8450	11		
1.8140	21.8	1.806	20					1.8152	38
1.7797	4.6			1.7769	14				
						1.764	15		
						1.7410	11		
1.7274	1.7			1.7257	7	1.7250	10		
1.6702	28.4			1.6789	4			1.6724	87
				1.6603	13	1.665	14		
1.6534	14.4	1.649	30	1.6434	12				
1.6252	3.7			1.6258	11				
1.6098	7.9	1.619	2	1.6066	20	1.596	5		
1.4665	10.2	1.463	10					1.4649	28
		1.44	16						
1.4289	12.8			1.4235	3	1.433	7	1.4316	39

Tabela 5.5 - Teor de Cr^{3+} no LiSAF: Cr^{3+} sintetizados com 1, 3 e 5 mol% determinadas por análise de fluorescência de raios-X (apenas região superior).

Amostra	LiSAF: Cr^{3+} síntese 1mol% CrF_3	LiSAF: Cr^{3+} síntese 2 mol% CrF_3	LiSAF: Cr^{3+} síntese 3 mol% CrF_3
Teor de Cr^{3+} (mol%)	$0,89 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,04$	$1,51 \pm 0,01$

5.2. PROCESSO DE REFINO POR ZONA DO LiSrAlF_6 PURO E DOPADO COM Cr^{3+}

5.2.1. Purificação do LiSrAlF_6

O composto LiSAF sintetizado foi purificado em barquinhas de grafite vitrificado. As condições do processo de refino por zona (temperatura de fusão, fluxo de gás, largura e velocidade da zona quente) foram otimizadas empiricamente, visando obter a menor taxa de evaporação possível dentro das características do composto. Os melhores resultados foram obtidos para $T = 780^\circ\text{C}$ e velocidade da zona fusão de 4 mm/h. O lingote mostrado na *Figura 5.7* foi obtido após um único ciclo térmico nas condições experimentais acima citadas. É interessante notar que este apresenta-se transparente em toda a sua extensão (exceto devido ao acúmulo de impurezas no final), sem indicação de mudança da composição; o que é característico de materiais com fusão congruente.

Conforme mencionado no *Capítulo 2*, o efeito da purificação de um composto através do método de refino por zona está diretamente relacionado ao número de ciclos térmicos realizados. Para determinação do limite de purificação foram realizadas experiências com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 ciclos térmicos. Os parâmetros experimentais do processo foram mantidos constantes, alterando-se apenas o número de ciclos utilizados à cada experiência. Os lingotes refinados foram caracterizados utilizando-se três amostras

de cada lingote referentes ao início, meio e final dos mesmos (amostras A, B e C, respectivamente). A eficiência do processo de purificação e o comportamento do composto na fusão foram avaliadas através da análise por ativação de nêutrons e análise térmica.

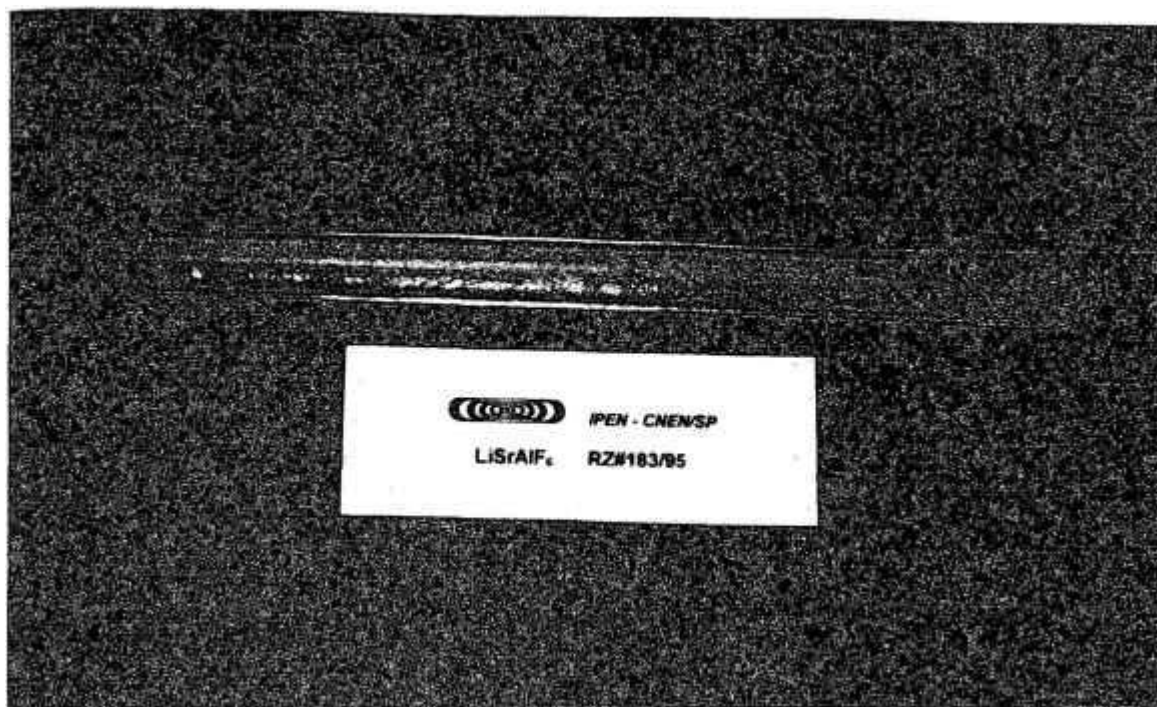


Figura 5.7 - Fotografia do lingote de LiSAF puro refinado após 01 ciclo térmico.

A *Figura 5.8* apresenta as curvas DTA da amostra B (região central) dos lingotes refinados com 1, 2 e 3 ciclos térmicos. Na *Figura 5.9* são mostradas as curvas DTA da amostra B dos lingotes refinados com 4, 5 e 6 ciclos térmicos. Observa-se que as curvas DTA das amostras **1-B** e **2-B**, apresentam picos endotérmicos alargados e com ombros, resultado de uma fusão em duas etapas, o que indica a presença de impurezas que não foram totalmente segregadas. Na curva DTA da amostra **3-B**, observa-se uma diminuição dos ombros, mas a base do pico ainda apresenta-se ligeiramente alargada. A curva DTA da amostra **4-B**, apresenta um pico endotérmico bem definido e estreito, característico de material sem impurezas e com fusão congruente, resultado de uma completa purificação do lingote nesta região. As amostras **5-B** e **6-B** apresentaram curvas DTA com ligeiro alargamento do pico. Este efeito não pode ser atribuído a impurezas, já que a amostra **4-B** não evidenciava mais sua presença. Isto ocorre,

provavelmente, devido ao desvio da estequiometria inicial do composto, pelo efeito de evaporação de um ou mais componentes durante o processo de refino por zona, que se torna mais sensível quanto maior for o número de passagens da zona de fusão sobre o lingote. Este efeito pode ser observado nas curvas de análise térmica apresentadas na *Figura 5.10*. A evaporação ocorre logo após a fusão do composto.

A *Figura 5.11* mostra as curvas DTA das amostras **A**, **B** e **C** do lingote refinado com 4 ciclos térmicos. A curva da amostra **A** apresenta um pico endotérmico com base ligeiramente alargada, referente à fusão do composto. Já na amostra **C**, observa-se a presença de dois picos endotérmicos, sendo que o pico centrado em, aproximadamente, 625°C pode ser atribuído à presença de impurezas resultantes do processo de segregação, e o segundo pico refere-se a fusão da fase LiSAF. A amostra **B** apresenta um pico endotérmico com base estreita e bem definido, com temperatura *onset* de transição em 760°C. A forma deste pico é característica da fusão congruente, ou seja, o composto apresenta fusão em única etapa, sem dissociação e/ou mudança da estequiometria inicial.

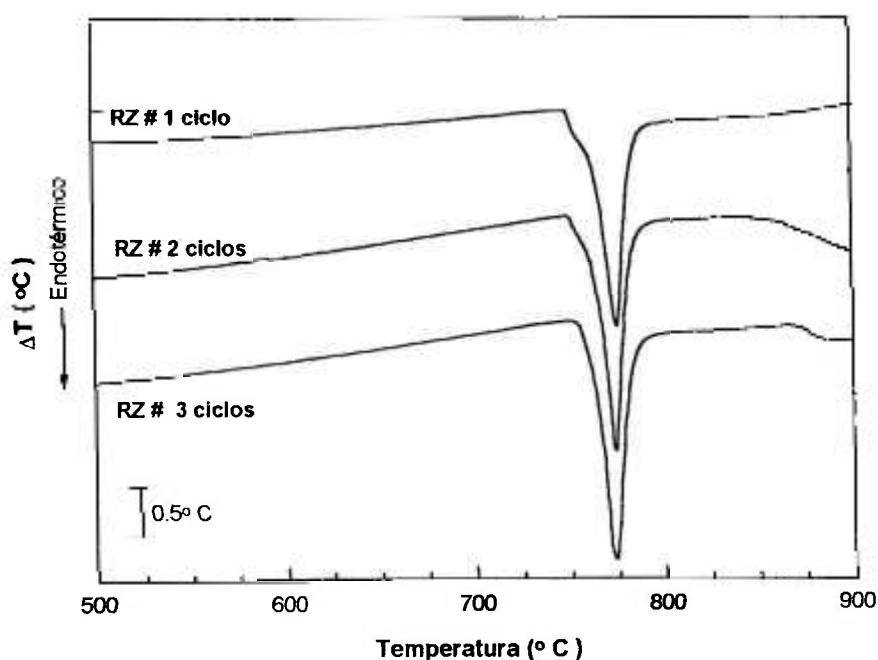


Figura 5.8 - Curvas DTA da amostra **B** do LiSAF puro após refino por zona com 1, 2 e 3 ciclos térmicos.

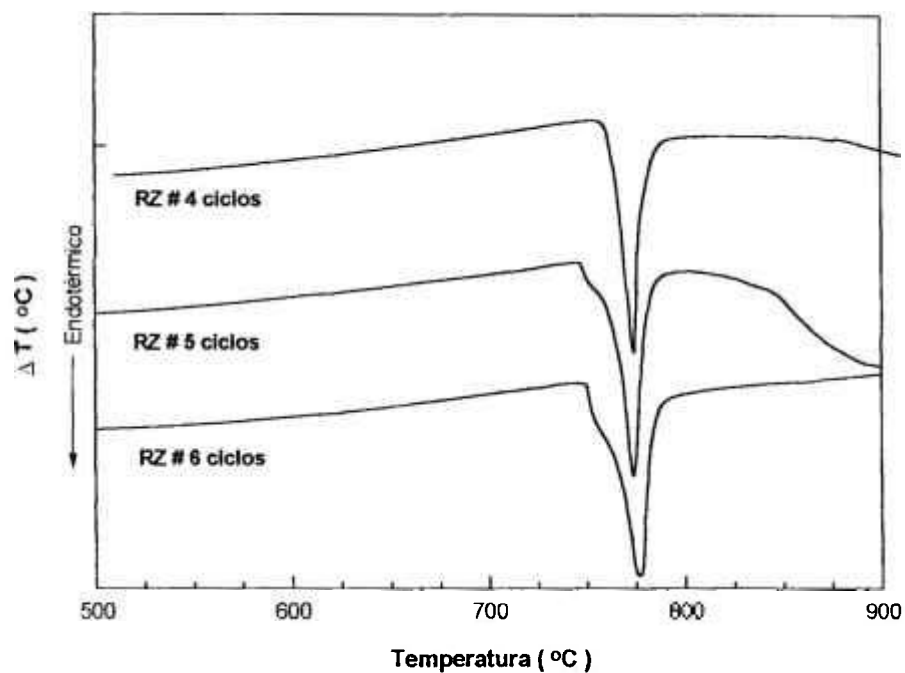


Figura 5.9 - Curvas DTA da amostra **B** do LiSAF puro após refino por zona com 4, 5 e 6 ciclos térmicos.

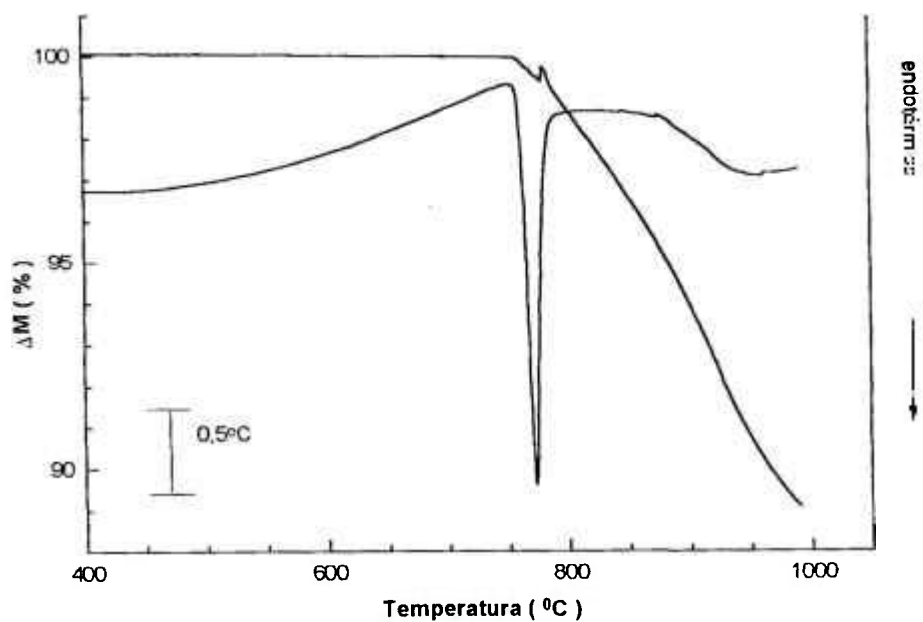


Figura 5.10 - Curvas TG e DTA da amostra **B** do LiSAF puro após refino por zona com 4 ciclos térmicos.

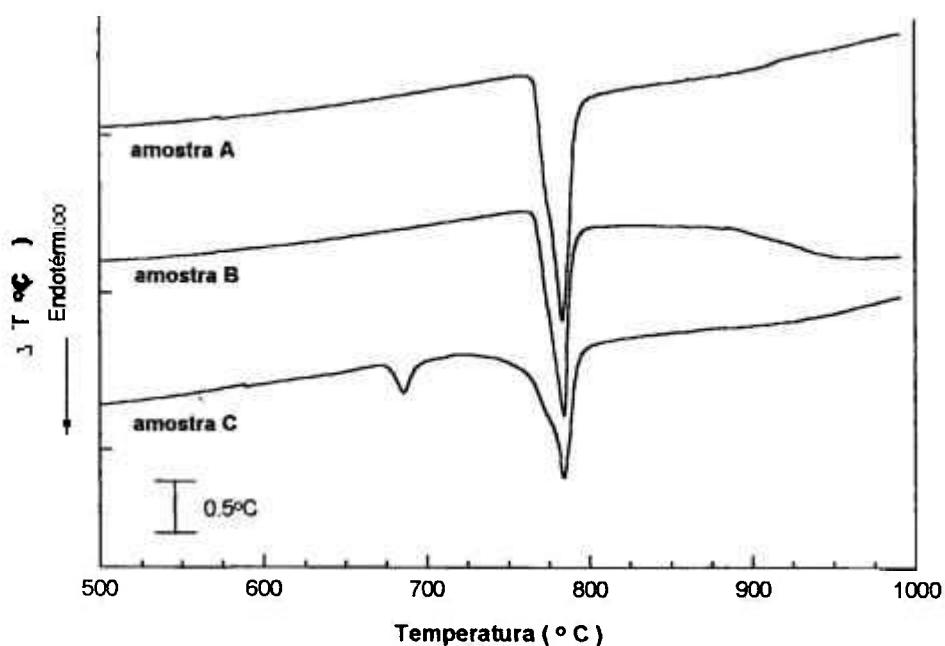


Figura 5.11 - Curvas DTA das amostras **A**, **B** e **C** do LiSAF após refino por zona com 4 ciclos térmicos.

Para uma verificação qualitativa do processo de refino por zona sobre o LiSAF, utilizou-se, inicialmente, a técnica de EEA. Na *Tabela 5.6* são apresentados os resultados obtidos para os lingotes refinados com 4, 5 e 6 ciclos térmicos. Para a maior parte das impurezas detectadas, a concentração medida estava abaixo do menor padrão registrado pelo espectrofotômetro, não sendo possível a confirmação dos resultados da análise térmica. Somente a partir da análise por ativação com nêutrons observou-se a segregação de impurezas na porção final do lingote (*Tabela 5.7*), a qual é descartada na seleção do material utilizado para o crescimento de cristais.

Os dados do difratograma de raios-X do LiSAF puro, conforme mencionado anteriormente, não foram encontrados na literatura. Entretanto, a partir dos resultados obtidos para o lingote purificado com 4 ciclos térmicos, foram considerados como referência para o presente trabalho, os dados apresentados na *Tabela 5.8* referentes a região central do lingote. Comparando-se os resultados das três colunas, observa-se pequenas variações que podem estar associadas a presença de impurezas segregadas no início ($k > 1$) ou no final do lingote ($k < 1$).

Tabela 5.6 - Análise de espectrografia de emissão atômica (análise semi-quantitativa) em lingotes de LiSAF puro refinados após 4, 5 e 6 ciclos térmicos. Resultados apresentados em % massa da amostra.

Elemento	04 ciclos térmicos		05 ciclos térmicos		06 ciclos térmico	
	B	C	B	C	B	C
Fe	<0,0075	<0,0075	<0,0075	<0,0075	<0,0075	<0,0075
Cr	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045
Ni	<0,0045	0,03	<0,0045	0,01	<0,0045	<0,01
Zn	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Mn	0,004	0,01	<0,0015	0,003	<0,0015	0,007
Pb	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045
Cu	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045
Ba	<0,015	0,03	<0,015	0,03	<0,015	0,03
Ca	0,0075	0,0075	<0,0075	<0,0075	<0,0075	0,0075

Tabela 5.7 - Análise de ativação por nêutrons em lingotes de LiSAF puro refinados após 1 e 6 ciclos térmicos. Resultados apresentados em % massa da amostra.

Elemento	01 ciclo térmico			06 ciclos térmicos		
	A	B	C	A	B	C
Ba	0,0066	0,0039	0,0100	ND	ND	0,0196
Fe	0,0012	ND	0,0055	ND	0,0002	0,0032
Mn	0,0004	0,0005	0,0064	ND	ND	0,0035
Ni	0,0084	0,0021	0,0449	0,0056	ND	0,0542
Zn	0,00016	0,00018	0,00062	0,00014	0,00016	0,00071

♦ ND: Não detectado

O material purificado obtido nesta etapa do estudo foi utilizado no crescimento Czochralski de amostras espectroscópicas de LiSAF com boa qualidade óptica (*Figura 5.12.*).

Tabela 5.8 - Valores experimentais do difratograma de raios-X do LiSAF após o processo de refino por zona com 4 ciclos térmicos em três regiões do lingote.

<i>A - região inicial</i>			<i>B - região central</i>			<i>C - região final</i>		
<i>(2θ)</i>	<i>I/I₀ (%)</i>	<i>d(Å)</i>	<i>(2θ)</i>	<i>I/I₀ (%)</i>	<i>d(Å)</i>	<i>(2θ)</i>	<i>I/I₀ (%)</i>	<i>d(Å)</i>
17.600	0.8	5.0351	17.575	0.6	5.0422	17.300	0.5	5.1217
20.360	31.5	4.3584	20.385	22.0	4.3531	20.045	23.6	4.4261
22.180	16.2	4.0047	22.155	13.4	4.0091	21.875	15.3	4.0598
26.970	100.0	3.3069	26.910	100.0	3.3105	26.640	100.0	3.3435
33.500	1.1	2.6728	33.445	1.0	2.6771	33.150	1.0	2.7002
35.510	12.1	2.5260	35.555	7.8	2.5229	35.195	11.0	2.5479
39.760	53.0	2.2652	39.745	36.4	2.2661	39.460	36.4	2.2818
40.980	20.6	2.2006	40.990	19.4	2.2001	40.715	20.3	2.2143
41.180	34.2	2.1904	41.125	22.6	2.1932	40.840	25.4	2.2078
44.995	24.9	2.0131	44.980	16.7	2.0137	44.700	22.6	2.0257
45.135	16.4	2.0072				44.855	12.1	2.0191
49.465	1.2	1.8411	49.485	0.9	1.8404	49.175	1.2	1.8513
50.805	37.7	1.7957	50.815	30.7	1.7953	50.520	38.2	1.8051
50.970	23.4	1.7903	50.945	19.7	1.7911	50.700	21.1	1.7991
53.950	3.8	1.6982	53.955	2.3	1.6980	53.710	2.6	1.7052
54.120	2.9	1.6933						
						55.075	10.7	1.6661
55.340	8.3	1.6588	55.305	5.4	1.6597	55.245	5.1	1.6614
55.530	3.8	1.6536				55.890	0.7	1.6437
56.140	1.1	1.6370	56.175	0.5	1.6361			
58.215	8.8	1.5835	58.200	8.0	1.5839	57.920	8.0	1.5909
58.465	28.7	1.5773	58.455	18.1	1.5776	58.160	21.7	1.5849
58.640	15.8	1.5730	58.605	12.0	1.5739	58.355	11.3	1.5800
62.240	3.4	1.4904	62.195	1.8	1.4914	61.945	2.7	1.4968
63.505	17.0	1.4638	63.530	8.5	1.4632	63.235	12.8	1.4693
63.695	9.8	1.4598	63.725	4.2	1.4592	63.435	6.7	1.4652
66.160	1.3	1.4113	66.150	1.0	1.4115	65.865	1.2	1.4169
66.380	1.4	1.4072				66.980	7.1	1.3960
67.270	8.3	1.3907	67.255	4.6	1.3910	67.185	4.2	1.3922
67.480	4.2	1.3869	67.460	2.5	1.3872			
69.935	8.1	1.3441	69.915	4.4	1.3444	69.680	6.6	1.3484
70.160	4.7	1.3403	70.170	2.3	1.3401	69.865	3.9	1.3452
73.485	1.0	1.2877	73.455	0.6	1.2881	73.280	0.7	1.2907
74.325	1.5	1.2752	74.360	1.2	1.2747	74.105	1.0	1.2784
74.685	3.0	1.2699	74.820	2.3	1.2680	74.405	3.2	1.2740
74.950	2.0	1.2661						
77.425	1.7	1.2317				77.245	3.5	1.2341
77.685	1.4	1.2282	77.465	1.4	1.2311	77.470	2.2	1.2311
78.020	1.4	1.2238	77.960	1.1	1.2245	77.730	1.7	1.2276

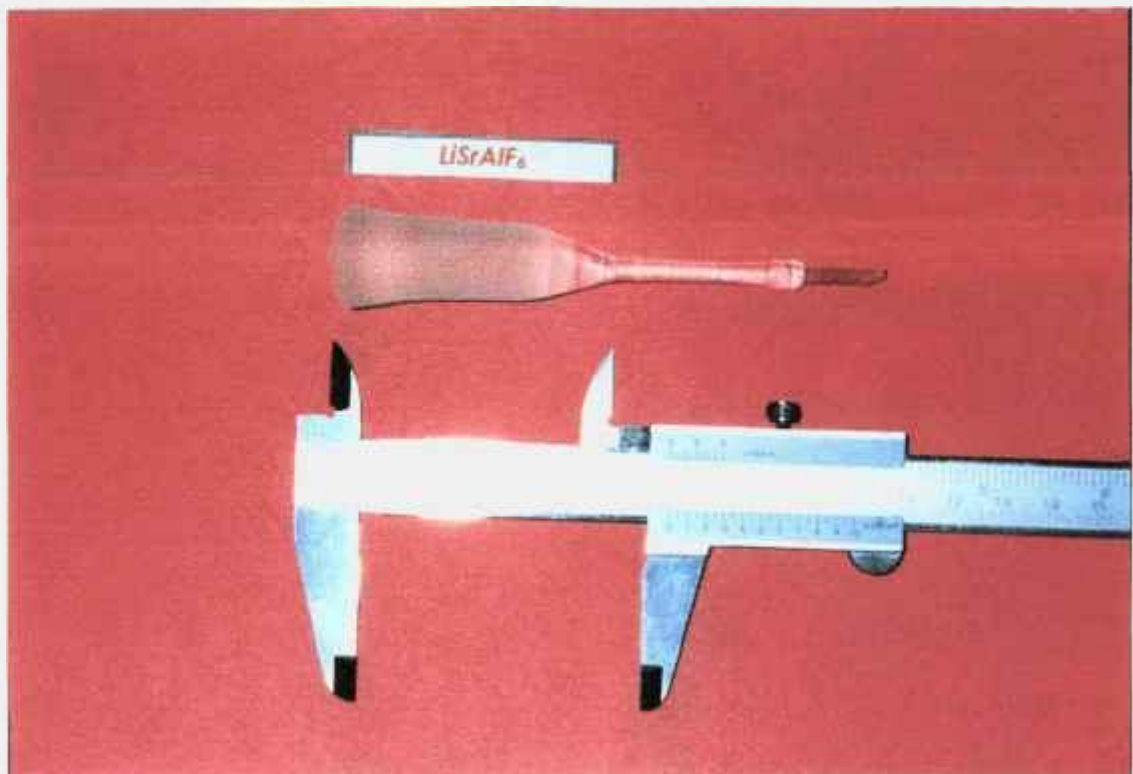


Figura 5.12. Fotografia do LiSAF crescido pelo método Czochralski.

5.2.2. LiSAF:Cr^{3+} : determinação do perfil de concentração de Cr^{3+}

Os lingotes dopados sintetizados com concentrações nominais de 1, 2 e 3 mol% de CrF_3 , descritos no item 5.1.2, foram submetidos ao processo de refino por zona após serem triturados e misturados homogeneamente. Os parâmetros experimentais utilizados foram os mesmos adotados no processamento do LiSAF puro, entretanto, utilizou-se apenas um ciclo térmico. O objetivo desta experiência foi obter informações da distribuição de cromo ao longo dos lingotes a fim de avaliar o coeficiente de segregação desta impureza no LiSAF.

Os lingotes refinados, mostrados na *Figura 5.13*, não apresentaram variações de coloração como observado nos lingotes sintetizados (faixa verde escura na parte inferior). O lingote refinado com concentração nominal de 1 mol% de Cr^{3+} apresentou duas regiões distintas: a primeira região ligeiramente opaca e a segunda região longa e transparente ($\approx 75\%$ do comprimento total), correspondente a fase estequiométrica LiSAF:Cr. O lingote refinado com concentração nominal de 2 mol% de Cr^{3+} apresentou

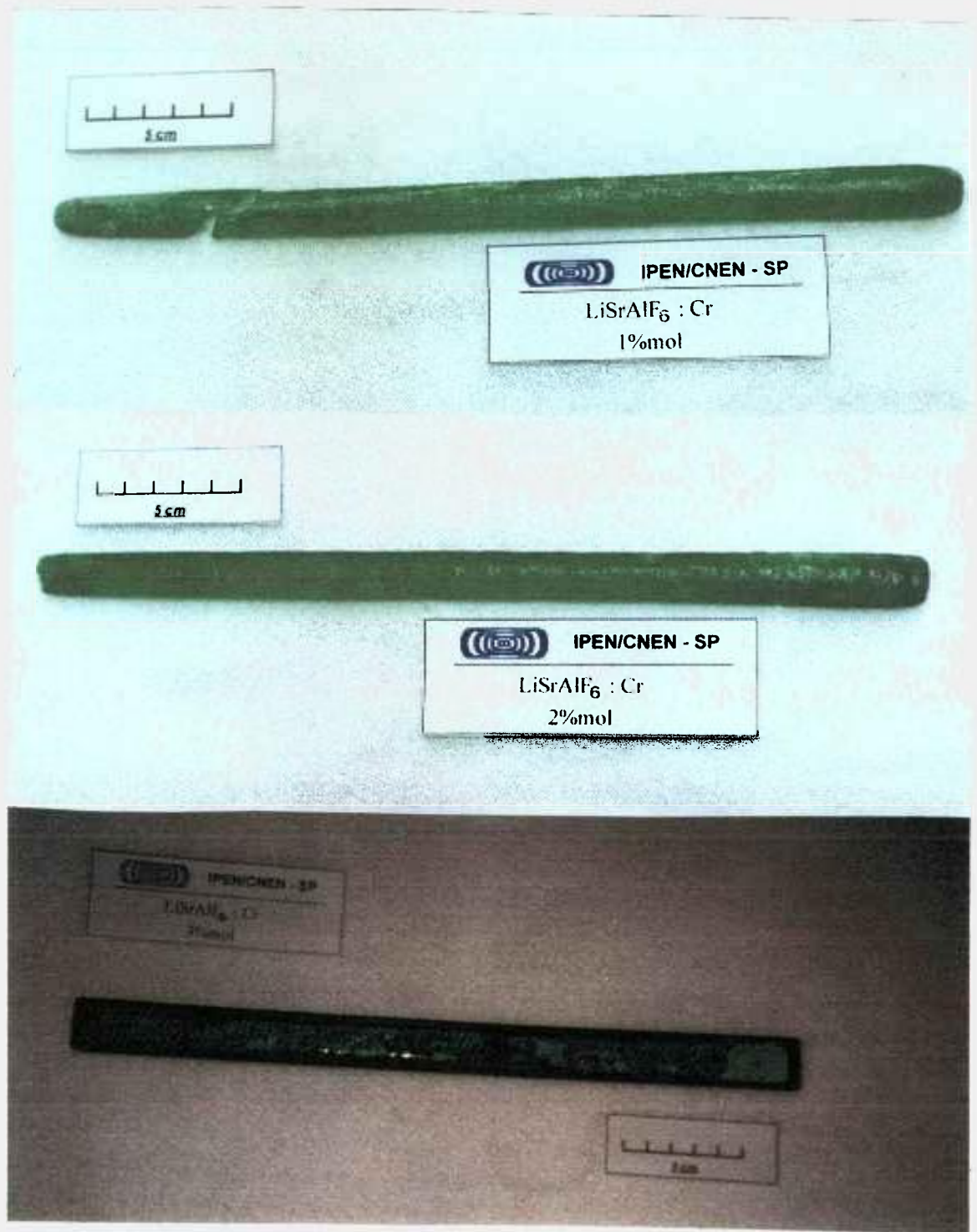


Figura 5.13 - Fotografia dos lingotes de LiSAF: Cr refinados.

aparência análoga ao lingote anterior, exceto na região final correspondente a uma porção não transparente. No entanto, o terceiro lingote refinado (concentração nominal de 3 mol%) apresenta inicialmente, uma longa região transparente seguida por uma região opaca de maior comprimento do que a observada no lingote refinado com concentração nominal de 2 mol%

Foram analisadas 7 amostras retiradas ao longo de cada lingote dopado refinado. Na *Tabela 5.9* são apresentados os resultados das análises de FRX destas amostras. Apesar das irregularidades observadas nos lingotes refinados nota-se que o cromo está distribuído de maneira quase uniforme ao longo dos mesmos, o que sugere um coeficiente de segregação próximo a unidade para esta impureza no LiSAF. As distribuições de Cr^{3+} ao longo dos lingotes refinados são apresentadas nos gráficos das *Figuras 5.14, 5.15 e 5.16*.

Tabela 5.9 - Análise de fluorescência de raios-X do LiSAF: Cr^{3+} refinado com 1, 2 e 3 mol% de Cr^{3+} ($I = 25$ mm, $L = 294$ mm).

Concentração nominal		1 mol%	2 mol%	3 mol%
Amostra	x_i (mm)	C_S (mol%)	C_S (mol%)	C_S (mol%)
1	42	0,8258	1,5672	2,1644
2	84	0,8635	1,6281	2,1776
3	126	0,9044	1,6569	2,1799
4	168	0,8878	1,6246	2,0858
5	210	0,8788	1,7007	2,1475
6	252	0,9676	1,7409	2,7827
7	294	1,0568	1,7299	2,7571

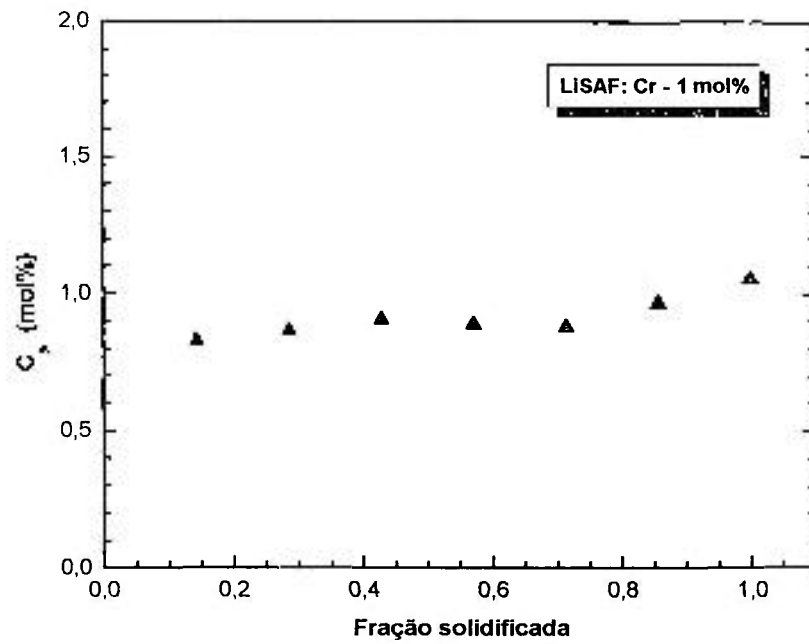


Figura 5.14 - Distribuição de Cr^{3+} ao longo do lingote de LiSAF:Cr $^{3+}$ refinado com concentração nominal de 1 mol% de Cr^{3+} .

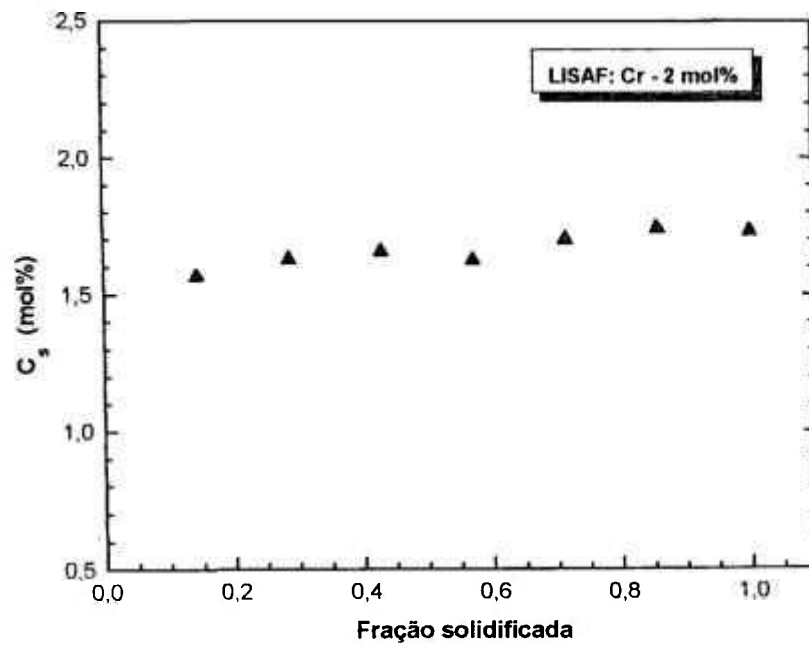


Figura 5.15 - Distribuição de Cr^{3+} ao longo do lingote de LiSAF:Cr $^{3+}$ refinado com concentração nominal de 2 mol% de Cr^{3+} .

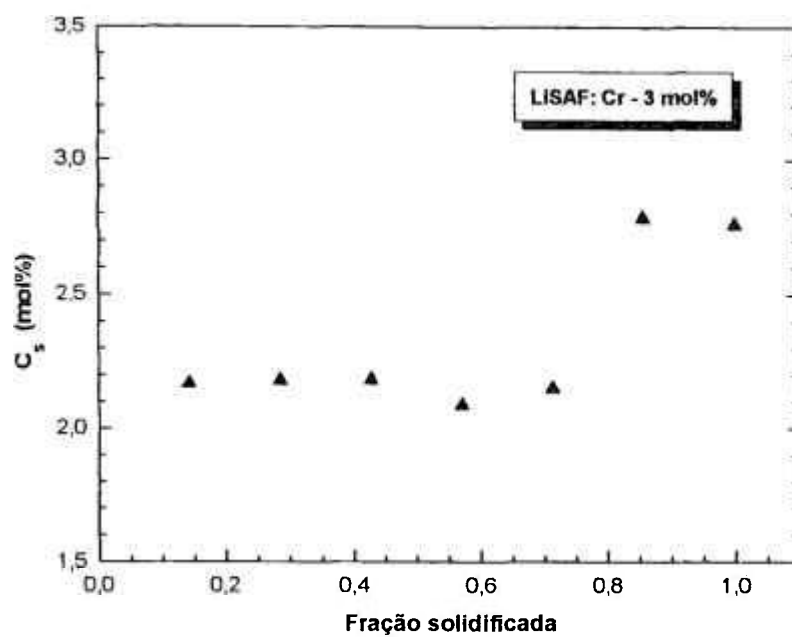


Figura 5.16- Distribuição de Cr^{3+} ao longo do lingote de LISAF:Cr $^{3+}$ refinado com concentração nominal de 3 mol% de Cr^{3+} .

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi o estudo dos processos de preparação dos compostos BaLiF_3 (BLF) e LiSrAlF_6 (LiSAF), puros e dopados com Ni^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente, destinados ao crescimento de cristais laser ativos. O BLF:Ni^{2+} é um meio laser ativo em potencial e o mesmo vem sendo estudado, nos últimos anos, por diversos grupos da Divisão de Materiais Optoeletrônicos do IPEN, em projeto conjunto de desenvolvimento de novos meios laser ativos. O LiSAF:Cr^{3+} é uma matriz laser relativamente nova, que tem atraído considerável atenção como um meio de ganho para uso em sistemas lasers totalmente de estado sólido para geração de pulsos ultracurtos, sendo iniciado com este trabalho estudos para a obtenção destes cristais no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN.

Os compostos BLF e BLF:Ni^{2+} foram sintetizados e purificados a partir do método de refino por zona. A fase BLF, devido a fusão incongruente, somente pode ser obtida a partir de uma mistura não estequiométrica de BaF_2 :LiF. Nas experiências de crescimento Czochralski, a composição inicial de partida para a obtenção desta fase é $\text{BaF}_2(43\%):\text{LiF}(57\%)$. Na preparação do BLF pelo processo de refino por zona, observou-se que o aproveitamento máximo do lingote (rendimento de 76%) ocorre para

a estequiometria de partida $\text{BaF}_2(44\%):\text{LiF}(56\%)$. A eficiência do processo é dada pela razão entre o volume da fase estequiométrica e o volume total do lingote obtido.

O estudo do comportamento térmico do BLF purificado permitiu uma comparação da estequiometria ao longo do lingote com o diagrama de fases do material. A porção central do material refinado corresponde, conforme esperado, à fase estequiométrica BLF com pureza adequada ao crescimento de cristais laser ativos. A análise térmica do BLF mostrou, ainda, que na temperatura de fusão, a taxa de evaporação do material é desprezível, não sendo observadas variações da estequiometria por este efeito. Os materiais preparados nesta etapa foram utilizados no crescimento Czochralski de amostras espectroscópicas de BLF dopados com Ni^{2+} , Co^{2+} e Pb^{2+} .

Os lingotes de BLF:Ni^{2+} sintetizados sob fluxo de HF apresentaram níquel metálico sobre a superfície. O uso desta atmosfera reativa não elimina totalmente os efeitos de redução e oxidação do NiF_2 . Nos lingotes de BLF:Ni^{2+} refinados este problema não foi observado, indicando que após a incorporação do níquel na matriz, os efeitos de redução e oxidação são eliminados sob atmosfera de HF. Entretanto, a substituição do LiF por NiF_2 provocou um desvio na estequiometria reduzindo o rendimento da fase BLF:Ni^{2+} no processo de refino por zona.

O coeficiente de segregação do Ni^{2+} no BLF é da ordem de 0,1. Isto indica que a impureza Ni^{2+} não é facilmente introduzida nesta matriz. A baixa incorporação de níquel, relatada na literatura para o crescimento Czochralski do BLF:Ni^{2+} , não é decorrente apenas da formação de filme metálico na superfície do líquido em fusão, pela redução do NiF_2 mas, também, do baixo coeficiente de segregação desta impureza. Contudo, neste estudo obteve-se maiores concentrações de níquel nos lingotes refinados do que nos cristais obtidos pelo método Czochralski.

Foi possível sintetizar e purificar os compostos LiSAF e LiSAF:Cr^{3+} através da metodologia desenvolvida neste estudo. Neste processo, observou-se que o LiSAF apresenta fusão congruente mas, desvios da estequiometria inicial ocorrem facilmente devido a alta evaporação de um dos componentes logo após a fusão do material. Este efeito foi melhor evidenciado no estudo do processo de refino por zona do material puro. Os lingotes refinados com 4, 5 e 6 ciclos térmicos apresentaram grau de purificação aproximadamente similares, contudo, a partir do 5º ciclo térmico registrou-se um desvio da estequiometria, o qual tornava-se mais acentuado com o aumento do número de

ciclos térmicos. Cristais de LiSAF, com boa qualidade óptica, foram crescidos pelo método Czochralski.

Notou-se uma grande dificuldade no controle do processo de síntese do LiSAF:Cr³⁺. O dopante CrF₃ não mantém a estabilidade química ao ser aquecido, e o cromo pode assumir diversas valências. Conforme observação visual (coloração) e resultados de difração de raios-X, os lingotes obtidos apresentaram regiões com fases não homogêneas. Um estudo aprofundado das condições de síntese não pode ser concluído neste trabalho e constitui umas das sugestões para estudos futuros. As fases formadas no processo podem ser avaliadas através da utilização do método de Rietveld por simulação e refinamento estrutural.

Apesar dos problemas observados na síntese do LiSAF:Cr³⁺ os lingotes dopados obtidos no refino por zona mostraram-se transparentes, com aparência homogênea, sem alteração de coloração na região de fase estequiométrica do lingote. A distribuição de Cr³⁺ medida ao longo dos lingotes mostrou-se aproximadamente uniforme, indicando que o coeficiente de segregação do cromo nesta matriz está próximo da unidade.

Outra contribuição importante deste trabalho foi a montagem, no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN, de novos sistemas de síntese e de refino por zona, com reator de níquel, para a síntese e purificação de fluoretos dopados com íons metais de transição. O sistema de refino por zona é totalmente automatizado e permite programação e controle dos ciclos térmicos através de microcomputador.

No decorrer deste estudo instalou-se, também, no Laboratório de Crescimento de Cristais, um sistema de Análise Térmica (TG/DTA simultâneo), sendo estabelecida metodologia para utilização desta técnica na otimização dos processos de síntese e refino por zona de fluoretos para aplicações ópticas. A técnica de DTA é um método efetivo para caracterizar os efeitos de contaminação nestes materiais e verificar o comportamento da fusão, congruente ou não, que está diretamente relacionado à tais efeitos. Em geral, técnicas padrões de difração de raios-X e espectroscopia de emissão atômica não são sensíveis aos níveis de contaminação evidenciados pelas medidas por DTA.

CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFIA

1. BRAUCH, U.; DÜRR., U. Centres in KZnF_3 : Cr^{3+} - A tunable solid state NIR - laser, *Opt. Commun.*, **49**: 61, 1984.
2. JOHNSON, L. F.; GUGGENHEIM, H. J.; BAHN D. Phonon-terminated laser emission from Ni^{2+} ions in KMgF_3 , *Opt. Lett.*, **8**: 371, 1983.
3. PRADO, L.; VIEIRA JR, N. D.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; GESLAND, J. Y.; Optical properties of $\text{Pb}^{+}(1)$ centers in BaLiF_3 crystals, *Sol. State. Comm.*, **87** (1): 41, 1993.
4. PRADO, L.; VIEIRA JR, N. D.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; DENIS, J. P.; TERCIER, N.; BLANZAT, B. Temporal dependence of the emission band of $\text{Pb}^{+}(1)$ color centers in BaLiF_3 : Pb crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (4): 413, 1996.
5. DUARTE, M.; MARTINS, E.; BALDOCHI, S. L.; VIEIRA JR., N. D.; VIEIRA, M. M. F. Propriedades ópticas de íons de Co^{2+} na matriz BaLiF_3 , *Anais VI Simposio Estadual de Lasers e Aplicações*, São Carlos, SP, Brasil, 96, 1994.
6. MARTINS, E.; VIEIRA JR., N. D.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; GESLAND, J. Y. Optical spectroscopy properties of BaLiF_3 doped with Ni^{2+} , *J. Lumin.*, **62**: 281, 1994.
7. PAYNE, S. A.; CHASE, L. L.; NEWKIRK, H. W.; SMITH, L. K.; KRUPKE, W. F. LiCaAlF_6 : Cr^{3+} : A promising new solid-state laser material, *IEEE J. Quantum Electron.*, **24** (11): 2243, 1988.
8. PAYNE, S. A.; CHASE, L. L.; SMITH, L. K.; KWAY, W. L.; NEWKIRK, H. W. Laser performance of LiSrAlF_6 : Cr^{3+} , *J. Appl. Phys.*, **66** (3): 1051, 1989.
9. CASSANHO, A.; JENSEN, H. P.; UMYSKOV, A.; SHCHERBAKOV, I. A. Synthesis and crystal growth of Cr^{3+} : LiSrGaF_6 , *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, CHASE, L. L. and PINTO, A. A. (Eds.), Santa Fé, NM, 2, 1992.

10. MARTINS, E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; VIEIRA JR., N. D.; LUCI, A.; CASALBONI, M.; GRASSANO, U. M.; BALDACHINI, G.; CREMONA, M.; MONTEREALI, R. M.; KRAUSZ, E.; RILEY, M. Fine structure of the absorption and emission spectra of Ni²⁺-ions in BaLiF₃, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **135**: 15, 1995.
11. BALDOCHI, S. L.; SANTO, A. M. E.; MARTINS, E.; DUARTE, M.; VIEIRA, M. M. F.; VIEIRA JR., N. D.; MORATO, S. P. Growth and characterization of BaLiF₃: TM (Ni²⁺, Co²⁺) for laser applications, *J. Crystal Growth*, **166**: 375, 1996.
12. FRENCH, P. M.; MELLISH, R.; TAYLOR, J. R.; DELFYETTE, P. J.; FLOREZ, L. T. All-solid-state diode pumped modelocked Cr: LiSAF laser, *Electron. Letters.*, **29** (14): 1262. 1993.
13. MOISSAN (1886); apud: O'DONNELL, T. A. in: *Inorganic Chemistry: The chemistry of fluorine*, MAXWELL, R. (Ed), **5**, cap. 1, Pergamon Press, 2^a ed., 1975.
14. O'DONNELL, T. A. in: *Inorganic Chemistry: The chemistry of fluorine*, MAXWELL, R. (Ed), **5**, cap. 1, Pergamon Press, 2^a ed., 1975.
15. Comitê de Ácido Fluorídrico da Comissão para Movimentação de Produtos Especiais do Instituto Brasileiro de Petróleo in: *Manual de ácido fluorídrico*, **12**, 1978.
16. HODGE, H. C.; SMITH, F. A. in: *Fluorine Chemistry*, SIMONS, J. H. (Ed.), **4**, Academic Press, 1965.
17. POULAIN, M.; LEBULLENGER, R.; SAAD, M. Synthesis of high purity fluorides by wet chemistry, *J. Non-crystalline Solids*, **140**: 57, 1992.
18. LEBULLENGER, R.; POULAIN, M. Room temperature synthesis of fluoride glasses, *J. Non-crystalline Solids*, **184**: 166, 1995.
19. CARVALHO, C. A. A. Síntese dos compostos Ln(F₃C-COO)₃ · 2(3-picolina-n-óxido).xH₂O: Caracterização por técnicas espectroscópicas e termoanalíticas. *Tese de doutoramento*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1992.
20. MATOS, J. R. (comunicação particular). Laboratório de Análise Térmica "Prof. Ivo Giolito", Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo - IQUSP, 1996.
21. GRANEC, J.; LOZANO, L. in: *Preparative Methods: Inorganic Solid Fluorides - Chemistry and Physics*, HAGENMULLER, P. (Ed.), cap. 2, Academic Press Inc., 1985.
22. GAKLE, P S in: *Design Handbook for Fluorine Ground: Handling Equipment*, WADD Tech. Rep. 60159, sect. 8, 1960.

23. PASTOR, R. C. Effect of RAP purification on materials characterization, *J. Crystal Growth*, **75**: 54, 1986.
24. PASTOR, R. C.; ROBINSON, M. Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere: Part III, *Mat. Res. Bull.*, **11**: 1327, 1976.
25. ANDRADE, E. N. da C.; ROSCOE, R. Glide in metal single crystals, *Proc. Phys. Soc.*, **49**: 152, 1937.
26. PFANN, W. G. Principles of zone melting, *Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, **194**: 747, 1952.
27. PFANN, W. G. in: *Zone Melting*, John Wiley & Sons Inc., cap.2, 1958.
28. PAMPLIN, B. R. in: *Crystal Growth*, Pergamon Press, cap. 4, 1975.
29. TILLER, W. A. in: *The science of Crystallization: Macroscopic phenomena and defect generation*, cap. 4, Cambridge University Press, 1991.
30. BRIDGMAN, P. W., *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, **60**: 305, 1925; apud: PAMPLIN, B. R. (Ed.) in: *Crystal Growth*, Pergamon Press, cap. 4, 1975.
31. LORD, N. W., *Trans. A.I.M.E.*, **197**: 1531, 1953; apud: PAMPLIN, B. R. (Ed.) in: *Crystal Growth*, Pergamon Press, cap. 4, 1975.
32. REISS, H., *Trans. A.I.M.E.*, **200**: 1053, 1954; apud: PAMPLIN, B. R. (Ed.) in: *Crystal Growth*, Pergamon Press, cap. 4, 1975.
33. CHAVES, R. R. Desenvolvimento e avaliação de um método semi-contínuo de fusão zonal e sua aplicação na recuperação de índio, *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, São Paulo, 1997.
34. CARAM, R.; BERTAZZOLI, R.; GARCIA, A. Purificação de metais e compostos orgânicos por fusão zonal: Uma otimização, *Metalurgia - ABM*, **40**: 322, 1984.
35. RODWAY, G. H.; HUNT, J. D. Optimizing Zone Refining, *J. Crystal Growth*, **97**: 680, 1989.
36. BOUMRICHE, A. Structure et dynamique de la perovskite inversée BaLiF₃, *Tese Doutorado*, Université Du Maine, Le Mans, France, 1989.
37. NEUHAUS, A.; HOLZ, H. G.; KLEIN, H. D. Zur einkristallzüchtung von kongruent und inkongruent schmelzenden 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*, **53**: 163, 1967.

38. BUCKHALOVA, G. A.; YAGUB'YAN, E. S., *Neorg. Mater.*, **3** (6): 1096, 1967; apud: LEVIN, E. M. in: Phase diagrams for ceramicists, V, Section D III, American ceramic Society, 1983.
39. AGULYANSKII, A. I.; BESSONOVA, V. A., *Zh. Neorg. Khim.*, **27** (4): 1029, 1982 - *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **27** (4): 579, 1982, apud: LEVIN, E. M. in: Phase diagrams for ceramicists, V, Section D III, American ceramic Society, 1983.
40. HAUSSÜHL, S.; LECKEBUSCH, R.; RECKER, K. Elastische und thermoelastische konstanten des LiBaF_3 , *Z. Naturforsch.*, **27** (A): 1022, 1972.
41. BALDOCHI, S. L. Síntese e crescimento de cristais de BaLiF_3 puros e dopados com Pb, *Tese Doutorado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, 1993.
42. DUARTE, M.; VIEIRA, M. M. F.; BALDOCHI, S. L. Thermal diffusivity of BaLiF_3 crystals, *Materials Science and Engineering*, **B25**: 133, 1994.
43. LECKEBUSCH, R.; NEUHAUS, A.; RECKER, K. Züchtung von reinen und dotierten einkristallen des inkongruent schmelzenden LiBaF_3 und ihre absorptionspektrometrische untersuchung, *J. Crystal Growth*, **16**: 10, 1972.
44. BALDOCHI, S. L.; GESLAND, J. Y. Crystal growth of pure and lead doped barium-lithium fluoride, *Mat. Res. Bull.*, **27**: 891, 1992.
45. CZOCHRALSKI, J. *Z. Phys. Chem.*, **92**: 219, 1927; apud: HURLE, D T J in: Crystal pulling from the melt, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
46. CHADWICK, A. V.; DAVIS, S. R.; LIMA, J. F. de; VALÉRIO, M. E. G.; BALDOCHI, S. L. An EXAFS study of the Ni dopant site in BaLiF_3 , *J. Phys.: Condensed Matter*, **8**: 10679, 1996.
47. JACKSON, R. A.; VALERIO, M. E. G.; LIMA, J. F. de Computer Modelling of BaLiF_3 : 1. Interionic potentials and intrinsic defects, *J. Phys.: Condensed Matter*, **8**: 10931, 1996.
48. SCHAFFERS, K. I.; KEZLER, D. A. Structure of LiSrAlF_6 , *Acta Cryst.*, **C47**: 18, 1991.
49. PAYNE, S. A.; CHASE, L. L.; WILKE, G. D. Optical spectroscopy of the new laser materials, $\text{LiSrAlF}_6: \text{Cr}^{3+}$ and $\text{LiCaAlF}_6: \text{Cr}^{3+}$, *J. Lumin.*, **44**: 167, 1989.
50. PAYNE, S. A.; CHASE, L. L.; SMITH, L. K.; KWAY, W. L.; NEWKIRK, H. W. Alexandrite-laser-pumped Cr^{3+} : LiSrAlF_6 , *J. Appl. Phys.*, **66**: 1180, 1991.
51. SMITH, L. K.; PAYNE, S. A.; KRUPKE, W. F.; DELOACHE, L. D. Laser emission from the transition-metal compound LiSrAlF_6 , *Opt. Lett.*, **18** (3): 200, 1993.

52. PERRY, M. D.; PAYNE, S. A.; DITMIRE, T.; BEACH, R.; QUARLES, G. J.; IGNATUK, W.; OLSON, R.; WESTON, J. Better materials trigger Cr: LiSAF laser development, *Laser Focus World*, No. Sept.: 85, 1993.
53. KWAY, W. L.; ROPP, B.; TASSANO, J. B. Characterization of the LiSr(Al, Cr)F₆ solid solution for Cr-laser applications, *J. Crystal Growth*, **128**: 1036, 1993.
54. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P. Otimização do processo de obtenção do BaLiF₃ puro e dopado com metais de transição para aplicações ópticas, *Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico*, **19**: 28, 1995.
55. International Confederation for Thermal Analysis - ICTA, 1965.
56. WIDMANN, G.; RIESSEN, R. in: Thermal Analysis: Terms, methods, applications, OEHEME, F. (Ed.), Hüthig, 1987.
57. WENDLANDT, W. W. in: Chemical Analysis: Thermal analysis, **19**, ELVIN, P. J.; WINEFORDNER, J. D. (Eds.), John Wiley & Sons Inc., 3^a ed., cap. 2, 1986.
58. ZHU, Y. T.; DEVELETIAN, J. H.; MANTHIRAM, A. Application of differential thermal analysis to solid-solid transitions in phase diagram determination, *J. Phase Equilibria*, **15** (1): 37, 1994.
59. POPE, M. I.; JUDD, M. D. in: Differential Thermal Analysis: A guide to the technique and its applications, Heyden & Son Ltd., 2^a ed., cap. 3, 1980.
60. ROSENQVIST, T. in: Principles of extractive metallurgy: Thermodynamics of oxide reduction, cap.9, McGraw Hill Ltda., 1974.
61. LIPTAY, G. in: Atlas of thermoanalytical curves, **1**, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
62. MORATO, S. P.; COURROL, L. C.; GOMES, L.; KALINOV, V.; SCHADAREVICH, A. Me²⁺OH⁻ complexes control in lithium fluoride, *Phys. Status Solidi*, **163** (B): K61, 1991.
63. NICHOLLS, D. in: Inorganic Chemistry: The chemistry of iron, cobalt and nickel, **24**, Pergamon Press, 2^a ed., 1975.
64. BALDOCHI, S. L.; SANTO, A. M. E.; MARTINS, E.; DUARTE, M.; VIEIRA, M. M. F.; VIEIRA JR., N. D.; MORATO, S. P. Growth and characterization of BaLiF₃: TM (Ni²⁺, Co²⁺) for laser applications, *J. Crystal Growth*, **166**: 375, 1996.
65. BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; SANTO, A. M. do E.; MORATO, S. P. Síntese e purificação de fluoretos para o crescimento de cristais laser ativos, Anais do V *Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações*, 284, São Paulo, SP, 1992.

66. WANKLYN, B. M. The flux growth of crystals of some fluorides (AlF_3 , CrF_3 , NiF_2 , KNiF_3 , CoF_2 and KCoF_3), *J. Crystal Growth*, **5**: 279, 1969.

APÊNDICE A

Diagramas de fases: Solubilidade e formação das fases

A *Figura A.1* apresenta um diagrama de fases binário do tipo $A_{(1-x)}B_x$, onde $(1-x)$ e x são as frações molares dos componentes A e B, no qual há solubilidade total dos componentes nas fases líquida e sólida. Este diagrama é conhecido como diagrama monotético ou isomorfo. A curva s permite obter a composição do sólido, enquanto que a curva l permite obter a composição do líquido, chamadas de curvas *solidus* e *liquidus*, respectivamente. Estas curvas dividem o diagrama em três regiões. Na região acima da linha *liquidus*, todo o composto está na fase líquida enquanto que abaixo da linha *solidus*, todo o composto está na fase sólida. Na região entre as linhas *solidus* e *liquidus*, o sólido coexiste em equilíbrio termodinâmico com o líquido.

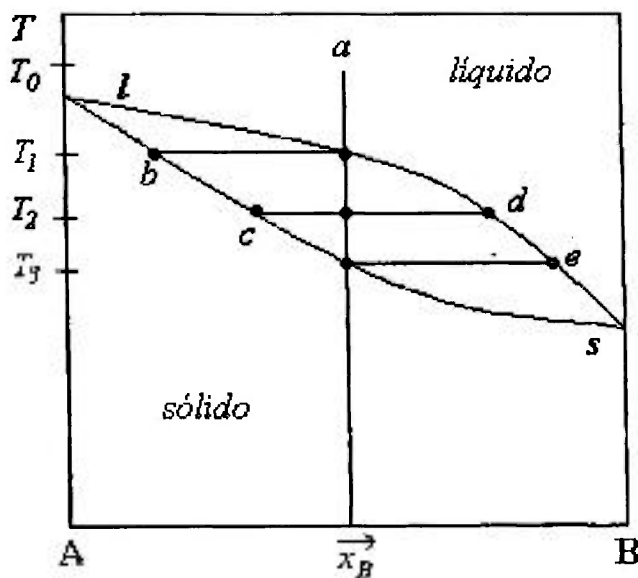


Figura A.1 - Diagrama de fases esquemático de um composto binário $A_{(1-x)}B_x$ com solubilidade total na fase sólida (diagrama monotético).

Consideremos o resfriamento de um composto binário da *Figura A.1*, com composição inicial a . Na temperatura T_0 , observa-se apenas a presença da fase líquida. Na temperatura T_1 , observa-se o primeiro ponto de interseção entre a linha vertical de

composição a , chamada de *isopleta*, com a linha *liquidus*. Nesta temperatura, observa-se a formação do primeiro sólido de composição b . Dando continuidade ao resfriamento do sistema até que a temperatura T_2 seja alcançada, a condição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida, implica que as fases possuem composições diferentes. A composição do sólido em T_2 é dada em c , enquanto a composição do líquido, em d . Diminuindo-se ainda mais a temperatura do sistema, é alcançada a temperatura T_3 . Nesta temperatura, a última quantidade de líquido de composição e , será utilizada para formar um sólido de composição a . No final do processo o sistema se tornará novamente homogêneo, isto é, constituído de uma única fase sólida de mesma composição que o líquido inicial, uma vez que considera-se que o soluto se distribuirá homogeneamente por toda a fase sólida através dos processos de difusão.

Nos sistemas reais, os processos de difusão na fase sólida são muito lentos quando comparados aos processos de difusão na fase líquida. Esta heterogeneidade de soluto na fase sólida provoca um desvio da idealidade. Na maior parte destes sistemas, existe uma solubilidade limitada das espécies atômicas. Devido à este limite de solubilidade, ocorre a formação de fases com composição e/ou estruturas diferentes no sólido. Neste caso, observa-se a formação dos diagramas eutético e peritético, assim como o aparecimento de fases intermediárias nos diagramas de fases.

Sistema eutético

O diagrama esquemático apresentado na *Figura A.2*, representa um sistema eutético simples com total imiscibilidade das fases sólidas. Neste tipo de solução, a fase α é formada pelo componente A puro e a fase β pelo componente B puro.

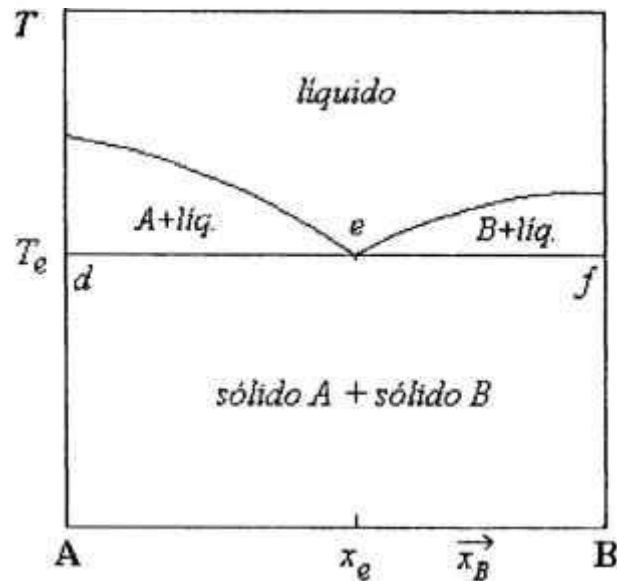
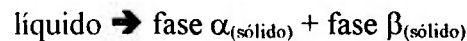


Figura A.2 - Diagrama esquemático de um composto binário com total imiscibilidade dos componentes no sólido.

Conforme o diagrama mostrado na *Figura A.2*, as curvas *liquidus* das fases α e β , se interceptam na temperatura T_e , denominada temperatura eutética. A composição x_e é chamada de eutética. O ponto de interseção entre T_e e x_e é chamado de ponto eutético, *e*. A reação eutética implica na formação de duas fases sólidas à partir da solução líquida:



Um ponto sobre \overline{ef} representa o sólido B puro em equilíbrio com uma solução de composição x_e . Entretanto, um ponto sobre \overline{de} , representa o sólido A puro em equilíbrio com a solução de composição x_e . A solução líquida de composição eutética x_e encontra-se em equilíbrio com ambos sólidos puros A e B.

No ponto eutético, o número de graus de liberdade que o sistema pode assumir é nulo e, a partir deste ponto, o sistema é invariante. Abaixo da linha \overline{def} , chamada de linha isoterma, encontram-se os pontos representativos dos estados em que existe uma mistura dos sólidos A puro e B puro. Portanto, a mistura eutética não é um composto, o que revela o seu caráter heterogêneo. O ponto eutético refere-se, ainda, ao menor ponto de fusão do sólido no diagrama de fases.

Os exemplos discutidos nas Figuras A.1 e A.2, são esquemas básicos onde observa-se completa miscibilidade ou completa imiscibilidade, respectivamente, no estado sólido. No entanto, a maioria das soluções sólidas apresentam uma solubilidade parcial no estado sólido. Neste tipo de solução, existe uma faixa limite de solubilidade máxima do componente B na fase α e de A na fase β , conforme pode ser observado no diagrama esquematizado na Figura A.3.

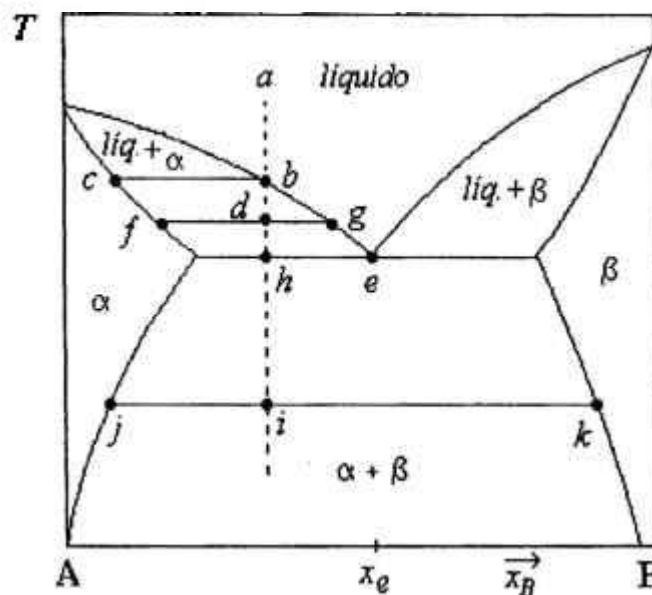


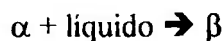
Figura A.3 - Diagrama esquemático de um composto binário com solubilidade parcial no sólido.

Da mesma forma como foi tratado no sistema monotético, é possível estudar a solidificação de um composto deste tipo à partir de uma composição inicial da solução líquida, a . A fase α apresenta a solução sólida de B em A, enquanto que a fase β apresenta a solução sólida de A em B. Inicialmente, em T_0 observa-se apenas a presença da solução líquida homogênea de composição a . Resfriando-se o líquido até a temperatura correspondente ao ponto b , aparecem os primeiros sólidos da fase α com composição c . Com o abaixamento da temperatura, ocorre uma variação da composição do sólido e do líquido. Quando é atingida a temperatura correspondente ao ponto d , a fase sólida α de composição f está em equilíbrio com a solução líquida de composição g . Quando o sistema atinge a temperatura correspondente ao ponto h , a solução líquida

atinge o ponto de composição eutética x_e . À partir deste ponto, os primeiros cristais da fase β são formados; as fases α , β e líquido coexistem e o sistema passa a ser invariante. Na temperatura correspondente ao ponto i , coexistem duas soluções sólidas: a fase α de composição j e a fase β de composição k . Os pontos da solução sólida entre os pontos j e k , com as fases $\alpha + \beta$, representam estados em que as duas fases sólidas estão saturadas, isto é, as duas fases α e β , coexistem em equilíbrio. Na linha isopleta de composição a , na qual segue os pontos $b-d-h-i$, a quantidade de cada uma das fases presentes pode ser determinada pela regra das alavancas.

Sistema peritético

Na *Figura A.4* é apresentado um diagrama de fases esquemático nas vizinhanças de um ponto peritético de um composto binário. Os princípios previamente discutidos são aplicáveis também à interpretação deste sistema. O processo de resfriamento de uma solução líquida de composição inicial C_0 resultará, inicialmente, na solidificação da fase α com composição b , de acordo com a curva *solidus ac*. Por outro lado, a composição do líquido segue a curva *liquidus ae*. Na temperatura indicada pela linha isoterma \overline{ce} , o sólido formado em c , reage com o líquido restante para formar uma nova solução sólida β no ponto d . Isto é, no ponto peritético tem-se a formação de uma fase sólida β segundo a reação:



À partir deste ponto, a fase sólida β segue a curva *solidus df*.

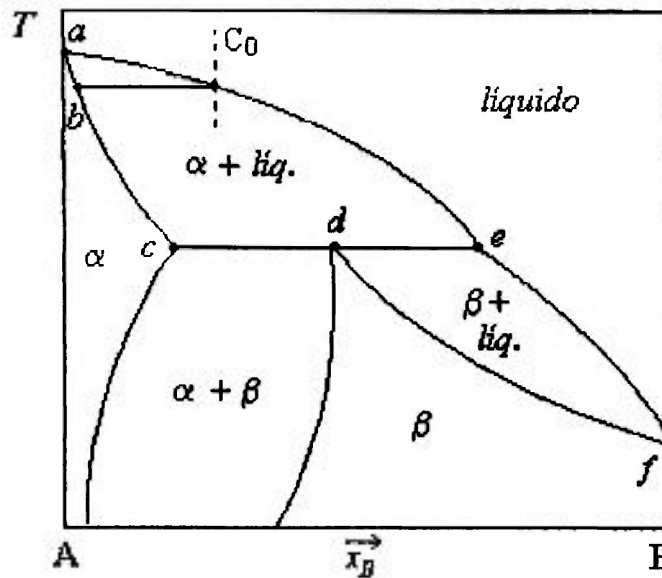


Figura A.4 - Diagrama de fases esquemático nas vizinhanças do ponto peritético de um composto binário.

Normalmente, a reação peritética é lenta, pois depende primariamente das taxas de difusão dos átomos entre as fases existentes. Em geral, tratando-se de sistemas fora do equilíbrio, não há tempo suficiente para que toda a solução sólida α possa reagir com o líquido para formar a solução sólida β . A composição das fases sofre variação somente na interface sólido-líquido, onde a reação peritética realmente ocorre. A estrutura final consiste, usualmente, da nucleação primária do sólido α cercado por uma camada β , que se formou como resultado da reação peritética, como mostra esquematicamente a *Figura A.5*.

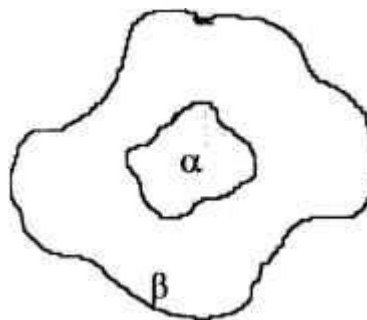


Figura A.5 - Representação esquemática de uma estrutura nucleada de um composto peritético.

Compostos com fases intermediárias

Nos sistemas binários, também pode ocorrer a formação de uma ou mais fases sólidas a partir da mistura de A e B, chamadas de fases intermediárias. Tais compostos solidificam-se a uma composição bem definida, estequiométrica ou não. Devido a este fato, a presença de um ou mais compostos intermediários dá origem a um diagrama de fases que consiste de dois ou mais sistemas separados (*Figura A.6*).

De maneira análoga aos sólidos de composição eutética, os compostos intermediários fundem-se à uma temperatura fixa, sem se dissociar, originando uma fase líquida de igual composição do sólido original. Nestas condições, o composto apresenta fusão congruente, como acontece com o composto intermediário A_3B da *Figura 2.6*. Uma exceção é verificada quando o composto é formado à partir da reação peritética, como no caso do composto intermediário AB_3 do mesmo diagrama. O ponto de fusão deste composto está abaixo do ponto de fusão de um dos seus constituintes. Isto implica que, durante a fusão, o composto se decompõe em uma outra fase sólida e em um líquido cuja a composição é diferente do composto sólido original. Nestas condições, diz-se que o composto apresenta fusão incongruente.

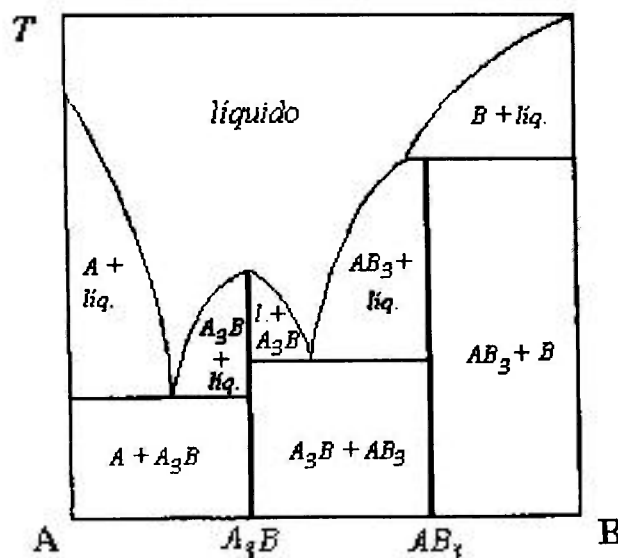


Figura A.6 - Representação esquemática de um diagrama de fases binário com formação de compostos intermediários.

APÊNDICE B

Publicações e participações em congressos

(Produção científica sobre o tema)

I - Publicações em periódicos

1. BALDOCHI, S. L.; SANTO, A. M. E.; MARTINS, E.; DUARTE, VIEIRA, M.; M. M. F.; VIEIRA JR., N. D.; MORATO, S.P. Growth and Characterization of BaLiF₃:TM (TM=Ni,Co) for laser applications, *Journal of Crystal Growth*, **166**: 375-379, 1996.
2. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S.P. Otimização do Processo de Obtenção do BaLiF₃ Puro e Dopado com Metais de Transição para Aplicações Ópticas, *Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico*, **19**: 28-29, 1995.

II - Participação em congressos internacionais

1. BALDOCHI, S. L.; SANTO, A. M. E.; MARTINS, E.; DUARTE, M.; VIEIRA, M. M. F.; VIEIRA JR., N. D.; MORATO, S. P. Growth and Characterization of BaLiF₃:TM (TM=Ni,Co) for Laser Applications, *XI International Conference on Crystal Growth*, The Hague, The Netherlands, June, 1995.

III - Comunicações apresentadas em congressos e simpósios nacionais

1. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; MATOS, J. do R. Estudo de Cristais Laser Ativos Através da Análise Térmica: LiSrAlF₆, *XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Águas de Lindoia, SP, Setembro, 1996.
2. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; MATOS, J. do R. Estudo de Cristais Laser Ativos Através da Análise Térmica, *Encontro de Análise Térmica*, Escola de Farmácia e Odontologia de Alfenas - EFOA, Alfenas, MG, Março, 1996.
3. Santo, A. M. E.; BUSTAMANTE, A.N.P.; BALDOCHI, S.L.; MORATO, S.P. Síntese e Purificação de LiMAIF₆ para Crescimento de Cristais, *II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais*, São José dos Campos, SP, Outubro, 1995.

4. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S.P. Otimização do Processo de Obtenção do BaLiF₃ Puro e Dopado e com Metais de Transição para Aplicações Ópticas, *XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, MG, Junho, 1995.
5. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; FERREIRA, V.; MORATO, S. P. Caracterização de BaLiF₃ puro e dopado com íons de metais de transição para otimização do processo de obtenção de monocristais para aplicações óticas, *I Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais*, Belo Horizonte, MG, Novembro, 1994.
6. BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; SANTO, A. M. E.; BUSTAMANTE, A. N. Pino; MORATO, S. P. Cristais para aplicações Laser: Síntese, Purificação e Crescimento, *I Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais*, Belo Horizonte, MG, Novembro, 1994.
7. BUSTAMANTE, A. N. P.; SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P. Síntese e Crescimento de Monocristais de LiSrAlF₆: Cr, *VI Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações*, Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, Outubro, 1994.
8. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P. Purificação e Crescimento de Monocristais de BaLiF₃: Ni, *XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, MG, Junho, 1994.
9. BUSTAMANTE, A. N. P.; SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P. Crescimento de Fluoretos em Atmosferas Reativas pelo Método de Bridgman Estático, *XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, MG, Junho, 1994.

IV - Trabalhos submetidos

1. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P. Ni²⁺ distribution in BaLiF₃ crystals prepared by zone melting technique, *12th International Conference on Crystal Growth (ICCG-12)*, Jerusalem, Israel, July (1998).
2. SANTO, A. M. E.; BALDOCHI, S. L.; Morato, S. P. Zone melting study of LiSrAlF₆:Cr³⁺ by thermal analysis, *12th International Conference on Crystal Growth (ICCG-12)*, Jerusalem, Israel, July, 1998.