INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Análise Térmica e Equilíbrios de Fase no
Sistema BaF_2 - YF_3**

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura

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

Orientadora:
Dra. Sonia Licia Baldochi

São Paulo
2008

"There are two possible outcomes: If the result confirms the hypothesis, then you've made a measurement. If the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery".

- Enrico Fermi

A meus pais.

Agradecimentos

À Dra. Sonia Baldochi por quase seis anos de orientação, até o momento.

Aos Drs. Mário Valério, Vera Mazzochi e Detleff Klimm pela participação direta neste trabalho.

A todos os colegas do CLA, especialmente aos demais alunos do Laboratório de Crescimento de Cristais, pelo grande apoio ao longo do Mestrado.

A todos aqueles que contribuíram para este trabalho de alguma forma, até mesmo com uma palavra amiga.

Análise Térmica e Equilíbrios de Fase no Sistema BaF_2 - YF_3

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura

Resumo

Realizou-se, neste trabalho, uma investigação do sistema binário BaF_2 - YF_3 com o objetivo de esclarecer o comportamento térmico e os equilíbrios de fase em torno do composto BaY_2F_8 , um requisito importante para a obtenção de cristais de alta qualidade. Diversas amostras mistas de composições entre 58 e 80 mol% YF_3 foram sintetizadas mediante fusão sob atmosfera reativa; os fluoretos de partida foram obtidos através da hidrofluorinação de óxido de ítrio e de carbonato de bário de alta pureza. Empregou-se análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva para caracterizar as amostras. Experiências de crescimento de cristais pelo método da fusão por zona também foram realizadas para examinar o diagrama de fases do sistema. Devido à grande vulnerabilidade do YF_3 à contaminação por oxigênio e do problema da sobreposição dos eventos térmicos que ocorrem próximos à fusão do BaY_2F_8 , antes de ser possível investigar o sistema em si através de análise térmica foi necessário determinar as condições ótimas para os ensaios com estas técnicas. O método de Rietveld foi empregado para determinação quantitativa das fases presentes nas amostras a partir dos difratogramas correspondentes, e para o cálculo dos parâmetros de rede do BaY_2F_8 . Foram observadas importantes discrepâncias entre os resultados obtidos através das várias técnicas de caracterização e os diagramas de fase encontrados na literatura: foram detectadas diferenças nas temperaturas de transições de fase e encontrou-se evidências de que o BaY_2F_8 funde incongruentemente. Com base nestes resultados, propôs-se um diagrama de fases parcial do sistema que engloba a faixa de composições estudada no trabalho e que leva em consideração as discrepâncias observadas.

Thermal Analysis and Phase Equilibria in the BaF₂-YF₃ System

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura

Abstract

An investigation of the BaF₂-YF₃ binary system was performed in this work with the objective of clarifying the thermal behavior and phase equilibria surrounding the BaY₂F₈ compound, an important requisite for obtaining high quality crystals. Several mixed samples of compositions ranging between 58 and 80 mol% YF₃ were synthesized under a reactive atmosphere; the starting compounds were obtained through the hydrofluorination of high purity yttrium oxide and barium carbonate. Differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy were employed in order to characterize the samples. Crystal growth through the zone melting method was also performed in order to examine the system's phase diagram. An assessment of the optimal experimental conditions for thermal analysis was required prior to the investigation of the system itself due to the strong vulnerability of YF₃ to oxygen contamination and the problem of the overlapping of thermal events near the melting of BaY₂F₈. The Rietveld method was used for the quantitative determination of the phases present in the samples based on the corresponding diffraction patterns, and for the calculation of BaY₂F₈'s lattice parameters. Important discrepancies between results from the many characterization techniques and the phase diagrams found in the literature were observed: differences in the phase transition temperatures were detected and evidence that BaY₂F₈ melts incongruently was found. A partial phase diagram that cover the composition range studied in this work and which reflects the observed discrepancies was proposed based on these results.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	8
Capítulo 2 – O sistema BaF_2-YF_3	12
2.1 – O BaF_2	12
2.2 – O YF_3	12
2.3 – O BaY_2F_8 (BAYF)	14
2.4 – O $Ba_{4\pm x} Y_{3\pm x} F_{17\pm x}$ e o $BaYF_5$	16
2.5 – Diagramas de Fase	18
Capítulo 3 – Técnicas e Métodos	27
3.1 – Hidrofluorinação e Síntese de Fluoretos	27
3.2 – Análise Térmica	29
3.3 - Difração de Raios-X e método de Rietveld	35
3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura	38
3.5 – Fusão Zonal	39
Capítulo 4 – Procedimentos, Resultados e Discussão ...	43
4.1 - Preparação de Amostras	43
4.2 - DTA.....	48
4.3 - DSC	60
4.4 – Fusão por Zona.....	77
4.5 - Difração de Raios X	81
4.6 – MEV e EDS	98
Capítulo 5 – Conclusões	130
Apêndice: Produção Científica (2006-2008)	133
Referências	134

Índice de Figuras:

Figura 1: Diagrama de fases do sistema BaF ₂ -YF ₃ [20, 22].	19
Figura 2: Campos de fases em torno do BAYF [29].	22
Figura 3: Diagrama do sistema BaF ₂ -YF ₃ ; versão de Ippolitov <i>et al.</i> [33].	24
Figura 4: Desenho esquemático de um DSC de fluxo de calor [53].	30
Figura 5: Desenho esquemático de aparelho DTA [53].	31
Figura 6: Pico térmico (fusão do ouro) em curva DSC obtida experimentalmente	32
Figura 7: Diagrama de fases hipotético e curvas DTA de várias composições [52].	34
Figura 8: a) diagrama de fases hipotético e b) distribuição de fases após FZ [64].	41
Figura 9: a) diagrama de fases hipotético e b) distribuição de fases após FZ [64].	41
Figura 10: Desenho esquemático do sistema de síntese do LCC.	43
Figura 11: Curvas DTA (10K/min) de três amostras do primeiro lote.	50
Figura 12: Curvas DTA (10K/min) de três amostras do primeiro lote.	50
Figura 13: Curvas DTA (10K/min) de três amostras do primeiro lote.	51
Figura 14: Curvas TG (10K/min) de três amostras do primeiro lote.	51
Figura 15: Curvas DTA (40K/min) de três amostras do primeiro lote.	52
Figura 16: Curvas DTA (40K/min) de três amostras do primeiro lote.	52
Figura 17: Curvas DTA (40K/min) de três amostras do primeiro lote.	53
Figura 18: Curvas TG (40K/min) de três amostras do primeiro lote.	54
Figura 19: Curvas DTA/TG (40K/min) de fluoreto de bário puro.	55
Figura 20: Curvas DTA/TG (40K/min) de fluoreto de ítrio puro.	56
Figura 21: Curvas DTA (40K/min) consecutivas de YF ₃ .	57
Figura 22: Curva TG de YF ₃ puro e progressão da temperatura.	58
Figura 23: Curvas DTA de três amostras do segundo lote.	59
Figura 24: Curvas TG (10K/min) de uma amostra do lote 2.	61
Figura 25: Curvas TG (10K/min) de uma amostra do lote 2.	61
Figura 26: Curvas DSC (10K/min) de dois aquecimentos subsequentes.	63
Figura 27: Curvas DSC (10K/min) da segunda corrida da amostra 66,67% YF ₃ .	64
Figura 28: Curvas DSC (10K/min) de três amostras do lote 2.	65
Figura 29: Curvas DSC (10K/min) de três amostras do lote 2.	65
Figura 30: Curvas DSC (10K/min) de três amostras do lote 2.	66
Figura 31: Comparação de curvas DTA e DSC.	67
Figura 32: Curvas DSC (10K/min e 1K/min) de dois aquecimentos subsequentes.	68
Figura 33: Curvas DSC de cristal de BAYF e da amostra 66,67% YF ₃ .	70
Figura 34: Curvas DSC de BAYF puro com diferentes porta-amostras.	71
Figura 35: Curvas DSC de aquecimento a 5K/min de várias amostras.	72
Figura 36: Curvas DSC de aquecimento a 5 e 10K/min da mesma amostra.	73
Figura 37: Ajuste de picos da amostra 58% YF ₃ com o programa PKS.	74
Figura 38: Proposta de um diagrama de fases parcial do sistema BaF ₂ -YF ₃ .	76
Figura 39: Desenho esquemático do forno de FZ do LCC.	78
Figura 40: Lingote resultante da experiência de FZ com material de composição 1 : 2...	80
Figura 41: Difratoograma da amostra 78% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	82
Figura 42: Difratoograma da amostra 77% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	83
Figura 43: Difratoograma da amostra 67,67% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	83
Figura 44: Difratoograma da amostra 66,67% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	84
Figura 45: Difratoograma da amostra 61% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	84
Figura 46: Difratoograma da amostra 60% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	85
Figura 47: Difratoograma da amostra 59% YF ₃ (lote 2) com ajuste por Rietveld.	85

Figura 48: Difratoograma da amostra 76% YF_3 (lote 5) com ajuste por Rietveld.	86
Figura 49: Difratoograma da amostra 66% YF_3 (lote 5) com ajuste por Rietveld.	86
Figura 50: Difratoograma da amostra 65,67% YF_3 (lote 5) com ajuste por Rietveld.	87
Figura 51: Difratoograma de fatia do lingote 1 : 1 com ajuste por Rietveld.	87
Figura 52: Micrografia da amostra 64,67% YF_3 (aumento de 30x).	103
Figura 53: Micrografia da amostra 64,67% YF_3 (aumento de 100x).	103
Figura 54: Micrografia da amostra 62% YF_3 (aumento de 30x).	104
Figura 55: Micrografia da amostra 62% YF_3 (aumento de 200x).	104
Figura 56: Micrografia da amostra 58% YF_3 (aumento de 30x).	106
Figura 57: Micrografia da amostra 58% YF_3 (aumento de 200x).	106
Figura 58: Micrografia da amostra 68,67% YF_3 (aumento de 31x).	108
Figura 59: Micrografia da amostra 68,67% YF_3 (aumento de 200x).	108
Figura 60: Micrografia da amostra 75% YF_3 (aumento de 30x).	110
Figura 61: Micrografia da amostra 75% YF_3 (aumento de 400x).	110
Figura 62: Micrografia da amostra 79% YF_3 (aumento de 30x).	111
Figura 63: Micrografia da amostra 79% YF_3 (aumento de 100x).	111
Figura 64: Micrografia da amostra 71% YF_3 (aumento de 60x).	113
Figura 65: Micrografia da amostra 71% YF_3 (aumento de 500x).	113
Figura 66: Micrografia da amostra 74% YF_3 (aumento de 30x).	114
Figura 67: Micrografia da amostra 74% YF_3 (aumento de 350x).	114
Figura 68: Micrografia da amostra 80% YF_3 (aumento de 20x).	115
Figura 69: Micrografia da amostra 80% YF_3 (aumento de 200x).	116
Figura 70: Micrografia de uma fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 20x).	122
Figura 71: Micrografia de uma fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 50x, E. S.)... 122	
Figura 72: Micrografia de uma fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 1Kx)..... 123	
Figura 73: Micrografia da segunda fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 20x). 124	
Figura 74: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 2 (aumento de 20x). 125	
Figura 75: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 2 (aumento de 380x). 125	
Figura 76: Micrografia de uma fatia do começo do lingote 1 : 1 (aumento de 20x). 126	
Figura 77: Micrografia de uma fatia do meio do lingote 1 : 1 (aumento de 20x)..... 127	
Figura 78: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 1 (aumento de 20x). 128	
Figura 79: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 1 (aumento de 380x). 128	

Índices de Tabelas

Tabela 1: Fases presentes em cada campo do diagrama [20, 22].	20
Tabela 2: Pontos invariantes do diagrama [20, 22].	20
Tabela 3: Composições e nomenclatura das amostras de cada lote.....	45
Tabela 4: Resultados dos cálculos quantitativos de fases pelo método de Rietveld.....	88
Tabela 5: parâmetros de rede do BAYF.	97
Tabela 6: Quantificação atômica por EDS das fases em 3 amostras do lote 3.	101
Tabela 7: Quantificação atômica por EDS das fases em 3 amostras do lote 3.	107
Tabela 8: Quantificação atômica por EDS das fases das amostras do lote 5.....	117
Tabela 9: Quantificação atômica por EDS das fases das fatias do lingote 1 : 2.....	120
Tabela 10: Quantificação atômica por EDS das fases das fatias do lingote 1 : 1.....	129

Capítulo 1 – Introdução

O BaY_2F_8 (BAYF) é um composto de grande potencial para diversas aplicações em dispositivos ópticos do estado sólido [1], mediante dopagem com elementos do grupo das terras raras, apresentando importantes características espectroscópicas [2, 3, 4]. Atualmente, o composto se destaca em dois campos de aplicações: lasers do estado sólido e detectores de radiação.

Em virtude de propriedades como uma larga faixa de transparência (0,125-15 μm [5]) e energia de fônons extremamente baixa (espectro de 400 cm^{-1} de largura [6]), o BAYF é um material de grande interesse como matriz laser, mesmo quando comparado a outros fluoretos. Entre diversas outras qualidades, o BAYF apresenta propriedades ópticas e de condução térmica bastante adequadas à aplicação em dispositivos laser: sua condutividade é da ordem de 0.06 $\text{W/cm}^\circ\text{C}$, e sua estrutura monoclinica é capaz de compensar o efeito de lente térmica de forma mais eficiente do que os cristais de estrutura cúbica, como, por exemplo, o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [6]. A razoável facilidade da incorporação de certos íons terras raras, os quais são importantes meios laser ativos [2], também é um fator de grande relevância. Diversos estudos sobre o uso em sistemas laser de BAYF dopado com túlio [5], praseodímio e itérbio [7], érbio [8, 9], disprósio [8], e neodímio [6, 8, 9, 10] foram sendo publicados, recentemente

O BAYF dopado com lantanídeos também apresenta características promissoras de luminescência [3, 11, 12], incluindo um rendimento luminoso por partícula absorvida relativamente alto e a possibilidade de ajustar o comprimento de onda da emissão através da escolha do dopante [1]. Os estudos acerca destas propriedades do BAYF estão inseridos no contexto da investigação de diversos fluoretos mistos que incluem o elemento bário para aplicações como materiais cintiladores [11, 13, 14, 15]. O interesse nestes fluoretos se justifica em virtude das excelentes características de luminescência do fluoreto de bário, o qual é um material cintilador amplamente conhecido e utilizado em detectores [15, 16]. Entre outras qualidades, o BaF_2 apresenta um dos menores tempos de resposta dentre os cintiladores inorgânicos: o tempo de decaimento de seu principal mecanismo de luminescência é da ordem de 0,8 ns [17]. Não obstante, este fluoreto também possui propriedades deletérias, como baixa resistência mecânica, baixo poder de

absorção de partículas, e a existência de um segundo componente de luminescência que é intenso, porém muito mais lento (620 ns). A incorporação de elementos terras-raras trivalentes na estrutura do fluoreto de bário foi descrita por Kobayashi *et al.* [18, 19] como uma forma viável de atenuar estes problemas: além de alterar as propriedades mecânicas e de absorção deste material, suas propriedades e mecanismos de cintilação também são modificados, o que pode levar à extinção do segundo componente de luminescência.

A aplicação do BAYF como cintilador e, principalmente, sua aplicação como matriz laser dependem da obtenção de cristais de boa qualidade. Conseqüentemente, dependem também do entendimento de diagramas de fases do tipo p-T-x. Os processos de crescimento de cristais são realizados devido a transformações de fase, sendo que cada etapa é afetada pelo controle experimental dos seguintes parâmetros: pressão, temperatura e concentração de componentes e/ou dopantes. Em virtude disto, diagramas elaborados através da determinação experimental e/ou cálculos teóricos das relações de fases são um requisito fundamental para o desenvolvimento de cristais com propriedades otimizadas.

O sistema binário $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ foi extensivamente investigado nas décadas de 1970 e 1980 por pesquisadores da Academia de Ciências da URSS. Os trabalhos de autores como Tkachenko *et al.* [20, 21, 22] e Sobolev *et al.* [20, 22, 23, 24] constituíram um importantíssimo esforço no sentido de consolidar o entendimento dos equilíbrios de fase não apenas no $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$, mas também em várias famílias de sistemas relacionados: $\text{MF}_2\text{-LnF}_3$, com $\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr e Ba}$ e $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm-Lu}$ [20]. Estes estudos certamente não foram os primeiros a tentar elucidar o assunto, porém foram os primeiros a fazê-lo com completeza, produzindo diagramas de fase coerentes e buscando, inclusive, conciliar discrepâncias encontradas na literatura.

Desde então, muito poucos estudos envolvendo o sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ concentraram-se nas suas relações de fases, embora a caracterização e a aplicação de fluoretos mistos de bário e ítrio sejam tópicos abordados com razoável frequência.

A única publicação mais recente (1999) encontrada a respeito é de autoria de Achary et al. [25], e consistiu em uma investigação bastante meticulosa do sistema, mas restrita ao estudo por difração de raios-X de amostras resfriadas à temperatura ambiente.

Não obstante, certas questões relacionadas ao sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ persistem até hoje. O composto BaYF_5 é uma delas; Guggenheim e Johnson relataram a existência do BaYF_5 em uma publicação de 1969, que trata do crescimento de cristais deste composto (além de outros materiais) dopados com terras raras, e de suas características espectroscópicas [26]. Desde então, referências ao BaYF_5 têm aparecido na literatura. Cita-se, por exemplo, os estudos de Xingren *et al.* [27], sobre fluorescência e características espectroscópicas de íons de terras raras em cristais do composto; e de Liu *et al.* [28] sobre conversão ascendente (*upconversion*) em nanocristais de $\text{Er}^{3+}:\text{BaYF}_5$ em cerâmica vítrea. O diagrama de fases reportado por Tkachenko, Sobolev, *et al.* [20, 22], por outro lado, não contempla o BaYF_5 , uma vez que os vários estudos realizados pelos seus autores não confirmaram sua existência. Este composto, portanto, constitui um ponto de divergência.

Outra questão é o próprio comportamento térmico do BAYF. De acordo com a literatura [20, 22, 29], ele é relativamente complexo, sendo marcado por polimorfismo, mudando da estrutura monoclinica a uma ortorrômbica através de uma transição eutectóide, a temperaturas altas (920 ou 928°C), e pela formação de soluções sólidas ricas em YF_3 na faixa de temperaturas compreendida entre esta transição e a fusão do composto (960°C). Entretanto, não foi possível encontrar na literatura dados da observação direta destes dois fenômenos. Mesmo nos trabalhos que geraram o diagrama de fases [20, 22] mais completo do sistema, aparentemente ambos os fenômenos foram inferidos indiretamente. A ausência de observação destes fenômenos certamente se deve, em grande parte, às dificuldades intrínsecas da investigação térmica dos fluoretos em geral, como fortes efeitos de superresfriamento (supercooling) e a sensibilidade ao oxigênio. Mas também se deve a dificuldades particulares do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$: segundo os autores do diagrama, na faixa de composições em torno do BAYF, a sobreposição de eventos térmicos em temperaturas próximas à de sua fusão é

um grande obstáculo para a identificação e interpretação dos eventos individuais [22].

Em virtude de sua relevância na obtenção de cristais deste composto, a incerteza acerca do comportamento térmico do BAYF foi a principal motivação deste trabalho, o qual consistiu em uma revisão das relações de fase do sistema binário $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ focada nas composições próximas ao BAYF. A necessidade de uma nova investigação das relações de fases relacionadas à sua formação se mostrou necessária durante os vários estudos de crescimento deste composto realizados no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN, os quais revelaram discrepâncias importantes com relação aos diagramas de fases do sistema [20, 22] reportados na literatura.

As informações conhecidas acerca do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ são descritas no capítulo 2, com ênfase nos seus vários compostos e nos diagramas de fase encontrados na literatura. As técnicas e métodos empregados neste trabalho são brevemente abordados no capítulo 3. Os procedimentos experimentais e seus resultados são discutidos no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões acerca das observações experimentais levantadas neste estudo sobre o sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$.

Capítulo 2 – O sistema BaF₂-YF₃

2.1 – O BaF₂

Na forma cristalina, o fluoreto de bário tem estrutura semelhante à da fluorita (fluoreto de cálcio), isto é, cúbica, do grupo espacial *Fm3m*. O composto apresenta uma segunda estrutura cristalina que é estável apenas em altas pressões (12 GPa); esta estrutura é ortorrômbica, sendo que o grupo espacial é *Pnam*. As fichas cristalográficas de ambas as estruturas são reportadas em [30], e foram encontradas por meio do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database [31]).

No que concerne este estudo, em que não se considerou variações de pressão, nem temperaturas abaixo da ambiente, o BaF₂ não sofre transições de fase até a temperatura de fusão. Diversos valores diferentes para o ponto de fusão podem ser encontrados na literatura: 1280 °C [32], 1354 °C [22], 1340 °C [33], entre outros. Sua fusão é de caráter congruente.

O fluoreto de bário é capaz de incorporar quantidades consideráveis de átomos de diversos elementos da série dos lantanídeos em sua estrutura, formando soluções sólidas de fórmula geral Ba_{1-x}Y_xF_{2+x} [20, 21]. O mesmo ocorre em outros compostos com a estrutura da fluorita, como é o caso do fluoreto de cálcio, por exemplo [24]. A introdução dos átomos do grupo das terras raras no BaF₂ altera sua estrutura, formando o que se chama de uma “estrutura de defeitos” (*defect structure*) do tipo fluorita [34]. A solubilidade de alguns elementos (La, Ce, Pr, Nd) pode chegar a 50%, isto é, 0 < x < 0,5 [20, 34].

2.2 – O YF₃

Assim como a maioria dos outros trifluoretos de terras raras, o YF₃ apresenta dimorfismo [35]. A estrutura estável à temperatura ambiente é ortorrômbica, sendo que o grupo espacial é *Pnma*; comumente, esta fase é chamada de β-YF₃ [35, 36, 37]. Em altas temperaturas, o composto

aparentemente sofre uma transformação reconstitutiva de primeira ordem intensa, provavelmente acompanhada de uma variação apreciável em seu volume [38]. Acredita-se que a estrutura do YF_3 em altas temperaturas é hexagonal, do grupo espacial $p3m1$, semelhante à do $\alpha\text{-UO}_3$; esta segunda estrutura é comumente chamada de $\alpha\text{-YF}_3$ [36, 37]. A investigação da estrutura estável em altas temperaturas é dificultada pela sensibilidade do composto ao oxigênio, pelo efeito do superresfriamento (*supercooling*), que é intenso, e pela falta de sucesso em obter o $\alpha\text{-YF}_3$ à temperatura ambiente através de resfriamento brusco (*quenching*), até o momento [37].

Há certa inconsistência na literatura quanto à temperatura de fusão do YF_3 e, particularmente, quanto à temperatura de sua transição polimórfica. Em 1975, Sobolev *et al.* [37] fizeram um levantamento de alguns valores encontrados na literatura: 1155 °C, 1149 °C, 1148 °C, 1145 °C, 1144 °C, 1143 °C e 1135 °C para a temperatura de fusão, e 1080 °C, 1077 °C, 1065 °C, 1052 °C, 1050 °C, 1045 °C, 1040 °C para a temperatura da transição polimórfica. Os autores sugerem que a considerável inconsistência entre os relatos acerca da transição sólido-sólido muito provavelmente se deve à influência do oxigênio sobre o composto. A contaminação do YF_3 por oxigênio forma diversas fases de oxifluoretos; por exemplo, soluções sólidas de fórmula geral $\text{YO}_x\text{F}_{3-2x}$. O mesmo problema ocorre com o restante dos trifluoretos de terras raras. O dimorfismo dos elementos mais pesados da série dos lantanídeos, Sm-Lu, que apresentam a estrutura do $\beta\text{-YF}_3$ à temperatura ambiente [39], também é inconsistente na literatura. No caso do TbF_3 , do DyF_3 e do HoF_3 , por exemplo, originalmente se pensou que estes trifluoretos também apresentassem dimorfismo, embora posteriormente se comprovou que são monomórficos quando a contaminação por oxigênio é mínima [36].

O efeito de *supercooling* também deve ser parcialmente responsável pela baixa reprodutibilidade da temperatura de transição polimórfica no YF_3 e nos demais trifluoretos. Greis *et al.* [36] relataram diferenças da ordem de 20-150K se a temperatura da transição for determinada no aquecimento ou no resfriamento, para alguns trifluoretos.

Sobolev *et al.* [37] fizeram um estudo comparativo entre as temperaturas determinadas no resfriamento do YF_3 usando-se diferentes taxas térmicas e observaram uma diferença da ordem de 20K entre taxas menores do que 10K/min e a taxa de 60K/min.

Os trifluoretos de vários dos lantanídeos mais leves são capazes de incorporar átomos de Ba em sua estrutura, formando soluções sólidas. Não há relatos de que o mesmo ocorra com $\beta\text{-YF}_3$. Tkachenko *et al.* [22], no entanto, sugeriram que o bário seja solúvel no $\alpha\text{-YF}_3$; a forma geral desta fase seria $\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{F}_{3+y}$. Como todos os demais trifluoretos de terras raras, o YF_3 funde congruentemente.

A ficha cristalográfica do $\beta\text{-YF}_3$ é reportada no ICSD para internet [31, 40].

2.3 – O BaY_2F_8 (BAYF)

À temperatura ambiente, o BAYF cristalino tem estrutura monoclinica, sendo que o grupo espacial é $C2/m$. Segundo a literatura [20, 22, 29], o composto sofre uma transição polimórfica em temperatura próxima à fusão. A fase BAYF que é estável a altas temperaturas é denominada $\alpha\text{-BaY}_2\text{F}_8$; a estável a baixas temperaturas, $\beta\text{-BaY}_2\text{F}_8$.

Segundo Tkachenko *et al.* [22] e Ippolitov *et al.* [33], o BAYF forma soluções sólidas com excesso de YF_3 . Para Ippolitov *et al.*, as soluções sólidas existem em toda a faixa entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão do composto, embora a solubilidade seja significativa apenas em temperaturas muito próximas à fusão. Tkachenko *et al.* associaram a solubilidade do YF_3 no BAYF com a fase $\alpha\text{-BaY}_2\text{F}_8$, e sugeriram que as soluções sólidas existam apenas após a transição polimórfica, a altas temperaturas. Para ambos os autores, a solubilidade é pequena: a região de homogeneidade é menor do que 1-2 mol% de YF_3 .

Não se encontrou relatos de observações diretas da estrutura do α -BaY₂F₈. Na primeira publicação em que a existência da transição porlimórfica foi proposta (1977), Tkachenko *et al.* [22] sugeriram a possibilidade de que o BAYF de altas temperaturas poderia ter estrutura do tipo da tisonita/LaF₃: trigonal, $P3c1$. No artigo, os autores citam o comportamento de sistemas do tipo BaF₂-LnF₃ como o motivo da sugestão, sem entrar em detalhes. Em um artigo posterior (1982), Sobolev *et al.* [20] compararam os diagramas BaF₂-(Y, Ln)F₃ elaborados pela academia de Ciências da URSS e relataram que soluções sólidas do tipo Ba_{1-y}Ln_yF_{3+x} com a estrutura do LaF₃ ocorrem em diversos deles. Nos sistemas que contém lantanídeos mais leves, esta fase constitui uma extensão do composto terminal LnF₃. Por outro lado, nos sistemas contendo TbF₃, DyF₃ e HoF₃, os quais não apresentam a estrutura do LaF₃ quando puros, o campo da fase Ba_{1-y}Ln_yF_{3+y} ocorre desvinculado do trifluoreto terminal. O BaF₂-TbF₃ não possui composto do tipo BaLn₂F₈; no caso dos sistemas com Dy e Ho, entretanto, constatou-se que seus respectivos compostos BaLn₂F₈ se decompõem na fase sólida, a altas temperaturas, sendo que uma das fases formadas após a decomposição é a Ba_{1-y}Ln_yF_{3+x} com estrutura da tisonita/LaF₃.

Outra possibilidade bastante provável para o α -BaY₂F₈ seria a estrutura ortorrômbica, com grupo espacial $Pnma$. Esta é a estrutura que o BaLu₂F₈ apresenta a altas temperaturas, o que foi amplamente comprovado por Kaminskii *et al.*, que conseguiram crescer um monocristal desta fase [29]. De acordo com a referência [20], o BaYb₂F₈ também adquire esta estrutura a altas temperaturas e, possivelmente, o BaEr₂F₈ e o BaTm₂F₈ também.

Assim como o BaY₂F₈, todos os compostos BaLn₂F₈ apresentam estrutura monoclinica, à temperatura ambiente. Este tipo de composto não ocorre nos sistemas em que Ln=La-Tb; entre os lantanídeos, eles existem apenas nos sistemas em que Ln=Dy-Lu. Exceto no caso em que Ln=Dy e Ho, todos os BaLn₂F₈ também apresentam polimorfismo e fundem de forma congruente. [20]

Kaminskii *et al.* [29] afirmam que a transição polimórfica é o maior obstáculo para a obtenção de monocristais de BaLn_2F_8 de boa qualidade óptica. Os autores, no entanto, conciliaram os numerosos relatos de crescimentos bem sucedidos de cristais desses compostos com a transição sólido-sólido em função do fenômeno do superresfriamento (*supercooling*). A alteração da estrutura cristalina durante o processo de crescimento normalmente introduziria numerosos defeitos e levaria à formação de trincas, o que inviabilizaria a obtenção de monocristais de boa qualidade óptica e estrutural. O considerável *supercooling* que ocorre nestes cristais, contudo, permite que a transição polimórfica seja contornada em virtude de sua proximidade térmica com o ponto de fusão. Ou seja: enfatizando-se o *supercooling* através do ajuste do gradiente de temperatura na interface sólido-líquido, torna-se possível cristalizar os compostos BaLn_2F_8 diretamente na estrutura monoclinica. Kaminskii *et al.* [29] relataram que o cristal de $\alpha\text{-BaLu}_2\text{F}_8$ foi obtido pelo caminho inverso, isto é, usando-se um arranjo experimental que minimizou o *supercooling*. Para estabilizá-lo na estrutura estável a altas temperaturas, os autores fizeram *quenching* do cristal.

O banco de dados ICSD para Internet dispõe da ficha cristalográfica do $\beta\text{-BaY}_2\text{F}_8$ [31, 41].

2.4 – O $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ e o BaYF_5

Não foi possível encontrar na literatura dados muito específicos quanto à estrutura cristalina ou o comportamento térmico do composto BaYF_5 . Guggenheim e Johnson [26], os primeiros que obtiveram cristais de BaLnF_5 ($\text{Ln}=\text{Lu}$ e Y), relataram que esses compostos fundem entre 950 e 1000 °C e são uniaxiais com simetria trigonal $C3v$. Xingren *et al.* [27] relataram que o BaYF_5 tem estrutura cúbica e, presumivelmente, ponto de fusão abaixo de 1000 °C. Liu *et al.* [28] relataram que os nanocristais de BaYF_5 que eles obtiveram são tetragonais. Não se encontrou ficha cristalográfica completa para o BaYF_5 no ICSD [31], nem em outras fontes.

Em sua investigação dos sistemas $\text{BaF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$, Tkachenko, Sobolev, *et al.* [20, 22] não encontraram fases de composição Ba(Y, Ln)F_5 . Nos sistemas com Ln=Sm-Lu e no $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$, no entanto, esses autores detectaram a existência de um tipo de fase de composição muito próxima à Ba(Y, Ln)F_5 . Estas fases não são compostos linha, mas soluções sólidas de composição geral $\text{Ba}_{4\pm x}(\text{Y, Ln})_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$. A estrutura destas fases é derivada da estrutura da fluorita, mas com a cela unitária deformada em uma simetria trigonal. Nos sistemas com Ln=Sm, Gd e Tb , as soluções sólidas sofrem uma transformação polimórfica e adquirem, em temperaturas maiores, uma estrutura também derivada da fluorita, mas com deformação tetragonal. Não há mudança estrutural no aquecimento (ou resfriamento) dessas soluções sólidas com Ln=Tb-Lu , nem no sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$. Em todos os casos, a fusão das soluções sólidas é incongruente: elas se decompõem em um líquido mais a fase $\text{Ba}_{1-x}(\text{Y, Ln})_x\text{F}_{2+x}$ antes de atingir fusão total. De acordo com o trabalho de Tkachenko *et al.* [22], a fase se decompõe à temperatura de 1010 °C.

Em uma publicação de 1996, Maksimov *et al.* [42] descreveram seu estudo cristalográfico por difração de raios-X de cristais de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ e $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$, no qual concluíram que esses compostos são do grupo espacial $R\bar{3}3$. Segundo os autores, as amostras foram obtidas a partir de grãos monocristalinos resultantes do processo de crescimento pela técnica Bridgman, a partir de uma carga sólida equimolar. Segundo os autores, a composição dos cristais obtidos correspondia exatamente a 4 : 3 : 17. Uma vez que o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ e o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Yb}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ apresentam composição variável, os cristais investigados constituíram casos particulares destas fases. Embora B. P. Sobolev seja co-autor desse trabalho, o texto contradiz os diagramas de fases das referências [20, 22], também de sua autoria, sem oferecer explicação. Ao menos na versão em inglês do artigo, o comportamento da fusão das fases $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ e $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Yb}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ é descrito como tendo caráter congruente, o que é conflitante com as publicações prévias.

O trabalho de Maksimov é a origem da única ficha cristalográfica das soluções sólidas $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ encontrada no ICSD [31]

2.5 – Diagramas de Fases

O diagrama de fases do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ [20, 22] resultante dos trabalhos de Tkachenko, Sobolev, *et al.* é reproduzido na figura 1. Conforme se mencionou anteriormente, este diagrama contém todos os compostos mistos do sistema, exceto pelo BaYF_5 . O diagrama foi elaborado com base em resultados de análise térmica diferencial (DTA) e difração de raios-X (DRX) de amostras de composições entre 0% YF_3 e 100% YF_3 , isto é, toda a faixa de composições do sistema. As amostras investigadas por DRX foram aquecidas às temperaturas de 1008, 964, 925 e 877 °C e, após o equilíbrio ser atingido, as amostras foram arrefecidas bruscamente (*quenching*). Exceto pelo uso de curvas de aquecimento, as condições da análise térmica não são descritas na referência [22], e a procedência dos materiais também não. Segundo a referência, as condições experimentais usadas no estudo do $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ foram semelhantes às descritas em um artigo anterior [43] acerca do sistema $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$. No estudo deste outro sistema, os autores descrevem que foram usadas taxas variando entre 8-10 °C, e que os erros experimentais na determinação das temperaturas deveriam variar entre ± 5 a ± 10 °C. O CaF_2 usado para a preparação das amostras foi obtido através do crescimento de monocristais de qualidade óptica; o YF_3 foi obtido a partir do óxido de ítrio pelo método de Carlson e Schmidt, resultando em pureza melhor do que 99,97%.

No diagrama [20, 22], os círculos completamente preenchidos correspondem aos pontos experimentais. Os círculos parcialmente preenchidos indicam regiões de duas fases, e os círculos sem preenchimento indicam regiões monofásicas. O diagrama da figura 1 não é completamente idêntico ao original: os campos de fases do diagrama foram numerados (em vermelho) de 1 a 19. As fases presentes em cada um desses campos são apresentadas na tabela 1. Os pontos invariantes do sistema e as

composições e temperaturas em que eles ocorrem são resumidos na tabela 2.

Figura 1: Diagrama de fases do sistema BaF₂-YF₃ [20, 22].

Tabela 1: Fases presentes em cada campo do diagrama [20, 22].

#	Fases	#	Fases
1	$Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$	11	$L + \alpha BAYF$
2	$L + Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$	12	$L + \alpha BAYF$
3	$Ba_{1-x}Y_xF_{2+x} + Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$	13	$\alpha BAYF + \beta YF_3$
4	$Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$	14	$\beta BAYF + \beta YF_3$
5	$L + Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$	15	$L + \beta YF_3$
6	$Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x} + \alpha BAYF$	16	$L + Y_{1-y}Ba_yF_{3-y}$
7	$Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x} + \beta BAYF$	17	$Y_{1-y}Ba_yF_{3-y}$
8	$\beta BAYF$	18	$\beta YF_3 + Y_{1-y}Ba_yF_{3-y}$
9	$\beta BAYF + \alpha BAYF$	19	L
10	$\alpha BAYF$	-	-

Tabela 2: Pontos invariantes do diagrama [20, 22].

(mol% YF_3)	T (°C)	Tipo de Equilíbrio	Reação
0	1354	Fusão do BaF_2	$L \rightleftharpoons BaF_2$
40	1010	Peritético	$L + Ba_{1-x}Y_xF_{2+x} \rightleftharpoons Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$
60	946	Eutético	$L \rightleftharpoons Ba_{4\mp x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x} + \alpha BAYF$
66,6	960	Fusão congruente do α - BaY_2F_8 ($\alpha BAYF$)	$L \rightleftharpoons \alpha BAYF$
66,6	928	Transição polimórfica do BaY_2F_8 (BAYF)	$\alpha BAYF \rightleftharpoons \beta BAYF$
68	920	Decomposição Eutectóide	$\alpha BAYF \rightleftharpoons \beta BAYF + \beta YF_3$
77	940	Eutético	$L \rightleftharpoons \beta BAYF + \beta YF_3$
98	1064	Decomposição Eutectóide	$L + \beta YF_3 \rightleftharpoons Y_{1-y}Ba_yF_{3-y}$
100	1072	Transição polimórfica do YF_3	$\alpha YF_3 \rightleftharpoons \beta YF_3$
100	1132	Fusão do YF_3	$L \rightleftharpoons \alpha YF_3$

Cinco dos dezenove campos do diagrama correspondem a sólidos monofásicos: 1, 4, 8, 10 e 17. O campo 19 corresponde a líquido monofásico. Todos os demais contêm duas fases.

O campo 1 é extensão da fase terminal BaF_2 e corresponde às soluções sólidas de fórmula geral $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ com a estrutura da fluorita. O limite de solubilidade do YF_3 no BaF_2 é dado como sendo 35 mol%, à temperatura da transformação peritética: 1010°C. À temperatura ambiente, a solubilidade cai a ~25 mol%.

O campo 4 corresponde às soluções sólidas de fórmula $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ com estrutura romboédrica derivada da fluorita. O campo apresenta maior largura à temperatura do eutético vizinho, 954°C, em que a faixa de homogeneidade compreende o intervalo de 40-45 % YF_3 . À temperatura ambiente, o intervalo cai a 40-43 % YF_3 . Conforme se mencionou no item 2.4, a fusão desta fase é incongruente, sendo caracterizada por uma transição peritética.

Os campos 8 e 10 correspondem ao composto BAYF. O “campo” 8 é, na verdade, uma linha, já que o β -BAYF não forma soluções sólidas, de acordo com o diagrama. As fronteiras entre os campos 8, 9 e 10 podem ser melhor observadas na figura 2. Esta figura consiste na porção do diagrama que circunda o BAYF, e foi apresentada em uma publicação de Kaminskii *et al.* [29] para ilustrar o comportamento térmico do BAYF; a princípio, ela é inteiramente compatível com o diagrama [20, 22].

O α -BAYF existe em um campo de soluções sólidas: 10. Conforme mencionado anteriormente, a referência [22] sugere que a fase BAYF de altas temperaturas tenha estrutura da tisonita; no entanto, é bastante possível que ela tenha a estrutura ortorrômbica do α - BaLu_2F_8 [20]. A formação do α -BAYF não se dá por uma transição polimórfica simples, mas é caracterizada por uma transição eutectóide. Conseqüentemente, a temperatura em que a fase α é formada difere em cada lado do β -BAYF: 928°C em composições com excesso de BaF_2 e 928°C em composições com excesso de YF_3 . No campo 9, as fases α e β coexistem.

O campo 17 é uma extensão do α - YF_3 e corresponde às soluções sólidas com fórmula geral $\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{F}_{3+y}$.

Figura 2: Campos de fases em torno do BAYF [29].

Assim como invariavelmente ocorre com todos os diagramas de fases, o diagrama [20, 22] foi elaborado mediante diversas interpretações por parte dos autores, os quais muitas vezes inferiram equilíbrios e transições sem observação direta. Isto é inerente ao processo de mapeamento de um diagrama, embora muitas vezes leve a erros ou imprecisões.

É possível citar, por exemplo, que o desenho dos contornos de vários dos campos de fases não é acompanhado de pontos experimentais, conforme pode ser visto na figura 1. Isto é particularmente verdadeiro para as fronteiras dos campos monofásicos de soluções sólidas, que costumam ser difíceis de ser observadas por análise térmica.

Segundo os autores, a existência da formação de soluções sólidas a partir do β - YF_3 de altas temperaturas foi inferida com base na abrupta diferença de temperaturas entre a transição polimórfica do YF_3 puro (1072 $^\circ\text{C}$) e de composições com pequeno acréscimo de BaF_2 (1064 $^\circ\text{C}$). Tkachenko *et al.* concluíram que este salto sugere a existência de uma transição eutectóide naquela região do diagrama, o que explica os campos 16, 17 e 18.

O polimorfismo do BAYF constitui outra interpretação dos autores que não foi embasada através da observação direta dos fenômenos. No artigo em que o diagrama da figura 1 foi publicado [22], os autores comentaram que a transição

polimórfica foi inferida a partir do caráter difuso dos eventos térmicos correspondentes às transições eutéticas vizinhas ao BAYF. O artigo descreve que Tkachenko *et al.* puderam observar que estes eventos difusos eram causados por dois processos térmicos distintos, após realizarem ensaios DTA com diferentes taxas de aquecimento. Os autores propuseram que o processo desconhecido se deve ao polimorfismo do BAYF. Foi observada uma mudança pequena, à esquerda e à direita do BAYF, na temperatura em que o evento térmico ocorre. Aparentemente, foi por esta razão que os autores inferiram que o α -BAYF é formado através de uma transição eutectóide, ao invés de uma transição polimórfica mais simples. A formação de soluções sólidas do BAYF certamente foi associada pelos autores à fase α em função desta transição eutectóide.

Tkachenko *et al.* afirmaram que o processo desconhecido foi atribuído ao polimorfismo do BAYF não apenas em virtude de que suas tentativas de obter monocristais de BAYF terem sido infrutíferas, por causa da fragmentação dos espécimes, mas também com base em comparações com os sistemas binários $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$.

De fato, Sobolev *et al.* afirmaram na referência [20] que a determinação do caráter da fusão dos compostos BaLn_2F_8 com Ln=Er-Yb também foi dificultada pela sobreposição dos eventos térmicos, à semelhança do que ocorre com o BaY_2F_8 . Segundo relataram, no sistema com Ln=Yb foi possível separar este efeito em dois componentes durante o resfriamento realizado a taxas térmicas altas. Além disso, também puderam obter a fase BaYb_2F_8 de altas temperaturas através do *quenching* das amostras e confirmaram que sua estrutura é análoga à que o BaLu_2F_8 sabidamente adquire a altas temperaturas. Em virtude desta tendência, Sobolev *et al.* concluíram que todos os compostos BaLn_2F_8 apresentam polimorfismo, exceto nos casos em que Ln=Dy e Ho , nos quais os BaLn_2F_8 se decompõem na fase sólida.

Entretanto, não foi possível observar diretamente as estruturas de altas temperaturas do BaEr_2F_8 , do BaTm_2F_8 e do BaY_2F_8 . Além disso, os autores não observaram o mesmo alargamento dos efeitos térmicos nos ensaios DTA com monocristais de diversos BaLn_2F_8 monoclinicos, o que contrasta com seus resultados obtidos a partir de amostras mistas de BaF_2 e LnF_3 .

Em virtude da dificuldade de separar e identificar os eventos térmicos individuais na análise térmica das composições em torno dos BaLn_2F_8 , e a ambigüidade dos demais resultados, Sobolev *et al.* afirmaram na referência [20] que não descartam que a interpretação dos equilíbrios de fases nestas regiões dos diagramas pudesse mudar com investigações posteriores.

Enfatiza-se que a incerteza acerca do comportamento térmico do composto BAYF foi uma das grandes motivações para a revisão do sistema BaF_2 - YF_3 realizada neste trabalho.

Na publicação em que Tkachenko *et al.* apresentaram sua versão do diagrama de fases do sistema BaF_2 - LnF_3 , os autores mencionaram a existência de dois diagramas anteriores ao seu trabalho, um elaborado por Ippolitov e Maklachkov, e outro elaborado por Utsonomija *et al.* [22]. Foi possível encontrar o primeiro diagrama; uma reprodução dele é apresentada na figura 3.

Figura 3: Diagrama do sistema BaF_2 - YF_3 ; versão de Ippolitov *et al.* [33].

Esta versão do diagrama apresenta várias diferenças com relação à de Tkachenko *et al.* e é menos consistente e completa. A diferença mais marcante está relacionada à fase $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ e os campos vinculados a estas soluções

sólidas. Ippolitov e Maklachko encontraram uma fase intermediária desconhecida que foi chamada de “ α ”, mas não puderam identificar sua natureza, nem encontrar um campo monofásico associado a ela. Quase certamente, esta fase desconhecida corresponde à $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ identificada por Tkachenko *et al.*

Além disso, o diagrama da figura 3 não contempla formação de soluções sólidas a partir do YF_3 de altas temperaturas. A nomenclatura para as fases YF_3 é contrária ao que normalmente se usa: aqui, α descreve a fase de baixas temperaturas e β descreve a fase estável em altas temperaturas. Não há relação entre o α - YF_3 e a fase desconhecida.

As coordenadas de diversos pontos invariantes reconhecidos por ambos os diagramas apresentam pequenas diferenças. As temperaturas são sistematicamente maiores do que aquelas descritas por Tkachenko *et al.*, e a composição do eutético à direita do composto BAYF é 2 mol% menor.

O diagrama da figura 3 admite a formação de soluções sólidas do BAYF com excesso de YF_3 , mas o campo se estende até a temperatura ambiente. O diagrama não leva em consideração uma transição polimórfica do BAYF. O polimorfismo foi proposto pela primeira vez no trabalho de Tkachenko *et al.*, que é posterior ao trabalho de Ippolitov e Maklachko.

Ippolitov e Maklachko obtiveram o BaF_2 e o YF_3 a partir dos respectivos carbonatos, e investigaram amostras mistas por DTA e DRX. Em virtude do problema do *supercooling*, apenas as curvas de aquecimento foram empregadas na construção do diagrama. Não foi possível descobrir mais detalhes do procedimento experimental usado pelos autores.

Conforme já se mencionou, o único estudo mais recente acerca de relações de fase no sistema BaF_2 - YF_3 de que se teve notícia foi uma publicação de 1999 de Achary *et al.* [25], os quais caracterizaram diversas amostras mistas por meio de difração de raios-X. Suas amostras foram preparadas misturando-se mecanicamente os fluoretos de partida e compactando-os na forma de pequenas esferas de 300 mg, as quais foram embaladas em platina. Os fluoretos base foram obtidos a partir de óxido de ítrio e carbonato de bário. O trabalho de Achary *et al.* consistiu na investigação das fases formadas nas amostras, através da análise dos difratogramas, após elas serem submetidas a um regime controlado de temperatura: as esferas foram mantidas a 900 °C sob vácuo por 8h e resfriadas

a 2K/min até a temperatura ambiente. Os resultados deste trabalho foram bastante compatíveis com aqueles obtidos por Tkachenko, Sobolev *et al.* [20, 22] e, essencialmente, corroboraram, a baixas temperaturas, os campos 1, 3, 4, 7, 8, 14 da figura 1.

Os autores identificaram um total de 4 fases diferentes. Entre as amostras de composição 0% YF₃ e 25,81% YF₃, apenas uma fase foi encontrada: BaF₂, de estrutura cúbica do tipo da fluorita (campo 1). Entre as amostras de composição 29,51% YF₃ e 27,29% YF₃, duas fases foram encontradas; além do BaF₂, observou-se uma fase romboédrica, cuja estrutura é derivada da fluorita (campo 3). Apenas esta fase foi encontrada nas amostras de composição 41,38% YF₃ e 45,61% YF₃ (campo 4). A fase romboédrica foi achada juntamente com BAYF monoclinico entre as amostras de composição 50% YF₃ e 64,15% YF₃ (campo 5). Entre as amostras 69,23% YF₃ e 97,87% YF₃, além do BAYF monoclinico também se encontrou YF₃ ortorrômbico (campo 14). O BAYF foi encontrado como fase única apenas na composição estequiométrica (campo 8). Embora os autores não tenham mencionado isto explicitamente, está claro que a fase romboédrica corresponde à Ba_{4±x}Y_{3±x}F_{17±x} descrita por Tkachenko, Sobolev *et al.* [20, 22]. Com base em alterações dos parâmetros de rede das fases Ba_{4±x}Y_{3±x}F_{17±x} e BaF₂ em cada amostra, Achary *et al.* demonstraram que ambas formam soluções sólidas.

3 – Técnicas e Métodos

3.1 – Hidrofluorinação e Síntese de Fluoretos

A síntese de fluoretos através do método de hidrofluorinação consiste em uma reação gás-sólido entre ácido fluorídrico em forma gasosa e, normalmente, um óxido, cloreto ou carbonato [44]. Por exemplo, as reações [45] de formação do fluoreto de bário e o fluoreto de ítrio a partir, respectivamente, do carbonato e óxido desses elementos são descritas pelas equações (1) e (2):

O equilíbrio químico é deslocado em favor da formação dos compostos de interesse através do aquecimento a temperaturas apropriadas e o uso de um excesso de ácido fluorídrico gasoso. Os agentes reativos fluorados, particularmente o HF, são extremamente agressivos em altas temperaturas, de forma que o processo de hidrofluorinação exige peças e dispositivos feitos de materiais capazes de suportar a reatividade química dessas substâncias [46]. Tipicamente, a carga sólida é depositada em um cadinho ou navícula de platina, ouro, ou uma liga dos dois metais, e aquecida em um reator de inonel, monel, níquel ou platina. Conectores e a tubulação para o transporte dos gases são feitos de cobre ou aço inox para o caso de operação a baixas temperaturas [47]. A reação é efetuada sob fluxo de uma mistura de ácido fluorídrico gasoso (99,99%) e um gás inerte de alta pureza (5.0 analítico) e, preferencialmente, tratado quanto à presença de oxigênio e umidade. O fluxo não apenas disponibiliza um excesso permanente de HF à reação, mas também atua como gás de arraste para os produtos voláteis.

A síntese de fluoretos simples por hidrofluorinação apresenta sensível vantagem em comparação ao uso de compostos comerciais. Fluoretos obtidos comercialmente em geral contêm quantidades apreciáveis

de impurezas que podem ser deletérias às aplicações aos quais são destinados. Compostos comerciais de alta pureza (99,99% ou 99,999%) são, em geral, classificados dessa forma quanto à presença de cátions, não ânions; as concentrações de íons como OH^- e COH^- podem ser consideravelmente maiores, considerando-se o fato de que esses compostos são facilmente contaminados por umidade. Fluoretos comerciais também tendem a ser caros; sua síntese em laboratório produz compostos de melhor grau de pureza, com menor presença de umidade, e a um custo mais baixo. A hidrofluorinação também é vantajosa com relação a outros métodos de síntese, como a precipitação de fluoretos a partir de soluções aquosas, uma vez que a disponibilidade de óxidos, cloretos e carbonatos relativamente puros e na forma anidra é grande, e que o método em si é razoavelmente simples [44].

Fluoretos mais complexos como o BAYF podem ser sintetizados a partir dos seus componentes base em um processo semelhante à hidrofluorinação. A fusão e o subsequente resfriamento de uma mistura de quantidades apropriadas dos fluoretos base sob uma atmosfera reativa levam à formação do composto. O uso de vácuo ou uma atmosfera inerte na fusão tende a ser insuficiente para evitar completamente a oxidação do material, levando à incorporação de íons OH^- e à formação de óxidos em pequenas, porém significantes, quantidades [44].

Desta forma, obtêm-se materiais fluoretos de melhor qualidade mediante o uso de uma atmosfera reativa; isto é conhecido como RAP, *reactive atmosphere processing*, em inglês, ou processamento em atmosfera reativa, em português [48]. Diversas substâncias podem ser empregadas como atmosfera reativa, entre elas: CF_4 , C_2F_4 , SF_6 , BF_3 e o próprio HF. Cada um desses gases possui uma faixa ótima de temperatura para reação, e alguns podem introduzir diferentes impurezas no composto de interesse [49, 50]. As reações envolvidas nestes processos são dependentes das características químicas dos compostos envolvidos.

No processamento sob atmosfera reativa com HF, por exemplo, a incorporação de íons OH^- é minimizada tornando-se a pressão parcial do gás

reativo superior à pressão parcial da água sendo a reação de hidrólise revertida:

A concentração (C), no sólido, de íons hidroxila com relação aos íons fluoreto é dada por (4):

$$C = K \frac{P(H_2O)}{P(HF)} \quad (4)$$

K é a constante de equilíbrio e P a pressão parcial de cada gás [48]. A RAP também é eficiente para evitar o efeito do oxigênio sobre o material.

3.2 – Análise Térmica

Define-se a análise térmica como o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura [51]. Três técnicas de análise térmica foram empregadas neste trabalho e constituíram o principal meio de avaliação do comportamento térmico das amostras no sistema estudado: a termogravimetria dinâmica (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A termogravimetria dinâmica é um método que define a variação da massa de uma amostra como função do tempo e da temperatura durante um regime controlado de temperatura [51]. Ela é muitas vezes associada a outro tipo de técnica como, por exemplo, a técnica de DTA ou a de DSC. A TG é particularmente útil não apenas para detectar reações químicas que porventura possam ocorrer na amostra, mas também identificá-las, uma vez que oferece uma medida precisa de quaisquer mudanças em sua massa.

A técnica de análise térmica diferencial consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que

seja termicamente inerte, enquanto ambos são sujeitos a um regime controlado de temperatura [52]. A DTA é um método eficiente para a observação de transições de fases ou reações químicas que envolvam absorção ou emissão de calor.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito próxima à análise térmica diferencial. Ela consiste em medir o fluxo de calor que a amostra absorve ou emite em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a um regime controlado de temperatura [53]. Existem dois tipos principais de DSC: o DSC de compensação de potência e o DSC de fluxo de calor. Neste trabalho, empregou-se apenas o segundo tipo, o DSC de fluxo de calor, especificamente aquele em que o sistema de medição tem forma de disco. Aparelhos deste tipo de DSC têm arranjos experimentais muito parecidos com os dos aparelhos DTA. Na figura 4 é apresentada uma reprodução do desenho esquemático de um aparelho de DSC de fluxo de calor encontrado na referência [53]. Os seguintes componentes constam no desenho: (1) o disco que suporta o sistema de medição e os cadinhos, (2) o forno e (3) sua tampa, (4) os termopares diferenciais, e (5) o controlador do sistema.

Figura 4: Desenho esquemático de um DSC de fluxo de calor [53]

A figura 5 é uma reprodução do desenho esquemático de um aparelho de DTA, também da referência [53]. No esquema, constam: (1) os

cadinhos, (2) o forno, (3) os termopares diferenciais, e (4) o controlador do sistema. Em ambos os desenhos, S é a amostra e R , a referência.

Figura 5: Desenho esquemático de aparelho DTA [53].

Um exemplo de uma curva DSC é mostrado na figura 6. Curvas DTA têm forma essencialmente equivalente às de DSC, de modo que o exemplo é apropriado para ambas as técnicas. Quaisquer transições ou reações que envolvam a liberação ou absorção de calor por parte da amostra causarão uma diferença de temperatura com relação à referência. Tanto na técnica de DTA, quanto na de DSC, o sinal medido é essa diferença (ΔT) entre as temperaturas da amostra (T_S) e da referência termicamente inerte (T_R). Nos aparelhos de DTA, o sinal de saída é o próprio sinal medido (ΔT). Nos aparelhos de DSC, entretanto, o sinal de saída é o fluxo de calor. O arranjo destes aparelhos é tal que o fluxo de calor emitido ou absorvido pela amostra (Φ) é proporcional à diferença de temperatura entre amostra e referência [51], isto é:

$$\Phi = -K \cdot \Delta T \quad (5)$$

Os aparelhos de DSC são projetados e programados de forma que a constante de proporcionalidade (K) seja muito bem calibrada.

O sinal gerado por um evento térmico aparece em uma curva DSC ou DTA como um pico. Várias características de um pico são relevantes; dentre elas: o ponto de *onset*, que corresponde ao seu início, o ponto de

offset, que corresponde ao seu final, e o ponto de máximo, ou mínimo, do pico. Essas três características podem ser observadas em destaque no exemplo de curva DSC mostrado na figura 6.

Figura 6: Pico térmico (fusão do ouro) em curva DSC obtida experimentalmente.

A morfologia exata de um pico depende de diversos fatores. Depende dos parâmetros experimentais usados, além das propriedades de condução térmica dos cadinhos e/ou portas-amostra, e da porção do forno que cerca o termopar. E também depende da natureza do evento, isto é, o tipo de transição ou reação, e da sua entalpia. A entalpia, inclusive, é proporcional à área do pico, na técnica de DTA, e exatamente igual a essa área na técnica de DSC [52].

Nas temperaturas em que não ocorrem eventos térmicos, a curva de DTA ou DSC consiste apenas da linha base. Em um ensaio térmico, a linha base é gerada pelo sinal intrínseco ao forno e à amostra, e reflete as propriedades caloríficas de ambos. Dessa forma, observa-se, através da linha base, a evolução da capacidade térmica da amostra com o tempo ou

temperatura. Portanto, é possível detectar até mesmo transições de segunda ordem, isto é, que não apresentam calor latente. A técnica de DSC é muito mais eficiente do que a de DTA na observação de propriedades caloríficas, e permite uma avaliação realmente quantitativa da capacidade térmica da amostra e das entalpias das transições e reações detectadas [52, 53].

Os parâmetros experimentais usados em um ensaio térmico têm grande influência sobre seu resultado [52]. As propriedades de condução da atmosfera, por exemplo, afetam o sinal térmico medido nas técnicas de DTA e DSC, e podem alargar os picos observados, ou estreitá-los, tornando-os mais agudos e definidos. Reações químicas, em especial, podem ser muito afetadas pela atmosfera. Atmosferas de diferentes composições podem favorecer ou desfavorecer uma dada reação, ou podem até mesmo ser incompatíveis com ela. No caso particular dos fluoretos, é comum utilizar gases nobres de alta pureza para evitar que a amostra oxide. Além disso, normalmente a atmosfera é dinâmica, ao invés de estática; isto é, usa-se um fluxo contínuo de gás, e não uma atmosfera confinada. O aquecimento de fluoretos tende a liberar substâncias corrosivas que, com o tempo, podem danificar o forno se um gás de arraste não for usado.

A massa da amostra é um fator determinante da quantidade de energia liberada ou absorvida em um evento térmico, de modo que massas maiores produzem picos térmicos maiores; a resolução, entretanto, diminui. A morfologia da amostra também tem relevância, pois afeta a cinética de reações e a condução térmica dentro da própria amostra. Por exemplo, amostras grandes e de baixa compactação podem apresentar gradientes de temperatura em seu interior, o que alarga os picos térmicos.

A resolução dos eventos térmicos também é bastante afetada pela taxa de aquecimento ou resfriamento. Taxas altas baixam a resolução e podem inibir ou dificultar uma reação ou transição de fase. Por exemplo, o efeito de superresfriamento (*supercooling*) pode ser enfatizado, atrasando o processo de cristalização. Taxas lentas, por outro lado, podem prolongar excessivamente um ensaio, e podem exacerbar efeitos deletérios como evaporação ou contaminação das amostras.

É importante notar que as temperaturas de máximo/mínimo e de *offset* de um pico são extremamente dependentes dos parâmetros experimentais. A temperatura de *onset* também é afetada, mas consideravelmente menos que as outras duas. Por ser mais reprodutível e representar o início de um evento térmico, a temperatura de *onset* é a que normalmente se enfatiza em publicações científicas [51].

As técnicas de DTA e DSC são amplamente usadas para a elaboração de diagramas de fase [52, 54]. A figura 7 mostra exemplos de curvas de DTA (na parte de cima) de amostras de diversas composições dentro de um sistema binário hipotético (parte de baixo).

Figura 7: Diagrama de fases hipotético e curvas DTA de várias composições [52].

A partir das curvas de análise térmica se obtém pontos experimentais que podem ser usados para mapear o diagrama de fases correspondente. Pontos de uma linha *solidus*, por exemplo, podem ser obtidos a partir das temperaturas de *onset* de eventos térmicos apropriados. A metodologia de determinação de pontos de uma linha *liquidus*, por outro lado, não é bem estabelecida; vários métodos diferentes são utilizados na literatura, e são mais ou menos apropriados dependendo das condições experimentais e das amostras; um exemplo e parte da problemática podem ser vistos na

referência [35]. Conforme será mencionado na seção 4.3, neste trabalho padronizou-se estabelecer a temperatura *liquidus* como a temperatura em que ocorre o ponto de inflexão ao final do pico.

3.3 - Difração de Raios-X e método de Rietveld

A caracterização de materiais cristalinos por difração de raios-X consiste, essencialmente, em incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra para que os raios, difratados pela estrutura cristalina do material, gerem efeitos de difração. A difração ocorre mediante a interferência entre ondas espalhadas elasticamente pela nuvem eletrônica de cada átomo da amostra. Na aproximação em que as ondas incidentes são ondas planas e os átomos são espalhadores pontuais, as ondas espalhadas são esféricas. Entretanto, a interferência entre as ondas espalhadas pelos vários átomos é destrutiva, exceto em algumas direções discretas e bem definidas (em virtude do caráter periódico dos cristais), nas quais a intensidade é não nula. Estas direções são determinadas pelo comprimento de onda de cada fóton do feixe, e pela estrutura cristalina da amostra e as distâncias entre seus planos atômicos [55]. A lei de Bragg rege as direções de difração:

$$n\lambda = 2d \sin 2\theta, \quad \text{com} \quad \theta_i = \theta_r \quad (6)$$

Nas equações, θ_i é o ângulo de incidência entre o feixe e o plano cristalino, e θ_r é o ângulo de difração; d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda de um fóton, e n é um número inteiro.

A técnica de difração de raios-X pelo método do pó (DRX, ou XRD, da sigla em inglês) consiste em incidir um feixe monocromático de raios-X sobre uma amostra pulverizada. A lei de Bragg é satisfeita em várias direções simultaneamente, já que a amostra é composta de um número muito grande de pequenos cristais orientados, a princípio, aleatoriamente. As intensidades dos feixes difratados são mapeadas em uma faixa de ângulos por meio de um detector móvel. Dessa forma, constrói-se um difratograma, um gráfico no qual a intensidade dos feixes difratados é colocada em função

do ângulo de difração, ou outros parâmetros relacionados. A DRX é extremamente útil para identificar um material cristalino, mediante a comparação entre o seu perfil de difração e outros perfis existentes em bancos de dados. Um perfil de difração é consequência das distâncias interplanares das várias famílias de planos da amostra, e das posições dos átomos individuais na estrutura cristalina, que são distintos, em cada material [55].

O método de Rietveld é uma complexa ferramenta matemática usada para a análise de padrões de difração de partículas (inclusive raios-X) em materiais cristalinos. Neste método, compara-se o perfil de um difratograma obtido a partir da amostra a um perfil de um difratograma teórico, calculado segundo um modelo de estrutura cristalina presumido para o material. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados, refinando-se sucessivamente o ajuste da curva teórica. O ajuste da curva teórica envolve parâmetros instrumentais e diversos parâmetros relacionados à amostra. Dentre os parâmetros ligados à amostra é possível citar a granulometria do pó e a existência de direções preferenciais entre os cristalitos; a cristalinidade da amostra; variações nas distâncias interplanares, isto é, nos parâmetros de rede dos cristais; e a quantidade relativa de fases, caso a amostra seja composta por mais do que uma fase cristalina [56].

A intensidade de fótons (Y_i) em um dado ponto i do difratograma pode ser calculada através da equação (7):

$$Y = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_b \quad (7)$$

K representa os índices de Miller de uma dada reflexão de Bragg, e está relacionado com a família de planos responsável por uma dada reflexão; a intensidade é somada para vários K porque mais do que uma reflexão podem contribuir em um mesmo ponto i . O parâmetro y_{bi} corresponde à intensidade de fundo nesse ponto; A corresponde ao fator de absorção de fótons pela amostra, P_K é uma função relacionada a orientações preferenciais dentro da amostra; Φ é a função do perfil de reflexão, ligada à direção de reflexão; F_K é o fator de estrutura, e está relacionado às posições dos átomos em cada

cristal e dos elétrons em cada átomo; L_K é composto pelos fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade; s é o fator de escala, e está ligado a propriedades do feixe incidente [55, 56].

A qualidade de um ajuste pode ser avaliada através de diversos critérios numéricos [56, 57].

R_P , ou R do padrão, é dado da equação:

$$R_P = 100 \frac{\sum |Y_i(obs) - Y_i(calc)|}{\sum Y_i(obs)} \quad (8)$$

sendo que $Y_i(obs)$ é a intensidade observada no i -ésimo ponto, e $Y_i(calc)$ é a intensidade calculada.

R_{wp} , ou R ponderado, é dado por

$$R_P = 100 \left\{ \frac{\sum w_i [Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2}{\sum w_i [Y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2} \quad (9)$$

sendo que w_i é um peso; normalmente $w_i = [Y_i(obs)]^{-1}$. O R ponderado mostra a convergência do ajuste. Se, em ajustes subseqüentes este critério aumentar, isto significa que um ou mais parâmetros estão divergindo de seus valores reais; se este critério não variar, significa que o ajuste alcançou o mínimo.

R_e é o valor esperado para R_{wp} , e é dado por:

$$R_e = \{(N - P) \sum w_i [Y_i(obs)]^2\}^{1/2} \quad (10)$$

sendo que N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros sendo ajustados.

“Goodness-of-fit” S , ou indicador da qualidade do ajuste, é dado por

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (11)$$

Quanto mais próximo da unidade for o valor de S , melhor o ajuste; ou seja, os vários parâmetros atingiram os valores limite para refinamento.

3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópios eletrônicos são dispositivos que empregam elétrons, ao invés de fótons, para gerar imagens. Estes aparelhos operam através da incidência de um feixe normalmente intenso de elétrons de alta energia sobre uma amostra; a interação entre os elétrons incidentes e os átomos da amostra gera diversos sinais que, captados por detectores, permitem a investigação de diversas propriedades do objeto estudado.

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM, da sigla em inglês), capta-se pontualmente elétrons oriundos da superfície da amostra. Estes elétrons podem ser retroespalhados, isto é, elétrons do feixe que sofrem interações elásticas com a amostra; ou secundários, isto é, elétrons de valência ou da banda de condução da amostra que são ejetados após colisões inelásticas com o feixe eletrônico incidente. Em virtude de uma diferença marcante entre suas energias típicas, detectores devem ser calibrados para captar um dos dois tipos de elétrons. A intensidade do sinal é mapeada em cada ponto da superfície para construir uma imagem. O contraste na imagem é gerado por diversos fatores. Uma vez que os sinais são oriundos de uma região bastante superficial da amostra, parte do contraste tem a ver com a topografia da superfície. Outro grande fator de contraste é a composição química da amostra. A interação entre os átomos da amostra e o feixe é maior quanto mais pesados forem esses átomos. Porções da amostra de diferentes composições químicas terão brilhos diferentes em função de diferenças nas massas médias de seus átomos. O contraste topográfico é enfatizado quando se capta elétrons secundários, e o contraste elementar é mais importante quando o detector é calibrado para elétrons retroespalhados [58, 59, 60].

A espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) é uma técnica de caracterização de amostras comumente associada a microscópios eletrônicos. Nela, capta-se raios-X gerados pela interação entre os elétrons do feixe incidente e a nuvem eletrônica dos átomos da amostra. Embora muitos raios-X sejam gerados pelo frenamento dos elétrons do feixe mediante colisões inelásticas, outro processo de emissão consiste no decaimento eletrônico que

ocorre em átomos excitados por tais colisões inelásticas com o feixe. Neste segundo processo, as energias dos raios-X são intrinsecamente relacionadas aos níveis eletrônicos dos átomos emissores. Através da identificação e quantificação destes raios-X característicos, a técnica de EDS permite inferir a composição elementar da amostra. A sensibilidade da técnica está fortemente ligada à massa dos elementos químicos. Elementos muito leves emitem poucos raios-X, e são dificilmente detectados. Além disso, a resolução é relativamente baixa em virtude das propriedades dos detectores usados. Os detectores de EDS operam através de cristais cintiladores; um fóton captado ioniza elétrons no cristal, gerando uma voltagem que é proporcional a sua energia. Fótons de diferentes energias são captados ao mesmo tempo, e o sinal gerado por eles é separado de acordo com a energia original de cada fóton. Esses detectores permitem a realização de medidas rápidas, porém sua resolução é relativamente baixa. Em virtude disso, a EDS tem caráter mais qualitativo do que quantitativo, sendo às vezes classificada como uma técnica semi-quantitativa [58, 59]

A microscopia eletrônica de varredura constitui uma ferramenta útil para a investigação de diagramas de fase em virtude de possibilitar a observação de microestruturas geradas na solidificação de amostras. Tais microestruturas refletem os equilíbrios de fase entre os sólidos formados e, como o nome sugere, são microscópicas. A EDS, ou alguma outra técnica adicional, cumpre papel auxiliar na identificação das fases individuais presentes nas microestruturas.

3.5 – Fusão Zonal

A técnica de fusão zonal consiste no deslocamento de uma região de fusão ao longo de um metal ou composto químico na forma de um lingote, sendo essa zona quente de pequeno comprimento, em relação ao lingote como um todo. A técnica se caracteriza, portanto, por duas interfaces sólido-líquido que percorrem o lingote: em uma o material é fundido e, na outra, ele se solidifica. Uma das principais aplicações da técnica é a purificação de materiais. Dependendo de seu coeficiente de segregação, uma impureza pode se concentrar na interface de solidificação, em detrimento da região líquida, ou *vice-versa*. Conseqüentemente, a distribuição da impureza no material é alterada pela

passagem da zona quente. Se as propriedades físico-químicas da impureza e do material forem propícias, esta técnica permite a manipulação fina da concentração da impureza ao longo do lingote mediante o controle da passagem da zona quente sobre o mesmo. A técnica possibilita a purificação do lingote através da segregação de impurezas nas suas extremidades, ou homogeneizar a distribuição de certa impureza de interesse (dopante) em grande parte de seu comprimento, ou até mesmo criar junções n-p ou n-p-n para aplicações em transistores [61].

A técnica também configura um método relativamente simples e eficiente de crescimento de cristais a partir da fusão, o que é de particular interesse neste trabalho. Uma vez que o resultado do processo de crescimento por fusão zonal é intrinsecamente ligado ao comportamento térmico de um composto, esta técnica também constitui um método de investigação de diagramas de fase [62, 63, 64]. Dois diagramas binários hipotéticos que possuem compostos intermediários são mostrados nas figuras 8 a) e 9 a), sendo que os perfis dos lingotes resultantes do processo de crescimento FZ são indicados em 8 b) e 9 b). Em ambas as figuras, *A* e *B* representam os compostos terminais de cada sistema e *AB* representa o composto intermediário.

Na figura 8, o composto *AB* apresenta fusão congruente e divide o diagrama em dois sistemas binários mais simples, ambos eutéticos. O processo de crescimento FZ de uma carga de composição *C* situada entre os pontos E_1 e E_2 gera um lingote com duas regiões distintas. A região inicial I é monofásica e apresenta apenas *AB*. Uma vez que a composição da carga sólida original não era a estequiométrica, a cristalização de *AB* faz com que a zona líquida varie de composição conforme ela se desloca. Sua composição acompanha a linha *liquidus*: no caso em que *C* se situava à esquerda de *AB*, a composição percorre a linha $a-E_1$; caso contrário, ela percorre a linha $a-E_2$. Quando a composição alcança um dos pontos eutéticos (E_1 e E_2), a região I chega ao fim, e a região II passa a se formar. Nesta região, o composto intermediário não se forma sozinho, havendo a formação de uma estrutura eutética composta por *AB* mais um dos compostos terminais.

No caso em que C seja exatamente igual à composição estequiométrica a , apenas a região I é formada.

Figura 8: a) diagrama de fases hipotético e b) distribuição de fases após FZ [64].

Figura 9: a) diagrama de fases hipotético e b) distribuição de fases após FZ [64].

No diagrama da figura 9, em contrapartida, AB funde incongruentemente: o composto se decompõe em B mais um líquido, antes de alcançar a fusão completa. O processo de crescimento FZ de uma carga de composição C situada entre o ponto peritético P e o ponto D (composição estequiométrica de AB) gera um lingote com três regiões distintas. A primeira região é bifásica: uma vez que, no resfriamento, a cristalização de B antecede a de AB , ela apresenta ambas as fases AB . A deposição de B faz com que a composição da zona líquida acompanhe a linha *solidus* entre D e P ; ao atingir o ponto P , a região I se interrompe, iniciando-se a II. Esta segunda região é monofásica, apresentando apenas AB ; nela, a composição do líquido segue a linha *liquidus* entre P e E . Ao atingir o ponto eutético, a formação da região III se inicia. Esta última é bifásica, e apresenta um eutético de $AB+A$.

No caso em que C esteja situado entre P e E , o lingote apresentará as mesmas características do caso em que AB funde congruentemente. Caso C esteja situado entre F e D , uma região monofásica contendo apenas B antecederá a bifásica contendo B e AB .

4 – Procedimentos, Resultados e Discussão

4.1 - Preparação de Amostras

Os fluoretos de partida para preparação das amostras foram obtidos através do método de hidrofluorinação, em um forno resistivo para síntese disponível no Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC) do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN. Um desenho esquemático desse sistema pode ser visto na figura 10. No esquema constam a entrada e a saída de gás (argônio e ácido fluorídrico), o reator de platina e o perfil térmico do forno.

Figura 10: Desenho esquemático do sistema de síntese do LCC.

O procedimento para obtenção do fluoreto de bário consistiu em depositar pó de BaCO_3 em uma navícula de platina e aquecê-la em um reator do mesmo metal. O aquecimento se deu em duas etapas: a primeira, realizada até a temperatura de 500°C à taxa de 1K/min, sob fluxo moderado de argônio. Na segunda, entre 500 e 800°C a 1,5K/min, somou-se ácido fluorídrico ao fluxo. O forno foi mantido em um patamar constante por duas horas à temperatura de

800 °C, após o qual se iniciou o resfriamento. À temperatura de 500 °C o fluxo de HF foi interrompido, sendo mantido o fluxo de Ar até a temperatura ambiente. O argônio usado foi de alta pureza (99,999%), sendo adicionalmente tratado quanto à presença de oxigênio e umidade através de armadilhas de cobre e “*molecular sieve*”. O fluxo desse gás durante a primeira etapa do aquecimento serve principalmente para reduzir o conteúdo de umidade tanto no reator quanto na navícula e no material em pó, além de expulsar o oxigênio previamente contido no forno. No resfriamento, seu papel é semelhante, mas também tem o propósito de purgar o HF residual do sistema. O ácido fluorídrico (99,99%) é mantido no reator apenas a temperaturas maiores do que 500 °C porque, a temperaturas mais baixas, pode levar à formação de oxifluoretos de bário, ao invés do fluoreto puro. O carbonato de bário usado para a hidrofluorinação foi o composto comercial da *Alfa Products*, especificação *puratronic*, com pureza 99,997%.

O procedimento empregado para a obtenção do fluoreto de ítrio foi quase idêntico. Diferiu apenas na temperatura em que o HF foi introduzido no sistema, 550 °C; na taxa térmica usada na segunda etapa do aquecimento, 2,5K/min; e na temperatura máxima de processamento, 850 °C. Usou-se Y_2O_3 de alta pureza (99,999%) da *Alfa Products*.

Os processos de síntese de compostos a partir da hidrofluorinação acima descritos levam à sinterização das cargas sólidas, porém não alcançam temperaturas suficientes para a fusão dos materiais; conforme mencionado na seção 3.1, as reações são do tipo gás-sólido. As navículas de platina usadas tinham cerca de 20 cm de comprimento. O processo foi repetido tantas vezes quanto necessário para a obtenção de material suficiente para realização dos estudos previstos.

Cinco lotes de amostras de diversas concentrações foram preparados a partir dos compostos de partida (BaF_2 e YF_3). As amostras cobrem a faixa de composições de 58 a 80 mol% de YF_3 , no sistema binário. Essa faixa compreende as composições próximas do composto BAYF (66,67% YF_3) e inclui os dois pontos eutéticos (60 e 77% YF_3), descritos pelo diagrama de fases (figura 1) reportado por Tkachenko *et al.* [22]. As composições exatas das amostras são apresentadas na tabela 3. O primeiro lote foi utilizado para uma avaliação preliminar do sistema. O segundo e terceiro lotes tiveram como foco os três

pontos de interesse supracitados. O quarto e o quinto lotes foram preparados para estudos complementares, conforme as necessidades foram surgindo ao longo do trabalho.

Tabela 3: Composições e nomenclatura das amostras de cada lote. Os valores complementares correspondem à concentração de BaF_2 , ($61\% \text{ YF}_3 = 61 \text{ mol \% de YF}_3$ e $39 \text{ mol\% de BaF}_2$).

Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
61% YF_3	59% YF_3	58% YF_3	66% YF_3	71% YF_3
63% YF_3	60% YF_3	62% YF_3	65,67% YF_3	74% YF_3
65% YF_3	61% YF_3	64,67% YF_3	76% YF_3	80% YF_3
67% YF_3	65,67% YF_3	68,67% YF_3	---	---
70% YF_3	66,67% YF_3	75% YF_3	---	---
72% YF_3	67,67% YF_3	79% YF_3	---	---
74% YF_3	76% YF_3	---	---	---
76% YF_3	77% YF_3	---	---	---
78% YF_3	78% YF_3	---	---	---

A preparação envolveu, inicialmente, a pesagem de quantidades apropriadas de YF_3 e BaF_2 . A seguir, elas foram sintetizadas mediante fusão sob fluxo de HF. O processo usado na síntese dessas amostras mistas foi similar ao da síntese dos fluoretos de partida, sendo inclusive realizado no mesmo sistema. Os pós foram depositados em navículas de platina de aproximadamente 5 cm de comprimento (volume $\sim 5\text{cm}^3$), de modo que as amostras foram processadas três a três. Efetuou-se um aquecimento inicial até 550°C com fluxo de Ar. Nesta temperatura, o fluxo de HF foi introduzido no sistema. O forno foi levado até 985°C a uma taxa entre 2,5 a 5K/min , e mantido nessa temperatura entre 30 min e 1h dependendo das quantidades de material sintetizado. A taxa de resfriamento foi controlada apenas no caso do quinto lote, no qual se usou 20K/min até 550°C ; nos outros lotes o resfriamento foi sujeito apenas à inércia térmica do forno, que é relativamente pequena, entre 1000°C e 500°C . A 550°C , o fluxo de HF foi interrompido.

Existe uma diferença intrínseca entre a temperatura medida pelo termopar do forno, e a temperatura real dentro do reator; a temperatura real é cerca de 10°C menor do que a medida. Mesmo assim, a temperatura máxima empregada no processamento foi, segundo o diagrama de fases de Tkachenko *et al.* [22], superior à temperatura de fusão do BAYF (960°C) e suficiente para fundir praticamente quaisquer amostras na faixa de composições estudada. De fato, observou-se que todas as amostras sofreram fusão, em virtude de seu aspecto e consistência após o processo de síntese. Também é importante notar que nenhuma das amostras apresentou grande perda de massa: a perda total foi menor que 1% nos processos mais longos (resfriamento lento) e praticamente desprezível nos processos mais curtos (resfriamento inercial).

No primeiro lote, a massa de cada amostra preparada foi em torno de 1 g. Nos lotes subsequentes, aumentou-se a massa das amostras, sendo aproximadamente 3,5 a 4 g, no segundo lote, e 5,5 a 6 g nos dois últimos. A massa de 6 g constitui o limite passível de ser depositado em cada navícula, tendo em vista a baixa compactação dos pós sinterizados obtidos na síntese dos fluoretos base. Decidiu-se aumentar a massa das amostras em função do erro experimental na sua composição molar, embora massas menores fossem suficientes para a realização do trabalho.

No processo da pesagem, usou-se uma balança analítica com capacidade de medir até décimos de miligrama, isto é, até 1×10^{-4} g. Pela própria natureza do aparelho e as restrições naturais de uma medição tão precisa, as duas últimas casas decimais são sujeitas a oscilações que tornam a incerteza de cada medida muito maior do que a unidade do último algarismo lido. Meramente a convecção do ar causada pelo aparelho de ar-condicionado na sala é suficiente para fazer o prato da balança se movimentar, mesmo com suas janelas fechadas. Com base na experiência de uso dessa balança analítica, é razoável estimar que o limite de erro estatístico [65] de uma medida seja menor do que 5×10^{-3} g. Ou seja, várias medidas distintas de uma mesma massa tiradas em circunstâncias praticamente iguais não devem diferir mais do que cinco milésimos de grama de um valor médio, salvo erros grosseiros de pesagem. Conseqüentemente, a incerteza estatística é cerca de $1,7 \times 10^{-3}$ g. O erro sistemático residual limite [63] deve ser muito menor; é razoável supor que dificilmente ultrapassará 1×10^{-3} g, de

modo que a incerteza sistemática residual é aproximadamente 5×10^{-4} g. Fazendo-se a propagação de incertezas, é possível estimar o erro na concentração molar de cada amostra. Sendo a massa 1 g, a incerteza total calculada varia entre 0,12% para a composição de 58% YF_3 , e 0,14% para a composição de 80% YF_3 . Composições mais próximas aos extremos do sistema binário apresentam maior erro, pois envolvem a pesagem de massas diminutas de um componente. O limite de erro total, neste caso, varia entre 0,36 e 0,52%.

Embora possa parecer pouco, um erro de meio por cento significa que duas amostras de composições nominais muito próximas podem, na verdade, ter a mesma composição. Além disso, embora o cálculo anterior seja provavelmente superestimado e corresponda à realidade apenas no caso de medições efetuadas com relativo descuido, levou-se em consideração erros relacionados apenas ao processo de pesagem. Contabilizando a evaporação durante o processo de síntese, a queda eventual de grãos da navícula no posicionamento no reator e diversas outras circunstâncias similares, é razoável supor que o erro limite na massa de cada composto seja maior, mas ainda pequeno: em torno de $1,5 \times 10^{-2}$ g. Neste caso, o erro limite da composição molar será próximo a 1,5%. O aumento da massa total de cada amostra diminui esse erro sensivelmente. Se a massa total for 5 g, ao invés de 1 g, o erro limite será cinco vezes menor: 0,3%. O erro limite calculado considerando-se apenas a balança cairá de um mesmo fator: de 0,52%, o erro cairá a 0,10%.

É importante lembrar que o erro limite constitui uma estimativa da discrepância máxima entre uma grandeza medida e seu valor real. O erro limite pode ser aproximado como três vezes o valor da incerteza, sendo que quaisquer discrepâncias maiores do que a incerteza já são relativamente improváveis [65].

Em vista dos cuidados tomados durante sua preparação, no restante deste trabalho as amostras foram consideradas suscetíveis a erros, porém suficientemente confiáveis. Suas composições nominais devem ser suficientemente próximas das reais.

Embora constitua abuso de linguagem, referir-se-á como “amostras” não apenas as amostras como um todo, mas também pequenas porções retiradas deste universo para investigação através das várias técnicas de caracterização usadas neste trabalho. Assim, o total de massa de cada um dos pequenos

lingotes de 1-6 g obtidos na síntese será chamado de amostra. Mas uma pequena porção de 50 mg, ou menos, retirada de um lingote para uso em um ensaio de análise térmica também será chamada de amostra, neste trabalho.

4.2 - DTA

Todas as medições de análise térmica diferencial foram realizadas no equipamento SDT 2960 da TA Instruments disponível no LCC do CLA/ IPEN. Neste equipamento, termogravimetria dinâmica é realizada simultaneamente à DTA, de modo que cada ensaio compreendeu medições de ambos os tipos. Realizou-se a calibração de temperatura do aparelho com base nos pontos de fusão do NaI, NaF, MgF_2 , LiF e na decomposição do $CaCO_3$. Tanto a taxa de 10K/min, quanto a de 40K/min foram consideradas durante a calibração.

No laboratório, padronizou-se o uso de 100 ml/min de fluxo contínuo de hélio (alta pureza, 99,99%), durante os ensaios. Em virtude de sua alta condutividade térmica, este gás sabidamente tem o efeito de tornar os picos melhor definidos, nas curvas DTA, o que é desejável. Com base na experiência dos usuários do aparelho, o fluxo de 100 ml/min é eficaz em manter a atmosfera na câmara do forno suficientemente inerte para que seja possível realizar ensaios com amostras de fluoretos sem causar turbulência na região de medida. Entretanto, traços de oxigênio gasoso e umidade estão sempre presentes na atmosfera durante os ensaios efetuados neste equipamento. Mesmo o fluxo alto que foi adotado como padrão é insuficiente para arrastar absolutamente todo o oxigênio presente na atmosfera dentro do forno antes da entrada do gás, e deve afetar muito pouco a umidade impregnada nas paredes. Além disso, a saída de gás do forno é relativamente curta, de modo que o refluxo de ar vindo de fora da câmara pode não ser um efeito totalmente desprezível.

Para este trabalho, também se adotou como padrão amostras de 50mg de massa por ensaio de DTA /TG. Trata-se de um valor relativamente grande, o que tem por consequência a intensificação dos picos nas curvas de DTA. Massas maiores também inibem em parte a oxidação das amostras [52]. A escolha desse valor também tem origem na experiência de usuários anteriores desse aparelho no laboratório. Pequenos cadinhos de aproximadamente 225 mg

feitos de uma liga de platina e ouro foram empregados em todos os ensaios. Estes cadinhos são resistentes à corrosão ocasionada pelo aquecimento de fluoretos e apresentam baixo molhamento para fluoretos fundidos. Dessa forma, os fluoretos tendem a aderir muito fracamente ao fundo do cadinho após o resfriamento, e o descarte do refugo e o reaproveitamento do cadinho se tornam mais convenientes. Um cadinho idêntico, porém vazio, foi usado como a referência termicamente inerte em cada ensaio.

A taxa de aquecimento de 10K/min foi escolhida para os ensaios iniciais por reverter em ensaios relativamente rápidos, além de ser a taxa mais típica usada em estudos com esta técnica [52]. Sobretudo, é muito próxima às taxas usadas por Tkachenko *et al.* [22, 43] para elaborar seu diagrama de fases do sistema. É desejável obter dados tão comparáveis com os da literatura quanto for possível. Nestes ensaios, a temperatura limite atingida foi em torno de 1250°C, bastante superior à faixa de temperatura em que ocorrem os eventos térmicos previstos pelo diagrama de fases da literatura nessa região de composições (entre 900 e 1000°C, aproximadamente). A primeira bateria de ensaios foi realizada usando-se o primeiro lote de amostras.

As curvas DTA destes ensaios podem ser vistas nas figuras 11 a 13. As curvas não corresponderam ao esperado. Embora tenham apresentado picos endotérmicos no aquecimento, praticamente nenhuma delas mostrou quaisquer eventos térmicos no resfriamento até 600°C. Seria razoável esperar que, por exemplo, a solidificação de fases em cada amostra gerasse picos exotérmicos intensos durante o resfriamento, o que não se observou. Constatou-se, também, pelas curvas TG, que as perdas de massa nos ensaios foram intensas. Três dessas curvas podem ser vistas na figura 14. A perda total variou entre 8 e 14% da massa original em cada ensaio.

Figura 11: Curvas DTA (10K/min) de três amostras do primeiro lote.

Figura 12: Curvas DTA (10K/min) de três amostras do primeiro lote.

Figura 13: Curvas DTA (10K/min) de três amostras do primeiro lote.

Figura 14: Curvas TG (10K/min) de três amostras do primeiro lote.

As enormes perdas de massa e o comportamento anômalo das curvas DTA motivaram a realização de novos ensaios sob essencialmente as mesmas condições, porém com uma taxa de aquecimento maior, 40K/min, e uma

temperatura limite um pouco menor, 1150 °C. As curvas DTA oriundas desses ensaios constam nas figuras 15 a 17. Observa-se que seu comportamento difere daquele apresentado pelas curvas anteriores, obtidas com a taxa menor, principalmente na porção do resfriamento.

Figura 15: Curvas DTA (40K/min) de três amostras do primeiro lote.

Figura 16: Curvas DTA (40K/min) de três amostras do primeiro lote.

Figura 17: Curvas DTA (40K/min) de três amostras do primeiro lote.

A ocorrência de eventos exotérmicos significativos no resfriamento é um resultado muito mais coerente com o esperado para este material. Esta notável diferença de resultados constitui um sério indicativo de que, durante os ensaios com a taxa de 10K/min, as amostras sofreram algum processo que as descaracterizou completamente. Nos ensaios com a taxa de 40K/min, muito mais rápidos do que os ensaios anteriores, as amostras foram claramente menos afetadas.

De fato, ao se observar as curvas TG desse segundo grupo de ensaios, constatou-se que a perda de massa foi muito menor do que a vista no primeiro grupo. Três dessas curvas TG são apresentadas na figura 18. A massa total perdida variou entre 2% a 6% das massas originais, em cada ensaio.

A primeira hipótese levantada para explicar a discrepância entre os resultados foi a evaporação diferencial. A evaporação de compostos em uma amostra ao longo de um ensaio não precisa necessariamente ser homogênea. Por exemplo, se em certa temperatura houver equilíbrio entre duas fases de diferentes composições na amostra, uma sólida e outra líquida, a fase líquida sofrerá maior evaporação; isto resultará em uma mudança na composição geral da amostra. Uma vez que as perdas de massa observadas no primeiro grupo de

ensaios foram extremamente significativas, caso essas perdas correspondam à evaporação, a mudança de composição das amostras também terá sido significativa.

Figura 18: Curvas TG (40K/min) de três amostras do primeiro lote.

A segunda hipótese cogitada foi a contaminação das amostras por oxigênio. Conforme mencionado anteriormente, o aquecimento de fluoretos sob uma atmosfera que não seja fluorinante pode resultar na formação de oxifluoretos pela reação com traços de oxigênio e umidade; o fluoreto de ítrio em particular é bastante sensível ao oxigênio, mesmo quando comparado com outros fluoretos [37]. Embora os parâmetros experimentais usados no primeiro grupo de ensaios de DTA/TG tenham sido adequados para o estudo de diversos outros fluoretos investigados no laboratório, nada garante que sejam adequados para o sistema binário pertinente a este trabalho.

Para avaliar melhor os problemas que afetam os ensaios de análise térmica das amostras mistas de fluoreto de bário e fluoreto de ítrio, realizou-se ensaios com os fluoretos base separadamente. As curvas TG e DTA do composto BaF_2 puro são apresentadas na figura 19. Usou-se a taxa de 40K/min e a temperatura limite foi de 1300°C; os parâmetros experimentais restantes foram idênticos aos usados em outros ensaios. A curva DTA obtida corresponde

essencialmente à linha base produzida pelo aparelho com uma amostra deste material. Nenhum evento térmico foi observado, o que está de acordo com o esperado; a única transição de fase prevista para este material é a fusão, que ocorre a 1354°C de acordo com o diagrama de fases da figura 1 [22]. Infelizmente, a fusão do BaF₂ se situa no limite de operação do forno. A temperatura máxima que o aparelho é capaz de atingir é 1400°C, mas o forno opera em segurança apenas até temperaturas 10-15% menores que esse limite máximo.

Figura 19: Curvas DTA/TG (40K/min) de fluoreto de bário puro.

Curiosamente, a curva TG indica uma perda muito pequena de massa. A perda total é da ordem de 0,3% da massa de início. Embora seja razoável supor que efeitos de evaporação e oxidação se intensifiquem após a fusão do material, o BaF₂ não se revelou muito vulnerável a nenhum dos dois, nestas condições experimentais.

Ensaio com o YF₃ mostram exatamente o oposto. Na figura 20 constam as curvas TG e DTA da primeira corrida de aquecimento e resfriamento de uma amostra pura de fluoreto de ítrio. A taxa de aquecimento e resfriamento usada foi de 40K/min, e a temperatura limite foi em torno de 1200°C; outros

parâmetros experimentais dessa corrida foram similares aos dos ensaios anteriores.

Figura 20: Curvas DTA/TG (40K/min) de fluoreto de ítrio puro.

A curva TG indica uma perda de massa bastante elevada: aproximadamente 12% da massa original. A porção do aquecimento da curva DTA apresenta dois grandes eventos térmicos que correspondem à transição polimórfica e à fusão do YF_3 . O pico intermediário menor provavelmente está relacionado à contaminação por oxigênio, conforme sugerido pelo diagrama de fases parcial do sistema $\text{YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ dado por [37]. Esses eventos térmicos são mostrados em evidência no canto superior esquerdo da figura. A presença deste indício de contaminação já no aquecimento demonstra o quão vulnerável o YF_3 é ao oxigênio. No resfriamento, a curva DTA apresenta mudanças com relação ao aquecimento. Por exemplo, surge um pico a temperaturas mais baixas, com *onset* aproximadamente de 570 °C.

Na figura 21 são mostradas as curvas DTA da segunda e terceira corridas consecutivas de aquecimento e resfriamento realizadas com a mesma amostra. Nestas curvas, esse pico se torna cada vez mais predominante. Os picos característicos do YF_3 , por outro lado, diminuem gradativamente até

praticamente desaparecerem. Isto evidencia a transformação do YF_3 em um ou mais oxifluoretos ao longo dos sucessivos ensaios. O *onset* do pico que aparece a temperaturas mais baixas varia entre 566 e 572 °C, dependendo de qual curva for tomada para a aferição, e se for aquecimento ou resfriamento. Este evento provavelmente corresponde à transição polimórfica romboédrica→cúbica do YOF, que ocorre a 571 °C segundo [66] e a 560 °C segundo [67].

Figura 21: Curvas DTA (40K/min) consecutivas de YF_3 .

Na figura 22 é apresentada a curvas TG de um ensaio longo com outra amostra de YF_3 puro. A variação da temperatura em função do tempo também é mostrada. Conforme visto nessa figura, manteve-se a amostra em um patamar de 800 °C por quase 200 min. A perda de massa é grande, no começo, mas parece estabilizar ao longo do tempo, o que sugere que a oxidação praticamente cessou. A curva TG se aproxima quase assintoticamente do valor de 84% de massa. A transformação do YF_3 em YOF acarreta uma redução (teórica) de 15% da massa original. É bastante provável, portanto, que o YOF seja o único oxifluoreto formado sob estas circunstâncias experimentais

Figura 22: Curva TG de YF_3 puro e progressão da temperatura.

Os resultados dos ensaios com YF_3 puro indicam que a formação de oxifluoretos deve ser o principal motivo de perda de massa nos ensaios de DTA, embora, sem dúvida, também ocorra evaporação. O fluoreto de ítrio é demasiadamente vulnerável à oxidação, mesmo quando em presença do fluoreto de bário. A ausência de eventos térmicos no resfriamento dos ensaios de DTA com 10K/min pode ser explicada, portanto, pela formação de oxifluoretos que não apresentam transições de fase na faixa de temperaturas explorada. Também é possível que a contaminação por oxigênio somada à variação das composições em virtude da evaporação diferenciada de compostos tenha ocasionado a transformação das amostras em um material vítreo, durante os ensaios. A transição vítrea é extremamente difícil de ser detectada por DTA, configurando nada mais do que uma sutil alteração na linha base [51, 52, 53]. Conseqüentemente, não é possível afirmar com certeza se de fato ocorreu a vitrificação das amostras.

Em virtude dos problemas supramencionados, os resultados de DTA com a taxa de 10k/min foram descartados para o levantamento de dados do sistema estudado. A taxa de aquecimento de 40K/min foi adotada para ensaios subseqüentes de DTA. No entanto, taxas tão grandes tornam a

determinação das temperaturas de transições de fases imprecisa. Sobretudo, taxas altas exacerbam o problema da sobreposição de picos, que já é naturalmente intenso neste sistema. Além disso, é importante salientar que a taxa mais alta reduz a contaminação das amostras durante os ensaios, porém não a elimina. A contaminação sem dúvida afeta os resultados das medidas experimentais.

Realizou-se também ensaios de DTA com amostras do lote 2, utilizando-se os mesmos parâmetros experimentais dos ensaios de 40K/min com o lote 1. As curvas das amostras 77, 66,67 e 60% YF_3 podem ser vistas na figura 23. As perdas de massa totais foram de 4,9, 4,9 e 4,3%, respectivamente.

Figura 23: Curvas DTA de três amostras do segundo lote.

O uso de taxas mais rápidas de aquecimento e resfriamento certamente reduziram o problema de contaminação e perda de massa, mas não o eliminaram completamente. Além disto, taxas maiores dificultam ainda mais a separação de eventos térmicos muito próximos entre si, tornando difícil a identificação das temperaturas e dos eventos propriamente ditos. Por

estas razões a seqüência do estudo foi efetuada em um outro equipamento de análise térmica, conforme será descrito a seguir.

4.3 - DSC

Todos os ensaios de calorimetria exploratória diferencial foram realizados em um equipamento Netzsch *STA 449C/Jupiter System* em cooperação com o Dr. Detlef Klimm do Institut für Kristallzüchtung, IKZ (projeto CAPES/PROBRAL 249/06). Ensaios neste aparelho compreendem medições simultâneas de DSC e TG. O aparelho havia sido previamente calibrado com base nos pontos de fusão do Zn, Au, Ni e no ponto de transformação do BaCO₃. Em praticamente todos os ensaios usou-se um porta-amostras DSC/TG padrão. Os cadinhos usados nesses ensaios foram de grafite. Visando-se reduzir a evaporação, foram usadas tampas de platina nos cadinhos. Um número adequado de tampas sempre foi depositado sobre o cadinho vazio de referência para que sua massa fosse semelhante àquele contendo a amostra. Para a atmosfera dinâmica, usou-se argônio de alta pureza (99,999%), que é o gás padrão empregado no IKZ.

Este aparelho DSC/TG era acoplado a um sistema de vácuo que incluía uma bomba mecânica e uma turbomolecular. Isto permitiu o tratamento do forno, cadinhos e amostra sob vácuo (6×10^{-2} Pa) antes de cada ensaio. Conseqüentemente, a atmosfera sob a qual se realizaram os ensaios de DSC/TG era muito melhor controlada, sendo a presença de oxigênio e umidade muito menor.

De fato, observou-se redução sensível nas perdas de massa associadas aos ensaios DSC/TG, comparado ao que se observou nos ensaios de DTA/TG. Nas figuras 24 e 25 são apresentadas as curvas TG de duas corridas subseqüentes de aquecimento e resfriamento da amostra 66,67% YF₃ (lote 2) realizadas neste aparelho com taxa de 10K/min e ~50 mg de amostra.

Figura 24: Curvas TG (10K/min) de uma amostra do lote 2.

Figura 25: Curvas TG (10K/min) de uma amostra do lote 2.

Contabilizando-se ambas as corridas, a perda total de massa foi menor do que 0,9%. Este resultado essencialmente confirma a teoria de que os ensaios de DTA/TG foram extremamente influenciados por contaminação das amostras. Embora o uso de tampa certamente tenha reduzido a evaporação, está claro que a principal diferença foi o tratamento com vácuo. A perda diminuta de massa comprova que, neste ensaio DSC/TG, a contaminação da amostra foi mínima, ou inexistente. A confiabilidade dos resultados obtidos neste aparelho é, conseqüentemente, muito maior do que se obteve no aparelho de DTA/TG. Destaca-se, contudo que este fato não reflete a qualidade das técnicas em si, mas apenas dos aparelhos e das condições experimentais.

Em virtude disso, foi possível a realização de duas corridas consecutivas de aquecimento e resfriamento por ensaio de DSC/TG. Isto é bastante desejável. A técnica de DSC em geral e este aparelho em particular são bastante sensíveis, de modo que mesmo a distribuição inhomogênea de uma amostra em pó sobre o fundo do cadinho pode ser suficiente para afetar a curva térmica. A primeira corrida de aquecimento e resfriamento tem o papel de melhorar a homogeneidade da amostra, o que torna a segunda corrida mais adequada para o levantamento de dados térmicos. Os trechos relevantes de duas curvas DSC de aquecimento da amostra 66,67% YF₃ são apresentadas na figura 26.

Observa-se que a curva do segundo aquecimento é muito menos irregular do que a do primeiro aquecimento. Além disso, a faixa de temperaturas em que ocorrem os picos térmicos é ligeiramente mais estreita. Esse estreitamento é outro sinal do aumento da homogeneidade da amostra. Sinais mais largos muitas vezes refletem a presença de gradientes térmicos dentro do cadinho.

Figura 26: Curvas DSC (10K/min) de dois aquecimentos subsequentes.

Realizou-se inicialmente uma bateria de ensaios de DSC/TG com as amostras do lote 2. Duas corridas consecutivas de aquecimento e resfriamento de 10K/min foram realizadas em todos os ensaios. No ensaio da amostra 66,67% YF₃, realizou-se uma corrida adicional com a taxa de 1K/min. A temperatura máxima em cada corrida foi de 1100°C. Em todos os casos, usou-se aproximadamente 50 mg de amostra. Observou-se que o deslocamento térmico dos eventos devido ao superresfriamento (*supercooling*) foi ainda mais intenso nos ensaios de DSC do que nos de DTA (com 40K/min); diversas curvas DSC apresentaram deslocamentos maiores do que 50°C. A curva DSC de aquecimento e resfriamento da segunda corrida da amostra 66,67% YF₃ é apresentada na figura 27 como exemplo.

Figura 27: Curvas DSC (10K/min) da segunda corrida da amostra 66,67% YF₃.

O aumento do *supercooling* certamente está relacionado ao fato dos ensaios de DSC apresentarem menos perturbações do que os de DTA, conforme indicado pela diferença nas respectivas perdas de massa. A contaminação por oxigênio e a evaporação elevada devem ter contribuído para a ocorrência de nucleação dos cristais a partir do líquido nos ensaios de DTA em temperaturas maiores. A intensidade do *supercooling* nos ensaios DSC impossibilitou o uso das curvas de resfriamento para obtenção de dados térmicos precisos acerca do sistema estudado, inclusive pela falta de reprodutibilidade dos resultados.

Os resultados de DSC da primeira bateria de ensaios podem ser vistos nas figuras 28 a 30. Apenas as curvas relevantes são mostradas, isto é, o segundo aquecimento de cada ensaio. Observou-se que os eventos térmicos se concentram em uma faixa estreita de temperaturas; em virtude disto, as porções das curvas que não apresentam picos também foram omitidas.

Figura 28: Curvas DSC (10K/min) de três amostras do lote 2.

Figura 29: Curvas DSC (10K/min) de três amostras do lote 2.

Figura 30: Curvas DSC (10K/min) de três amostras do lote 2.

Assim como foi relatado por Tkachenko, Sobolev [22, 20] *et al.*, observa-se que os eventos térmicos se apresentam com grande sobreposição. Entretanto, a faixa de temperaturas na qual os eventos térmicos ocorrem é consideravelmente superior ao que o diagrama desses autores prevê para amostras com essas composições. Para as amostras à direita do BAYF, o primeiro evento térmico deveria ocorrer a 920 °C, segundo esse diagrama de fases, com a formação eutectóide do BAYF ortorrômbico. Para as quatro amostras à esquerda do BAYF, o primeiro evento térmico deveria ocorrer a 928 °C, com a transformação polimórfica do composto.

No entanto, em todas as curvas das figuras 15 a 17, observa-se que o *onset* da “banda” de picos sobrepostos sempre ocorre a aproximadamente 954 °C. Este resultado se contrapõe ao diagrama de fases da figura 1 [20, 22]. As amostras de composição 60% YF_3 e 77% YF_3 , por exemplo, deveriam sofrer fusão eutética a 946 °C e 940 °C, respectivamente. O que se observa, contudo, é que os eventos térmicos se iniciam apenas **depois** de 954 °C. É importante notar que o diagrama da figura 3, de Ippolitov, *et al.* [33], prevê temperaturas maiores para as mesmas transições. De acordo com este outro estudo, os pontos

eutéticos ocorrem nas composições 60 e 75% YF_3 , nas temperaturas de 975 e 970 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

A variação dessa temperatura de *onset* inicial nos ensaios de DSC foi muito pequena: da ordem de 1 $^{\circ}\text{C}$, ou menor. Curiosamente, este resultado também foi observado nos ensaios de DTA a 40K/min, embora reprodutibilidade um pouco menor. Na figura 31 encontra-se uma comparação entre as curvas DTA e DSC obtidas para a composição 77% YF_3 (lote 2). A curva DSC corresponde ao segundo aquecimento, com a taxa de 10K/min. A curva DTA é oriunda do ensaio com 40K/min. O *onset* dos picos sobrepostos da curva de DTA ($\sim 953,4^{\circ}\text{C}$) é extremamente próximo ao *onset* dos picos sobrepostos da curva de DSC ($\sim 953,7^{\circ}\text{C}$). A semelhança de *onsets* se repete em todas as outras amostras, sendo que a diferença não passa de 2,5 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 31: Comparação de curvas DTA e DSC.

A compatibilidade entre os valores do *onset* das “bandas” de eventos nas curvas DTA e DSC, a despeito do uso de diferentes aparelhos, técnicas, amostras e taxas térmicas sugere que este seja um resultado bastante confiável.

Está claro que, em todas as amostras investigadas por DSC, ocorre uma transição de fase com *onset* igual a 954°C. Embora os picos em cada curva estejam demasiadamente sobrepostos para a observação direta deste evento térmico, a repetição da temperatura de *onset* é uma clara evidência de sua existência. Poucos tipos de transições de fase se apresentam sempre à mesma temperatura, mesmo quando a composição é variada. Uma vez que não se observou mudanças nessa temperatura em ambos os lados do BAYF e, como essa transição antecede todas as demais, conclui-se que se trata de uma transição polimórfica relacionada ao composto BAYF. Os resultados de DSC, portanto, atestam a existência da transição prevista pelo diagrama [20, 22]. Entretanto, a diferença de temperatura dessa transição em cada lado do BAYF não foi observada: a temperatura é a mesma em ambos os lados.

As curvas DSC do segundo e do terceiro aquecimento da amostra 66,67% YF₃ são apresentadas na figura 32.

Figura 32: Curvas DSC (10K/min e 1K/min) de dois aquecimentos subsequentes.

É importante lembrar que, enquanto o segundo aquecimento desse ensaio foi realizado a 10K/min, o terceiro foi realizado a 1K/min. A perda total de massa foi 4,4%, sendo que 3,5% foram perdidos ao longo do aquecimento e resfriamento da terceira corrida. Embora essa perda seja maior do que o desejável, ela é pequena o bastante para que ambas as curvas possam ser consideradas confiáveis.

A curva a 1K/min traz resultados importantes. Primeiramente, foi possível separar o pico de onset 954°C que, na curva realizada a 10K/min, aparece completamente sobreposto ao restante dos eventos térmicos. Isto valida a conclusão de sua existência que foi tirada indiretamente a partir das várias curvas das figuras 28 a 30. Em segundo lugar, é notável que mesmo a taxa extremamente pequena de 1K/min não foi suficiente para separar todos os eventos térmicos nessa curva. A amostra 66,67% YF₃ corresponde, em grande aproximação, à composição estequiométrica do BaY₂F₈. Desse modo observa-se nas curvas da figura 32 o comportamento deste composto ao longo de sua fusão. Embora a sobreposição seja bem menor na curva obtida a 1K/min do que naquela obtida a 10K/min, ela permanece. A faixa de temperaturas em que os eventos térmicos se apresentam é menor, o que também reflete a diferença das taxas. A relaxação do sinal térmico após um evento é limitada pela condutividade do arranjo experimental, e é influenciada fortemente pela taxa. No entanto, o perfil da fusão do BAYF é alongado, mesmo a 1K/min. Uma vez que um composto de fusão congruente deve gerar um pico endotérmico agudo e bem definido, o caráter alongado da fusão sugere que este composto seja, ao contrário do que se relata na literatura, de fusão incongruente: o BAYF possivelmente se decompõe em outro sólido mais um líquido, antes de atingir fusão total.

O evento a 954°C pode de fato ser caracterizado como uma transição estrutural do BAYF, uma vez que ele se dá, aparentemente, antes dos eventos relacionados à formação de líquido na amostra.

Ensaio térmicos adicionais com a amostra 66,67% YF₃ e com fragmentos de um cristal de BAYF foram realizados para comparação. O cristal foi crescido pelo método da fusão por zona no LCC. Cristais obtidos por fusão zonal apresentam alta pureza, de forma que os fragmentos usados para análise

térmica correspondem exatamente ao composto BAYF. Na figura 33 são apresentadas duas curvas DSC, uma correspondente à amostra 66,67% YF_3 e, a outra, ao cristal de BAYF. Estas curvas são, ambas, do terceiro aquecimento dos respectivos ensaios. Os dois primeiros aquecimentos foram realizados a 5K/min; o terceiro, a 2K/min. Os resfriamentos, por outro lado, foram realizados a 20K/min para reduzir o tempo dos ensaios. A temperatura máxima de cada aquecimento foi 1170°C. As perdas de massa totais foram menores do que 4%. As massas originais foram entre 9 e 10 mg. Optou-se por usar massas menores do que se padronizou anteriormente visando-se melhorar a definição das curvas. Amostras com massas maiores geram sinais mais intensos e também são mais passíveis de formação de gradientes térmicos em seu interior; estes fatores contribuem para o alargamento dos picos. Como pode ser visto na figura, as curvas resultantes são muito parecidas entre si e também apresentam grande semelhança à curva obtida a 1K/min no ensaio anterior com a amostra 66,67% YF_3 .

Figura 33: Curvas DSC de cristal de BAYF e da amostra 66,67% YF_3 .

Mais um ensaio com fragmentos do cristal de BAYF foi realizado sob condições idênticas, exceto pelo uso de um porta-amostras com menor sensibilidade. As curvas do segundo aquecimento a 5k/min de cada ensaio com os fragmentos de BAYF podem ser vistas na figura 34. A comparação demonstra o quão sutis são os efeitos da incongruência deste composto. A curva obtida com o porta-amostras menos sensível apresenta um pico que, embora um pouco alongado, é condizente com um composto de fusão congruente. Está claro, portanto, que aparelhos de análise térmica pouco sensíveis podem ser incapazes de detectar o caráter incongruente do BAYF. Isto explica como na literatura consta que o BAYF é um composto de fusão congruente.

Figura 34: Curvas DSC de BAYF puro com diferentes porta-amostras.

Uma segunda bateria de ensaios foi realizada com as amostras do lote 3, mais três amostras do lote anterior. Essas três amostras foram a 60, a 66,67 e a 77% YF_3 , que correspondem à composição do BAYF e dos dois eutéticos, de acordo com as referências [20, 22]. Duas corridas de aquecimento e resfriamento foram realizadas em cada ensaio. No aquecimento usou-se a taxa de 5K/min; no

resfriamento, 20K/min. A temperatura máxima em cada aquecimento foi de 1170°C. A massa usada variou entre 9 e 10 mg. Os trechos relevantes dos segundos aquecimentos podem ser vistos na figura 35. Nesses ensaios, a perda de massa total sempre foi inferior a 2,5%.

Figura 35: Curvas DSC de aquecimento a 5K/min de várias amostras.

A despeito do uso de parâmetros experimentais otimizados, isto é, menor taxa de aquecimento e menores massas, o problema da sobreposição de picos persiste em todas as curvas obtidas. Não obstante, certas diferenças sutis tornam as curvas desta segunda bateria de ensaios mais adequadas para o levantamento de dados do que as curvas da primeira. Uma comparação entre as curvas obtidas em ensaios diferentes com uma mesma amostra, 60% YF_3 , pode ser vista na figura 36. À primeira vista, as curvas são idênticas, salvo as diferenças normais ocasionadas pelo uso de diferentes taxas de aquecimento. Um detalhe crucial, no entanto, é indicado pelas setas, na figura. Na curva obtida a 5K/min é visível que, após o pico principal, a curva não retorna imediatamente ao patamar da linha base. O evento térmico alongado que se observa nesta

porção da curva é característico da fusão gradual que se dá entre uma linha *solidus* e uma *liquidus*. Na curva obtida a 10K/min, este dado está quase completamente mascarado pela sobreposição com os demais picos. A primeira curva, portanto, revela que a amostra não se situa diretamente na composição de um ponto eutético, conforme afirma o diagrama [20, 22]. Contudo, dada a curta extensão do fenômeno, um ponto eutético possivelmente existe muito próximo a essa composição. Esta informação teria passado despercebida caso se dispusesse apenas da curva obtida a 10K/min.

Figura 36: Curvas DSC de aquecimento a 5 e 10K/min da mesma amostra.

As curvas da segunda bateria de ensaios, realizados com aquecimentos a 5K/min, foram usadas para o levantamento de dados térmicos do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$, buscando-se construir uma versão alternativa do diagrama de fases que se seja mais adequada aos resultados deste trabalho. Além de comparações com os demais resultados de análise térmica, foi necessário o uso de um programa de separação de picos chamado Peak Separation, PKS, para a identificação e interpretação dos eventos térmicos registrados nestas curvas. O programa PKS faz parte do pacote de programas de análise da Netzsch que

acompanha o aparelho de DSC. Um exemplo de separação de picos através desse programa pode ser visto na figura 37. A curva DSC apresentada nessa figura é do segundo aquecimento da amostra 58% YF_3 . No caso particular desta figura, os picos associados a eventos endotérmicos apontam **para cima**. É dessa forma que se convencionou na Alemanha, país de origem do programa. A convenção mais comum e internacional estabelece que picos endotérmicos devam apontar **para baixo**. Esta é a convenção que se usou no restante do trabalho.

Figura 37: Ajuste de picos da amostra 58% YF_3 com o programa PKS.

Na figura, os quadrados pretos são os pontos experimentais. As linhas coloridas são picos construídos pelo programa; e a linha preta envoltória que acompanha as coloridas é a curva ajustada. O ajuste, como pode ser observado, não é perfeito. Conforme mencionado anteriormente, sinais de DSC são suscetíveis a diversos fatores experimentais muitas vezes imprevisíveis como, por exemplo, a acomodação da amostra no fundo do cadinho durante o aquecimento. Ao contrário de técnicas mais finas de ajuste de curvas, como é o caso do método de Rietveld para difração em cristais, o programa PKS faz um ajuste relativamente simples, no qual diversos fatores experimentais não são

levados em conta. Entretanto, o ajuste é suficiente para o levantamento de pontos experimentais que possam ser usados na construção de um diagrama de fases. Na figura, três picos são vistos. O primeiro, ajustado pela linha verde, tem *onset* aproximadamente de 954 °C. Conforme se concluiu anteriormente, este evento térmico corresponde à transição polimórfica do BAYF. O *onset* dá a temperatura em que essa transição tem início. O terceiro pico é semelhante ao fenômeno que se observou na curva da amostra 60% YF₃, porém mais pronunciado. Este evento quase certamente reflete a existência de uma região intermediária entre uma linha *solidus* e uma *liquidus*. Além de sua morfologia ser característica, o fato de o pico aparecer relacionado a outro intenso e razoavelmente bem definido, o qual o antecede, justifica a conclusão. O pico intermediário deve corresponder a uma fusão abrupta que ocorre quando se cruza uma linha *solidus*. A maneira de se determinar um ponto experimental de uma linha *liquidus* a partir de uma curva de análise térmica não é algo bem estabelecido. Existem vários procedimentos, e sua qualidade depende de fatores experimentais e do sistema estudado. Neste trabalho, padronizou-se usar o ponto de inflexão ao final do pico. Na linha azul, este ponto se dá à temperatura de 1008 °C. A determinação de um ponto da linha *solidus*, por outro lado, é simples: é dado pela temperatura de *onset* do pico vermelho, 957 °C.

Os pontos experimentais levantados com base nesta e nas demais curvas foram usados para construir um diagrama de fases parcial do sistema BaF₂-YF₃. Este diagrama pode ser visto na figura 38. Ele compreende a faixa de composições coberta pelas amostras investigadas, ou seja, os arredores do composto BAYF.

Neste diagrama parcial, a linha azul corresponde a uma transição eutética. Esta linha isotérmica ocorre a ~957 °C. A composição exata do ponto eutético é desconhecida, mas deve estar entre 60% YF₃ e a composição do BAYF (1 : 2). A linha roxa corresponde a uma transição peritética. A temperatura dessa linha corresponde a ~970 °C. A composição do ponto peritético deve ser extremamente próxima à do BAYF, com um mínimo excesso de BaF₂. As linhas vermelhas correspondem à curva *liquidus*. A linha laranja corresponde a uma transição polimórfica de fases do BAYF, provavelmente a transição monoclinica→ortorrômbica descrita pela referência [20]. Esta transição ocorre a

954°C. A linha verde corresponde ao composto BAYF. A fusão do composto, agora, não é mais congruente, mas sim caracterizada por uma transformação peritética: o BAYF se decompõe em um líquido e YF_3 , antes de atingir fusão total. Uma vez que não se detectou variação na temperatura da transição de fases do BAYF, não se incluiu a formação de soluções sólidas desse composto no diagrama.

Figura 38: Proposta de um diagrama de fases parcial do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$.

Enfatiza-se que este diagrama parcial construído constitui uma *proposta* de reformulação. Por natureza, dados obtidos a partir de curvas de análise térmica são sujeitos a interpretações diversas. Isto é especialmente verdadeiro no caso deste sistema, tendo em vista o sério problema de superposição dos picos que dificulta a leitura das curvas.

As temperaturas propostas também não são absolutas. Embora a precisão inerente ao aparelho de DSC empregado neste trabalho seja da ordem

de 1K ou menor, as temperaturas foram calculadas indiretamente, de modo que o erro real deve ser um pouco maior.

No entanto, o diagrama proposto é o que mais se adéqua aos dados obtidos neste trabalho por DSC. Conforme será mostrado adiante, os resultados das técnicas complementares de caracterização também apresentaram discrepâncias com relação aos diagramas de fases da literatura [20, 22, 33], somando evidências em favor da hipótese da fusão incongruente do BAYF.

4.4 – Fusão por Zona

Neste trabalho foram realizadas duas experiências de crescimento pelo método da fusão por zona (FZ). Ambas foram efetuadas em um sistema disponível no Laboratório de Crescimento de Cristais do CLA – IPEN. Uma esquematização desse sistema pode ser vista na figura 39. A figura apresenta os componentes principais do sistema: uma tubeira de platina flangeada, um forno global, um dispositivo eletro-mecânico responsável por deslocar o forno, um borbulhador de mercúrio para controle da saída de gás, e os cilindros de argônio e HF na entrada de gás; esta última inclui armadilhas de cobre e *molecular sieve* para eliminar traços de oxigênio e umidade do argônio. O sistema foi, em sua maior parte, construído no próprio IPEN. A zona quente gerada pelo forno tem, aproximadamente, 2 cm de comprimento.

A preparação dos materiais usados nas experiências foi idêntica ao procedimento de preparação das amostras descrito no item 4.1. Ou seja, antes dos crescimentos, duas cargas sólidas foram sintetizadas a partir de fluoreto de ítrio e de fluoreto de bário obtidos por hidrofluorinação. Usou-se como procedimento de síntese o aquecimento a 2,5°C entre as temperaturas de 550°C e 985°C, sendo que o material foi mantido nesta última temperatura por 120 min. A fusão dos materiais sob fluxo de HF previamente ao processo de crescimento teve o propósito de homogeneizá-los.

Figura 39: Desenho esquemático do forno de FZ do LCC.

As experiências de FZ foram realizadas buscando-se complementar as informações acerca do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ obtidas a partir das demais técnicas. Seu foco foi a formação de dois compostos do sistema: o BaY_2F_8 e o BaYF_5 . As cargas sólidas, portanto, foram preparadas com as concentrações estequiométricas teóricas desses compostos: proporções molares de $\text{BaF}_2 : \text{YF}_3$ de 1 : 2 e 1 : 1, respectivamente. Ambas as experiências consistiram em uma reprodução dos procedimentos usados por Guggenheim e Johnson [26] para obter cristais dos dois compostos. O objetivo da experiência com a carga 1 : 2 foi o de averiguar o caráter da fusão do composto BAYF. Conforme descrito no item 3.5, o crescimento por FZ de um composto de fusão congruente e o de um incongruente apresentam resultados bastante distintos; desta forma, a experiência constituiu uma avaliação adicional do diagrama de fases proposto no item 4.3. O propósito da experiência de FZ com a carga 1 : 1, por outro lado, era o de averiguar a existência deste composto.

A experiência de fusão por zona do BaYF_5 foi realizada em uma navícula de platina de 68,248 g de massa e 210 mm de comprimento. A

massa do material foi 49,8215 g, uma quantidade relativamente pequena para esta navícula. Após a navícula contendo o material ser depositada na tubeira, o forno foi lentamente aquecido até 500°C e mantido em movimento ao longo da navícula (20 mm/h). À temperatura de 500°C, adicionou-se HF à atmosfera dinâmica que, até este ponto, consistia apenas de argônio. A seguir, o sistema foi aquecido lentamente até a temperatura de 1075°C, ainda em movimento (7mm/h). Após o forno atingir 1075°C o processo de crescimento em si teve início. Nesta etapa, a zona quente foi deslocada uma vez ao longo do comprimento da navícula, sem retorno, à velocidade de 2,5 mm/h. O forno foi resfriado com a zona quente fora da navícula, sendo que o fluxo de HF foi cortado a 510°C. O fluxo de argônio foi mantido até o final para a eliminação de resíduos de HF.

Após o resfriamento, contudo, constatou-se que o material não foi inteiramente fundido. É importante notar que, pela natureza do sistema, a temperatura registrada pelo termopar no forno não é igual à temperatura real dentro da navícula. Quando se opera um experimento à temperatura nominal de 1075°C, a temperatura real da zona quente sobre o material é mais próxima a ~1000°C.

Foi necessário repetir a tentativa de crescimento. O material não foi retirado da navícula. O procedimento da segunda tentativa foi idêntico ao da primeira, exceto que a temperatura (nominal) em que se efetuou o processo de fusão zonal foi de 1090°C. Os 15°C adicionais na temperatura máxima da segunda tentativa foram o suficiente para fundir o material. Entretanto, não houve formação de um monocristal: o lingote resultante ficou inteiramente opaco. Este resultado conflita com o de Guggenheim e Johnson, embora, segundo estes autores, cristais de BaYF_5 puderam ser crescidos justamente através da técnica de fusão por zona, em um sistema praticamente idêntico ao do LCC. Não é possível identificar, visualmente, regiões distintas no lingote. Fatias foram retiradas para análise através de difração de raios-X e microscopia eletrônica, conforme será descrito adiante.

A experiência de crescimento de BaY_2F_8 foi realizada em uma navícula de grafite de 24,95 g de massa e 225 mm de comprimento. A massa da carga sólida foi 101,29 g. Após o material ser colocado na tubeira, o forno foi

aquecido até 550 °C em movimento (20mm/h). Nesta temperatura, somou-se o fluxo de HF à atmosfera dinâmica de argônio que foi usada até este ponto. A seguir, o forno foi aquecido até a temperatura de crescimento 1085 °C (nominal), sendo mantido em deslocamento (8 mm/h). A velocidade da zona durante o processo de fusão zonal foi de 1 mm/h. O resfriamento foi realizado a 5K/min; a 550 °C, o fluxo de HF foi cortado. O lingote resultante pode ser visto na figura 40. Na foto, seu começo está à esquerda.

Figura 40: Lingote resultante da experiência de FZ com material de composição 1 : 2. As extensões aproximadas das três regiões são mostradas pelas linhas vermelhas.

O lingote apresenta três regiões distintas. A porção central, a maior das três, é transparente: claramente se formou BAYF cristalino. A presença de trincas indica que o resfriamento não foi lento o bastante. Embora a zona quente tenha sido resfriada longe da navícula, o cristal sofreu choque térmico. Nos extremos, observa-se que a qualidade cristalina é baixa e, nessas partes, o lingote é relativamente opaco. Não é incomum, na técnica de fusão por zona, que o final do lingote se apresente desta maneira. Durante o processo de crescimento, diversas impurezas presentes no material são redistribuídas em virtude do deslocamento da zona quente. Após uma passagem da zona de fusão ao longo do material, uma impureza com coeficiente de segregação menor do que a unidade é concentrada no final do lingote; sua concentração é reduzida na porção inicial do lingote e uniforme no centro [61]. Conseqüentemente, no final do lingote a qualidade do cristal é prejudicada pela presença concentrada de impurezas que, inclusive, podem levar à formação de outras fases além da desejada.

O que se observa no começo do lingote, contudo, não condiz inteiramente com o que ocorre no crescimento de um cristal de fusão congruente. Se os

parâmetros experimentais não forem ótimos, a cristalização na parte inicial do lingote não ocorre de forma ideal, resultando em numerosos defeitos estruturais. Não raro, forma-se inicialmente um agregado de minúsculos cristalitos, ao invés de um monocristal. A estrutura gradualmente se ajusta até que a cristalização passa a ocorrer de forma mais ordenada, ainda no começo do lingote. No entanto, os parâmetros utilizados nesta experiência foram tão ótimos quanto possível. Em particular, ressalta-se a velocidade extremamente baixa de deslocamento da zona quente, 1 mm/h, que deveria suprimir instabilidades na cristalização do começo do lingote.

Macroscopicamente, ao menos, o lingote obtido condiz melhor com o que se espera do crescimento de um composto de fusão incongruente, conforme descrito no item 3.5. Quando um composto linha deste tipo é crescido por fusão zonal a partir da composição estequiométrica, inicialmente não se cristaliza o composto desejado, mas outro sólido relacionado à transformação peritética. Com base no diagrama de fases proposto no item 4.3 (figura 38), antes da formação do BAYF puro, formar-se-ia duas fases: BAYF e YF_3 . Na porção final do lingote, além do BAYF, haveria a formação de $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$, em virtude da deficiência de YF_3 causada pela sua concentração no início. O BAYF puro ocuparia a porção central do lingote. É razoável imaginar que esta região predominaria, em virtude do pequeno grau de incongruência do composto. A extensão relativamente grande da primeira região do lingote poderia ser explicada pela soma da formação de precipitados de YF_3 , logo no início, com a formação de defeitos estruturais que se estenderam até a região do BAYF puro.

Fatias dos extremos do lingote foram retiradas para observação minuciosa através de microscopia eletrônica.

4.5 - Difração de Raios X

Nas Figuras 41 a 51 apresenta-se os difratogramas obtidos a partir de sete amostras do lote 2, das amostras do lote 4, e do lingote de concentração nominal 50% YF_3 obtido por Fusão por zona. Esta última amostra corresponde a uma fatia do meio do lingote. As amostras ausentes do lote 2 são a 65,67 e a 76% YF_3 . Além dos perfis de difração das amostras

(pontos vermelhos), as curvas ajustadas pelo método de Rietveld (linhas pretas) e os padrões de diferença (linhas verdes) também são apresentados nas mesmas figuras.

Excetuando-se o caso das amostras do lote 4, todas as medições foram realizadas em cooperação com o prof. Dr. Mário E. G. Valério, do Instituto de Física da Universidade Federal de Sergipe, em um difratômetro Rigaku DMAX 2000/PC. No caso das amostras do último lote, as medições foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo MPD 1880. Os parâmetros experimentais foram os seguintes: medição no modo de *step-scan*, com passos de $0,02^\circ$, tempo de contagem de dois segundos por passo; o intervalo angular foi sempre de 14° a 80° , nas medições realizadas pelo IF-UFS; nas realizadas pelo LCT, o intervalo foi de 14° a 74° . A radiação usada foi a $\text{CuK}\alpha$. A tensão foi de 40 KV e, a corrente, 40 mA. No IF-UFS, as amostras em pó foram fixadas sobre suportes de vidro com o auxílio de graxa de vácuo. No LCT, depositou-se o pó sobre o suporte mediante o uso de álcool isopropílico.

Figura 41: Difratograma da amostra 78% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 42: Difratoograma da amostra 77% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 43: Difratoograma da amostra 67,67% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 44: Difratoograma da amostra 66,67% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 45: Difratoograma da amostra 61% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 46: Difratoograma da amostra 60% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 47: Difratoograma da amostra 59% YF_3 (lote 2) com ajuste por Rietveld.

Figura 48: Difratoograma da amostra 76% YF_3 (lote 5) com ajuste por Rietveld.

Figura 49: Difratoograma da amostra 66% YF_3 (lote 5) com ajuste por Rietveld.

Figura 50: Difratoograma da amostra 65,67% YF₃ (lote 5) com ajuste por Rietveld.

Figura 51: Difratoograma de fatia do lingote 1 : 1 com ajuste por Rietveld.

A identificação das fases encontradas e sua quantificação pelo método de Rietveld foram realizadas em cooperação com a Dra. Vera Mazzocchi, do IPEN. Essas quantidades relativas podem ser vistas na tabela 4. Usou-se como base para os cálculos as fichas cristalográficas do BaY_2F_8 , YF_3 , $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ e BaF_2 encontradas no banco de dados ICSD para internet [30, 39, 41, 42]. É importante lembrar que a ficha cristalográfica do $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ origina-se do perfil de difração de um monocristal que, segundo os autores [42], tem a exata composição 4:3:17. Por este motivo, essa ficha cristalográfica corresponde a um caso particular das soluções sólidas $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$. Não se encontrou ficha cristalográfica distinta para o BaYF_5 .

Tabela 4: Resultados dos cálculos quantitativos de fases pelo método de Rietveld.

Am. % YF_3	BaY_2F_8 % Molar	YF_3 % Molar	$\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ % Molar	R_P	R_{WP}	R_{EXP}	S
78*	36,5(10)	63,5(10)	-	9,11	12,73	5,21	2,44
77*	41,17(32)	58,8(11)	-	8,72	11,38	4,93	2,30
67,67*	81,2(11)	18,8(51)	-	8,03	10,58	5,24	2,02
66,67*	87,6(12)	12,4(84)	-	9,65	12,42	5,38	2,30
61*	82,97(32)	-	17,03(41)	7,38	9,85	5,68	1,73
60*	81,98(43)	-	18,02(25)	8,59	11,65	5,87	1,98
59*	70,59(63)	-	29,4(40)	11,40	15,15	6,27	2,41
76**	35,1(16)	64,9(15)	-	15,10	18,92	8,22	2,29
65,67**	98,3 (21)	-	1,7(10)	14,43	18,77	9,29	2,02
64**	98,6(21)	-	1,4(14)	16,42	20,72	9,75	2,12
50***	x	-	x				

*Lote 2. **Lote 4. ***Lingote de Fusão por Zona.

Os resultados das oito primeiras amostras confirmam, em parte, o diagrama de fases de Tkachenko, Sobolev, *et al.* [20, 22], a baixas temperaturas. Assim como ocorreu no trabalho de Achary *et al.* [25], as fases observadas em

cada amostra estão em concordância com o previsto pelo diagrama [20, 22], tendo em vista sua fusão e subseqüentemente solidificação durante sua síntese. É previsto pelo diagrama [20, 22] que, em virtude do processo de síntese, quaisquer amostras de composição maior do que 66,67 e menor do que 100% YF_3 devem apresentar duas fases: o BaY_2F_8 e o YF_3 . Da mesma forma, as amostras de composições acima de ~46 e abaixo de 66,67% YF_3 caem no campo de fases entre o BaY_2F_8 e o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ e necessariamente devem apresentar estas duas fases. De fato, as fases corretas foram encontradas em cada amostra.

A exceção é a amostra intermediária, 66,67% YF_3 . Por corresponder, essencialmente, à composição estequiométrica do BAYF, apenas este composto deveria estar presente na amostra. Contudo, uma quantidade considerável de YF_3 foi detectada. Este não é um resultado isolado. O composto BAYF foi sintetizado a partir de misturas estequiométricas (1 : 2) diversas vezes no LCC. A presença de YF_3 foi observada em todos os padrões de difração do material sintetizado. Apenas amostras cristalinas obtidas por processos de crescimento de cristais apresentaram BaY_2F_8 puro em seus padrões de difração.

Além desta discrepância, observa-se também que, nas amostras de composições à direita do BAYF, embora as fases corretas sejam observadas, suas quantidades relativas são incompatíveis com os valores esperados. A quantidade final de YF_3 em todas as amostras de composição nominal maior do que a estequiométrica é surpreendentemente grande. Na amostra 78% YF_3 , por exemplo, segundo a regra da alavanca [54], as quantidades relativas das fases YF_3 e BaY_2F_8 (após a síntese) deveriam ser 34,0% e 66,0%, respectivamente. Os valores calculados por Rietveld, no entanto, são praticamente o inverso disso. O mesmo ocorre na amostra 77% YF_3 . Na amostra 67,67% YF_3 , a quantidade final de fluoreto de ítrio também é demasiadamente grande.

O excesso de YF_3 nessas amostras e a presença dessa fase na amostra de composição estequiométrica muito possivelmente estão vinculados; é provável que ambas as discrepâncias tenham a mesma causa.

Embora também haja desvio nas demais amostras, as quais se situam à esquerda do BAYF, a disparidade é menor. A amostra 59% YF_3 , por exemplo, apresenta 70,6% de BaY_2F_8 e 29,4% de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$; os valores previstos são da ordem de 62,9% e 37,1%, respectivamente. A disparidade observada ainda é

grande, porém mais justificável. A determinação pela regra da alavanca dos valores previstos para estas amostras é prejudicada pela indefinição do limite de solubilidade de YF_3 na estrutura do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$. O diagrama de Tkachenko, Sobolev, *et al.* [20, 22] sugere que, à temperatura ambiente, o campo das soluções sólidas existe entre 40 e 43% YF_3 . Mas este intervalo aparentemente foi apenas inferido, isto é, os limites não foram observados diretamente. O trabalho de Achary *et al.*, por outro lado, sugere que soluções sólidas romboédricas (presumivelmente o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$) existem como única fase ao menos entre 41,38% YF_3 e 45,61% YF_3 , embora esse intervalo monofásico possa ser um pouco maior. Os valores previstos calculados para a amostra 59% YF_3 foram obtidos presumindo-se que o extremo do campo do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ se situa em 46% YF_3 .

Adicionalmente, o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ é um campo de soluções sólidas, não um composto linha. Cálculos usuais pela regra da alavanca para amostras entre o BaY_2F_8 e o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ refletem um resfriamento em que os fenômenos físicos procedem em situação de equilíbrio, isto é, um resfriamento ideal. Idealmente, sua composição nas amostras em que foi observado seria de $\text{Ba}_{3,82}\text{Y}_{3,12}\text{F}_{17}$. Isto, se o limite de solubilidade de YF_3 nesse composto for de 45% à temperatura ambiente. Na prática, a composição final do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ pode ser diferente. Dois fenômenos distintos podem alterá-la [68].

Se, durante o resfriamento, a composição da amostra for tal que o primeiro sólido a se formar a partir do líquido for o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, a composição inicial desta fase será dada pela linha *solidus*. Mas, possivelmente, a composição **não** seguirá vinculada a esta linha, o que é contrário às regras de equilíbrio.

Os primeiros cristalitos da solução sólida se formarão com quantidades relativas de átomos de Ba e de Y bem determinadas. Ao longo do resfriamento, a solubilidade de átomos de Y nesta fase aumentará. Não é raro que a solubilidade de uma solução sólida apresente um ponto de máximo em uma temperatura intermediária entre o ponto de fusão total do composto e a temperatura ambiente. O máximo muitas vezes está ligado à temperatura de um ponto invariante, comumente uma linha eutética: este é o caso do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, segundo o diagrama [20, 22]. A mudança gradual da composição dos cristalitos de $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, contudo, é limitada pela velocidade de difusão dos átomos em seu

interior, isto é, em sólidos. A cinética da mudança de composição é desconhecida para o $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$, mas em certos sistemas ela pode ser tal que apenas um tempo infinito seria suficiente para que o processo ocorresse em condições de equilíbrio. Este fenômeno é chamado *coring*, pois são formados núcleos cristalinos que divergem do equilíbrio. A composição dos cristais de $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$, portanto, não acompanhará a linha *liquidus*: diversas composições coexistirão ao mesmo tempo e sua composição média apresentará menor quantidade de Y do que ocorreria no equilíbrio. Esta condição se atenua ao longo do resfriamento, mas perdura após a solidificação total da amostra, e suas conseqüências podem alcançar a temperatura ambiente. A deficiência de átomos de ítrio em grande porção do $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ e o conseqüente aumento do número desses átomos no restante da amostra alterará as quantidades relativas das fases. A fase BaY_2F_8 será formada em quantidade maior do que ocorreria em equilíbrio. Frisa-se que isto apenas ocorreria naquelas amostras em que, mediante resfriamento, o primeiro sólido a se formar a partir do líquido seja o $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$. Segundo o diagrama [20, 22], apenas a amostra 59% YF_3 se enquadra neste caso, pois as demais amostras se situam após o ponto eutético a 60% YF_3 , ou sobre ele. Não obstante, os resultados de DSC apresentados no item 4.3 sugerem que o ponto eutético à esquerda do BAYF na verdade se encontra em uma composição maior do que 62% YF_3 . De acordo com esta proposta, as amostras 60 e 61% YF_3 também se enquadrariam no caso. De fato, nota-se nos resultados de Rietveld que essas três amostras apresentam maior quantidade final de BaY_2F_8 do que seria de se esperar.

O segundo fenômeno compete com o primeiro, mas eles não são mutuamente exclusivos e podem ocorrer juntos em uma mesma amostra. Conforme se mencionou, a fase $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ apresenta um máximo de solubilidade de YF_3 à temperatura invariante do eutético, segundo [20, 22]. Este máximo se dá em virtude da dilatação dos sólidos com a temperatura. Os átomos extras são admitidos nos espaços adicionais que existem na estrutura dilatada do composto, nos interstícios da estrutura cristalina. Cristais de $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ que se formem a temperaturas próximas à desse máximo podem apresentar concentrações de YF_3 iniciais superiores ao limite de solubilização admissível à temperatura ambiente. Isto, mesmo se o fenômeno de *coring* também ocorrer.

Conforme a temperatura diminui, a estrutura se contrai, o que explica a redução da solubilidade abaixo da linha eutética. Em uma situação ideal, os átomos excedentes são expulsos dos cristais de $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, precipitando-se BAYF. A migração dos átomos, entretanto, ocorre em uma situação em que a amostra como um todo já se tornou sólida. Por este motivo, ela pode ser infinitamente lenta. Mesmo à temperatura ambiente, é possível que parte do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ apresente maior quantidade de Y do que ocorreria em um resfriamento em equilíbrio. Este fenômeno pode ter ocorrido em qualquer uma das amostras que se situam à esquerda do BAYF, em composição nominal. Entretanto, o fenômeno seria mais intenso em amostras que atravessassem a linha *solvus* de interface entre o campo monofásico do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ puro e o campo bifásico do $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ mais BaY_2F_8 . De acordo com o diagrama [20, 22], nenhuma das amostras preparadas se enquadra no quesito. (Exceto, talvez, a carga 1 : 1 usada no refino por zona.) O fenômeno também seria mais intenso se a linha *solvus* se apresentasse com grande inclinação, o que não acontece segundo a referência [20, 22]. Entretanto, esta linha não foi observada diretamente pelos autores desta referência, de modo que ela pode ser mais íngreme do que o diagrama sugere. Entretanto, este fenômeno provocaria uma redução na quantidade final de BaY_2F_8 nas amostras, que é o contrário do que se observa. A influência deste segundo fenômeno sobre as amostras provavelmente foi menor do que a do primeiro.

Afirma-se, portanto, que, em virtude dos fenômenos supramencionados, da incerteza inerente à preparação das amostras, da incerteza inerente ao XRD e ao cálculo por Rietveld, e da indeterminação da linha *solvus* no diagrama [20, 22], não é inesperado que ocorram desvios nas quantidades relativas das fases nas amostras à esquerda do BAYF, conforme se observa. Os desvios são, na verdade, pequenos. Os resultados dessas amostras sugerem que os autores do diagrama [20, 22] estão corretos com relação ao $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, ao menos quanto à sua existência e estrutura. Nada se pode falar quanto ao seu suposto caráter incongruente, ou sua temperatura de decomposição, pois nenhuma das amostras preparadas abrange estas questões.

As discrepâncias observadas nas amostras de composição igual ou maior do que 66,67% YF_3 não são justificáveis, contudo. As amostras do lote 4

foram preparadas especificamente para avaliar a possibilidade de erros grosseiros na preparação das amostras anteriores.

Todavia, os resultados de XRD/Rietveld dessas novas amostras reproduziram as tendências mais relevantes observadas nas amostras anteriores. A amostra 76% YF_3 do lote 4 apresenta quantidade final de YF_3 comparável à da 77 e à da 78% YF_3 do lote 2, porém um pouco maior. (64,9% de BaY_2F_8 comparado a 58,3 e 63,5%.) Esta amostra deveria apresentar, necessariamente, quantidade final de YF_3 menor do que as outras duas, em razão da quantidade inicial desse composto também ter sido menor. Entretanto, a diferença entre elas é pequena. A inversão se justifica pelas incertezas relacionadas à preparação das amostras, ao XRD e ao cálculo por Rietveld. O fato realmente significativo é o excesso do YF_3 final se repetir na amostra 76% YF_3 , com a mesma ordem de grandeza.

É muito difícil que se tenha cometido erros absolutamente idênticos na preparação das três amostras, a ponto de se obter a exata mesma discrepância em todas as três. Lembra-se que as amostras 66,67 e 67,67% YF_3 também apresentaram excesso do composto, de forma que um erro similar também teria que ser cometido na sua preparação. A improbabilidade de erro é duplamente verdadeira tendo-se em vista as demais amostras do lote 4. Determinou-se, por Rietveld, que as amostras 65,67 e 66% YF_3 do lote 2 apresentam BAYF em grande quantidade (~98%) e pequena parcela de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ (~2%). Este resultado é completamente correto para duas amostras que correspondem praticamente à composição estequiométrica do BAYF, salvo por um excesso de BaF_2 igual ou menor do que 1% molar. O fato de a quantidade de BAYF ser ligeiramente maior na amostra de composição inicial 65,67% YF_3 do que na de 66% YF_3 é irrelevante, tendo-se em vista as incertezas envolvidas. O resultado crucial é que a preparação das amostras teve precisão suficiente para que as duas se situassem à esquerda do BAYF, conforme se tencionava, a despeito das diferenças molares para com a composição estequiométrica do composto serem extremamente pequenas. A amostra 67,67% YF_3 do lote 2, também muito próxima em composição, se situa à direita do BAYF, também conforme se tencionava. É razoável concluir, portanto, que as discrepâncias observadas se devem a

características naturais do sistema estudado que não são contempladas pelos diagramas de fases da literatura [20, 22, 33].

Uma possível explicação para o excesso de YF_3 final nas amostras seria a formação de BAYF fora da estequiometria, isto é, que aceite maior quantidade de BaF_2 em sua estrutura do que, meramente, 1/3 molar. Tal ocorreria caso exista um campo de soluções sólidas em torno do BAYF. Seja pelo próprio formato desse campo, ou em virtude do efeito de *coring*, a composição do BAYF formado nas amostras poderia ser diferente de BaY_2F_8 . O excesso de bário nesta fase causaria um aumento na quantidade relativa de YF_3 formado nas amostras à direita do BAYF.

De fato, conforme mencionado anteriormente, Tkachenko, Sobolev, *et al.*, [20, 22] afirmam a existência de soluções sólidas desse composto acima da temperatura de 920°C . O diagrama de Ippolitov e Maklachko [33] também contempla a existência de um campo de fases semelhante; neste diagrama, as soluções sólidas do BAYF existem até a temperatura ambiente. Entretanto, nesses dois diagramas as soluções aparecem à *direita* do BAYF estequiométrico, isto é, admitem excesso de YF_3 , não BaF_2 . Ressalta-se, contudo que não houve observação direta desse campo por parte dos autores da referência [20, 22]. Pelos dados descritos nas suas publicações, um campo que se apresente à direita é tão adequado e coerente quanto um campo que se apresente à esquerda. Outra possibilidade também compatível com os dados é que o campo se estenda em *ambos* os lados. Não se obteve informações completas dos dados experimentais da referência [33], mas, presumivelmente, a mesma ambigüidade ocorre neste diagrama de fases.

Um campo de soluções sólidas de BAYF também poderia causar o pequeno excesso dessa fase observado nas amostras 65,67 e 66% YF_3 do lote 4, especialmente quando combinado com fenômenos de resfriamento fora do equilíbrio. A existência do campo de soluções sólidas de BAYF, contudo, não é inteiramente compatível com os resultados de DSC, conforme visto no item 4.3.

Uma segunda possibilidade seria a existência de um campo terminal de soluções sólidas do YF_3 . Em seu diagrama, Tkachenko, Sobolev, *et al.*, [20, 22] presumiram a possibilidade de que o YF_3 forme soluções sólidas que incorporem BaF_2 , mas apenas acima de 1072°C . Se, no entanto, houver um campo largo de

soluções sólidas que se estenda a temperaturas mais baixas, isto poderia explicar a discrepância nas quantidades relativas de fases nas amostras à direita do BAYF. No trabalho de Achary *et al.* [25], em que se investigou os perfis de difração de diversas amostras mistas no sistema BaF₂-YF₃, a fase do YF₃ ortorrômbico não foi encontrada como fase única em nenhum caso, mesmo em uma amostra de composição nominal 98,87% YF₃. Este trabalho sugere que, se houver um campo terminal de soluções sólidas com a estrutura do YF₃, seu limite de solubilidade de BaF₂ à temperatura ambiente é igual ou menor a 2%. Nada impede, contudo, que a solubilidade seja muito maior a temperaturas mais altas. Isto é, o campo de soluções sólidas do YF₃ poderia ser muito estreito à temperatura ambiente, mas muito largo às temperaturas em que os eventos térmicos foram observados por DSC, 954-990 °C. Em virtude dos fenômenos de resfriamento não ideal, desequilíbrios de composição que se dêem em temperaturas altas podem perdurar até a temperatura ambiente, alterando as quantidades relativas das fases.

A terceira hipótese é a incongruência do BAYF. Se o diagrama parcial proposto no item 4.3 (figura 38) estiver correto, em quaisquer amostras que se situem à direita do ponto peritético ocorrerá que a primeira fase sólida que se formar a partir do líquido, mediante resfriamento, será o YF₃. Quando uma amostra desse tipo for resfriada até imediatamente antes da linha peritética, a quantidade de YF₃ sólido presente na amostra será maior do que a quantidade que sobreviverá até a temperatura ambiente. Durante a transformação peritética, o YF₃ sólido reagirá com o líquido para formar BaY₂F₈ sólido. A reação peritética é descrita pela seguinte equação:

Se a composição da amostra estiver entre o ponto peritético e a composição estequiométrica do BAYF, todo YF₃ será consumido, restando duas fases: o BAYF e um líquido. Se a composição da amostra se situar depois do BAYF, apenas parte do YF₃ será consumida e a amostra se solidificará inteiramente. Neste caso, abaixo da linha peritética haverá BAYF mais YF₃. Isto, claro, reflete o que ocorreria em uma situação ideal. Na prática, reações

peritéticas nunca se completam totalmente em condições normais de resfriamento. Assim que a transformação peritética se inicia, a fase sólida formada pela reação (no caso, o BAYF) se cristaliza em torno da fase sólida que é consumida (no caso, o YF_3). Os cristalitos desta segunda fase acabam inteiramente encapsulados pela primeira. A difusão de átomos entre a fase líquida e a fase que deveria ser consumida (YF_3) se torna extremamente lenta em virtude dessa barreira sólida.

A consequência deste fenômeno sobre as amostras é o aumento da quantidade final da fase YF_3 com relação ao que se observaria caso a transformação peritética acontecesse em situação de equilíbrio. Uma vez que a incongruência proposta para o BAYF é extremamente pequena, é inteiramente possível que nenhuma das amostras à esquerda desse composto se situe após o ponto peritético. Isto explicaria o porquê de o YF_3 não ter sido detectado nessas amostras: o composto nunca é formado em nenhuma delas. A amostra 66% YF_3 está próxima o bastante do BAYF para que a possibilidade de ter composição situada após a do ponto peritético seja grande, entretanto. Caso isto seja verdadeiro, a quantidade de YF_3 formado antes da transição peritética seria consideravelmente pequena. Além disso, a amostra não se encontraria inteiramente solidificada após esta transição, o que significa que a quantidade de YF_3 poderia continuar a se reduzir, embora lentamente. A quantidade final de YF_3 nesta amostra muito possivelmente seria pequena demais para ser detectada por XRD/Rietveld. É possível, porém improvável, que o mesmo aconteça com a amostra vizinha do lote 4, 65,67% YF_3 .

No caso da amostra 66,67% YF_3 , a quantidade inicial de YF_3 formado antes da transição peritética também deveria ser pequena: menor do que a quantidade que se detectou por XRD/Rietveld. Conforme será mostrado no capítulo 4.6, não se observou quantidades significativas de YF_3 que tenha se solidificado antes da linha peritética mesmo na amostra 68,67% YF_3 . Além disso, uma vez que a amostra apresenta a composição estequiométrica do BAYF, qualquer excesso na quantidade final da fase YF_3 deveria ser acompanhada de um excesso de Ba. Por exemplo, na forma da fase $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$. Em virtude destes dois fatos, a hipótese da incongruência, sozinha, não explica as discrepâncias. A formação excessiva de YF_3 deve ocorrer em conjunto com um

dos dois outros processos. A hipótese mais provável seria a da existência de um campo terminal de soluções sólidas com a estrutura do YF_3 ; isto seria mais compatível com os resultados de DSC do que a alternativa.

A partir do ajuste por Rietveld das amostras 65,67% YF_3 , 66,67% YF_3 e 67,67% YF_3 , obteve-se valores dos parâmetros de rede do BAYF. Os resultados constam na tabela 5, na qual também são mostrados valores tirados da literatura [69, 41].

A variação minúscula entre os resultados e a considerável compatibilidade com os valores da literatura são um indício de que a formação de soluções sólidas de BAYF inexistente, ou está confinada a um campo de fases que seja bastante estreito ou que não se estenda à temperatura ambiente.

Tabela 5: parâmetros de rede do BAYF.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
67.7 % YF_3	6.97257(13)	10.50262(19)	4.257180(79)	99.6696(4)
66.7 % YF_3	6.97347(21)	10.50479(32)	4.25780(13)	99.6699(5)
65.7 % YF_3	6.97334(22)	10.50453(34)	4.25779(14)	99.6719(6)
Ref. [67]	6.9781(5)	10.5099(7)	4.2603(3)	99.682(8)
Ref. [41]	6.9829(5)	10.519(1)	4.2644(4)	99.678(8)

Quanto à última amostra, retirada do lingote obtido por FZ, o resultado de XRD/Rietveld indica que o material é cristalino, mas não monofásico. Tanto a fase $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ quanto a BAYF foram encontradas, mas apenas elas. Embora a eventual presença do $BaYF_5$ nessa amostra e nas demais não tenha sido testada, em virtude de não ter sido encontrada ficha cristalográfica para este composto, o composto parece realmente não existir. Tendo em vista a boa qualidade dos ajustes feitos pelo método de Rietveld, é legítimo afirmar que não ocorre nenhuma fase adicional nas amostras em quantidades apreciáveis, além das que são citadas na tabela 4. O fato do $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ ter aparecido nas amostras corretas e em quantidades adequadas sugere que o $BaYF_5$ realmente

não existe de forma independente a esse outro composto. Relatos de sua existência quase certamente configuram casos de confusão com o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$.

4.6 – MEV e EDS

Dois aparelhos de microscopia eletrônica de varredura com capacidade de realização de medidas EDS foram empregados neste trabalho. O aparelho inicialmente usado foi um XL30 da Philips, com um espectrômetro de energia dispersiva EDXAUTO, da marca EDAX, acoplado ao microscópio. Este aparelho pertence ao Centro de Ciência e tecnologia dos Materiais, CCTM, do IPEN. Investigou-se as amostras do lote 3 com este dispositivo de MEV/EDS.

O segundo microscópio eletrônico empregado foi um Stereoscan 440, marca LEO, com espectrômetro acoplado com detector de germânio; o espectrômetro e o *software* de operação e análise, INCA, são da marca Oxford. Este microscópio pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica, LCT, da Escola Politécnica da USP. Investigou-se lingotes obtidos por fusão zonal e as amostras do lote 5, com ele.

Para ser possível a visualização das amostras por MEV, procedeu-se da seguinte forma. Primeiramente, obteve-se fatias finas das amostras, com cerca de 5 mm de espessura. No caso das amostras dos lotes 3 e 5, retirou-se uma fatia transversal do centro de cada um dos pequenos lingotes sintetizados. Do lingote obtido por FZ com composição nominal 1 : 1 (BaYF_5), retirou-se fatias do centro e de cada uma das pontas. Do lingote de composição 1 : 2 (BaY_2F_8), também obtido por FZ, retirou-se duas fatias do começo e uma do seu final. O corte das fatias foi feito com uma máquina cortadora com uma serra circular de lâmina de diamante. Através desse dispositivo, foram obtidas fatias com faces suficientemente paralelas. A seguir, foi necessário polir uma das superfícies de cada fatia. O polimento foi realizado mediante uso de lixas de carvão de silício. A granulometria da lixa mais fina utilizada, em todos os casos, foi de 3 μm . Em geral, também foi necessário o uso de lixas mais grossas para a eliminação de imperfeições mais pronunciadas da superfície, como rebarbas. A melhor visualização de amostras por microscopia eletrônica se dá quando as superfícies

tão lisas quanto possível. No entanto, foi impossível extirpar boa parte das imperfeições em virtude da fragilidade do material. O próprio processo de corte foi suficiente para fragmentar parte da fatia, em alguns casos. Isto, particularmente, foi um problema com os lingotes obtidos por fusão zonal. Somando os processos de corte e polimento, a fragmentação das amostras foi um obstáculo importante para sua visualização. Em todas as amostras, é intensa a presença de sulcos, oriundos de bolhas formadas durante a fusão. O passo final da preparação das fatias foi o seu recobrimento com filme de carbono. O filme tem o papel de reduzir o dano causado pela incidência do feixe eletrônico sobre a superfície da amostra. O recobrimento por carbono ou outro material adequado aumenta a condução elétrica, permitindo o escoamento dos elétrons bombardeados sobre a amostra e evitando o acúmulo dessas partículas nas pequenas regiões varridas pelo feixe. Isto é muito importante para materiais isolantes, como é o caso dos fluoretos.

Quase todas as micrografias foram obtidas usando-se captura de elétrons retroespalhados. Conforme explicado no capítulo anterior, este é modo de operação de microscópios eletrônicos de varredura mais apropriado para a investigação de variações de composição química em uma amostra, que é o que se desejava fazer. As fases presentes em cada amostra puderam ser distinguidas entre si a partir das diferenças de tonalidades com que se apresentaram nas micrografias: no modo de operação com elétrons retroespalhados, a variação do brilho emitido pela superfície de uma amostra é fortemente relacionada a mudanças na sua massa atômica média.

A identificação das fases propriamente dita se deu através de EDS, embasada nos resultados de DRX. Os resultados de EDS obtidos neste trabalho correspondem a medições pontuais sobre cada amostra. Ou seja, o feixe foi mantido estático por um curto tempo sobre a amostra para a captação dos raios-X característicos emitidos em um dado ponto. Ao menos uma coleta foi realizada para cada fase encontrada em cada amostra. A técnica EDS, conforme se mencionou no capítulo anterior, é mais qualitativa do que quantitativa. Além da baixa resolução da técnica, a quantificação dos átomos de uma fase é altamente influenciada pelas massas atômicas. O flúor, por exemplo, tem massa bastante

reduzida, o que dificulta sua detecção e, portanto, sua quantificação. Em virtude disto, os átomos de flúor não foram contabilizados nesta quantificação. Os átomos de carbono, obviamente, também não. Em ambos os aparelhos, a precisão das quantificações é da ordem de um milésimo do total de mols (em termos de frações molares: 0,001). A incerteza nos resultados depende das condições experimentais, da amostra, e das fases observadas. No aparelho pertencente ao CCTM – IPEN, o erro padrão é da ordem de dez vezes maior do que a precisão (0,010), no caso das fases que contêm tanto bário como ítrio. No aparelho pertencente ao LCT – Poli, o erro padrão de cada medida fornecido pelo programa de quantificação foi relativamente menor (entre 0,003 e 0,005, para as mesmas fases), embora possivelmente seja subestimado.

Como era de se esperar, as amostras dos lotes 3 e 5 investigadas por MEV/EDS podem ser divididas em dois grupos, com base nas fases que foram encontradas em cada uma delas: um grupo apresentou apenas as fases BAYF e $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ e outro grupo apresentou apenas BAYF e YF_3 . Este padrão é idêntico àquele visto nos resultados de XRD/Rietveld, e reflete os campos 7 e 14 do diagrama de fases da figura 1. Das amostras investigadas por MEV/EDS, três se enquadram no primeiro grupo: a 64,67% YF_3 , imediatamente à esquerda da composição estequiométrica do BAYF, a 62% e a 58% YF_3 , todas do lote 3. Micrografias destas amostras podem ser vistas nas figuras 52 a 57. Nestas micrografias, o BAYF se apresentou com tonalidade mais escura, e o $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ se apresentou com tonalidade mais clara. Na tabela 6 constam os resultados de EDS das amostras. A proporção entre os átomos de bário e ítrio observada na fase escura é muito próxima a 1 : 2 em todas as amostras; conseqüentemente, identificou-se esta fase como sendo o composto BAYF. A fase de tonalidade mais clara foi identificada como sendo o composto $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ em função dos resultados de DRX, que comprovaram a presença desse composto em amostras à esquerda do BAYF. Além disso, a proporção entre o bário e o ítrio nessa fase é muito próxima a 4 : 3, que é a proporção esperada para um composto de fórmula $Ba_4Y_3F_{17}$. A técnica de EDS não é suficientemente precisa para se tirar conclusões acerca de desvios da estequiometria apenas com os dados obtidos. Não é viável, portanto, comentar sobre a existência de soluções sólidas do BAYF, ou da formação de

$Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ fora do equilíbrio. Não obstante, os resultados numéricos são muito próximos ao que Achary *et al.* [25] observaram quanto à solubilidade do YF_3 no $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ à temperatura ambiente, e ao que se esperaria do BAYF se ele fosse um composto linha.

Tabela 6: Quantificação atômica por EDS das fases em 3 amostras do lote 3.

Amostra	64,67% YF_3	62% YF_3	58% YF_3
Fase Clara ($Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$)	0,463(10) Y 0,537(10) Ba	0,466(10) Y 0,534(10) Ba	0,459(10) Y 0,541(10) Ba
Fase Escura (BAYF)	0,671(10) Y 0,338(10) Ba	0,675(10) Y 0,335(10) Ba	0,679(10) Y 0,331(10) Ba

Duas micrografias da amostra 64,67% YF_3 com aumentos diferentes podem ser vistas nas figuras 52 e 53. A natureza e morfologia da microestrutura da amostra como um todo é bastante semelhante ao que se esperaria de uma amostra de composição hipereutética, conforme previsto pelos diagramas de fase da literatura [20, 22, 33]. Composições hipo- ou hipereutéticas são aquelas que se situam dentro do intervalo de uma linha eutética, porém são diferentes do ponto eutético em si [68]. Em geral, a composição é chamada de hipoeutética se estiver à esquerda do ponto eutético e de hipereutética se estiver à direita. A diferenciação de hipo- ou hiper- está, na verdade, relacionada à raridade dos componentes do sistema [68]; a definição usada aqui está ligada à forma como a maioria dos diagramas de fase é apresentada.

Em uma amostra desse tipo, a microestrutura normalmente apresenta dois constituintes, o que se observa nas micrografias. Os constituintes são formados em duas etapas diferentes do resfriamento. A primeira etapa se inicia quando a amostra, resfriada a partir da fusão total, atinge a temperatura *liquidus*. A partir deste momento, a nucleação de uma das fases finais tem início. No caso desta amostra, a fase em questão é o BAYF, segundo os diagramas da literatura [20, 22, 33], e conforme se observa na microestrutura. A cristalização da fase procede gradualmente em torno de diversos núcleos enquanto a amostra é resfriada. Os cristalitos formados ao longo desta etapa configuram o constituinte primário, que recebe este nome em virtude de ser o primeiro em ordem temporal

de formação. Ao atingir a temperatura eutética, o líquido restante é abruptamente congelado. É neste momento que ocorre a formação do segundo constituinte. Enquanto o constituinte primário apresenta apenas uma fase, o secundário apresenta duas: ambas as fases finais se cristalizam juntas a partir do líquido. Em virtude do caráter repentino da solidificação, as duas fases se congelam entremeadas, não ocorrendo cristalitos bem desenvolvidos de nenhuma. O constituinte resultante apresenta o que se chama de estrutura eutética. A exata morfologia desse tipo de estrutura varia enormemente, sendo consequência da composição do ponto eutético, e de relações cristalográficas entre as fases [68]. A única característica geral é que as duas fases se cristalizam distintamente, porém emaranhadas uma na outra [54]. No caso da amostra 64,67% YF_3 , o constituinte secundário é formado pelas duas fases mistas do sistema: o BAYF e o $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$.

Os dois constituintes podem ser observados em detalhe na figura 53. As regiões monocromáticas cinza escuras correspondem aos cristalitos de BAYF. Entre eles ocorre a estrutura eutética, na qual as duas fases aparecem, na maior parte da amostra, finamente intercaladas. Na figura, uma porção do constituinte primário e uma do secundário foram respectivamente marcadas “1” e “2”. A fronteira entre os dois constituintes nem sempre é evidente, pois o BAYF presente no constituinte secundário se confunde com aquele do constituinte primário. A fronteira entre as duas fases, no entanto, é visível em virtude da diferença de tonalidades. Em alguns lugares, a fase $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ aparece quase desvinculada da estrutura eutética, em precipitados um pouco maiores.

Nas figuras 54 e 55 são mostradas micrografias da amostra 62% YF_3 . A microestrutura é praticamente idêntica à da amostra anterior. O componente primário também consiste em cristais de BAYF. Isto indica que esta amostra também é de composição hipereutética, conforme afirmam os diagramas de fase da literatura [20, 22, 33]. O diagrama proposto no item 4.3 também admite esta possibilidade. Uma vez que a composição é mais próxima à do eutético, o constituinte secundário deveria aparecer em maior quantidade. Isto parece se comprovar visualmente, embora a estimativa visual não seja de forma alguma um método acurado de avaliação.

Figura 52: Micrografia da amostra 64,67% YF_3 (aumento de 30x).

Figura 53: Micrografia da amostra 64,67% YF_3 (aumento de 100x).

Figura 54: Micrografia da amostra 62% YF_3 (aumento de 30x).

Figura 55: Micrografia da amostra 62% YF_3 (aumento de 200x).

Curiosamente, os cristais do constituinte primário são maiores nesta amostra (62% YF_3) do que na anterior, embora a temperatura *liquidus* necessariamente seja mais próxima à eutética. A formação do BAYF se inicia a uma temperatura menor, o que deveria estimular a taxa de nucleação, embora o subsequente crescimento dos cristalitos tenha menos tempo para ocorrer. Isto possivelmente deveria resultar em cristalitos menores.

Micrografias da amostra 58% YF_3 podem ser vistas nas figuras 56 e 57. A microestrutura desta amostra difere muito das anteriores. Os cristalitos de cada fase parecem ocorrer apenas separadamente: a morfologia característica da estrutura eutética observada nas duas amostras precedentes não se apresenta.

Uma possível explicação para a microestrutura é que a linha *solidus* cruzada pela amostra durante o resfriamento não tenha sido a linha eutética, mas a linha de fronteira entre o campo monofásico do $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ com o bifásico desse composto mais um líquido - respectivamente, os campos 4 e 5 da figura 1. Ao ultrapassar a temperatura *solidus*, a amostra teria se solidificado por completo; inicialmente, contudo, apenas a fase $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ teria sido formada. O BAYF teria sido precipitado quando a temperatura atingiu a linha *solvus*. Não haveria, portanto, formação da estrutura eutética. A temperatura *solvus* necessariamente teria de ser alta (próxima à eutética), para que a precipitação do BAYF pudesse ocorrer.

Esta hipótese requer que, a temperaturas altas, o campo monofásico das soluções sólidas $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ se estenda até a concentração da amostra, ou além, e que ele se retraia a temperaturas menores. A isopleta da composição da amostra (58% YF_3) não passaria pela linha eutética, situando-se antes dela. Embora a solubilidade de YF_3 no $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ realmente seja maior à temperatura eutética do que à ambiente, segundo o diagrama [20, 22], esta diferença teria de ser muito maior do que se previu. Entretanto, este mecanismo de formação da microestrutura não é muito factível, diante dos fenômenos de resfriamento fora do equilíbrio. Se a hipótese estiver correta, isto implicaria que a difusão de átomos no $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ é relativamente rápida, a temperaturas altas.

Figura 56: Micrografia da amostra 58% YF₃ (aumento de 30x).

Figura 57: Micrografia da amostra 58% YF₃ (aumento de 200x).

Micrografias das demais amostras do lote 3 são apresentadas nas figuras 58 a 63. Todas as amostras restantes deste lote se situam à direita do BAYF. Nas suas micrografias, a fase BAYF tem coloração cinza claro, enquanto o YF_3 tem tonalidade mais escura. As frações de bário e ítrio determinadas por EDS em cada fase podem ser vistas na tabela 7. A fase de tonalidade mais escura certamente é o YF_3 , pois não apresenta quantidades apreciáveis de Ba. O BAYF nestas três amostras apresenta praticamente a mesma proporção entre bário e ítrio que se observou nas três anteriores.

Tabela 7: Quantificação atômica por EDS das fases em 3 amostras do lote 3.

Amostra	68,67% YF_3	75% YF_3	79% YF_3
Fase Clara ($Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$)	0,666(10) Y 0,334(10) Ba	0,671(10) Y 0,329(10) Ba	0,680(10) Y 0,320(10) Ba
Fase Escura (BAYF)	1,000(0) Y 0,000(0) Ba	1,000(0) Y 0,000(0) Ba	1,000(0) Y 0,000(0) Ba

As figuras 58 e 59 se referem à amostra 68,67% YF_3 . Individualmente, a microestrutura desta amostra parece comprovar os diagramas da literatura [20, 22, 33] e refutar o diagrama proposto no item 4.3 (figura 38). Assim como se esperaria de uma amostra hipoeutética, ela apresenta dois constituintes: um primário, composto apenas da fase BAYF, e um secundário de estrutura eutética. O eutético é distinto daquele observado nas amostras anteriores, sendo formado por BAYF e YF_3 .

Figura 58: Micrografia da amostra 68,67% YF_3 (aumento de 31x).

Figura 59: Micrografia da amostra 68,67% YF_3 (aumento de 200x).

A microestrutura da amostra seguinte (figuras 60 e 61), contudo, não é compatível com nenhum dos dois diagramas encontrados na literatura. Segundo Tkachenko, Sobolev *et al.* [20, 22] a composição 75% YF_3 ainda é hipoeutética, uma vez que o eutético à direita do BAYF ocorre a 77% YF_3 . Conseqüentemente, seria esperado encontrar nesta amostra apenas os dois constituintes presentes na amostra anterior. Segundo, Ippolitov e Maklachko [33], por outro lado, a composição se situa exatamente sobre o ponto eutético. Com base no diagrama destes autores, a amostra deveria apresentar apenas um constituinte: o eutético. Não obstante, a amostra apresenta **três** constituintes. Além dos constituintes já observados na amostra anterior, nesta amostra também é possível observar cristaltos relativamente volumosos de YF_3 que, claramente, estão desvinculados da estrutura eutética. O mesmo ocorre na última amostra deste lote, a 79% YF_3 , exceto que os cristaltos de YF_3 fora da estrutura eutética aparecem em número e tamanho ainda maior. Micrografias desta última amostra são mostradas nas figuras 62 e 63. A composição da 79% YF_3 é hipereutética, de acordo com os diagramas da literatura. Conseqüentemente, o constituinte primário seria o YF_3 , e o secundário seria o eutético. Nela, o constituinte inesperado é o BAYF desvinculado do eutético. Este constituinte ocorre em quantidade reduzida, porém relevante.

Figura 60: Micrografia da amostra 75% YF_3 (aumento de 30x).

Figura 61: Micrografia da amostra 75% YF_3 (aumento de 400x).

Figura 62: Micrografia da amostra 79% YF₃ (aumento de 30x).

Figura 63: Micrografia da amostra 79% YF₃ (aumento de 100x).

A inesperada presença de três constituintes nas microestruturas muito provavelmente foi acarretada por algum fenômeno de resfriamento fora do equilíbrio. Uma vez que tais fenômenos estão relacionados à rapidez com que uma amostra é resfriada, preparou-se um lote de amostras usando-se um regime diferenciado de resfriamento: o lote 5. Enquanto nos demais lotes o resfriamento não foi controlado, neste lote as amostras foram arrefecidas a 20K/h, uma taxa consideravelmente mais lenta do que o resfriamento inercial do forno.

Entretanto, não se observou mudanças significativas com relação às microestruturas das amostras resfriadas rapidamente. Micrografias das três amostras do lote 5 podem ser vistas nas figuras 64-69. A microestrutura da amostra 71% YF_3 , como se pode ver nas figuras 64 e 65, é muito parecida à da 68,67% YF_3 (lote 3). Esta semelhança é coerente, tendo-se em vista a proximidade de suas composições e que, pelos diagramas da literatura [20, 22, 33], ambas são hipoeutéticas. Os mesmos constituintes se apresentam nas suas microestruturas: cristalitos de BAYF emoldurados por uma estrutura eutética. No entanto, precipitados maiores de YF_3 ocorrem em alguns pontos da amostra. Estes precipitados não são suficientemente grandes em número ou tamanho para, sozinhos, constituírem total incompatibilidade com a microestrutura prevista para uma composição hipoeutética. No entanto, sua presença constitui um resultado significativo quando associada às microestruturas das amostras seguintes.

A amostra 74% YF_3 do lote 5 apresenta microestrutura semelhante à vizinha do lote 3, 75% YF_3 . O YF_3 desvinculado da estrutura eutética pode ser observado claramente na figura 64. Enfatiza-se novamente que, segundo os diagramas da literatura, esta fase deveria ocorrer na amostra apenas dentro do constituinte eutético, na amostra 74% YF_3 . A diferença entre o constituinte exclusivamente composto por BAYF e aquele que é parte da estrutura eutética (BAYF+ YF_3) pode ser observada na figura 65.

Figura 64: Micrografia da amostra 71% YF₃ (aumento de 60x).

Figura 65: Micrografia da amostra 71% YF₃ (aumento de 500x).

Figura 66: Micrografia da amostra 74% YF_3 (aumento de 30x).

Figura 67: Micrografia da amostra 74% YF_3 (aumento de 350x).

A amostra 80% YF_3 também apresenta microestrutura muito parecida com a vizinha 79% YF_3 . Contudo, os cristalitos de YF_3 parecem mais consolidados na amostra do lote 5 que aquela do lote 3. Isto provavelmente reflete a diferença das respectivas taxas de resfriamento, e não o aumento mínimo da composição nominal. A existência de BAYF desvinculado da estrutura eutética é tão incompatível com os diagramas da literatura nesta amostra quanto na 79% YF_3 , já que ambas são de composição hipereutética, segundo [20, 22, 33]. Micrografias da 80% YF_3 podem ser vistas nas figuras 68 e 69.

Está claro que a taxa de resfriamento de 20K/h foi insuficiente para mudar o caráter das microestruturas de forma significativa. Isto não invalida a hipótese de que fenômenos de resfriamento fora do equilíbrio foram responsáveis pelas microestruturas inesperadas que se formaram. Fenômenos desse tipo muitas vezes podem exigir resfriamento infinitamente lento para serem contornados.

Figura 68: Micrografia da amostra 80% YF_3 (aumento de 20x).

Figura 69: Micrografia da amostra 80% YF_3 (aumento de 200x).

A identificação das fases nas amostras do lote 5 foi simples, em virtude da semelhança de microestruturas com as três últimas amostras do lote 3. As quantificações atômicas por EDS, no entanto, apresentaram grande diferença. Os valores podem ser vistos na tabela 8. Novamente, não se contabilizou o flúor, nem o carbono. Nas três amostras, mediu-se um ponto sobre a fase mais clara (BAYF) e dois pontos sobre a mais escura (YF_3). A proporção entre os átomos de bário e ítrio no BAYF é diferente do que se quantificou nas amostras do lote 3, e da proporção estequiométrica, ocorrendo excesso de bário. Além disso, dois pontos medidos sobre a fase escura apresentaram quantidade de Ba diferente de zero. É possível que o Ba detectado na verdade esteja relacionado a raios-X característicos deste elemento que foram gerados *fora* da fase escura. O feixe eletrônico é fino, mas incide sobre uma área maior do que zero; além disso, embora a penetração do feixe seja mínima, ela também não é zero e os elétrons alcançam profundidades de alguns micrometros. O “ponto” medido sobre a amostra não é matematicamente pontual. Conseqüentemente, o feixe pode incidir sobre pequenas porções da fase clara que estejam contidas indevidamente no “ponto”, provocando pequenos desvios na quantificação atômica da fase escura.

A presença de Ba na fase escura também poderia ser explicada se estes átomos de fato estiverem solubilizados na estrutura do YF_3 . A possibilidade de que o YF_3 seja capaz formar soluções sólidas que incorporem o BaF_2 já foi proposta anteriormente, com base nos resultados de XRD.

No entanto, é provável que as diferenças estejam relacionadas a características dos espectrômetros usados na análise de cada lote de amostras. Ou seja, as diferenças provavelmente são devidas a erros experimentais das medidas ou de calibração dos instrumentos, não às amostras.

Tabela 8: Quantificação atômica por EDS das fases das amostras do lote 5.

Amostra	71% YF_3	74% YF_3	80% YF_3
Fase Clara (P1 – BAYF)	0,656(3) Y 0,343(3) Ba	0,641(3) Y 0,369(3) Ba	0,649(3) Y 0,350(3) Ba
Fase Escura (P2 – YF_3)	0,990(3) Y 0,010(3) Ba	1,000(0) Y 0,000(0) Ba	1,000(0) Y 0,000(0) Ba
Fase Escura (P3 – YF_3)	1,000(0) Y 0,000(0) Ba	0,990(3) Y 0,010(3) Ba	1,000(0) Y 0,000(0) Ba

As seis amostras à direita do BAYF cujas microestruturas foram investigadas por MEV apresentam uma continuidade lógica ligada à progressão de suas composições. A amostra 68,67% YF_3 é a primeira amostra em proximidade à composição estequiométrica do BAYF, com 2% molar de excesso de YF_3 . Ela apresenta apenas dois constituintes: cristalitos de BAYF e um eutético. Estes dois constituintes se mantêm em todas as demais amostras à direita do BAYF. Na amostra seguinte, a 71% YF_3 , surgem indícios de um terceiro constituinte: precipitados de YF_3 . Este constituinte se torna cada vez maior conforme o excesso de YF_3 na composição nominal das amostras também aumenta.

As microestruturas de cinco das seis amostras são conflitantes com a transição eutética suposta pelos autores dos diagramas [22] e [33], mesmo levando em conta efeitos de resfriamento fora do equilíbrio. Fenômenos desse

tipo relacionados com a transição eutética poderiam, por exemplo, alterar sua temperatura e deslocar a composição do ponto eutético [68]. Ainda, fenômenos desse tipo relacionados a soluções sólidas poderiam causar variações composicionais em uma fase assim, alterando as proporções finais das fases e dos constituintes em uma amostra. No entanto, não se descobriu na literatura fenômenos que pudessem gerar as microestruturas observadas a partir de composições hipoeutéticas, eutéticas, e hipereutéticas.

Este resultado confirma a hipótese de que não haja realmente uma linha eutética nesta porção do diagrama de fases, ao contrário do que a literatura sugere. Não obstante, a microestrutura típica de uma amostra que tenha sofrido transição peritética não inclui um constituinte eutético; de acordo com a literatura [68], mesmo o resfriamento natural de uma amostra assim não deveria produzir um constituinte com duas fases. A despeito disso, o diagrama proposto no item 4.3 é viável caso a seguinte hipótese for considerada:

É possível que o constituinte de duas fases que se identificou como sendo uma estrutura eutética não esteja realmente ligado a uma transformação eutética. Sua formação se justificaria pela solidificação abrupta do líquido logo após a amostra ultrapassar a temperatura peritética. Os cristalitos largos de YF_3 se formaram acima da temperatura peritética, em meio ao líquido. Sua formação, no entanto, foi afetada por algum fenômeno de resfriamento fora do equilíbrio, talvez o efeito de *supercooling*, talvez o fenômeno de *coring* [68], talvez ambos. Em virtude disto, a quantidade de YF_3 no líquido à temperatura peritética foi maior do que ocorreria em uma situação de equilíbrio. Este provavelmente foi o motivo da solidificação do líquido ter gerado duas fases, e não apenas o BAYF. A encapsulação dos cristalitos de YF_3 ocorreu normalmente, embora a camada de BAYF que o recobre não possa ser vista claramente na microestrutura. É comum, em sistemas peritéticos, que a camada de envelopamento seja extremamente fina, a ponto de não ser perceptível [68]. No caso da 68,67% YF_3 , sua composição é muito próxima à estequiométrica do BAYF, apresentando apenas 2% molar de YF_3 a mais. Conseqüentemente, ela também é muito próxima à composição do ponto peritético. Pela própria regra da alavanca, que presume resfriamento ideal, a formação de YF_3 nessa amostra antes da temperatura

peritética tem de ser mínima. Quaisquer cristalitos significativos que eventualmente tenham se formado, a despeito do efeito de *supercooling*, foram consumidos durante a transformação peritética. Em menor grau, o mesmo ocorreu na amostra com 71% YF_3 .

Esta hipótese possivelmente explicaria a microestrutura das amostras à direita do BAYF que foram investigadas por MEV.

O crescimento de BAYF por fusão zonal a partir de uma composição estequiométrica constituiu mais uma tentativa de comprovar o caráter incongruente deste composto conforme a proposta do item 4.3. As micrografias do lingote de composição 1 : 2 obtido no processo de fusão zonal são apresentadas nas figuras 70 a 75. As fatias retiradas do lingote em geral não correspondem a sua seção transversal completa. A fragmentação no processo de corte e polimento foi grande. Duas fatias foram retiradas do começo do lingote, e uma foi retirada do final. Apenas duas fases foram encontradas.

Tendo em vista os resultados anteriores de DRX e MEV deste trabalho, identificou-se uma delas como a fase BAYF e, a outra, como a $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$. Adicionalmente, as proporções entre os átomos de bário e ítrio quantificadas por EDS se aproximam razoavelmente de 1 : 2, e 4 : 3, respectivamente. Os valores obtidos por EDS em diversos pontos das fatias do lingote podem ser vistas na tabela 9. Justifica-se os pequenos desvios da estequiometria como sendo instrumental. As proporções entre bário e ítrio na fase identificada como BAYF nas fatias deste lingote são similares às proporções da mesma fase nas amostras do lote 5.

Novamente, o BAYF se apresentou em um tom de cinza mais escuro do que o $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$. Em algumas fatias, mais do que um ponto de cada fase foi investigado por EDS.

Tabela 9: Quantificação atômica por EDS das fases das fatias do lingote 1 : 2.

Fatia	1 (início)	2 (início)	3 (final)
Fase Escura (BAYF)	0,644(3) Y	0,647(3) Y	0,650(3) Y
	0,356(3) Ba	0,353(3) Ba	0,350(3) Ba
	(P1)	(P1)	(P2)
	0,645(3) Y		
	0,355(3) Ba	-	-
	(P4)		
Fase Clara (Ba_{4±x}Y_{3±x}F_{17±x})	0,440(4) Y		0,423(4) Y
	0,570(4) Ba	-	0,577(4) Ba
	(P2)		(P1)
	0,487(4) Y		
	0,513(4) Ba	-	-
	(P3)		

Com base na hipótese da incongruência, o processo de crescimento de cristais a partir da composição estequiométrica do BAYF pela fusão zonal geraria um lingote com três regiões distintas, conforme visto no item 3.5. Pelo diagrama proposto (figura 38), o início do lingote deveria apresentar duas fases: BAYF e YF₃. O final também deveria apresentar uma segunda fase além do BAYF: a fase Ba_{4±x}Y_{3±x}F_{17±x}. Apenas o centro do lingote seria monofásico, apresentando BAYF puro. Visualmente, de fato, observa-se que o lingote apresenta três regiões diferentes. Buscou-se, através da microscopia eletrônica, identificar as microestruturas destas três regiões e identificar as fases que ocorrem nelas. Foi desnecessário investigar a porção central do lingote, pois ela claramente apresentou a microestrutura esperada: BAYF monofásico. Para o início do lingote, a microestrutura esperada seria a de precipitados da fase YF₃

em meio a BAYF. No final do lingote, a microestrutura esperada seria a de um eutético de BAYF mais $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ em meio a regiões monofásicas de BAYF.

As figuras 70, 71 e 72 correspondem a uma das fatias retiradas do início do lingote. Esta foi a fatia que mais sofreu fragmentação ao ser preparada. Sua superfície pode ser vista na íntegra na figura 70. Ela apresenta muitas irregularidades topográficas, porém é essencialmente monofásica. As irregularidades podem ser observadas claramente na figura 71 que, ao contrário das demais, foi obtida captando-se elétrons secundários. Na figura 72 são visíveis minúsculos precipitados de uma segunda fase, mas há um número extremamente pequeno deles. A fase majoritária é o BAYF; a fase minoritária é a $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$. A presença desta segunda fase provavelmente reflete instabilidades na cristalização nesta parte do lingote, o que é óbvio não apenas na micrografia, mas também é visível macroscopicamente. Não se observa a fase YF_3 na fatia. A ausência desta fase vai contra a teoria da incongruência do BAYF, mas não a invalida. É possível que a precipitação de YF_3 tenha ocorrido apenas no extremo do lingote. Embora a fatia tenha sido extraída tão perto do início quanto possível, ela não inclui a ponta em si. Não foi possível investigar a ponta do lingote em virtude de sua fragilidade e de sua forma arredondada, a qual é imprópria para observação por MEV porque a técnica exige superfícies planas. Entretanto, isto significa que, se realmente houve precipitação do YF_3 , esse composto ficou confinado a uma faixa extremamente curta do lingote, com apenas alguns milímetros. Isto pode ser consequência da baixa incongruência do BAYF; ou seja, da proximidade do composto ao ponto peritético, e da proximidade da temperatura *liquidus* à temperatura peritética, na isopleta da composição estequiométrica.

Uma alternativa improvável, mas que não pode ser descartada, é que o YF_3 tenha precipitado apenas na porção da fatia que se fragmentou e que, portanto, não pôde ser observada. Os precipitados teriam alterado a dureza e a resistência mecânica da amostra naquela região, tornando-a mais susceptível a se fragmentar. A formação do composto em apenas uma parte da fatia poderia ser explicada por pequenos gradientes de temperatura que eventualmente podem ocorrer no interior da navícula.

Figura 70: Micrografia de uma fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 20x).

Figura 71: Micrografia de uma fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 50x, E. S.).

Figura 72: Micrografia de uma fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 1Kx).

Uma micrografia da fatia seguinte pode ser vista na figura 73. Esta fatia era vizinha imediata da primeira. Sua superfície também apresenta muitas irregularidades, mas não há presença de uma segunda fase. Há apenas BAYF puro, embora a fatia também tenha sido retirada da parte opaca do lingote. A qualidade da estrutura cristalina do BAYF deve ser muito baixa, mais ainda do que as irregularidades superficiais sugerem. É importante lembrar que o contraste, na técnica de MEV, é oriundo da topografia da superfície e de variações composicionais. Variações na estrutura cristalina não são percebidas pela técnica.

Figura 73: Micrografia da segunda fatia do início do lingote 1 : 2 (aumento de 20x).

Micrografias do final do lingote podem ser vistos nas figuras 74 e 75. Esta fatia também sofreu bastante fragmentação. A fase majoritária ainda é o BAYF, mas quantidades significativas de $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ aparecem na amostra. A segunda fase, como pode ser claramente observado na figura 74, está vinculada a uma estrutura eutética. Este resultado concorda com o diagrama de fases proposto e a teoria da incongruência.

As microestruturas do lingote 1 : 2 não comprovam conclusivamente a proposta de diagrama do item 4.3, uma vez que a fase YF_3 não foi encontrada no início do lingote. Conforme se mencionou, isto pode decorrer da pequena incongruência do BAYF, a qual seria apenas suficiente para impedir a cristalização homogênea no início do lingote, resultando no material opaco e quebradiço observado. Contudo, a presença do eutético de BAYF mais $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ ao final do lingote é concordante com a proposta do item 4.3.

Figura 74: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 2 (aumento de 20x).

Figura 75: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 2 (aumento de 380x).

Conforme se mencionou anteriormente, a experiência de fusão zonal com a carga de composição 1 : 1 constituiu uma repetição de um experimento de Guggenheim [26], em que este autor afirma ter obtido um cristal do composto BaYF_5 . Visualmente, o lingote resultante não apresentou regiões monofásicas. Buscou-se, por MEV, confirmar este resultado e identificar as fases formadas.

Micrografias do lingote 1 : 1 submetido à fusão zonal podem ser vistas nas figuras 76 a 79. A microestrutura não é monofásica em nenhuma das três fatias investigadas, sendo observadas as fases BAYF e $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ em todas. É difícil avaliar a microestrutura da fatia do início do lingote (figura 76) em virtude da topografia da sua superfície. Aparentemente, ela é composta de um aglomerado de policristais. De acordo com os resultados de EDS, alguns desses cristalitos são de BAYF, outros de $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$.

Figura 76: Micrografia de uma fatia do começo do lingote 1 : 1 (aumento de 20x).

Tanto na fatia do meio quanto na do final observa-se uma estrutura eutética fina. Também ocorrem precipitados maiores de $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, mas eles parecem estar vinculados a uma estrutura eutética expandida. Ambas as

estruturas podem ser vistas na figura 79. Teoricamente, o processo de fusão zonal de uma carga de composição 1 : 1 deveria levar à formação de um lingote com pelo menos uma região monofásica. Uma vez que se realizou apenas uma experiência de crescimento com uma carga com essa composição, é difícil concluir quais os processos que levaram o lingote obtido a apresentar as microestruturas observadas. O problema é agravado pelo fato dos equilíbrios de fases nos arredores da composição 1 : 1 não terem sido investigados diretamente. É possível afirmar, no entanto, que uma tentativa de crescimento de BaYF_5 realizada com parâmetros experimentais praticamente idênticos aos reportados por Guggenheim não resultou em um cristal monofásico.

Figura 77: Micrografia de uma fatia do meio do lingote 1 : 1 (aumento de 20x).

Figura 78: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 1 (aumento de 20x).

Figura 79: Micrografia de uma fatia do final do lingote 1 : 1 (aumento de 380x).

Na tabela 10 são mostrados os valores das quantificações por EDS nas fatias do lingote 1 : 1. Como no outro lingote, as fases apresentam tonalidades distintas, sendo que o BAYF é cinza escuro e o $Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$ é cinza claro. As proporções atômicas são semelhantes às quantificadas com o mesmo espectrômetro. É importante lembrar que se determinou, por XRD/Rietveld, que o centro do lingote é composto pelas fases BAYF e $Ba_4Y_3F_{17}$, o que confirma a identificação das fases nas fatias.

Tabela 10: Quantificação atômica por EDS das fases das fatias do lingote 1 : 1.

Fatia	1 (início)	2 (início)	3 (final)
Fase Escura (BAYF)	0,641(3) Y	0,655(3) Y	0,644(3) Y
	0,350(3) Ba	0,345(3) Ba	0,356(3) Ba
	(P1)	(P1)	(P3)
	-	0,653(3) Y 0,347(3) Ba (P5)	0,648(3) Y 0,352(3) Ba (P6)
Fase Clara ($Ba_{4\pm x}Y_{3\pm x}F_{17\pm x}$)	0,414(5) Y	0,431(4) Y	0,427(3) Y
	0,586(5) Ba	0,569(4) Ba	0,573(3) Ba
	(P2)	(P2)	(P1)
	-	0,458(4) Y 0,542(4) Ba (P3)	0,425(4) Y 0,574(4) Ba (P2)
		0,429(4) Y 0,571(4) Ba (P4)	0,429(5) Y 0,571(5) Ba (P4)
		-	0,427(4) Y 0,573(4) Ba (P5)

Capítulo 5 – Conclusões

Primeiramente, constatou-se neste trabalho que quaisquer estudos envolvendo o aquecimento do fluoreto de ítrio a temperaturas iguais ou superiores a 650-700 °C requerem um controle rígido da atmosfera. A oxidação das amostras mistas foi um obstáculo crucial nos ensaios preliminares de análise térmica, a despeito do uso de atmosfera dinâmica e tecnicamente inerte; e a despeito da presença do fluoreto de bário nas amostras, o qual se constatou que, quando puro, é pouco sensível à oxidação até temperaturas maiores do que 1200 °C (nas mesmas condições). No entanto, o tratamento da câmara de análise sob vácuo antes de cada ensaio foi o suficiente para tornar a atmosfera dinâmica realmente inerte e proteger as amostras mistas. Este é um resultado importante, uma vez que, por ser danosa à maioria dos fornos e dispositivos que não foram projetados para resistir à corrosão, o uso de atmosfera reativa em análise térmica não é normalmente factível. A influência da oxidação pôde ser observada através da perda de massa ao longo dos ensaios e, nos casos mais extremos, também através de mudanças significativas nos perfis das curvas DTA das amostras.

Foram observadas importantes discrepâncias entre os diagramas de fase existentes na literatura e os resultados das diversas técnicas de análise e caracterização empregadas nesta investigação do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$. Em particular, observou-se divergências cruciais quanto ao comportamento térmico do composto BaY_2F_8 , o qual foi o foco deste trabalho.

Claros indícios de uma transição sólido-sólido foram encontrados nas curvas DSC dos ensaios de todas as amostras mistas, o que corrobora a hipótese estabelecida por Tkachenko, *et al.*, de que o composto BaY_2F_8 apresenta polimorfismo. Este evento térmico ocorre completamente sobreposto aos demais na maioria das curvas, conforme os autores relataram, mas ele apresenta um *onset* característico (954 °C) que se repete em todas, e foi possível separá-lo em ensaios realizados a taxas lentas de aquecimento (1 ou 2 K/min), o que demonstra sua existência. Não se notou, porém, variações na temperatura de *onset* desta transição do BAYF, nem em composições com excesso de YF_3 (à direita do BAYF), nem com excesso de BaF_2 (à esquerda do composto). Conseqüentemente, descartou-se a proposta de Tkachenko, *et al.* que a fase

BAYF de altas temperaturas (β -BAYF) se forme mediante uma transição eutectóide: o composto sofre uma transição polimórfica simples. Este resultado também põe em dúvida a existência de uma região de homogeneidade do β -BAYF, uma vez que a formação de soluções sólidas nunca foi observada diretamente e que, no diagrama de Tkachenko, *et al.*, ela aparentemente foi inferida em função da transição eutectóide. Além disso, a temperatura de *onset* da transição polimórfica é muito superior às temperaturas previstas para a formação eutectóide do BAYF: 920 °C à direita do composto, isto é, quando há excesso de YF_3 , e 928 °C à esquerda, quando há excesso de BaF_2 .

A partir sobretudo do caráter alongado da fusão do BaY_2F_8 nas curvas DSC, mesmo naquelas obtidas com taxas de aquecimento extremamente lentas, concluiu-se que o composto funde incongruentemente. Realizou-se uma experiência de crescimento de cristais pelo método da fusão por zona a partir de uma carga de composição estequiométrica do BAYF para examinar esta hipótese, sendo que o perfil do lingote resultante a comprovou parcialmente. Todas as características do crescimento pelo método FZ de um composto de fusão incongruente foram observadas no lingote, exceto pela ausência de precipitados de YF_3 em sua porção inicial. Provavelmente isto se deve a uma grande proximidade do ponto peritético à composição estequiométrica do BAYF, algo que se concluiu também através dos resultados de DSC. A formação do YF_3 possivelmente se restringe ao extremo da ponta do lingote, o qual não pôde ser inspecionado por MEV.

As microestruturas de diversas amostras situadas à direita do BAYF (71 a 80% YF_3) são incompatíveis com os diagramas de fases da literatura, os quais prevêm uma linha eutética nesta região de composições. Não obstante, elas também não se adéquam completamente a uma transformação peritética típica; inferiu-se que a solidificação das amostras foi significativamente perturbada por um ou mais efeitos de resfriamento fora do equilíbrio. Alguns desses efeitos poderiam estar relacionados a um eventual campo de soluções sólidas a partir do YF_3 (da forma $\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{F}_{3+y}$). A solubilidade de BaF_2 nesse campo poderia ser ampla à temperatura peritética, porém muito pequena à temperatura ambiente, o que explicaria o porquê de Achary *et al.* e demais autores não terem encontrado indícios de sua existência.

O grande excesso de YF_3 nas amostras desta mesma região de composições (66,67 a 78% YF_3) é outro possível sinal da existência de soluções sólidas de YF_3 . A formação de soluções sólidas de BAYF que incorporem BaF_2 não poderia causar um excesso tão grande quanto o que foi detectado, uma vez que este campo, caso exista, é demasiadamente estreito. A transição peritética naturalmente provocaria um excesso de YF_3 em virtude da encapsulação dos cristalitos desta fase durante a formação do BAYF. Entretanto, a ausência de YF_3 encapsulado na microestrutura da amostra 68,67% YF_3 é um sinal de que a transição peritética não deve ser o único fenômeno responsável pelo excesso detectado.

Quanto ao BaYF_5 , não se encontrou evidências de que ele exista. Os resultados de raios-X das amostras à esquerda do BAYF foram concordantes com o diagrama de Tkachenko, *et al.*, o qual reconhece a existência da fase $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Y}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$, mas não a da BaYF_5 . Adicionalmente, uma experiência realizada sob condições experimentais muito similares às que Guggenheim e Johnson relataram terem sido usadas para obter monocristais de BaYF_5 não reproduziu os resultados desses autores.

A partir da hipótese da incongruência do BAYF e com base nos dados experimentais (principalmente de DSC), propôs-se um diagrama de fases parcial do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ que engloba a faixa de composições investigada neste estudo, 58-80 YF_3 . No diagrama proposto, a transição eutética à direita do BAYF foi substituída por uma transição peritética, e a transição eutectóide do composto foi substituída por uma transformação polimórfica simples. As temperaturas das transições de fase deste diagrama proposto são sistematicamente maiores do que aquelas previstas por Tkachenko, *et al.* por exemplo, a temperatura da linha peritética ($\sim 970^\circ$) é cerca de 10°C maior do que a temperatura de fusão do BAYF determinada por estes autores (960°C), enquanto que a temperatura da linha eutética à esquerda do BAYF (957°C) é cerca de 11°C maior do que sua contraparte (946°C).

Esta reformulação parcial do diagrama de fases do sistema $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ é de grande relevância para o desenvolvimento da matriz BAYF para lasers do estado sólido e dispositivos opto-eletrônicos.

Apêndice:

Produção Científica (2006-2008)

Artigo aceito para publicação:

Nakamura, G. H. G., Baldochi, S. L., Mazzocchi, V. L., Parente, C. B. R., Valério, M. E. G., Klimm, D. Problems in the thermal investigation of the BaF_2 - YF_3 system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2008).

Trabalho completo publicado em anais do congresso:

BALDOCHI, S. L., CRUZ, S. F. A., NAKAMURA, G. H. G., GOMES, L., MAZZOCHI, V. L., PARENTE, C. B. R., VALÉRIO, M. E. G.; KLIMM, D. Synthesis and Growth of doped rare-earth BaY_2F_8 single crystals for laser applications. In: Joint Fifth International Conference on Solid State Crystals & Eighth Polish Conference on Crystal Growth, 2007, Zakopane, Polônia. Science24.com/paper/9659, 2007.

Participação em congressos e simpósios:

NAKAMURA, G. H. G., BALDOCHI, S. L., MAZZOCHI, V. L.; PARENTE, C. B. R., VALÉRIO, M. E. G., KLIMM, D. Phase diagram of the BaF_2 - YF_3 system. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 2007, Paraty. CD do evento: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 2007.

BALDOCHI, S. L., CRUZ, S. F. A., NAKAMURA, G. H. G., GOMES, L., MAZZOCHI, V. L., PARENTE, C. B. R., VALÉRIO, M. E. G.; KLIMM, D. Synthesis and growth of doped rare-earth BaY_2F_8 single crystals. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço, MG. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007. p. 117-117.

NAKAMURA, G. H. G., BALDOCHI, S. L. Estudo do diagrama de fases do sistema BaF_2 - YF_3 . In: CNPq/PADCTIII - DETECTORES, 2006, Aracaju. Projeto CNPq/PADCTIII - DETECTORES, 2006.

Referências Bibliográficas

- 1 VALÉRIO, M. E. G., RIBEIRO, V. G., MELLO, A. C. S., SANTOS, M. A. C., BALDOCHI, S. L., MAZZOCHI, V. L., PARENTE, C. B. R., JACKSON, R. A. AMARAL, J. B. Structural and optical properties of Nd- and Tb-doped BaY₂F₈. **Optical Materials**, v. 30, p. 184-187, 2007.
- 2 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 3 LIBRANTZ, A. F. H., GOMES, L., BALDOCHI, S. L., RANIERI, I. M. BRITO, G. E. Luminescence study of the 4f²5d configuration of Nd³⁺ in LiYF₄, LiLuF₄ and BaY₂F₈ crystals. **Journal of Luminescence**, v. 121, p. 137-148, 2006.
- 4 JACKSON, R. A., VALÉRIO, M. E. G., AMARAL, J. B., SANTOS, M. A. C. Computer modeling of BaY₂F₈: defect structure, rare earth doping and optical behaviour. **Applied Physics B**, v. 81, p. 841-846, 2005.
- 5 CORNACCHIA, F., PARISI, D., BERNARDINI, C., TONCELLI, A., TONELLI, M. Efficient, diode-pumped Tm³⁺:BaY₂F₈ vibronic laser. **Optics Express**, v. 12, n. 9, 2004.
- 6 SANI, E., TONCELLI, A., L., TONELLI, M., AGNESI, A., GUANDALINI, A., REALI, G. Spectroscopic Analysis and Diode-Pumped Results of Nd:BaY₂F₈. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 39 (8), p. 971-978, 2003.
- 7 OSIAC, E., HEUMANN, E., HUBER, G., KÜCK, S., SANI, E., TONCELLI, A., TONELLI, M. Orange and red upconversion laser pumped by an avalanche mechanism in Pr³⁺, Yb³⁺:BaY₂F₈. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 22, p. 3832-3834, 2003.
- 8 AGNESI, A., GUANDALINI, A., LUCCA, A., SANI, E., TONCELLI, A., TONELLI, M. Medium-power diode-pumped Nd:BaY₂F₈ laser. **Optics Express**, v. 11, n. 10, p. 1149-1155, 2003.
- 9 MAGNANI, N., AMORETTIA, G., BARALDI, A., CAPELLETTI, R. Crystal-Field and superposition model analysis of R³⁺:BaY₂F₈ (R = Er, Dy, Nd). **The European Physical Journal B**, v. 29, p. 79-84, 2002.
- 10 AGNESI, A., CARRARO, G., GUANDALINI, A., REALI, G., SANI, E., TONCELLI, A., TONELLI, M. 1-mJ Q-switched diode-pumped Nd:BaY₂F₈ laser. **Optics Express**, v. 12 (16), p. 3765-3769, 2004.
- 11 SPIJKER, J. C. van, DORENBOS P., EIJK, C.W. E. van,, JACOBS, J. E. M., HARTOG, H. W den, KOROLEV, N. Luminescence and scintillation properties of BaY₂F₈: Ce, BaLu₂F₈ and BaLu₂F₈: Ce. **Journal of Luminescence**, v. 85, p. 11-19, 1999.
- 12 MELLO, A. C. S. **Caracterização Óptica e Estrutural do BaY₂F₈ puro e dopado com Terras Raras visando aplicação em Detectores de Radiação e Cintiladores**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Física, Aracajú.

-
- 13 AMINOV, L. K., NIKITIN, S. I., SILKIN, N. I., SHAKHOV, A. A., YUSUPOV, R. V., ABDULSABIROV, R. Yu, KORABLEVA, S. L. Optical studies of Pb^{2+} ions in a LiBaF_3 crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 4985–4993, 2006.
- 14 CHAMINADE, J. P., MESNARD, P., GARCIA, A., GRANNEC, J., POUCHARD, M., FOUASSIER, C., PÉDRINI, C., BELSKY, A. N., ZININ, E. I. Crystal growth and characterization of Ce^{3+} doped BaThF_6 with the tysonite structure. **Journal of Crystal Growth**, v. 179, p. 546-550, 1997.
- 15 WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, v. 100, p. 35–45, 2002.
- 16 WOJTOWICZ, A. J. Rare-earth-activated wide bandgap materials for scintillators. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 486, p. 201-207, 2002.
- 17 LEMPICKI, A., WOJTOWICZ, A. J., BERMAN, E. Fundamental limits of scintillator performance. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 333 p. 304-311, 1993.
- 18 KOBAYASHI, M., ISHII, M., SOBOLEV, B. P., ZHMUROVA, Z. I., KRIVANDINA, E. A. Scintillation characteristics of nonstoichiometric phases formed in $\text{MF}_2\text{-GdF}_3\text{-CeF}_3$ system Part I. (M=Ba), scintillation of $\text{Ba}_{0.9}\text{Gd}_{0.1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2.1}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) fluorite-type crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 421, p. 180-190, 1999.
- 19 KOBAYASHI, M., ISHII, M., SOBOLEV, B. P., ZHMUROVA, Z. I., KRIVANDINA, E. A. Scintillation characteristics of nonstoichiometric phases formed in $\text{MF}_2\text{-GdF}_3\text{-CeF}_3$ system Part II. (M=Ba), scintillation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.45$) fluorite-type crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 421, p. 191-198, 1999.
- 20 SOBOLEV, B. P., TKACHENKO, N. L. Phase diagram of the $\text{BaF}_2\text{-(Y,Ln)F}_3$ systems. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 85, p. 155-170, 1982.
- 21 TKACHENKO, N. L., GARASHINA, L. S., IZOTOVA, O. E., ALEKSANDROV V. B., SOBOLEV, B. P. Phase Equilibria in $\text{BaF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$ Systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 8, p. 213-218, 1973.
- 22 TKACHENKO, N. L., SVANTNER, M., SOBOLEV, B. P. Phase Diagram of the System $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$. **Inorganic Materials** (USSR - Engl. Transl.), v. 13 (5), p. 693-6, 1977.
- 23 SOBOLEV, B. P., FEDOROV, P. P., SEIRANIAN, K. B., TKACHENKO., N. L. On the Problem of Polymorphism and Fusion of Lanthanide Trifluorides. II. Interaction of LnF_3 with MF_2 (M=Ca, Sr, Ba), Change in Structural Type in the LnF_3 Series and Thermal Characteristics. **Journal of Solid State Chem**, v. 17, p. 201-212, 1976.
- 24 SOBOLEV, B. P., FEDOROV, P. P. Phase Diagrams of the $\text{CaF}_2\text{-(Y,Ln)F}_3$ Systems. I. Experimental. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 60, p. 33-46, 1978.
- 25 ACHARY, S. N., MAHAPATRA, S., PATWE, S. J., TYAGI, A. K. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED FLUORIDES $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_{2+1.5x}\text{F}_7$ ($-1.33 \leq x \leq 1.0$). **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 1535-1543, 1999.
- 26 GUGGENHEIM, H. J., JOHNSON, L. F. New Fluoride Compounds for Efficient Infrared-to-Visible Conversion. **Applied Physics Letters**, v. 15 (2), p. 51-52, 1969.

- 27 XINGREN, L., GANG, X., POWELL, R. C. Fluorescence and Energy-Transfer Characteristics of Rare Earth Ions in BaYF₅ Crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 62, p. 83-91, 1986.
- 28 LIU, F., WANG, Y., CHEN, D., YU, Y., MA, E., ZHOU, L., HUANG, P. Upconversion emission of a novel glass ceramic containing Er³⁺: BaYF₅ nano-crystals. **Materials Letters**, v. 61, n. 28, p. 5022-5025, 2007.
- 29 KAMINSKII, A. A., BUTASHIN, A. V., HULLIGER, J., EGGER, Ph., BAGAYEV, S. N., EICHLER, H. J., FINDEISEN, J., LIU, B., TÄUBER, U., PEUSER, P., SULYANOV, S. N. New anisotropic rare earth fluorides BaR₂F₈ (R=Y, Dy–Lu): growth and characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275, p. 442–446, 1998.
- 30 LEGER, J. M., HAINES, J., ATOUF, A., SCHULTO, O., HULL, S. High pressure X-ray- and neutron-diffraction studies of BaF₂: an example of a coordination number of 11 in A X₂ compounds. **Physical Review B**, v. 52, p. 13247-13256, 1995.
- 31 Inorganic Crystal Structure Database: banco de dados. Disponível em: <<http://www.xtal.iqfr.csic.es/dif/icsd/>>. Consultado ao longo de 2006, 2007 e 2008.
- 32 WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, F. L.: CRC Press, 1989.
- 33 IPPOLITOV, E. G., MAKLACHKO, A. G. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., v. 6, n. 1, p. 146, 1970; **Inorganic Materials** (USSR - Engl. Transl.), v. 6, n. 1, p. 124, 1970.
- 34 SOBOLEV, B. P., GOLUBEV, A. M., KRIVANDINA, E. A., MARYCHEV, M. O., CHUPRUNOV, E. V., ALCOCBE, X., GALI, S., PASCUAL, L., ROJAS, R.-M., HERRERO, P. Ba_{1-x}R_xF_{2+x} Phases (Gd-Lu) with Distorted Fluorite-type Structure -Products of Crystallization of Incongruent Melts in the BaF₂-RF₃ Systems. **Crystallography Reports**, v. 47, n.2, p. 201-212, 2002.
- 35 KLIMM, D., RANIERI, I. M., BERTRAM, R., BALDOCHI, S. L. The phase diagram YF₃-GdF₃. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 676-681, 2008.
- 36 GREIS, O., CADER, M. S. R. Polymorphism of High-Purity Rare Earth Trifluorides. **Termochimica Acta**, v. 87, p. 145-150, 1985.
- 37 SOBOLEV, B. P., FEDOROV, P. P., SHTEYNBERG, D. B., SINITSYN, B. V., SHAKHKALAMIAN, G. S. On the Problem of Polymorphism and Fusion of Lanthanide Trifluorides. I. The Influence of Oxygen on Phase Transition Temperatures. **Journal of Solid State Chem**, v. 17, p. 191-199, 1976.
- 38 SPEDDING, F. H., HENDERSON, D. C. High-Temperature Heat Contents and Related Thermodynamic Functions of Seven Trifluorides of the Rare Earths: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, Lu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54 (6), p. 2476-2483, 1971.
- 39 ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H. The Crystal Structures of YF₃ and Related Compounds. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 75, p. 2453-2458, 1953.
- 40 CHEETHAM, A. K., NORMAN, N. The Structures of Yttrium and Bismuth Trifluorides by Neutron Diffraction. **Acta Chem. Scand.**, v. 28, p. 55, 1974.

-
- 41 GUILBERT, L. H., J. Y. GESLAND, A. BULOUE, R. RETOUX. Structure and Raman spectroscopy of Czochralski-grown barium yttrium and barium ytterbium fluorides crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 28, p. 923, 1993.
- 42 MAKSIMOV, B. A., SOLANS, Kh., DUDKA, A. P., GENKINA, E. A., FONT-BADRIA, M., BUCHINSKAYA, I. I., LOSHMANOV, A. A., GOLUBEV, A., SIMONOV, M. V. I., FONT-ALTABA, M., SOBOLEV, B. P. The fluorite-matrix-based $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R=Y, Yb) crystal structure. Ordering of cations and specific features of the anionic motif. **Cristallography Reports**, v. 1, p. 56, 1996.
- 43 SEIRANIAN, K. B., FEDOROV, P. P., GARASHINA, L. S., MOLEV, G. V., KARELIN, V. V., SOBOLEV, B. P. Phase Diagram of the Systems $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$. **Journal of Crystal Growth**, v. 26, p. 61-64, 1974.
- 44 GUGGENHEIM, H. Growth of Highly Perfect Fluoride Single Crystals for Optical Masers. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 8, p. 2482-2485, 1963.
- 45 HAGENMULLER, P. **Inorganic Solid Fluorides. Chemistry and Physics**. New York, N.Y.: Academic Press Inc., 1985.
- 46 BALDOCHI, S. L., MORATO, S. P. Fluoride Crystals Growth in: BUSCHOW, K. H. J., CAHN, R. W., FLEMINGS, M. C., ILSCHNER, B., KRAMER, E. J., MAHAJAN, S., VEYSSIÈRE, A. P. (Eds.). **Encyclopedia of materials: science and technology**. New York, N.Y.: Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 3200-3205.
- 47 SANTO, A. M. S. **Crescimento e Caracterização de Fibras Monocristalinas de Fluoretos Tipo $\text{Li}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ ($\text{TR} = \text{Terras Raras}$)**. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 48 PASTOR, R. C., ARITA, K. Crystals Growth of Alkaline Earth Fluorides in a Reactive Atmosphere. **Materials Research Bulletin**, v. 10, p. 493-500, 1975.
- 49 PASTOR, R. C., Robinson, M. Crystals Growth of Alkaline Earth Fluorides in a Reactive Atmosphere. Part III. **Materials Research Bulletin**, v. 11, p. 13279-1334, 1976.
- 50 PASTOR, R. C., Robinson, M., Braunstain, M. Crystals Growth of Alkaline Earth Fluorides in a Reactive Atmosphere. Part IV. **Materials Research Bulletin**, v. 15, p. 469-475, 1980.
- 51 WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis**. Boston, MA: Academic Press Inc., 1990.
- 52 POPE, M. I., JUDD, M. D. **Differential Thermal Analysis**. London, U.K.: Heyden & Son Ltd., 1980.
- 53 HÖHNE, G. W. H., W. HEMMINGER, W., FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry**. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- 54 CLIFTON, G. B., SUBHASH, H. R. **Introduction to Phase Equilibria in Ceramics**. Columbus, O.H.: The American Ceramic Society, Inc, 1997.
- 55 CULLITY, B. D., DENNIS, B. **Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Ed.** U.S.: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- 56 YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York, N.Y.: Oxford University Press, 2002.

-
- 57 YOUNG, R.A., LARSON, A.C., PAIVA-SANTOS, C.O. **User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**. Atlanta, G.A.: Institute of Technology, 1999.
- 58 LYMAN, C. E., NEWBURY, D. E., GOLDSTEIN, J.I., WILLIAMS, D. B., ROMIG Jr, A. D., ARMSTRONG, J. T., ECHLIN, P., FIORI, C. E., JOY, D. C., LIFSHIN, E., PETERS, K. R. **Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis And Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook**. New York, N.Y.: Plenum Press, 1990.
- 59 GOODHEW, P. J. **Electron Microscopy and Analysis**. London, U.K.: Wykeham Publications, London and Winchester, 1975.
- 60 BELK, J. A. **Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials**. London, U.K.: Applied Science Publishers, 1979.
- 61 PFANN, W. G. **Zone Melting**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1958.
- 62 SANTO, A. M. S. **Síntese e Purificação de Fluoretos para o Crescimento de Matrizes Laser Ativas: BaLiF₃ e LiSrAlF₆**. 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 63 BALDOCHI, S. L. **Síntese e Crescimento de Cristais de BaLiF₃ Puros e dopados com Pb**. 1993. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 64 SANTOS, I. A. **Estudo das Soluções Sólidas de LiGd_{1-x}Lu_xF₄ Visando o Crescimento de Cristais**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 65 VUOLO, J. H. **FUNDAMENTOS DA TEORIA DE ERROS**. São Paulo, S.P.: Edgard Blücher, 1993.
- 66 SHINN, D. B., EICK, H. A. Phase Analyses of Lanthanide Oxide Fluorides. **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 232-235, 1968.
- 67 NIIHARA, K., YAJIMA, S. Studies of Rare Earth Oxyfluorides in the High-temperature Region. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 45, p. 20-23, 1972.
- 68 RHINES, F. N. **Phase Diagrams in Metallurgy. Their Development and Applications**. New York, NY: McGraw-Hill Book Company, 1956.
- 69 GREIS, O., STEDE, P., KIESSER, M. **Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 477, p. 133, 1981.