INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ VISANDO O CRESCIMENTO DE CRISTAIS

IVANILDO ANTONIO DOS SANTOS

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

Orientadora:
Dra. Izilda Marcia Ranieri

SÃO PAULO

2008

Não sou nada.
Nunca serei nada.
Não posso querer ser nada.
À parte isso, tenho em mim
todos os sonhos do mundo.

Álvaro de Campos

Aos meus pais Severina e Antonio
por me concederem a aventura da
existência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Izilda Marcia Ranieri pela orientação competente e dedicada. Pelo incentivo, cobranças e amizade construída durante estes dois anos de trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de bolsa e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN, por permitir a realização deste trabalho e ao IPEN pela infra-estrutura.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr., gestor do Centro de Lasers e Aplicações, por me acolher no CLA para realização desta pesquisa.

À Dra. Sonia Licia Baldochi pelo apoio recebido durante a realização deste trabalho no Laboratório de Crescimento de Cristais e pelas sugestões e comentários pertinentes, sempre que foi oportuno.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM – IPEN), pela utilização do MEV e pelas sugestões frutíferas sobre o trabalho.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM – IPEN), pelas análises de difração de raios X.

Ao Dr. Laercio Gomes pelo auxílio na caracterização óptica do cristal e pelas conversas elucidativas acerca do tema.

Ao Dr. D. Klimm, por permitir a obtenção de dados de DTA no IKZ (Alemanha) e ao Dr. R. Bertram pelas análises de ICP-OES.

Ao Dr. Luiz Tarelho pelas conversas e esclarecimentos ao longo do trabalho.

Ao técnico Antônio Carlos Franco da Silveira, do Laboratório de Cristalografia (IFUSP), pelo auxílio nas primeiras análises de difração de raios X.

Aos técnicos: Celso Vieira de Morais, Glauson Aparecido Ferreira e Nildemar Aparecido Messias, pela operação do MEV nas inúmeras análises de microestrutura e EDS.

À Sra. Solange Mitani, Sra. Elsa, Sr. Tort, Sr. Marcos, Sr. Paulinho, Sr. Braga pelo apoio técnico de infra-estrutura.

À Dona Marta e Dona Nena, pela simpatia e solicitude.

Aos alunos do grupo de crescimento de cristais, Horácio Marconi, Fernando Rodrigues, Jair de Moraes, Simone Ferreira e Gerson Nakamura, pela convivência harmoniosa, amizade e companheirismo nestes dois anos de trabalho.

Aos alunos do CLA e do IPEN: Thiago Cordeiro, Douglas Ramos, Daniel Toffoli, Fábio Lopes, Renata da Costa, Elaine Bueno, Heveline Vieira, Leandro Matiolli e Carolina de Mello (UFS), pela amizade, apoio e discussões, sempre produtivas.

Aos amigos da época graduação no Instituto de Física da USP: Felisberto Alves, Renata da Costa, Fernando Rodrigues, Nathaly Lopes, Líria Cássia e Tunísia Schuler, por transformarem este período árido em um tempo digno de ser lembrando com saudades.

Agradeço também, de modo especial:

À minha família, meus pais e irmãos: Irailda Lima, Sueli Santos e Iranildo Antonio, por sempre estarem ao meu lado, oferecendo apoio, compreensão e amor.

À Júlia e ao César pelo carinho e atenção.

Às grandes amizades de todas as partes, que sempre me recebem com alegria e prazer: Margarete Ferreira, Carlos de Góis, Hilda Abril, Mauro de Oliveira, Luiz Barros, Ednaldo Fernandes, Carlos Ferreira e Piê Soares.

A todos que colaboraram de forma direta ou indireta, consciente ou não, na execução deste trabalho, agradeço.

Ivanildo Antonio

ESTUDO DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ VISANDO O CRESCIMENTO DE CRISTAIS

IVANILDO ANTONIO DOS SANTOS

RESUMO

No presente trabalho o comportamento de fusão de soluções sólidas do tipo $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ foram estudadas utilizando a técnica de fusão zonal, tendo em vista o desenvolvimento de novas matrizes para lasers do estado sólido. Os cristais de composição $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ foram sistematicamente investigados. A caracterização física e química dos lingotes obtidos mostrou que este composto apresenta fusão incongruente. Posteriormente foram estudadas algumas composições do $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (x = 0,60; 0,65 e 0,75), para estabelecer a composição a partir da qual começa a formação de compostos congruentes no pseudo-sistema $LiGdF_4$-$LiLuF_4$. A caracterização dos lingotes, utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difração de raios X, permitiu determinar que o $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ torna-se congruente a partir de valores de x em torno de 75 mol%. Nesta etapa do trabalho, as sínteses e os processos de fusão zonal foram realizados sob atmosfera reativa de HF, para garantir a obtenção de compostos de alta pureza. Dois monocristais de composições nominais de $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ e $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ foram crescidos com sucesso utilizando-se o método de Czochralski, sob atmosfera de Ar + CF_4. A partir dos dados de concentração dos constituintes, obtidos por ICP-OES, para o cristal do dopado com neodímio, verificou-se que o íon Lu e o Gd apresentam variação de composição ao longo do cristal, sendo que a incorporação do íon Nd na rede compete com a do Gd. O valor médio calculado para o coeficiente de segregação do Nd nesta matriz foi de 0,22(1), para o Lu foi de 1,10(1) e para o Gd foi de 0,61(1). A espectroscopia de absorção mostrou que houve um alargamento das bandas em relação às bandas do $LiLuF_4$:Nd. As secções de choque de absorção e os tempos de vida do nível $^4F_{3/2}$ foram obtidos para três amostras com composições diferentes de Nd.

STUDY OF $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ SOLID SOLUTIONS AIMING THE CRYSTAL GROWTH

IVANILDO ANTONIO DOS SANTOS

ABSTRACT

In this work the melting behavior of $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ solid solutions were studied utilizing the melting zone technique, aiming the development of new solid-state-laser matrices. Initially, crystals with composition of $LiGd_{0.5}Lu_{0.5}F_4$ were systematically investigated using this method. The chemical and physical characterization of the ingots showed that this compound presents an incongruent melting behavior. Latter, some compositions of $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (x = 0.60; 0.65 and 0.75) were studied to determine the composition where the $LiGdF_4$-$LiLuF_4$ pseudo-system starts with the formation of congruent compounds. The ingots characterization using scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry and X-ray diffraction, allowed to determine that the $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ compounds melt congruently from x values around 75 mol%. In this phase, all syntheses and zone melting processes were realized under a HF reactive atmosphere, to obtain high purity compounds. Two crystals with nominal compositions of $LiGd_{0.25}Lu_{0.75}F_4$ and $LiGd_{0.232}Lu_{0.75}Nd_{0.018}F_4$ were grown from the melt by the Czochralski method, under an Ar+CF_4 atmosphere. From ICP-OES concentration data, taking into account the Nd doped crystal, it was established that Lu and Gd concentrations are not constant along the crystal and there is a competition between Nd and Gd ions to be incorporated in the lattice. The calculated mean value for Nd segregation coefficient was 0.22(1), for Lu was 1.10(1) and for Gd was 0.61(1). The optical spectroscopy revealed that there is a broadening of the absorption bands in comparison with that of $LiLuF_4$:Nd. The absorption cross sections and the $^4F_{3/2}$ level lifetime were obtained for three samples with different Nd compositions.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 ..... **1**
1 Introdução **1**
CAPÍTULO 2 ..... **4**
2 Materiais **4**
2.1 Os elementos de terras raras 4
2.2 Os trifluoretos de terras raras 6
2.3 Os tetrafluoretos de lítio e terras raras 7
CAPÍTULO 3 ..... **11**
3 Métodos **11**
3.1 Síntese dos fluoretos e a técnica de hidrofluorinação 12
3.2 A técnica de fusão por zona 14
3.2.1 Distribuição de dopantes no processo de fusão por zona 15
3.2.2 Fusão por zona de sistemas binários 18
3.2.3 Transporte de massa no processo de FZ 20
3.3 Crescimento de cristais pelo método de Czochralski 23
3.3.1 Distribuição de dopantes 26
3.4 As técnicas de caracterização 28
3.4.1 Análise térmica diferencial 29
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura 30
3.4.3 Espectrometria de energia dispersiva de raios X 31
3.4.4 Difração de raios X 32
3.4.5 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) 33
CAPÍTULO 4 ..... **34**
4 Procedimento experimental **34**
4.1 Síntese dos compostos 34
4.2 Fusão por zona 36
4.3 Sistema de crescimento dos cristais 38
4.4 Caracterização dos materiais 39

4.4.1 Análise térmica diferencial 39
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva... 39
4.4.3 Análise por difração de raios X 40
4.4.4 Análise por ICP-OES 41
4.4.5 Espectroscopia óptica 41
CAPÍTULO 5 42
5 Resultados e discussão 42
5.1 Estudo do comportamento de fusão do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ 43
5.1.1 Fusão por zona do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ 44
5.1.2 Análise por difração de raios X 51
5.2 Fusão por zona do $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (x = 0,60; 0,65 e 0,75) 56
5.2.1 Lingote de composição $LiGd_{0,40}Lu_{0,60}F_4$ 57
5.2.2 Lingote de composição $LiGd_{0,35}Lu_{0,65}F_4$ 59
5.2.3 Lingote de composição $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ 66
5.2.4 Reavaliação do comportamento de fusão do sistema 50 mol% LiF – 50 mol% $Gd_{1-x}L_xF_3$ 71
5.3 Crescimento dos cristais de $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ 72
CAPÍTULO 6 82
6 Conclusões 82
6.1 Sugestões para trabalhos futuros 85
Apêndice A - Produção bibliográfica relacionada ao tema 86
Referências bibliográficas 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Temperaturas de fusão e de transição de fases dos trifluoretos de terras raras. 7
Tabela 2-2 – Número atômico e raio iônico dos elementos de terras raras nos cristais do tipo $LiTRF_4$ (NC = 8). 8
Tabela 4-1: Parâmetros da FZ realizadas para o sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ 38
Tabela 5-1 – Concentração de Gd (At. %) para as fases presentes em cada amostra. 49
Tabela 5-2 – Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no Lu50. 54
Tabela 5-3 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a fase $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$ e concentrações de Gd obtidas por EDS. 54
Tabela 5-4 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no Lu65. 65
Tabela 5-5 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no Lu65. 65
Tabela 5-6 – Concentração de Gd nas fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ no lingote de composição Lu75. 68
Tabela 5-7 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no lingote Lu75. 70
Tabela 5-8 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no lingote Lu75. 70
Tabela 5-9 - Concentração dos constituintes do cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ obtidos por ICP – OES. 74
Tabela 5-10 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para o cristal de $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$. 77
Tabela 5-11 - Tempos de vida do nível $^4F_{3/2}$ e largura das bandas de absorção para as amostras estudadas. 81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – a) Cela unitária dos compostos do tipo $LiTRF_4$. b) Cela primitiva. _____ 9
Figura 2-2 – Diagrama de fases do sistema LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$. _____ 10
Figura 3-1 – Esquema da purificação de um material pela técnica de fusão por zona. ___ 14
Figura 3-2 – Curvas teóricas para a distribuição de dopantes com diferentes coeficientes de segregação. _____ 15
Figura 3-3 – Curvas de distribuição de soluto ao longo de um lingote submetido a múltiplos ciclos de fusão por zona. A curva pontilhada representa a distribuição limite. _____ 17
Figura 3-4 – a) Diagrama de fases binário com formação de composto com fusão congruente. b) Distribuição de fases após um ciclo de FZ. _____ 19
Figura 3-5 – a) Diagrama de fases binário com a formação de composto intermediário com fusão incongruente. b) Distribuição de fases após um ciclo no sistema de fusão por zona. _____ 20
Figura 3-6 – Representação do efeito da diferença de densidade entre as fases líquida e sólida no processo de fusão por zona, para $\alpha < 1$. _____ 21
Figura 3-7 – Esquema de um equipamento para crescimento de cristais pelo método de Czochralski. _____ 24
Figura 3-8 - Esquema da região de três fases _____ 25
Figura 3-9 – Representação esquemática do processo de solidificação normal. _____ 27
Figura 3-10 – Exemplo do perfil de resfriamento de composições de um diagrama de fases hipotético. _____ 30
Figura 3-11– Diagrama esquemático das etapas envolvidas no processo de análise por ICP OES. _____ 33
Figura 4-1 – Diagrama ilustrativo do sistema de síntese e hidrofluorinação. _____ 35
Figura 4-2 – Representação esquemática do sistema de fusão por zona. _____ 36
Figura 4-3 – Lingote de LiF purificado por FZ. _____ 37
Figura 4-4 – Lingote de $LiLuF_4$ purificado por FZ. _____ 37
Figura 5-1 – Curvas de DTA comparando o comportamento em diferentes regiões de uma barra sintetizada de $LiGd_{0,50}Lu_{0,50}F_4$. _____ 43
Figura 5-2 - Lingotes obtidos pela técnica de fusão por zona utilizando: a) v = 2,5 mm/h e m = 150 g; b) v = 4 mm/h e m = 85 g e c) v = 10 mm/h e m = 85 g. _____ 44
Figura 5-3 - Micrografia obtida por MEV mostrando as fases presentes na amostra de 1. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$. _____ 45
Figura 5-4 – Espectros típicos obtidos por EDS para as fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$, presentes na amostra da região inicial do lingote. _____ 46
Figura 5-5 - Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes na região identificada pelas amostras de 2 a 5. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$. _____ 47

Figura 5-6 - Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 9 e 10, caracterizadas pela presença da fase eutética composta por LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$. 48
Figura 5-7 - Espectro obtido por EDS para o LiF presente nas amostras da região final do lingote. 48
Figura 5-8 - Dados da concentração de Gd na fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ para os lingotes obtidos com velocidades de 2,5; 4,0 e 10,0 mm/h. 50
Figura 5-9 - Dados da concentração de Gd na fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ para os lingotes obtidos com velocidades de 2,5; 4,0 e 10,0 mm/h. 50
Figura 5-10 - Lingote obtido pela técnica de fusão por zona, identificando as posições das amostras retiradas para caracterização. 51
Figura 5-11 – Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 1 a 4, mostrando a identificação das fases nestas amostras. 52
Figura 5-12 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 5 a 8, mostrando a identificação das fases nestas amostras. 53
Figura 5-13 – Barras obtidas pela técnica de fusão por zona para o $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (Lu50, Lu60, Lu65 e Lu75). 56
Figura 5-14- Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes na região identificada pelas amostras de 2 e 3 para o composto Lu60. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as regiões claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$. 57
Figura 5-15 - Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 5 e 6, caracterizadas pela presença da fase eutética composta por LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$. 58
Figura 5-16 - Dados da concentração de Gd nas fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ para o lingote de composição Lu60. 59
Figura 5-17- Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes na região identificada pelas amostras de 2 e 3 para o composto Lu65. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as regiões claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$. 60
Figura 5-18 - Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 6 e 7, caracterizadas pela presença da fase eutética composta por LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$. 61
Figura 5-19 - Dados da concentração de Gd nas fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ para o lingote de composição Lu65. 62
Figura 5-20 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 1 a 3, mostrando a identificação das fases nestas amostras. 63
Figura 5-21 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 4 a 7, mostrando a identificação das fases nestas amostras. 64
Figura 5-22 - Microestrutura obtida por MEV para o lingote de composição Lu75, mostrando a presença do precipitado de $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ na primeira amostra. 66
Figura 5-23 – Microestruturas obtidas por MEV para o lingote de composição Lu75 para as amostras 2 e 4. 67
Figura 5-24 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 1 e 2, mostrando a identificação das fases nestas amostras. 68

Figura 5-25 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 3 e 4, mostrando a identificação das fases nestas amostras. 69
Figura 5-26 – Reavaliação da secção do diagrama de fases do sistema $LiF-GdF_3-LuF_3$ para uma composição constante de 50 mol% de LiF; b) diagrama obtido anteriormente. 71
Figura 5-27 – Cristais crescidos a partir da composição $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$, pelo método Czochralski. a) cristal puro; b) cristal dopado com 1,8 mol% de Nd. 73
Figura 5-28 - Concentração de Gd em função da porcentagem de massa solidificada no cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$. 75
Figura 5-29 - Concentração de Lu em função da porcentagem de massa solidificada no cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$. 75
Figura 5-30 - Concentração de Nd em função da porcentagem de massa solidificada no cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$. 76
Figura 5-31 - Difratogramas obtidos para três amostras do cristal de $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$. 77
Figura 5-32 – Espectros de absorção no infravermelho de amostras do cristal dopado com neodímio. 78
Figura 5-33 – Espectros de absorção obtidos nas direções π (E//c) e σ (E⊥c) para uma amostra do cristal dopado com Nd. 79
Figura 5-34 – Secções de choque de absorção dos níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$ obtidas na polarização π (E//c) para três amostras com concentrações de 0,5; 0,67 e 0,93 mol% de Nd. 79
Figura 5-35 - Secções de choque de absorção do nível $^4F_{3/2}$ obtidas na polarização π (E//c) para três amostras com concentrações de 0,5; 0,67 e 0,93 mol% de Nd. 80

CAPÍTULO 1

1 Introdução

Desde a década de 70, quando os fluoretos começaram a se tornar uma alternativa para serem utilizados como matrizes para laser do estado sólido, os compostos de fórmula geral $LiTRF_4$ (TR = terras raras) vêm sendo estudados devido à suas aplicações como meios lasers ativos. Nesta família de materiais, o cristal mais estudado tem sido o $LiYF_4$ (YLF), que apresenta emissão estimulada quando dopado com diversos elementos de terras raras. Entre os lantanídeos, o lutécio e o gadolínio, formadores dos cristais $LiLuF_4$ e $LiGdF_4$, apresentam uma larga faixa de transparência óptica e estabilidade química necessária para serem utilizados como matrizes hospedeiras.

O cristal $LiLuF_4$ (LLF) é transparente na região espectral de 130 a 7.600 nm, portanto livre de transições ópticas que possam coincidir com as bandas de absorção ou emissão dos íons ativadores. Além disto, este cristal apresenta fusão congruente e sua obtenção a partir da fase líquida é relativamente simples. Dentre os trabalhos com esta matriz, relata-se a obtenção de ação laser na região na região do visível para o LLF:Pr^{3+} bombeado em 480 nm por um laser de semicondutor [1]. Na região do ultravioleta (UV), está matriz apresenta ação laser quando dopada com cério (LLF:Ce) [2, 3]. O $LiLuF_4$ codopado com Tm e Ho apresenta melhor performance nos testes de ação laser do que o YLF:Tm:Ho [4, 5]. A luminescência do LLF:Nd^{3+}, devido às transições dos níveis $4f^{n-1}5d^1$, desperta interesse pelo potencial de aplicação da radiação nas regiões do UV e vácuo ultravioleta (VUV) [6, 7].

Comparado com o LLF, o $LiGdF_4$ (GLF) diferencia-se por ser um cristal de fusão incongruente. O gadolínio possui raio iônico superior ao do lutécio e apresenta transições ópticas apenas em regiões do UV e VUV, abaixo de 310 nm. Para o GLF a ação

laser foi reportada para os íons ativadores neodímio e praseodímio, embora o desempenho do laser tenha sido limitado pela utilização de amostras de baixa qualidade [8, 9, 10]. Em trabalhos mais recentes o GLF dopado com érbio ou európio apresenta interesse por suas características como material fosforescente [11, 12]. Assim como no LLF, os níveis $4f^{n-1}5d^1$ no cristal de GLF são estudados devido ao interesse nas radiações UV e VUV [13].

A crescente demanda por materiais com propriedades superiores aos conhecidos atualmente e que possam suprir a necessidade das novas aplicações, continua incentivando a pesquisa com fluoretos. Para tal, o desenvolvimento de cristais de fluoretos a partir de novas fases, com composições químicas mais complexas, é imprescindível [14]. O interesse na geração de dispositivos capazes de fornecer altas densidades de potência, por exemplo, é devido às suas potenciais aplicações, dentre as quais podemos citar: monitorações do meio ambiente pela técnica LIDAR (Light Detection and Ranging), geração de raios X, fusão termo-nuclear, utilização em processos de ablação não térmica de materiais inorgânicos e biológicos e, em geral, na pesquisa científica.

Neste sentido diversos trabalhos, envolvendo a produção e caracterização de cristais mistos de fluoretos dopados com neodímio, foram desenvolvidos no Laboratório de Crescimento de Cristais. O estudo dos compostos de fluoretos do tipo $LiY_{1-x}Ln_xF_4$:Nd (Ln= Gd ou Lu) [15, 16, 17, 18, 19, 20], resultou no desenvolvimento dos cristais $LiY_{0,5}Lu_{0,473}Nd_{0,027}F_4$ (LuYLF:Nd) [21] e $LiGd_{0,5}Y_{0,473}Nd_{0,027}F_4$ (GdYLF:Nd) [20]. O primeiro além de apresentar um alargamento da banda de emissão do nível $^4F_{3/2}$, também mostrou ação laser superior ao YLF:Nd. Já o GdYLF:Nd teve melhores resultados na operação laser de freqüência única bombeado por laser de diodo.

A motivação inicial para este trabalho surgiu de estudos que sugeriam uma possível fusão congruente do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ [GLULF], no diagrama de fases LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$ [22, 23]. O sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ apresentou-se como uma oportunidade para investigação de um novo tipo de solução sólida potencialmente promissora para ser usada como matriz para dopantes com íons de terras raras. Supõe-se que o sítio ocupado pelo Lu, elemento de menor raio iônico da família dos lantanídeos, poderia ser parcialmente substituído pelo Gd, que possui raio iônico razoavelmente grande (em torno de 7,8% maior que o lutécio). A diferença acentuada entre os raios iônicos do Lu e do Gd pode desencadear tanto efeitos positivos como introduzir propriedades indesejáveis para uma matriz laser. A competição do Gd com íon dopante (Nd^{3+}), para ser incorporado nesta matriz, foi objeto de estudo deste trabalho.

As dificuldades iniciais em se obter cristais congruentes da composição $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ conduziu ao estudo do comportamento de fusão dos compostos do tipo $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, utilizando-se a técnica de fusão por zona. Os diversos lingotes obtidos para composições de 60, 65 e 75 mol% de Lu foram investigados usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difração de raios X.

O crescimento de monocristais, puros e dopados com Nd utilizando-se o método de Czochralski, teve por objetivo comprovar congruência da composição determinada anteriormente, bem como testar a introdução do dopante nesta matriz. A caracterização dos cristais foi realizada com relação à pureza, composição, parâmetros de rede e coeficiente de segregação dos elementos constituintes da solução sólida desenvolvida.

O capítulo 2, a seguir, contém um breve histórico sobre os elementos de terras raras, suas características e algumas aplicações. As propriedades dos trifluoretos e dos tetrafluoretos de lítio e terras raras também são discutidas neste capítulo.

A descrição dos métodos utilizados e as implicações teóricas pertinentes a cada método, consideradas importantes para este trabalho estão discutidas no capítulo 3. Ainda neste capítulo, é feita uma breve apresentação de cada uma das técnicas utilizadas na caracterização dos materiais.

Os procedimentos adotados em cada etapa do trabalho, descrição dos sistemas utilizados e condições experimentais de cada método de caracterização, estão apresentados no capítulo 4. Finalmente no capítulo 5, os resultados e discussões pertinentes ao estudo são discutidos, para posterior conclusão do mesmo.

CAPÍTULO 2

2 Materiais

2.1 Os elementos de terras raras

A série dos lantanídeos (Ln) na tabela periódica é formada pelo grupo de elementos com números atômicos entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio). Este conjunto de elementos químicos, juntamente com o ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 29), são designados de terras raras (TR). O termo "terras raras" expressa de forma inadequada o caráter destes elementos, pois estes são encontrados na forma de óxidos e com relativa abundância na natureza. As terras raras menos abundantes na crosta terrestre, o túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm), por exemplo [24].

Os elementos ítrio e escândio formam íons de valência 3+ e distribuição eletrônica semelhante àquela apresentada pelos lantanídeos. O escândio, apesar de ter suas propriedades determinadas por extrapolação da série dos Ln, apresenta comportamento divergente das terras raras nos procedimentos analíticos. Já o ítrio possui propriedades químicas semelhantes as do térbio e do disprósio e, portanto, comportamento típico de um lantanídeo.

A configuração eletrônica dos lantanídeos, quando neutros, apresenta 54 elétrons que preenchem camadas completas, como na distribuição eletrônica do xenônio. Possuem também a camada 4f, que é preenchida com n elétrons da forma $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$) e mais dois ou três elétrons que preenchem a camada mais externa $6s^2$ ou $5d^1 6s^2$ (Ce, Gd e Lu). Na forma trivalente (La^{3+}, Ce^{3+}... Lu^{3+}) os lantanídeos apresentam configuração eletrônica idêntica a do Xe mais a camada 4f semi-preenchida na forma $4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$).

Assim, a distribuição eletrônica de um elemento lantanídeo para o seguinte é feita pela adição de um elétron na camada 4f. A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em [Xe] $4f^n5d^{0-1}6s^2$ [25].

Propriedades importantes das terras raras derivam do modo como os elétrons se distribuem nas camadas mais externas destes átomos. A camada 4f é relativamente profunda e próxima do núcleo, assim os elétrons dessa camada blindam mal, uns com relação aos outros, a atração nuclear. Conseqüentemente, a blindagem fica menos eficiente com o aumento do número de elétrons nesta camada e causa um aumento da atração eletrostática entre o núcleo e os elétrons f. A partir do Ce tem-se que os níveis de energia da camada 4f localizam-se internamente aos níveis das camadas fechadas $5s^25p^6$, as quais os protegem da influência do meio no qual são inseridos. Como resultado tem-se a diminuição do raio atômico e iônico quando se passa de um lantanídeo ao seguinte. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica.

O tipo de configuração eletrônica destes íons também determina o caráter de suas transições ópticas. Quando utilizados como dopantes em cristais, a ação do campo cristalino sobre o íon de terra rara provoca apenas pequenas perturbações nas transições internas da camada $4f^n$, que favorecem as transições ópticas, em geral muito estreitas. [25, 26, 27].

Os elementos de terras raras destacam-se por suas aplicações nos mais diversos campos tecnológicos. Dentre as aplicações mais antigas destes elementos constam a fabricação de camisas de lampiões a gás e a produção de pedras para isqueiros. Na metalurgia são utilizadas para melhorar a qualidade de ligas de magnésio e ferro fundido, por exemplo. Em catálise são usadas no controle de emissões gasosas. Nos vidros de telas de TV são utilizados óxidos de Nd para absorção na região de 580 nm, que é a região de maior sensibilidade do olho humano. Ímãs comerciais também são fabricados a partir de compostos que contém elementos de terras raras e suas aplicações são inúmeras, desde a fabricação de motores até memórias de computadores [24].

As propriedades ópticas das terras raras permitem que estas sejam utilizadas como materiais luminescentes, na fabricação de LEDs, lâmpadas fluorescentes e fibras ópticas. No desenvolvimento de lasers os principais íons ativadores utilizados são o Er^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Pr^{3+} e Tm^{3+}, sendo que o neodímio apresenta emissão estimulada em mais de 40 matrizes diferentes [27]. Na área da saúde os Ln^{3+} são usados como marcadores luminescentes para o estudo de biomoléculas, enzimas, células e suas propriedades; e na obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear [24].

2.2 Os trifluoretos de terras raras

Os estudos sobre as propriedades dos compostos de fórmula geral TRF_3 mostram que a maior dificuldade na obtenção destes fluoretos com alto grau de pureza está relacionada à reatividade destes compostos com impurezas de oxigênio a altas temperaturas. Impurezas residuais nos materiais de partida, bem como a presença de compostos de oxigênio resultantes da hidrólise da água, causam a formação de complexos de oxifluoretos, geralmente com fórmula TRO_xF_{3-2x} [28, 29]. Outra característica importante destes materiais é a presença de transições estruturais que podem eventualmente causar a sua degradação.

A estrutura dos compostos do tipo TRF_3 depende da terra rara envolvida e da temperatura. A estrutura do LaF_3 foi inicialmente determinada como sendo hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$, com duas fórmulas moleculares por cela unitária [30]. Medidas mais precisas de difração de raios X utilizando o comprimento de onda $K\alpha$ do molibdênio mostraram que a estrutura hexagonal do LaF_3, era melhor representada pela estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}c1$ (z = 6). A mesma estrutura foi determinada para as chamadas terras raras leves à temperatura ambiente, que compreendem os elementos que estão entre o La e o Nd [31]. Para as demais terras raras os trifluoretos são formados com estrutura ortorrômbica do tipo β - YF_3, cujo grupo espacial é o *Pnma* com 4 fórmulas moleculares por cela unitária [32]. Greis *et. al.* propuseram que os compostos intermediários SmF_3, EuF_3 e o GdF_3 apresentam duas transições de fases em função da temperatura. Na primeira, a estrutura ortorrômbica (*Pnma*) dá origem a uma estrutura trigonal ($P\bar{3}c1$) e a transição subseqüente da origem a estrutura hexagonal ($P6_3/mcm$) [28].

Thoma *et. al.* [33] relataram que os compostos TRF_3 (TR = Er – Lu e Y) apresentam transição estrutural de primeira ordem, a mudança de estrutura acontece de ortorrômbica (tipo β - YF_3) para hexagonal do tipo α - YF_3. Enquanto que para os TRF_3 compreendidos entre o Sm e o Ho é reportada apenas a estrutura trigonal ($P\bar{3}c1$) do LaF_3 mesmo a altas temperaturas.

Alguns autores relacionam o polimorfismo à contaminação destes fluoretos com complexos de oxigênio, uma vez que obtiveram monocristais ortorrômbicos a partir da fusão para os compostos GdF_3, TbF_3, DyF_3 e HoF_3, utilizando uma atmosfera fluorinante anidra adequada para suprimir as impurezas de oxigênio [34, 35, 36, 37, 38]. Já

para as terras raras leves, monocristais de LaF_3, CeF_3, PrF_3 e NdF_3, foram obtidos com sucesso com estrutura do tipo trigonal da tisonita [39]. A Tabela 2-1 resume as temperaturas de fusão e da primeira transição de fases, para os trifluoretos de terras raras, obtidas por diversos autores.

Tabela 2-1 – Temperaturas de fusão e de transição de fases dos trifluoretos de terras raras.

Temperaturas de fusão e de transição de fases dos compostos TRF_3						
	Temperatura de fusão (°C)			Transição de fase (°C)		
TRF_3	Greis et al. [28]	Spedding et al. [40, 41]	Sobolev et al. [42]	Greis et al. [28]	Spedding et al. [40, 41]	Sobolev et al. [42]
LaF_3	1500	1503	1500	-	-	-
CeF_3	1436	1432	1443	-	-	-
PrF_3	1401	1399	1404	-	-	-
NdF_3	1378	1377	1372	-	-	-
SmF_3	1309	1300	1304	480	490	470
EuF_3	1258	-	-	852	647	-
GdF_3	1235	1232	1228	1065	1075	1070
TbF_3	1182	1177	1166	-	-	-
DyF_3	1160	1157	1147	-	-	-
HoF_3	1147	1143	1140	-	-	-
ErF_3	1147	1146	1134	1119	1117	1104
TmF_3	1158	1158	1159	1049	1053	1047
YbF_3	1172	1162	1155	986	986	978
LuF_3	1180	1184	1182	943	957	963
YF_3	1162	1155	1152	1082	1077	1070

2.3 Os tetrafluoretos de lítio e terras raras

Os diagramas de fases dos sistemas LiF – TRF_3 (TR = Eu – Lu) apresentam sempre a formação de um composto intermediário de fórmula geral do tipo $LiTRF_4$ (TRLF) [43]. Estes compostos exibem um comportamento de fusão incongruente, que diminui com o aumento do número atômico do lantanídeo envolvido, sendo que a partir do érbio a fusão passa a ser congruente. Ao contrário do que ocorre com os trifluoretos de terras raras, os tetrafluoretos de lítio e terras raras não apresentam dimorfismo e as temperaturas de fusão destes compostos tendem a aumentar com o aumento do número atômico do lantanídeo.

O número atômico dos elementos de terras raras e seus respectivos raios iônicos no estado trivalente (NC = 8), para os fluoretos, estão listados na Tabela 2-2. O

fenômeno da contração lantanídica pode ser observado, pois há a diminuição do raio iônico da terra rara enquanto seu número atômico aumenta.

Tabela 2-2 – Número atômico e raio iônico dos elementos de terras raras nos cristais do tipo $LiTRF_4$ (NC = 8).

Raio iônico dos elementos de terras raras [44]		
TR (3+)	Número atômico	Raio iônico (Å)
Y	39	1,019
La	57	1,160
Ce	58	1,143
Pr	59	1,126
Nd	60	1,090
Pm	61	1,093
Sm	62	1,079
Eu	63	1,206
Gd	64	1,053
Tb	65	1,040
Dy	66	1,027
Ho	67	1,015
Er	68	1,004
Tm	69	0,994
Yb	70	0,985
Lu	71	0,977

Os compostos de $LiTRF_4$ formam cristais uniaxiais e isoestruturais ao $LiYF_4$, apresentam estrutura tetragonal da scheelita ($CaWO_4$) e pertencem ao grupo espacial C^6_{4h} – $I4_{1/a}$ [43, 45]. Nesta estrutura os ânions formam um tetraedro em torno do íon de lítio, a cela unitária é composta por quatro fórmulas moleculares e a cela primitiva por duas. O lítio tem número de coordenação 4 e a terra rara apresenta número de coordenação 8 em relação aos íons de flúor. A Figura 2-1 ilustra a representação da cela unitária e da cela primitiva desta estrutura.

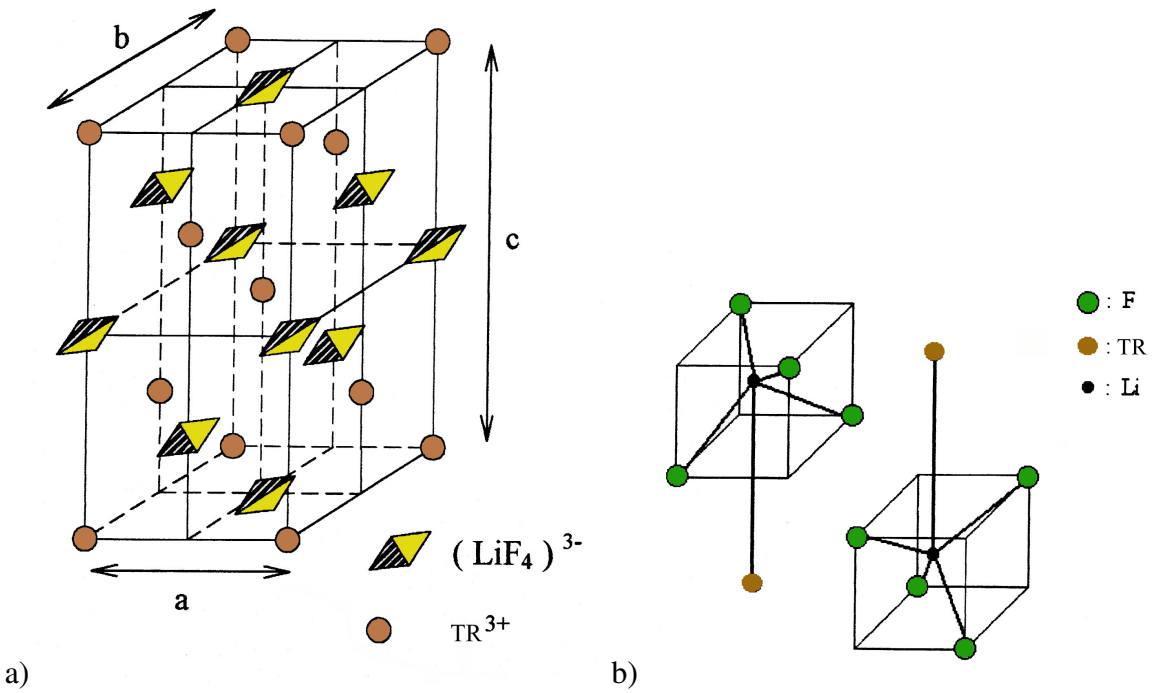


Figura 2-1 – a) Cela unitária dos compostos do tipo $LiTRF_4$. b) Cela primitiva.

Os cristais de $LiTRF_4$ são compostos químicos altamente estáveis, e apresentam ponto de fusão inferior ao dos óxidos. Além disto, estes compostos possuem alta solubilidade para introdução de diversos íons de terras raras na rede cristalina, sendo possível a codopagem com vários íons simultaneamente, o que os torna atraente para o estudo de diversos sistemas ópticos [27].

Outra característica importante para uma matriz hospedeira é que esta seja transparente na região de emissão e absorção óptica do íon dopante. O $LiLuF_4$ oferece esta característica, pois o Lu não apresenta transições ópticas nas regiões do visível e do infravermelho do espectro eletromagnético. Já o $LiGdF_4$ apresenta transições ópticas apenas em regiões abaixo de 310 nm devido às bandas de absorção do gadolínio [46]. Este composto, apesar de apresentar fusão incongruente, aceita maior incorporação de dopantes dos diversos íons de terras raras, pois o raio iônico do gadolínio é relativamente grande.

A investigação de soluções sólidas para a obtenção de cristais mistos de $LiTRF_4$ é relativamente recente. O estudo do sistema $LiY_xTR_{1-x}F_4$ (TR = Gd ou Lu) permitiu o desenvolvimento de cristais com altas concentrações de soluto (Gd ou Lu) e distribuição uniforme ao longo dos mesmos [15]. No estudo do comportamento da fusão dos compostos formados no sistema LiF – $Gd_{1-x}Y_xF_3$ foi determinado que o sistema torna-se congruente para uma composição de 50 mol% LiF : 50 mol% $Gd_{0,3}Lu_{0,7}F_3$ [47, 48].

Como resultados principais destes estudos pode-se salientar a obtenção de dois novos materiais: a) o cristal de $LiY_{0,5}Lu_{0,473}Nd_{0,027}F_4$ (LuYLF:Nd), para o qual observou-se que a interação do Nd com a rede se tornou mais intensa, resultando em um alargamento de 24% das bandas de emissão do nível $^4F_{3/2}$ do Nd, em relação ao YLF [17, 18]. Os testes de ação laser demonstraram que este cristal tem propriedades superiores às do cristal de YLF:Nd, sendo que foram obtidos pulsos com largura temporal de 4 ps [16]; e b) o cristal de $LiGd_{0,5}Y_{0,473}Nd_{0,027}F_4$ (GdYLF:Nd) que se mostrou eficiente na obtenção de um laser de freqüência única bombeado por laser de diodo [19, 20]. Este meio ativo apresentou uma faixa de sintonia de 150 GHz, com um máximo de 200 mW de potência de saída, no centro da faixa de sintonia. No regime multímodo este laser operou com uma potência de saída de 320 mW, para a mesma potência de bombeamento, 2,8 W.

Estudos realizados através da análise térmica diferencial (DTA) do sistema $LiF–Gd_{1-x}Lu_xF_3$ indicaram a formação de soluções sólidas com fusão congruente para $x \geq 0,5$ [22, 23]. Para o sistema $LiF-Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$ foi construído um pseudodiagrama de fases que apresentou resultados aparentemente satisfatórios em relação à formação de um composto de fusão congruente (Figura 2-2). Entretanto, amostras preparadas por diversos métodos e caracterizadas utilizando-se as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica não comprovaram os resultados anteriormente obtidos. Concluiu-se que para a obtenção de soluções sólidas congruentes a partir do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ era necessário um estudo mais aprofundado. Neste trabalho o método de fusão por zona, utilizando-se uma atmosfera reativa, foi empregado para a investigação deste sistema e para determinar a composição para a qual este se torna congruente.

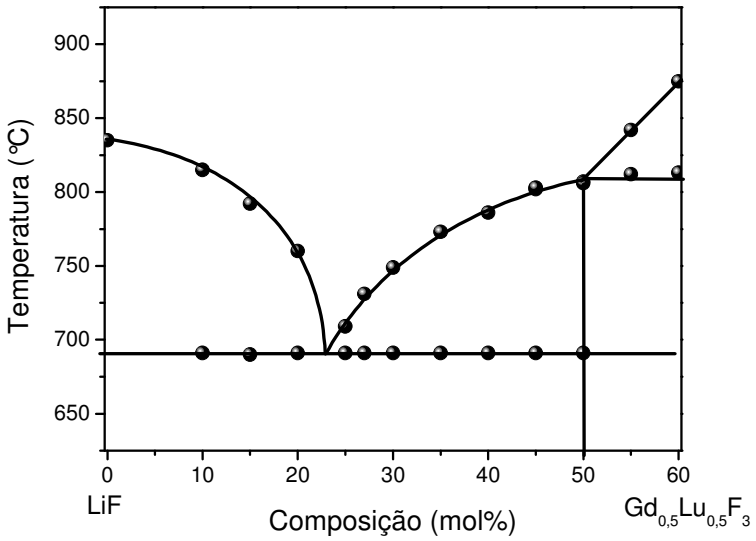


Figura 2-2 – Diagrama de fases do sistema LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$.

CAPÍTULO 3

3 Métodos

A qualidade óptica de um cristal de fluoreto depende diretamente da pureza dos materiais de partida e dos procedimentos adotados em cada etapa de preparação. A alta reatividade dos fluoretos, a temperaturas elevadas, exige cuidados especiais com a atmosfera de processamento. A possível degradação ocorre principalmente pela contaminação com vapor de água e oxigênio, pois há a substituição dos íons de flúor por complexos de OH^- ou O^{2-} ou, ainda, pode haver a formação de oxifluoretos [49]. Antes de serem processados, os materiais são guardados em dissecadores contendo sílica gel, a fim de se evitar o contato com a umidade do ambiente. Durante os procedimentos como: obtenção de trifluoretos por hidrofluorinação, síntese, purificação e crescimento dos cristais; a utilização de uma atmosfera adequada é de fundamental importância para manter as amostras livres de contaminação. Os aspectos relativos à escolha da melhor atmosfera, para cada etapa, serão discutidos neste capítulo.

Outro aspecto relevante do trabalho com fluoretos é o risco inerente à agressividade destes materiais. Os equipamentos utilizados na manipulação dos compostos de flúor foram cuidadosamente escolhidos, tanto para proteção do operador quanto pela compatibilidade química, já que estes compostos apresentam ação corrosiva em quase todos os materiais, são altamente hidrolisáveis e voláteis. Por estes motivos os componentes dos fornos, do sistema de controle de atmosfera, cadinhos e navículas, foram especialmente escolhidos em função do comportamento reativo dos fluoretos.

Compostos de flúor, quando diluídos ou na presença de vapor de água, são tóxicos e corrosivos. Em contato com a pele, ou ingestão, a reação com a água resulta na formação de ácido fluorídrico (HF) que provoca danos agudos à região atingida. As normas de segurança devem ser seguidas com rigor para garantir a proteção do operador.

3.1 Síntese dos fluoretos e a técnica de hidrofluorinação

A similaridade entre os raios iônicos do F^- e os íons de OH^- e O^{2-} faz com que estes últimos sejam facilmente incorporados a rede cristalina dos fluoretos. A presença destes íons torna inadequada a utilização destes materiais como matrizes para lasers, pois estes podem apresentar bandas de absorção indesejadas e funcionam como centros espalhadores que prejudicam a eficiência da matriz laser. Em um cristal a vibração do hidrogênio no OH^- é ativa na região de 2,7 μm, o O^{2-} e o OH^- são ativos também em 10 μm e o O^{2-} absorve no ultravioleta [34, 49].

A necessidade de se obter cristais de fluoretos altamente puros faz com que a síntese destes materiais por uma reação gás – sólido seja o método mais difundido na obtenção dos compostos de flúor [50, 51]. Rotas de preparação de fluoretos por precipitação envolvem a dissolução dos compostos em solução aquosa e posterior desidratação em atmosfera de HF, tornando o processo mais longo. A técnica de hidrofluorinação introduzida por Guggenheim [50] caracteriza-se pela reação de óxidos de terras raras com ácido fluorídrico anidro a altas temperaturas. De modo geral, os materiais são acondicionados em barquinhas de platina ou grafite e inseridos em um reator de platina, níquel ou monel. O reator é aquecido por um forno com um perfil de temperatura constante. A eliminação de impurezas do sistema e dos produtos voláteis, resultantes da reação de obtenção dos fluoretos, é feita por fluxo de gás inerte que age durante todo o processo. A formação de trifluoretos de terras raras, a partir da reação gás – sólido ocorre de acordo com a seguinte reação:

$$TR_2O_3 + 6\,HF \leftrightarrow 2\,TRF_3 + 3H_2O \qquad \textbf{(1)}$$

O excesso de HF resulta no deslocamento da reação (**1**) no sentido de obtenção do trifluoreto.

Os trabalhos de *Pastor et al.* indicam que o uso de vácuo ou atmosfera inerte de alta pureza não é suficiente para obtenção de fluoretos livres de compostos de oxigênio, pois a pressão parcial de H_2O degrada os fluoretos de duas formas:

$$TRF_3(s) + xH_2O\,(g) \leftrightarrow TRF_{(3-x)}(OH)_x\,(s) + xHF\,(g) \qquad \textbf{(2)}$$

$$TRF_3(s) + xH_2O\,(g) \leftrightarrow TRF_{2(1-x)}O_x\,(s) + 2xHF\,(g) \qquad \textbf{(3)}$$

onde s representa a fase sólida e g a fase gasosa.

Diversos gases de fluoretos (HF, CF_4, C_2F_4) foram estudados a fim de serem utilizados como atmosfera reativa ou como segundo agente fluorinante. Estes agem pela reação com o vapor de água do sistema, melhorando a pureza dos compostos obtidos [34, 35, 36, 52, 53, 54]. No caso do CF_4, a reação com a H_2O ocorre da seguinte forma:

$$2H_2O\ (g) + CF_4\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 4HF\ (g) \qquad \textbf{(4)}$$

onde s representa a fase sólida e g a fase gasosa. Verificou-se que a reação do CF_4 com a água é mais eficiente conforme aumenta-se a temperatura. Como os fluoretos são obtidos a temperatura consideravelmente elevadas, a quantidade CF_4 necessária para a total conversão da água é relativamente baixa, tornando o CF_4 um eficiente segundo agente fluorinante.

A ação fluorinante do gás C_2F_4 é devida a seguinte reação:

$$C_2F_4 \rightarrow C + CF_4 \qquad \textbf{(5)}$$

Portanto, a utilização do C_2F_4 como atmosfera ativa na obtenção de materiais de fluoretos pode resultar na contaminação com carbono, sendo aconselhável que primeiro se proceda com a reação da equação (**5**), para evitar a mistura do carbono do líquido.

Em suma, o HF é o agente fluorinante mais indicado para eliminação das impurezas de OH^- e O^{2-} dos fluoretos e para a transformação de óxidos de terras raras em seus respectivos fluoretos. O CF_4 é o agente fluorinante apropriado para eliminação do vapor de água resultante da reação do HF com a água, mantendo a atmosfera anidra.

Para a síntese dos compostos estudados neste trabalho, os fluoretos base (LiF, GdF_3 e LuF_3) foram misturados na composição estequiométrica e fundidos a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura de fusão do composto. Foram utilizados o HF como agente fluorinante e Ar como gás de arraste. Na obtenção dos cristais pelo método de Czochralski, utilizou-se atmosfera mista de Ar e CF_4 (gás fluorinante) a fim de prevenir o vapor de água na câmara de crescimento.

3.2 A técnica de fusão por zona

A técnica de fusão por zona (FZ) foi inicialmente difundida por Pfann [55] e rapidamente passou a ser utilizada para diversos fins: a obtenção de semicondutores de germânio, silício e telúrio; a purificação de metais como alumínio, antimônio, bismuto, cobre, entre outros; a purificação de alguns compostos químicos, como por exemplo, o ácido benzóico, benzol, nitrato de potássio e até mesmo a água do mar [56].

A técnica de fusão por zona caracteriza-se pelo deslocamento de uma zona quente com uma velocidade constante ao longo de uma carga a ser purificada. Está técnica diferencia-se da solidificação normal pela existência de duas interfaces sólido – líquido: a primeira é a interface entre a zona solidificada e a zona em fusão, a segunda é a fronteira entre a zona quente e a carga a ser fundida. A Figura 3-1 representa um esquema do processo de fusão por zona.

Um dos efeitos da adição de solutos, que podem ser classificados como dopantes ou impurezas, em um material é aumentar ou diminuir o seu ponto de fusão. Se um determinado dopante ou impureza aumentar o ponto de fusão do material na zona quente, este será incorporado à parte solidificada do lingote, ao contrário, se o dopante diminuir o ponto de fusão da zona fluida, este se acumula nesta zona e será arrastado para o final do lingote.

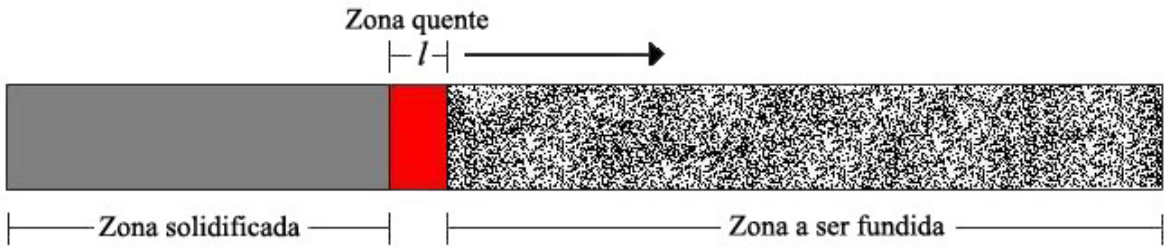


Figura 3-1 – Esquema da purificação de um material pela técnica de fusão por zona.

3.2.1 Distribuição de dopantes no processo de fusão por zona

Uma maneira de quantificar a purificação ou distribuição de um soluto, em um material submetido a ciclos de FZ, é o coeficiente de segregação (k). Este é definido pela razão entre a concentração do dopante na zona solidificada (C_s) e a concentração do dopante na carga inicial (C_0). Assim, este coeficiente expressa a afinidade ($k > 1$) ou a rejeição ($k < 1$) de um dopante ou impureza para ser incorporado em um material. A equação que fornece a concentração de um dopante ao longo da barra foi deduzida por Pfann [55] e é expressa por:

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1-k)\exp\left(-k\frac{x}{l}\right) \qquad \textbf{(6)}$$

onde C_s é a concentração do dopante após a passagem da zona, C_0 é a concentração inicial do dopante no material, k é o coeficiente de segregação do dopante, x é a posição na barra e $\boldsymbol{l}$ o comprimento da zona. Esta equação vale para todo o lingote, exceto para o último comprimento de zona a se solidificar, pois nesta última região a cristalização se dá pelo processo de solidificação normal. As curvas teóricas, calculadas utilizando a equação (6), para a distribuição de dopantes de diferentes coeficientes de segregação e para um ciclo, são apresentadas na Figura 3-2.

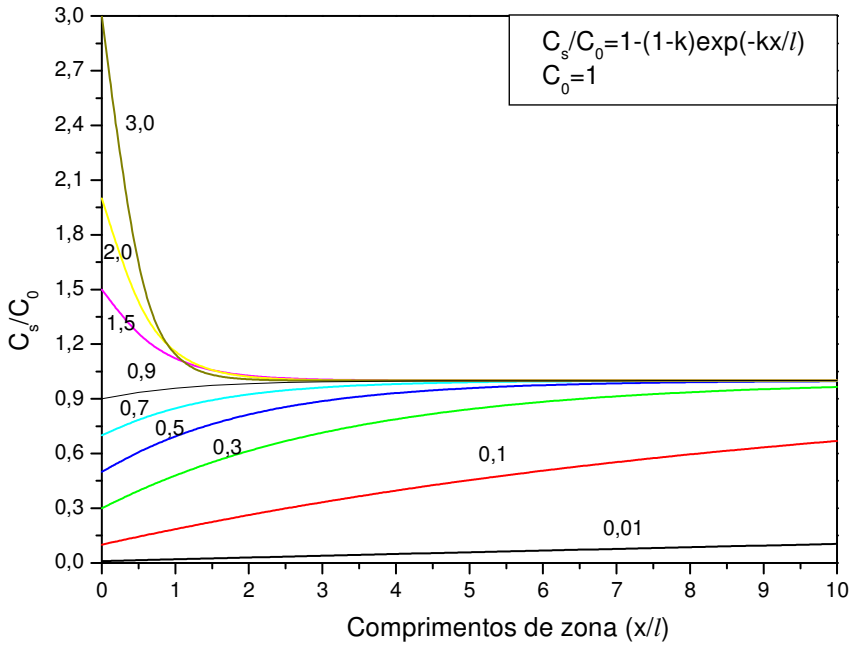


Figura 3-2 – Curvas teóricas para a distribuição de dopantes com diferentes coeficientes de segregação.

Além dos parâmetros envolvidos na equação (6), a distribuição de um dopante ao longo da barra depende de fatores relevantes, como: o comprimento total do lingote L, a velocidade de deslocamento da zona fluida e a seção transversal do lingote. Observa-se ainda que para a dedução da equação (6), algumas condições de contorno devem ser consideradas: o comprimento da zona $\boldsymbol{l}$ e o coeficiente de segregação k devem ser constantes ao longo do processo; a concentração inicial C_0 deve ser uniforme ao longo da barra inicial e, considera-se que a densidade da fase líquida deve ser igual a densidade do sólido. Caso haja variação de densidade do material nas fases sólida e líquida a equação (6) pode ser rescrita levando-se em conta a densidade de cada fase, resultando na equação (7):

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1-k)\exp\left(-k\frac{x\rho_s}{l\rho_l}\right) \qquad (7)$$

onde ρ_s é a densidade da fase sólida e ρ_l é a densidade da fase líquida.

A largura da zona (l) é um parâmetro importante e afeta diretamente a distribuição de dopantes. O comprimento da zona quente deve ser pequeno o suficiente para garantir um gradiente de impurezas entre a zona fundida e a zona subseqüente. Geralmente a largura da zona é mantida constante durante o processo, porém existem trabalhos que sugerem um comprimento de zona maior na região inicial do lingote. No caso do uso de múltiplos ciclos, a utilização de zonas menores nos últimos ciclos aumenta a eficiência do processo [56, 57, 58]. Em geral, uma condição determinada pela experiência é que a zona fundida deve ser uma ordem de grandeza menor que o comprimento do lingote.

A utilização de múltiplos ciclos de FZ aumenta a eficiência de purificação de um material, pois a região inicial do lingote tem uma concentração de soluto kC_0 após o primeiro ciclo, k^2C_0 após o segundo ciclo, e assim sucessivamente. Portanto, quando um material é submetido a sucessivos ciclos, a concentração de impurezas no final ou inicio do lingote aumentará continuamente dependo do valor do k ser menor ou maior que 1, respectivamente. Lord e Reiss [59, 60] fizeram um tratamento analítico da concentração de soluto em função da posição do lingote após n ciclos de fusão. A equação que fornece a concentração de dopante $C_n(x)$, sob condições constantes, após n ciclos da zona fluida é dado por:

$$k^{-1}dC_n(x) = [C_{(n-1)}(x+1) - C_n(x)]dx \qquad \textbf{(8)}$$

onde n é número de passagens da zona e $C_n(x)$ é a concentração da impureza a uma distância x do início da barra.

Como o princípio de funcionamento da técnica de FZ baseia-se na diferença de concentração do soluto nas regiões sólida e líquida, após certo número de ciclos, a concentração do soluto que entra na zona fluida se iguala a concentração de soluto da zona solidificada. A partir de então, a distribuição de soluto atinge seu estado limite e não se altera com a passagem de mais ciclos de fusão. A linha tracejada da Figura 3-3 representa esta situação.

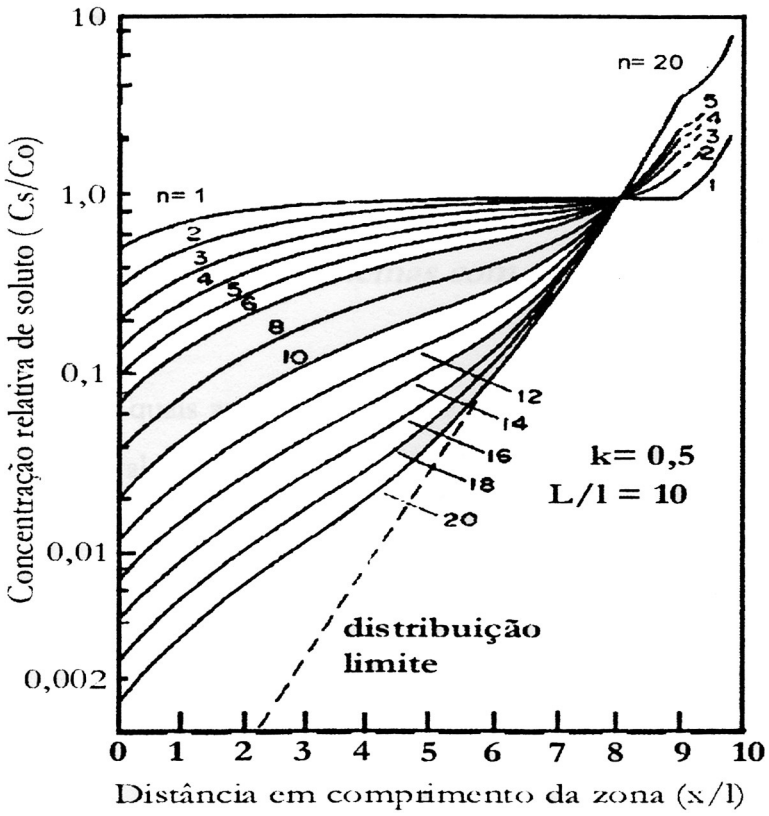


Figura 3-3 – Curvas de distribuição de soluto ao longo de um lingote submetido a múltiplos ciclos de fusão por zona. A curva pontilhada representa a distribuição limite.

Por último vale considerar que, em geral, os materiais apresentam diversas impurezas, com diferentes coeficientes de segregação. Assim, torna-se apropriado a eliminação de dois a três centímetros do início e do final da barra. Este procedimento garante a obtenção de uma região do lingote de alta pureza.

3.2.2 Fusão por zona de sistemas binários

A utilização da técnica de FZ é uma ferramenta importante para obtenção de informações acerca da congruência dos compostos. Um composto de alta congruência quando submetido a ciclos de fusão por zona resulta em uma barra monofásica. Ao contrário, um material com fusão incongruente, apresenta separação de fases, com precipitações no início da barra e apenas uma parte desta apresenta a fase de interesse [15, 61].

A separação de fases em um sistema binário tem origem na presença de composições semelhantes de soluto e solvente. Nesta situação o coeficiente de segregação *k* sofre variação e ocorre a separação dos componentes de uma solução.

No caso em que o sistema binário apresenta a formação de um composto intermediário AB com fusão congruente (Figura 3-4 – a), se a carga inicial tiver composição entre os pontos eutéticos E1 e E2 e diferente de **a**, a fusão por zona deste material terá a formação do composto AB em parte do lingote. Uma composição inicial à esquerda do ponto **a** resultará na formação inicial do composto AB até que a o líquido da zona em fusão atinja a composição do ponto eutético E1. A partir deste ponto há a formação do eutético (A+AB). Composições iniciais à direita do ponto **a** procedem de forma semelhante, com a inicial precipitação do composto AB até que o líquido alcance a composição do eutético E2. A partir de então, o sólido formado terá a composição eutética (AB+B). A fusão por zona do material com composição **a**, de fusão congruente, resultará apenas na solidificação do sólido com composição AB. A Figura 3-4 b) exemplifica a distribuição de fases correspondente a este sistema.

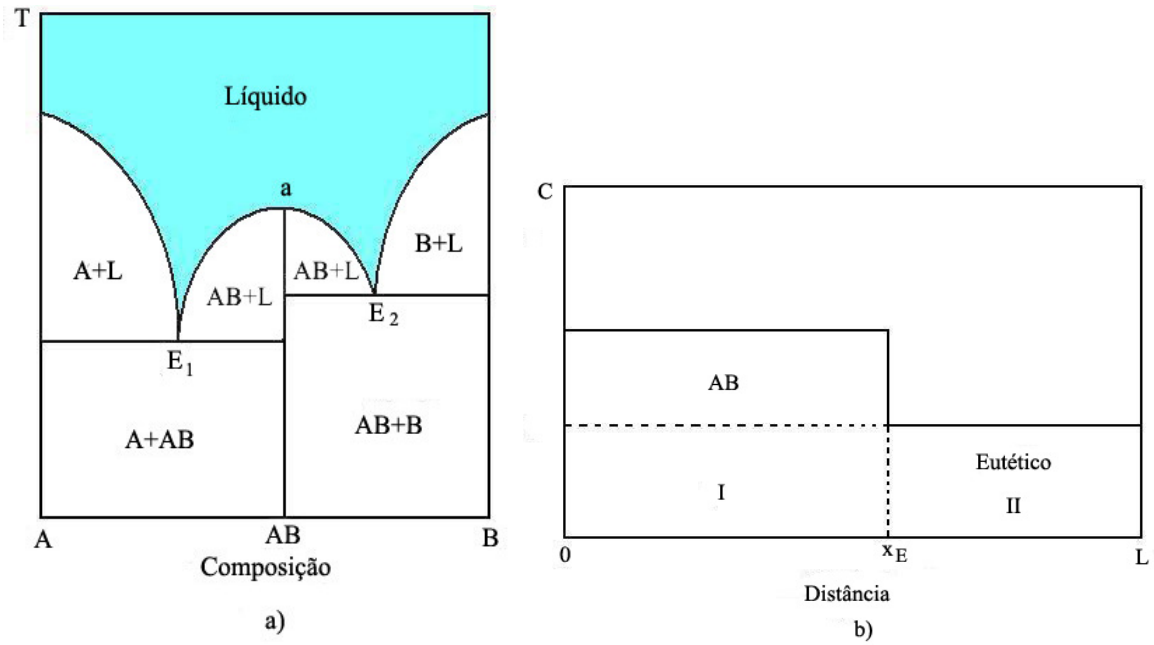


Figura 3-4 – a) Diagrama de fases binário com formação de composto com fusão congruente. b) Distribuição de fases após um ciclo de FZ.

Os compostos que apresentam fusão incongruente são obtidos a partir de uma reação peritética. Neste caso, o resfriamento do composto irá primeiro formar precipitados de um dos compostos imersos no líquido, para em seguida formar o composto. A obtenção destes compostos por FZ somente será possível mediante a adição de excesso de um dos componentes, resultando em lingotes com três regiões diferentes.

Se carga inicial apresentar uma composição entre os pontos P e D do diagrama de fases peritético da Figura 3-5 – a, após um ciclo, a primeira fase a solidificar será o composto B, que corresponde ao intervalo I, no diagrama esquemático da Figura 3-5 – b. O comprimento do intervalo I depende da distância entre a composição inicial e o ponto D, quanto mais próximo deste, maior será este intervalo. Com o andamento do processo, o líquido se enriquece do composto A até que zona fluida alcance a composição do ponto P. A partir deste ponto ocorre a formação do composto intermediário AB de composição D (intervalo II). O composto A continua sendo segregado, seguindo a linha PE, até atingir o ponto eutético E, dando origem a formação do sólido de composição eutética (A+AB) (intervalo III). A introdução de ciclos subseqüentes deslocará o ponto $x_{P,D}$ em direção do ponto x_E, diminuindo a quantidade de material estequiométrico obtido. Assim, os compostos de terras raras ($LiTRF_4$) que apresentam fusão incongruente devem ser obtidos em ciclo único de fusão para maximizar a eficiência do processo.

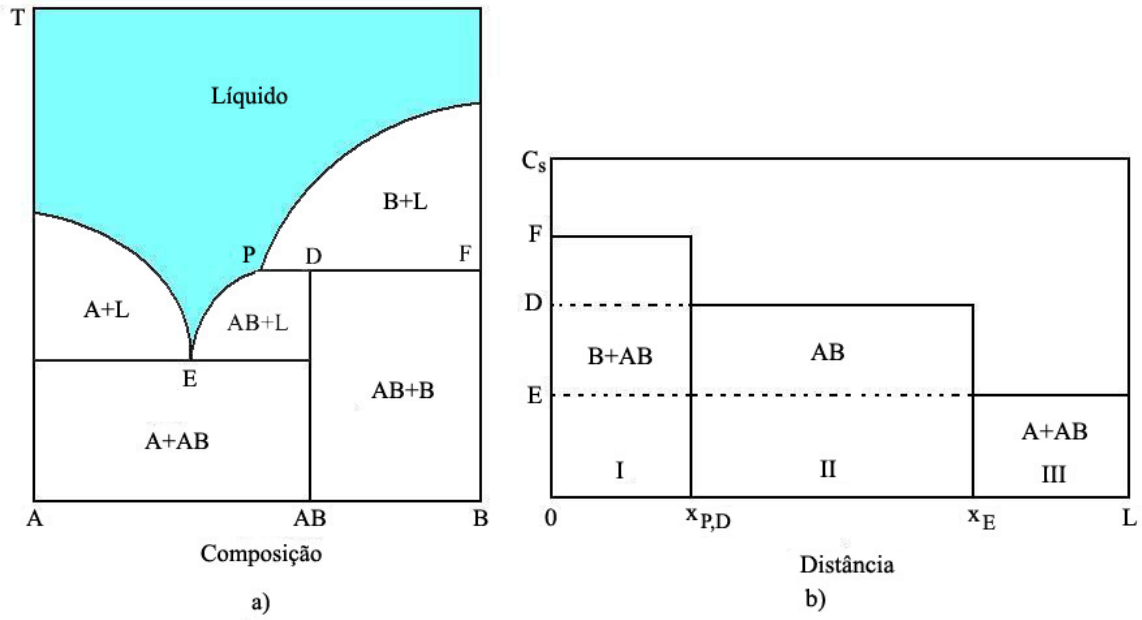


Figura 3-5 – a) Diagrama de fases binário com a formação de composto intermediário com fusão incongruente. b) Distribuição de fases após um ciclo no sistema de fusão por zona.

3.2.3 Transporte de massa no processo de FZ

Um parâmetro relevante nos experimentos de fusão por zona é o transporte de matéria ao longo do lingote. Este mecanismo tem origem na diferença de densidade do material na fase sólida e na fase líquida. Se a densidade do líquido for maior que a do sólido, ocorrerá uma contração do volume da zona líquida e o transporte de massa será no sentido de deslocamento da zona fluida. Ao contrário, se a densidade do líquido for menor que a da fase sólida, ocorrerá uma expansão da zona líquida e o transporte de massa será no sentido oposto ao deslocamento da zona. Sendo assim define-se o coeficiente α:

$$\alpha = \frac{\rho_s}{\rho_l} \qquad \textbf{(9)}$$

onde ρ_s, ρ_l representam as densidades do material na fase sólida e na fase líquida, respectivamente.

Antes da fusão da zona, o material está uniformemente distribuído ao longo da navícula e sua seção transversal apresenta altura h_0. Com a fusão da zona de comprimento l a altura do líquido no início do lingote será αh_0, considerando-se que a razão entre as densidades do sólido e do líquido seja menor 1, neste caso. Quando a zona líquida avança dx, o volume do sólido fundido será $h_0 dx$ e o volume da porção solidificada será $\alpha h_0 dx$.

Como αh_0 é menor que h_0, a zona vai acumulando massa que será distribuída na região final do lingote. O processo se repete a cada ciclo até que a altura do sólido que entra na zona líquida seja igual à altura da zona fluida. A Figura 3-6 esquematiza a formação da zona quando a densidade do líquido é maior que do sólido, ou seja, $\alpha < 1$ [56].

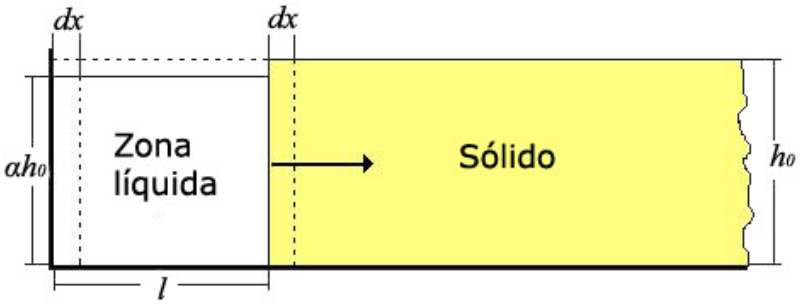


Figura 3-6 – Representação do efeito da diferença de densidade entre as fases líquida e sólida no processo de fusão por zona, para α < 1.

A formalização analítica do fenômeno de transporte de massa pode ser deduzida da seguinte forma: considera-se *dv* a variação de volume da zona líquida quando esta avança um comprimento *dx*. Assim, pode-se escrever:

$$dv = ldhL = \alpha(h_0 - h)Ldx \qquad \textbf{(10)}$$

onde *L* é a largura da carga em uma navícula que tem a forma de um paralelepípedo. A solução da equação (10) em relação a *h* será:

$$\frac{h}{h_0} = 1 - (1-\alpha)\exp\left(-\alpha\frac{x}{l}\right) \qquad \textbf{(11)}$$

Observa-se que a equação (11) é totalmente análoga a equação que descreve a distribuição de dopantes no processo de fusão por zona (equação 6). A equação (11) é válida em todo o lingote, exceto para o último comprimento de zona, pois nesta região acontece solidificação normal. Portanto, a equação que representa o transporte de massa na última região do lingote é semelhante à equação de distribuição de dopante no processo de solidificação normal, e é expressa por:

$$\frac{h}{h_0^{'}} = (1-g)^{\alpha-1} \qquad \textbf{(12)}$$

onde $h_0^{'}$ é a altura do líquido na posição em que começa o processo de solidificação normal e g é a fração de massa solidificada.

O transporte de massa pode ser evitado pelo ajuste do ângulo de inclinação do lingote a ser processado. A inclinação da navícula faz com que o coeficiente α seja igual a 1. A equação que fornece o ângulo θ para que não haja transporte de massa é expressa por:

$$\theta = \frac{\tan^{-1} 2h_0(1-\alpha)}{l} \qquad \textbf{(13)}$$

Na maioria das vezes o transporte não pode ser negligenciado, principalmente quando se trabalha com múltiplos ciclos de fusão. O acúmulo de material no início ou no final do lingote pode transbordar, causando contaminação do sistema. Outra forma de evitar o transporte de massa é fazer com que a primeira zona de fusão tenha altura (h_0/α). Assim, após a fusão, a zona terá altura h_0, que é a altura do restante da barra a ser fundida.

3.3 Crescimento de cristais pelo método de Czochralski

Em 1916 o professor Jan Czochralski desenvolveu um método cujo objetivo era determinar a velocidade de cristalização de metais. A idéia básica do método consistia em fundir os metais e puxar fios a partir da fase líquida dos mesmos. Com está técnica Czochralski obteve monocristais, na forma de fios, de elementos como estanho, chumbo e zinco [62].

O método de Czochralski se tornou amplamente conhecido a partir de 1951 com a publicação do livro *Crystal Growth* por Buckley [63]. A associação do nome do professor Jan Czochralski ao método, que se tornou famoso por permitir o crescimento de monocristais para a indústria de semicondutores, suscitou opiniões divergentes. Mesmo em publicações mais recentes, alguns autores discutem sobre o mérito do descobrimento da técnica. Segundo Hurle [64] foi com sorte que o professor Jan Czochralski teve seu nome associado ao método de crescimento de cristais. Scheel comenta que o método foi erroneamente chamado de Czochralski e que deveria passar a se chamar "método de Teal" [65]. Em contrapartida, Tomaszewski considera que o resultado fundamental do método proposto por Czochralski foi a obtenção de fios monocristalinos [66]. O que resultou em publicações de outros autores descrevendo o método de Czochralski, para crescimento de cristais, bem antes dos trabalhos de Teal [67]. O nonagésimo aniversário da invenção de Jan Czochralski, em 2006, foi tema para um artigo de Talik [62], no qual este reforça a primazia do professor polonês sobre o método de crescimento de cristais que permitiu avanços significativos na ciência e na tecnologia do século XX.

Teal e Little foram os responsáveis pelas adaptações no método Czochralski que o tornou adequado para o crescimento cristais de materiais não metálicos [67]. Foram introduzidos ajustes como: a) utilização de uma semente orientada, para definir a orientação do cristal; b) rotação da semente, permitindo melhor distribuição de dopantes; c) uso de atmosfera controlada, diminuindo a concentração de impurezas nos cristais; e d) implementação de um programa de controle de temperatura, para ajuste do diâmetro do cristal.

Com estas modificações o método de Czochralski passou a ser utilizado para se obter monocristais de germânio, silício, óxidos e fluoretos. Destacando-se por possibilitar o crescimento de monocristais com baixa densidade de defeitos em sua rede cristalina, e alta homogeneização de elementos dopantes.

Os elementos contidos nos equipamentos baseados no método de Czochralski, como concebido atualmente, estão representados na Figura 3-7.

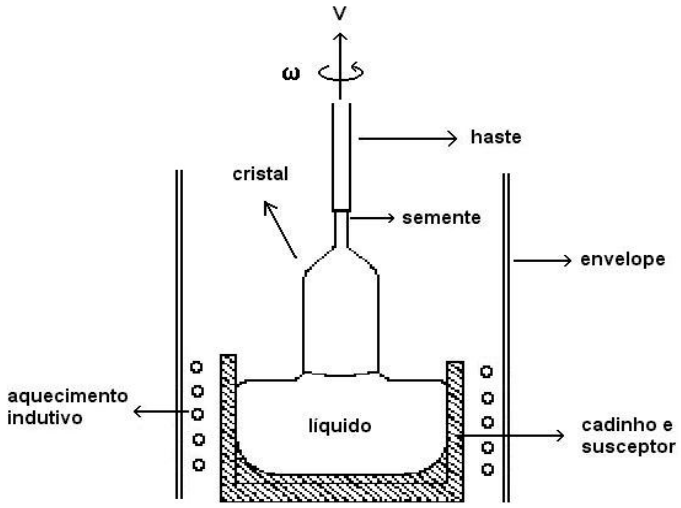


Figura 3-7 – Esquema de um equipamento para crescimento de cristais pelo método de Czochralski.

Para o puxamento de um cristal, funde-se o material em um cadinho inerte e em seguida toca-se a superfície do líquido com uma semente em rotação. Esta iniciará o processo de nucleação na interface sólido (semente) – líquido (material fundido). Em seguida ajusta-se o gradiente de temperatura, permitindo um estado de equilíbrio dinâmico na região do menisco. Inicia-se o puxamento do cristal com a translação vertical e ascendente da haste que sustenta a semente. O crescimento de um cristal pelo método de Czochralski implica em um modo cristalização normal, pois neste processo, o material inicialmente na fase líquida é progressivamente solidificado durante o puxamento do cristal.

O menisco no crescimento Czochralski é extremamente importante, pois este faz a junção entre o cristal e o líquido [64, 68]. O menisco controla a dinâmica de crescimento essencialmente de dois modos: a) as variações no diâmetro do cristal são determinadas pelo ângulo (θ_L) que o líquido faz com a vertical na junção de três fases (sólida, líquida e gás); e b) a forma do menisco tem influência nas condições térmicas próximo à interface de crescimento e, conseqüentemente, afeta a velocidade de crescimento axial do cristal (Figura 3-8).

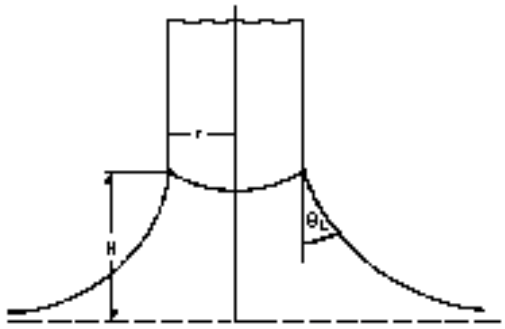


Figura 3-8 - Esquema da região de três fases

O angulo θ_L é determinado pela altura da coluna líquida que é o menisco. A altura do menisco por sua vez é controlada pelo transporte de calor no líquido e no cristal. Se a interface de cristalização está em equilíbrio termodinâmico, então a posição da junção de três fases será determinada pela posição da isoterma de solidificação do cristal. Assim, se a temperatura do líquido é aumentada, a altura do menisco aumenta e o diâmetro do cristal diminui. Ao contrário, se a temperatura do líquido é abaixada, a altura do menisco diminuirá e o cristal aumentará de diâmetro.

A taxa de crescimento de um cristal pode ser pré-determinada pelo operador em função da velocidade de puxamento, do diâmetro do cadinho, do diâmetro do cristal que se deseja obter e das densidades do cristal e do líquido. A equação que expressa essa relação é dada por:

$$v = \frac{v_p}{\left(1 - \frac{\rho_S r^2}{\rho_L R^2}\right)} \qquad \textbf{(14)}$$

onde v é a velocidade de crescimento do cristal, v_p é a velocidade de puxamento, ρ_S eρ_L são as densidades do cristal e do líquido, respectivamente, r é o raio do cristal e R raio do cadinho.

A condição de estabilidade, para se obter um cristal com diâmetro constante, exige que o fluxo de calor, na região da interface sólido – líquido, seja equivalente ao calor latente consumido no processo de cristalização. Assumindo uma situação de interface plana, essa condição é expressa pela equação (15):

$$k_S G_S - k_L G_L = Lv \qquad \textbf{(15)}$$

onde K_S e K_L representam a condutividade térmica do cristal e do líquido, respectivamente. G_S e G_L são os gradientes de temperatura axiais do cristal e do líquido, respectivamente. L é o calor latente de solidificação e v a velocidade de crescimento do cristal.

A equação (15) estabelece um valor limite para a velocidade máxima de crescimento de um cristal, dado por:

$$v = \frac{k_S G_S}{L} \qquad \textbf{(16)}$$

Esta é a condição em que o gradiente de temperatura no líquido é igual a zero. Na prática, a geometria dos sistemas de aquecimento impõe um gradiente de temperatura na região líquida semelhante ao gradiente de temperatura no cristal, o que torna esta velocidade impraticável. Em suma, a velocidade de crescimento de um cristal depende tanto de variáveis geométricas (do cadinho e do cristal), da razão entre as densidades do líquido e do sólido e da velocidade de puxamento, quanto do ajuste adequado do gradiente de temperatura na direção de crescimento, para garantir um fluxo adequado de calor na interface de cristalização.

3.3.1 Distribuição de dopantes

A maioria dos materiais, para que adquiram propriedades especificas que os tornem adequados para determinadas aplicações, precisam ser dopados com solutos apropriados. A principal função da rotação da semente durante o crescimento é de fato garantir uma adequada distribuição de dopantes ao longo do cristal. Como dificilmente o gradiente de temperatura é perfeitamente simétrico em relação ao eixo axial, com a ausência de rotação o dopante ficaria sujeito aos fluxos de convecção do líquido, gerando uma distribuição de dopantes assimétrica no cristal.

Quando se adiciona um dopante ao material, deve-se considerar então, a fração de massa solidificada e a rejeição ou incorporação do soluto diluído no líquido. A expressão que rege a distribuição de dopante em um cristal é conhecida como lei de Scheil e para sua dedução considera-se que o modo de cristalização durante o processo de puxamento de um cristal é o de solidificação normal. Neste modelo devemos supor que:

1) o coeficiente de segregação k é constante;
2) a taxa de crescimento do cristal é constante;
3) o coeficiente de difusão no cristal é nulo;

4) o coeficiente de difusão do líquido é grande o suficiente para garantir uma distribuição homogênea do solvente;
5) a interface sólido – líquido é plana e normal à direção de solidificação;
6) a densidade do cristal é igual a do líquido.

Assumindo que S_0 é a quantidade total de dopante, S é quantidade de dopante que ainda resta no líquido após a solidificação de um comprimento l da carga total L. A fração de massa solidificada é dada por $g=l/L$; A concentração do dopante do sólido na região da interface é C_s e a concentração do dopante no líquido é C_l. A Figura 3-9 exemplifica o processo de solidificação normal:

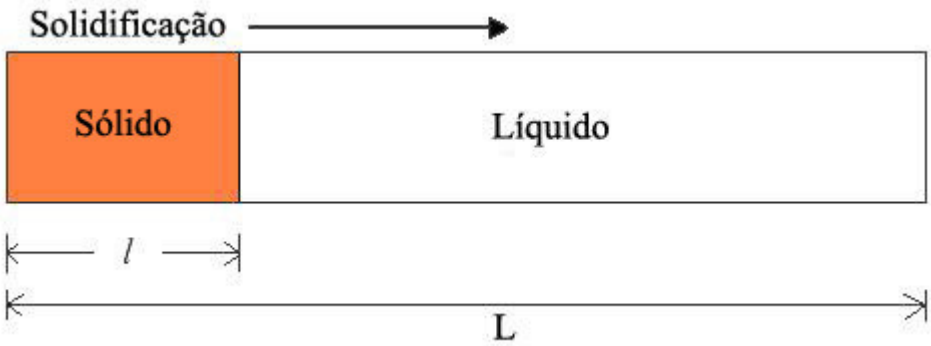


Figura 3-9 – Representação esquemática do processo de solidificação normal.

Considerando um volume unitário da solução inicial, a concentração do dopante na região solidificada é dada por:

$$C_s = kC_l \qquad \textbf{(17)}$$

A concentração de dopante no líquido também pode ser escrita como:

$$C_l = \frac{S}{1 - l/L} = \frac{S}{1-g} \qquad \textbf{(18)}$$

Substituindo C_l em C_s, obtemos:

$$C_s = \frac{kS}{1-g} \qquad \textbf{(19)}$$

A variação de dopante na zona líquida, resultante do avanço da interface sólido líquido será:

$$-dS = C_s dg \qquad \textbf{(20)}$$

Igualando os *Cs* das equações (19) e (20) e integrando em ambos os lados temos:

$$\int_{S_0}^{S} \frac{dS}{s} = \int_0^g \frac{-k}{1-g} dg \Rightarrow S = S_0(1-g)^k \qquad \textbf{(21)}$$

Substituindo *S* pela definição da equação (19), temos:

$$\frac{C_s}{k}(1-g) = S_0(1-g)^k \Rightarrow C_s = kS_0(1-g)^{k-1} \qquad \textbf{(22)}$$

Como o volume inicial da solução é unitário, $S_0 = C_0$, onde C_0 é a concentração inicial de dopante. A lei de Scheil para distribuição de dopante em um processo de solidificação normal é dada por:

$$C_S = kC_0(1-g)^{k-1} \qquad \textbf{(23)}$$

onde *k* é o coeficiente de segregação ou de distribuição do soluto, *g*= x/L é a fração solidificada e *L* é a altura da carga fundida.

3.4 As técnicas de caracterização

Desde a síntese dos compostos de fluoretos até a obtenção dos cristais pelo método Czochralski, diversas técnicas de caracterização são utilizadas em cada etapa. A análise térmica diferencial (DTA) foi inicialmente utilizada pra caracterização do comportamento de fusão dos compostos do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ sintetizados. Amostras procedentes dos lingotes obtidos por FZ foram sistematicamente investigadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise semi-quantitativa dos elementos presentes nas fases identificadas nas amostras foi obtida utilizando a técnica associada de espectrometria de energia dispersiva (EDS). A técnica de difração de raios X (DRX) pelo método do pó foi empregada para caracterização dos lingotes obtidos por FZ. Utilizando-se o método dos mínimos quadrados para calcular os parâmetros de rede das fases

identificadas. A mesma técnica também foi aplicada na investigação dos parâmetros de rede dos monocristais obtidos pelo método de Czochralski.

A concentração dos elementos do cristal dopado com neodímio foi estimada utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A seguir será apresentada uma breve descrição destas técnicas de caracterização.

3.4.1 Análise térmica diferencial

O princípio de funcionamento de um equipamento de DTA consiste em medir a diferença de temperatura entre uma amostra de interesse e uma referência inerte, enquanto a temperatura de ambas é elevada ou resfriada a uma taxa constante. Os dados obtidos podem ser apresentados tanto em função da temperatura como do tempo. Esta técnica é extremamente dependente dos parâmetros experimentais e do equipamento utilizado na aquisição das medidas. Dentre os parâmetros experimentais que mais influenciam nas medidas de DTA pode-se citar: material que compõe o cadinho, tipo de atmosfera no forno, configuração geométrica e material que compõe o suporte, temperatura e umidade do ambiente, taxa de aquecimento, massa de material e as características intrínsecas do equipamento utilizado [69]. Medidas de DTA do mesmo material em equipamentos diferentes ou se alguns parâmetros forem alterados (atmosfera do forno ou tipo de cadinho, por exemplo) podem apresentar diferenças consideráveis.

A técnica de DTA é apropriada para caracterizar fenômenos físicos ou químicos que envolvam a liberação ou absorção de calor. Assim, pode-se observar transições de fases (fusão, ebulição, sublimação, mudanças de estrutura cristalina, solidificação) ou reações químicas de desidratação, decomposição, óxido-redução, entre outras reações que resultem em fenômenos exotérmicos ou endotérmicos. Os fenômenos exotérmicos, por convenção, são representados por picos no sentido positivo, enquanto os fenômenos endotérmicos com sentido negativo.

Uma das principais aplicações da técnica de DTA é a construção de diagramas de fases. A Figura 3-10 exemplifica o perfil de curvas obtidas a partir do resfriamento de várias composições do líquido do diagrama de fases binário A - B [70]. A liberação de calor quando começa a precipitação de um dos componentes no líquido é evidenciada pela mudança de inclinação da curva de resfriamento. No resfriamento das curvas 1, 3 e 5 a

presença de um patamar horizontal indica eventos térmicos que acontecem à temperatura constante, neste caso ocorre a transformação de líquido para sólido. As curvas 2 e 4 também apresentam patamar, indicando a presença da reação eutética. Adicionalmente estas curvas apresentam mudança de inclinação ao cruzarem a linha *solidus*, isto acontece pela liberação de calor quando começa a precipitação de um dos componentes do sistema.

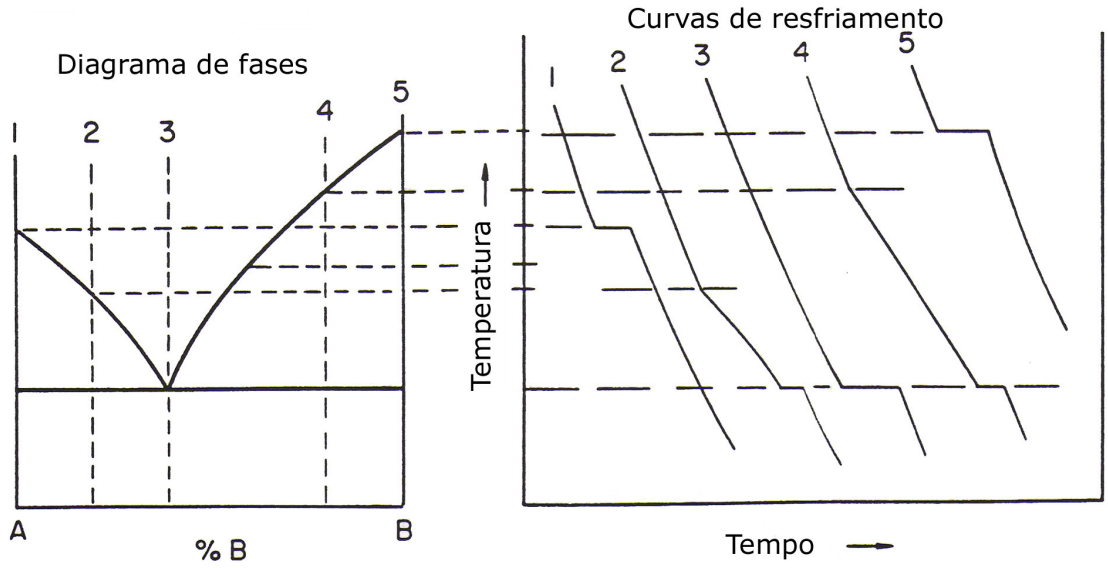


Figura 3-10 – Exemplo do perfil de resfriamento de composições de um diagrama de fases hipotético.

Neste trabalho a DTA foi utilizada para verificar pontos de fusão e homogeneidade dos compostos sintetizados. Durante este trabalho o principal equipamento utilizado para realização de medidas de análise térmica diferencial foi um TG/DTA da *TA Instruments*, modelo SDT 2960.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada nos diversos campos da ciência e em particular desempenha um papel central na pesquisa de novos materiais. O MEV apresenta-se como uma ferramenta intermediária entre o microscópio óptico e o microscópio de transmissão. Sua vantagem, quando comparado com o microscópio óptico, reside no fato deste produzir imagens com alta resolução e maior definição de relevo [71]. Por outro lado, as amostras apresentam relativa facilidade

de preparação, ao contrário do procedimento exigido para observação em um microscópio eletrônico de transmissão.

O princípio básico de funcionamento do MEV é a formação de imagem resultante da focalização de um feixe de elétrons na amostra. Os elétrons gerados em um filamento de tungstênio são progressivamente focalizados por meio de lentes eletromagnéticas até atingir a amostra [72]. O feixe primário depois de focalizado, quando atinge a amostra, gera diversos tipos de elétrons. Os elétrons que atingem a primeira camada da amostra são chamados de secundários e são responsáveis pela formação de imagens de alta resolução, com detalhes topográficos. Os elétrons que atingem uma camada subseqüente são denominados de retroespalhados e são responsáveis pela formação de imagens com contraste de cores, devido à diferença de número atômico nas diversas regiões da amostra. Os elétrons que penetram em camadas mais profundas da amostra fornecem informações acerca dos raios X característicos. Se o equipamento possuir um espectrômetro de raios X acoplado, pode ser feita uma análise de composição da amostra estudada.

Neste trabalho a técnica de MEV foi particularmente importante para caracterização dos compostos do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ obtidos através da técnica de FZ. A observação da microestrutura de amostras, retiradas de várias regiões dos lingotes refinados, possibilitou a identificação das fases formadas durante o processo.

3.4.3 Espectrometria de energia dispersiva de raios X

O princípio de funcionamento da técnica de EDS fundamenta-se na detecção das energias de raios X emitidas pelos elementos que compõem uma amostra. O feixe de elétrons ao atingir a amostra excita os átomos, fazendo com que elétrons de camadas mais internas ganhem energia suficiente para ocupar níveis de energia mais altos. Quando estes átomos voltam ao seu estado fundamental, emitem fótons cujas energias são características de cada elemento químico. Assim, os fótons são identificados por suas energias e contados pelo detector de raios X acoplado ao equipamento.

Atualmente a maioria dos microscópios eletrônicos de varredura possui um espectrômetro de raios X acoplado, o que possibilita uma rápida análise de composição da amostra observada de maneira semi-quantitativa. Neste trabalho a EDS foi utilizada em

associação com a técnica de MEV para auxiliar na identificação das fases presentes nas amostras procedentes da FZ.

3.4.4 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica vastamente utilizada no estudo de materiais, sendo capaz de fornecer informações sobre diversas propriedades, como: distância interatômica, orientação, tamanho de cristalito, identificação e quantificação de fases em uma liga.

A difração de raios X é um fenômeno físico que pode ser compreendido a partir da concepção da luz como fenômeno de natureza ondulatória. Deste modo, quando um raio X monocromático incide sobre um material cristalino, os átomos de sua estrutura funcionam como obstáculos que dão origem ao fenômeno de difração. Para que ocorra este fenômeno é necessário que o comprimento de onda da luz incidente seja da ordem de grandeza das distâncias interatômicas do material. Estas distâncias são tipicamente da ordem de angstroms. Em um cristal os átomos estão organizados em uma seqüência ordenada e periódica que caracteriza os planos cristalográficos. Estes planos são classificados pelos índices de Miller (h k l). O espalhamento coerente do raio X por um conjunto de planos (h k l) ocorre para um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg [73, 74]. Esta condição é dada pela lei de Bragg, representada pela equação (24).

$$2d_{hkl} sen\theta_{hkl} = n\lambda \qquad (24)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar; θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração, medido em relação o ângulo incidente; n é a ordem de difração e λ é comprimento de onda do raio X incidente.

No presente trabalho a DRX foi utilizada para estudar a formação de fases nas amostras procedentes da FZ e calcular seus parâmetros de rede. Nos cristais crescidos pelo método de Czochralski obtivemos informações acerca dos parâmetros de rede e sua relação com a incorporação do Nd na estrutura cristalina.

3.4.5 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A técnica de ICP-OES utiliza plasma como fonte de excitação para a emissão atômica dos elementos de uma amostra. O estudo analítico do espectro resultante desta emissão é utilizado para a identificação e a quantificação dos seus elementos.

O processo de obtenção do plasma a partir de um gás (geralmente argônio) ocorre pela indução de rádio freqüência (RF) em um solenóide de cobre que envolve o tubo de quartzo que conduz o gás. A indução de RF no solenóide cria um campo magnético variável no gás transportado pelo tubo. Esta variação de campo magnético induz uma corrente no gás, que por sua vez é aquecido até temperaturas na faixa de 5000 a 9000°C.

Inicialmente uma descarga é aplicada ao argônio fazendo com que este atinja temperatura suficiente para a formação do plasma. Em seguida, a amostra em solução é nebulizada formando um aerossol que é carregado pelo gás até atingir a chama do plasma, onde são volatilizadas pela quebra de suas ligações, restando apenas os átomos. À temperatura de plasma os átomos são excitados e emitem radiação eletromagnética com comprimento de onda característico de cada elemento químico. Uma grade de difração separa os comprimentos de onda que são coletados em um detector adequado.

A Figura 3-11 apresenta um diagrama esquemático das principais etapas envolvidas no processo de análise de uma amostra por ICP-OES [75].

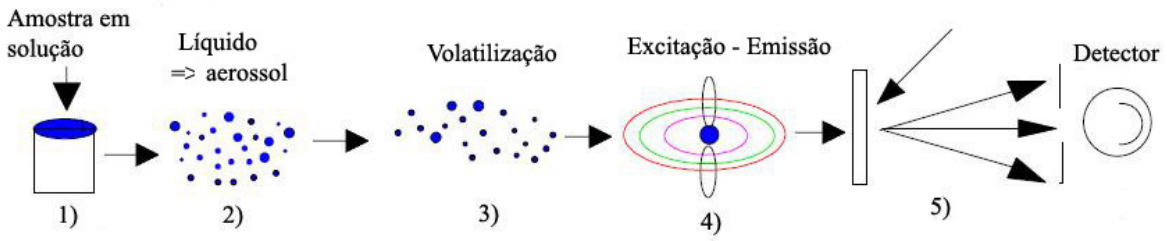


Figura 3-11– Diagrama esquemático das etapas envolvidas no processo de análise por ICP OES.

Neste trabalho a técnica de ICP-OES foi utilizada para análise quantitativa dos elementos constituintes do cristal dopado com neodímio, crescido pelo método de Czochralski.

CAPÍTULO 4

4 Procedimento experimental

4.1 Síntese dos compostos

O método utilizado na síntese dos fluoretos consiste no tratamento dos reagentes a altas temperaturas sob a ação de um gás fluorinante e um gás de arraste. O sistema de síntese dos fluoretos é constituído de um forno com aquecimento resistivo construído no IPEN, temperatura máxima de operação de 1.000°C, com região isotérmica de 20 cm de extensão e um reator de platina selado. O forno foi montado no interior de uma capela com revestimento adequado para operação com ácido fluorídrico. As taxas de aquecimento/resfriamento do sistema são monitoradas por um controlador programável de temperatura, marca Eurotherm, modelo 808. Em todas as experiências de síntese o gás da atmosfera reativa era o ácido fluorídrico (Matheson, 99,99%), este era mantido em cilindros sob pressão de operação dentro da faixa de 10 a 15 psi, sendo transportado para o sistema através de uma linha de cobre. O gás de arraste usado foi o argônio (White Martins 99,995%). No caso do argônio utilizam-se armadilhas compostas de peneira molecular e uma serpentina de cobre aquecida entre 250 e 300 °C, para a eliminação de água, hidrocarbonetos e oxigênio residuais. A Figura 4-1 ilustra os componentes do sistema utilizado na síntese dos fluoretos.

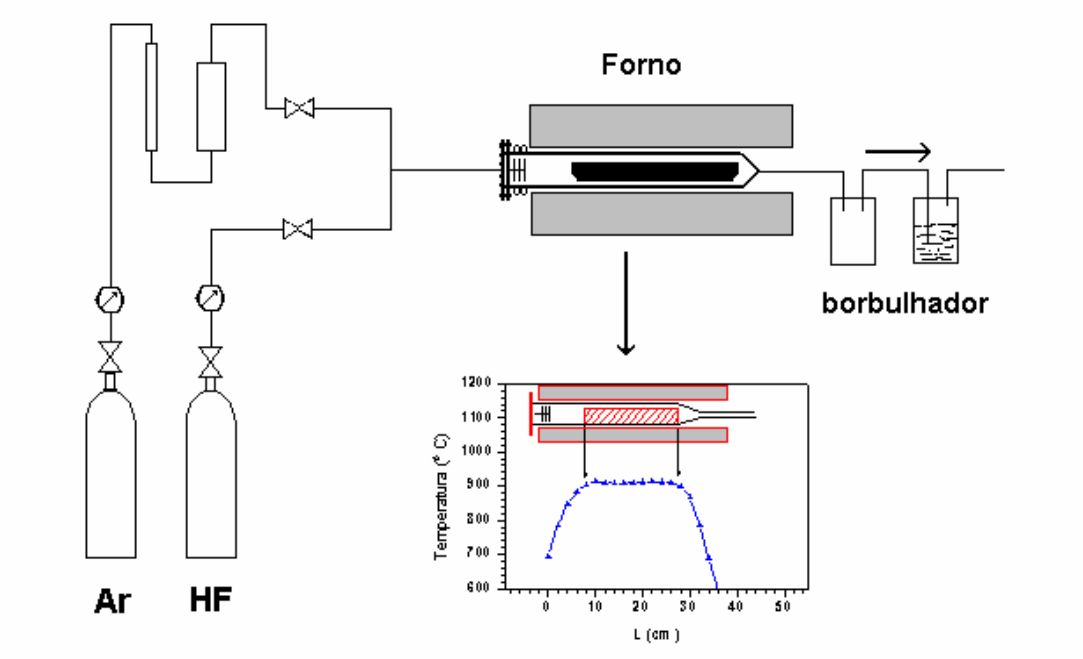


Figura 4-1 – Diagrama ilustrativo do sistema de síntese e hidrofluorinação.

A primeira etapa necessária para a síntese dos compostos seria a obtenção dos fluoretos base a partir dos respectivos óxidos utilizando a técnica de hidrofluorinação [50]. Como o laboratório dispunha destes fluoretos base, de origem comercial, iniciou-se a preparação dos materiais pela síntese dos compostos do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (x = 0,50; 0,60; 0,65 e 0,75). Na síntese destes compostos utilizou-se LiF (*Aldrich*, 99,9%), purificado no sistema de fusão por zona do Laboratório de Crescimento de Cristais. O GdF_3 e o LuF_3 utilizados foram adquiridos comercialmente da *AC Materials* e são de alta pureza (99,99%). Em algumas experiências utilizou-se LuF_3 da marca *Alfa* com menor pureza (99,9%) e com contaminação razoável de matéria orgânica. Neste caso o composto $LiLuF_4$ foi inicialmente sintetizado e purificado (no sistema de FZ), antes de ser utilizado.

Composições estequiométricas do material ($LiGd_{1-x}Lu_xF_4$) eram acondicionadas em navículas de platina, com 20 mm de diâmetro e 220 mm de comprimento, e introduzidas na região isotérmica do reator de platina. Aquecia-se o forno até 600°C sob fluxo do gás de arraste. A partir de 600°C introduzia-se o fluxo de HF na mesma proporção que o de Ar e o sistema era aquecido a 150 C/h até ~850°C onde permanecia por 2 a 3 horas. O controle do fluxo da atmosfera era monitorado pela contagem das bolhas no borbulhador.

As barras resultantes do processo de síntese, em geral, apresentavam-se com aparência leitosa e com a presença de grãos transparentes na superfície. A presença de

carbono residual, em pequenas ilhas na superfície das barras, não comprometia a integridade das mesmas.

4.2 Fusão por zona

O estudo do comportamento de fusão dos compostos foi realizado em um sistema de fusão por zona construído nas dependências do CLA. Os elementos básicos do equipamento são: um reator de platina, que permite o fluxo de HF gasoso; um forno do tipo globar; um sistema eletro-mecânico, para movimentação do forno e um controlador de temperatura. Nas experiências realizadas a zona quente, que era de aproximadamente 2,0 cm de comprimento, se deslocava ao longo do material com temperatura e velocidade constantes. A representação esquemática do sistema de fusão por zona é apresentada na Figura 4-2.

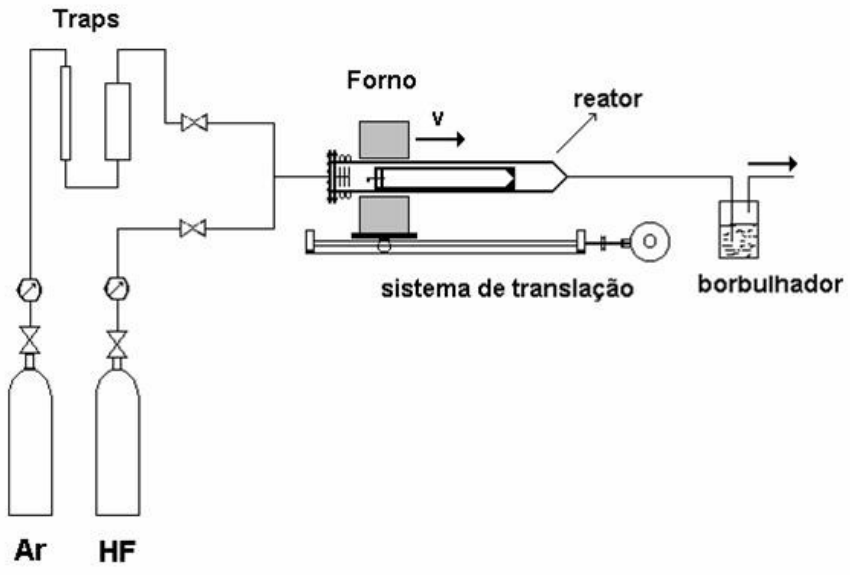


Figura 4-2 – Representação esquemática do sistema de fusão por zona.

Numa primeira fase foram purificados um lingote de LiF e dois de $LiLuF_4$. O LiF de origem comercial foi acondicionado em uma navícula de grafite e no processo de purificação foram realizados quatro ciclos com velocidade de zona de 6 cm/h e dois ciclos com velocidade de 2 cm/h (Figura 4-3). Foram purificadas duas barras de $LiLuF_4$, no primeiro experimento utilizou-se uma barquinha de platina e ciclo único a uma velocidade de zona de 4 mm/h. A segunda barra foi purificada em barquinha de grafite e ciclo único a

uma velocidade de 6 mm/h. A barra purificada em barquinha de grafite apresentou maior eficiência de material monofásico obtido (77% em relação a massa inicial) e menos trincas (Figura 4-4).

Figura 4-3 – Lingote de LiF purificado por FZ.

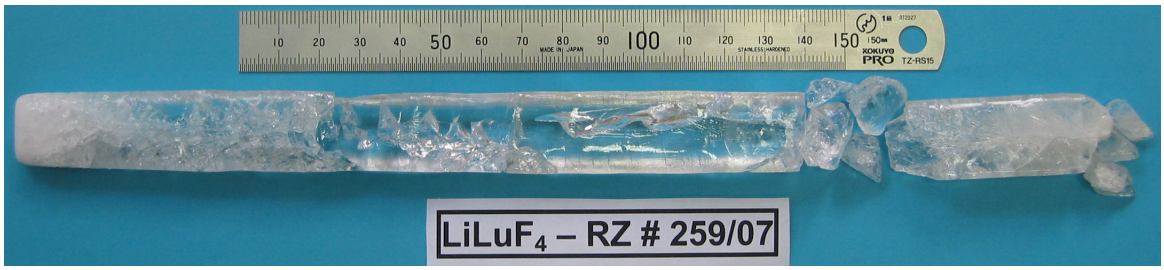


Figura 4-4 – Lingote de $LiLuF_4$ purificado por FZ.

Os compostos do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, previamente sintetizados, foram submetidos a ciclo único de fusão por zona, em navículas de platina e sob atmosfera fluorinante de HF e argônio (gás de arraste). Para o composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ foram realizadas uma série de experiências preliminares de FZ com o objetivo de avaliar a eficiência desta técnica na obtenção de cristais com esta composição. Variou-se a velocidade de translação do forno entre de 2,5 e 10,0 mm/h e a massa inicial dos lingotes entre 80 e 150 g. Verificou-se que a variação dos parâmetros do processo de FZ não alterava significativamente os lingotes obtidos, em termos de quantidade de material monofásico e fases formadas ao longo do mesmo. Para as demais composições do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (0,60; 0,65 e 0,75) optou-se pela velocidade de 4 mm/h e massa inicial dos lingotes de 85 g.

Na Tabela 4-1 apresenta-se um resumo dos parâmetros de cada experiência de FZ para composições do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$. Para simplificar a notação, as composições do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ foram classificadas de acordo com a porcentagem molar de

lutécio na carga inicial, como apresentado entre parênteses (Lu50, Lu60,... Lu75) na Tabela 4-1 abaixo.

Tabela 4-1: Parâmetros da FZ realizadas para o sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$

Composição	Massa (g)	Velocidade mm/h
$LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ (Lu50)	85	4,0
$LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ (Lu50)	150	2,5
$LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ (Lu50)	85	10,0
$LiGd_{0,4}Lu_{0,6}F_4$ (Lu60)	81	4,0
$LiGd_{0,35}Lu_{0,65}F_4$ (Lu65)	85	4,0
$LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ (Lu75)	85	4,0

4.3 Sistema de crescimento dos cristais

Os monocristais foram crescidos pelo método Czochralski em um sistema de crescimento comercial da marca Crystalox, com controle automático de diâmetro e aquecimento indutivo. Os materiais foram acondicionados em um cadinho de platina e aquecidos até 500-600 °C em vácuo com pressão em torno de 10^{-5} mbar. Em seguida a câmara de crescimento foi preenchida com a atmosfera de Ar (1,0 bar) e CF_4 (0,5 bar). A velocidade de crescimento constante foi de 1,0 mm/h e a velocidade de rotação de 15 rpm. Utilizou-se uma semente de $LiLuF_4$ orientada na direção (1 0 0). Foram obtidos um monocristal puro de composição $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ e um dopado com Nd, cuja composição inicial era $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$.

O controle de diâmetro do cristal foi feito por um programa acoplado ao sistema de crescimento. Para que este controle seja eficiente, antes de iniciar o crescimento, o operador deve definir alguns parâmetros, tais como: dimensões do cristal, velocidade de crescimento, diâmetro do cadinho, altura inicial do líquido no cadinho, densidades do material no estado sólido e no estado líquido. Como o equipamento possui uma balança que pesa periodicamente a massa do cadinho, o programa calcula os parâmetros necessários para o controle de temperatura e de velocidade de puxamento, para que o cristal mantenha as dimensões estabelecidas pelo operador. Os cálculos realizados

durante o processo são baseados na equação (14), levando em consideração uma velocidade de crescimento constante. Desta forma, a velocidade de puxamento varia durante todo o processo reduzindo a formação de defeitos nas regiões inicial e final do cristal.

4.4 Caracterização dos materiais

4.4.1 Análise térmica diferencial

Em trabalho anterior, parâmetros fundamentais, tais como: atmosfera, tipo de cadinho, massa de material e taxa de aquecimento, foram estudados objetivando determinar as melhores condições para utilização da DTA na caracterização desta família de fluoretos [15]. As curvas de DTA para a caracterização térmica dos compostos foram obtidas em um equipamento TGA-DTA, modelo 2960 da TA Instruments, utilizando-se um fluxo de hélio (99,997%, MG Scientific Gases). As condições utilizadas foram: a) taxa de 40°C/min; b) cadinhos de platina-ouro; e c) massa das amostras em torno de 50 mg.

Uma reavaliação da secção transversal do sistema 50 mol% LiF – 50 mol% $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ foi realizada utilizando um sistema TG-DTA, modelo STA-409, da marca Netzsch, no Instituto de Crescimento de Cristais (IKZ-Berlim) em colaboração com o Dr. D. Klimm como parte de um projeto PROBRAL (nº. 249/06). As condições experimentais foram: a) taxa de 10°C/min; b) cadinho de grafite; c) massa das amostras em torno de 50 mg e d) atmosfera dinâmica de N_2. Como procedimento usual, as amostras para análise com DTA foram sintetizadas em atmosfera de HF, depois foram pulverizadas em almofariz. O tempo de moagem das amostras foi controlado para se obter pós com granulometria semelhante.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva

Dois equipamentos de MEV, dotados de espectrômetro raios X, foram utilizados para caracterização da microestrutura das amostras extraídas dos lingotes

purificados por FZ. O principal equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30 da Philips, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM – IPEN). Neste equipamento, a composição das fases presentes em cada amostra foi estimada utilizando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) modelo EDXAUTO, da EDAX.

Alternativamente utilizou-se microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo Stereoscan 440 com EDS acoplado com detector de Germânio, marca Oxford e software INCA, também da Oxford. Este equipamento é do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT – EPUSP). O procedimento para preparação de amostras sólidas para caracterização por MEV é relativamente simples. Amostras de aproximadamente 3 mm de espessura foram cuidadosamente retiradas dos lingotes purificados. Em seguidas estas eram polidas manualmente em lixas de carbeto de silício, cuja menor granulometria era de 3µm, e recobertas com um filme de carbono que auxilia no escoamento do feixe de elétrons incidente.

4.4.3 Análise por difração de raios X

A análise por difração de raios X foi realizada utilizando-se o método do pó. Os difratogramas foram obtidos em três equipamentos distintos. Inicialmente utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Geigerflex do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. Nestas medidas as amostras foram pulverizadas com granulometria de 20µm. O equipamento operou a 0,05°/passo e 5 segundos por passo, com uma variação angular de 18 a 70 graus.

O segundo equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da Bruker – AXS, modelo D8, do Centro Ciência e Tecnologia dos Materiais (projeto multiusuário IPEN-FAPESP - USP-SP). Neste caso os difratogramas foram obtidos com uma resolução de 0,02°/passo e 5 segundos por passo e mesma variação angular. Os pós foram triturados em almofariz até atingir a granulometria de 38µm.

Medidas difração foram ainda obtidas no difratômetro de Raios-X da marca Philips, modelo MPD 1880. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT – EPUSP). Os difratogramas foram obtidos a 0,02°/passo, um segundo por passo e variação angular de 18

a 70 graus. Um padrão interno de silício foi adicionado a todas as amostras analisadas a fim de se corrigir efeitos de deslocamento nos difratogramas obtidos.

4.4.4 Análise por ICP-OES

As análises para determinar a concentração dos constituintes do cristal foi realizada no Instituto de Crescimento de Cristais (IKZ-Berlim) em colaboração com o Dr. R. Bertram, como parte do projeto PROBRAL (nº. 249/06).

As amostras, inicialmente pulverizadas, foram dissolvidas em solução de HNO_3 + H_2O_2 a temperatura de 250° C por 20 minutos. A segunda dissolução foi feita em H_3BO_3 a temperatura de 220° C também por 20 minutos. Para dissolução das amostras foi utilizado o equipamento de micro digestão ETHOS plus (MLS GmbH, Germany). Cada amostra foi submetida à múltipla análise de ICP-OES, sendo esta de quatro medidas por amostra. O equipamento utilizado na análise foi um IRIS Intrepid HR DUO (Thermo Electron, USA).

4.4.5 Espectroscopia óptica

As medidas de absorção óptica na região do infravermelho (IV) e do visível foram realizadas para monitorar a contaminação do cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ por complexos de oxigênio e para observar as bandas de absorção no Nd na região nas regiões de interesse. Os espectros foram obtidos utilizando-se dois espectrômetros, cobrindo a região espectral do ultravioleta até o infravermelho: um foi o modelos Cary-Olis 17 (Varian) e o outro foi o Thermo-Nicholet – 6750.

As medidas de tempo de vida no nível $^4F_{3/2}$ do Nd foram realizadas em colaboração com o Dr. Laércio Gomes, do Laboratório de Espectroscopia Óptica do CLA. O sistema utilizado é constituído de por um laser pulsado de Nd:YAG com gerador de segundo harmônico e um OPO (*optical parametric oscillator*) sintonizável. O sistema OPO é bombeado em 532 nm, sendo a duração de pulso de 4 ns e freqüência de 10 Hz. O feixe resultante do bombeamento é focalizado na amostra por uma lente convergente e a emissão é coletada perpendicularmente à direção de excitação.

CAPÍTULO 5

5 Resultados e discussão

No diagrama de fases do sistema LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$, que foi construído em estudos anteriores, previa-se que um composto estequiométrico poderia ser obtido a partir da composição 50 mol% LiF : 50 mol% $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$ [22, 23]. Assim, este trabalho teve início com o estudo da obtenção de cristais de $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ (Lu50). Para o estudo do comportamento de fusão desta composição, foram realizadas várias experiências utilizando-se a técnica de FZ. É importante salientar que por se tratar de um novo composto, foi necessário determinar as melhores condições experimentais para realizar as experiências. Variáveis significativas, como massa e a velocidade da zona quente, foram alteradas para determinar a influência destes parâmetros no processamento deste material [55, 56].

Na segunda etapa deste trabalho foi feito um estudo do comportamento de fusão do $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ variando-se a concentração de Gd no sistema. Com isto foi possível determinar a composição para qual este sistema torna-se congruente e crescer dois cristais do composto $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$, um puro e o segundo dopado com neodímio.

5.1 Estudo do comportamento de fusão do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$

Durante os processos de síntese do Lu50 não foram observadas perdas de massa, o material obtido apresentava cor branca com cristalitos em algumas regiões da barra. Para verificar a homogeneidade de composição ao longo do lingote foram feitas análises de DTA da região inicial, central e final de uma barra sintetizada.

As curvas de DTA nestas três regiões apresentam comportamentos de fusão semelhantes e com a presença de dois picos endotérmicos bem definidos: o primeiro refere-se à reação eutética a uma temperatura de *onset* em torno de 688°C, o segundo pico refere-se à fusão do composto Lu50 a uma temperatura de *onset* por volta 795°C (Figura 5-1). Estas temperaturas estão de acordo com as apresentadas no diagrama de fases LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$. Nota-se porém, uma pequena depressão no final das curvas com temperatura de *offset* em torno de 860°C. A presença da reação eutética indica que esta composição apresenta fusão incongruente. O processo de síntese foi realizado com o resfriamento rápido, o que favorece precipitações de outras fases, pois a reação peritética é lenta. As experiências de FZ comprovaram o comportamento incongruente deste composto.

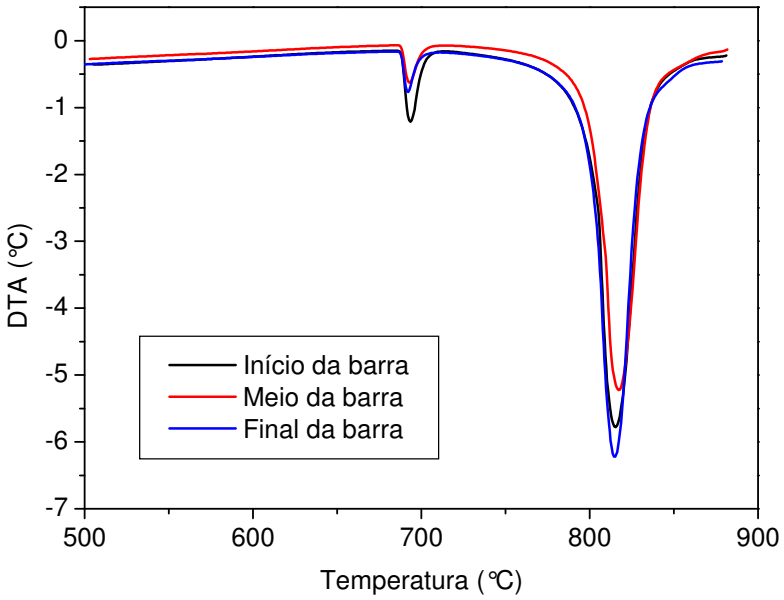


Figura 5-1 – Curvas de DTA comparando o comportamento em diferentes regiões de uma barra sintetizada de $LiGd_{0,50}Lu_{0,50}F_4$.

5.1.1 Fusão por zona do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$

Para a determinação das melhores condições experimentais para o processo de fusão por zona foram caracterizados três lingotes utilizando-se o seguinte procedimento: 1) massa do lingote de 85 g e velocidade da zona de 4 mm/h; 2) massa do lingote de 150 g e velocidade da zona de 2,5 mm/h e 3) massa do lingote de 85 g e velocidade da zona de 10 mm/h. Observou-se que as variações de massa inicial e de velocidade da zona quente não alteraram significativamente a quantidade de material estequiométrico obtido, sendo que a eficiência em relação à massa inicial foi em torno de 30%. As barras não apresentaram perdas significativas nem diferenças visuais entre si durante o processo. A observação por MEV das fases formadas em vários pontos dos lingotes foi realizada para as três barras, assim como a determinação das suas composições por EDS. As posições as quais foram retiradas as amostras estão identificadas na Figura 5-2 abaixo.

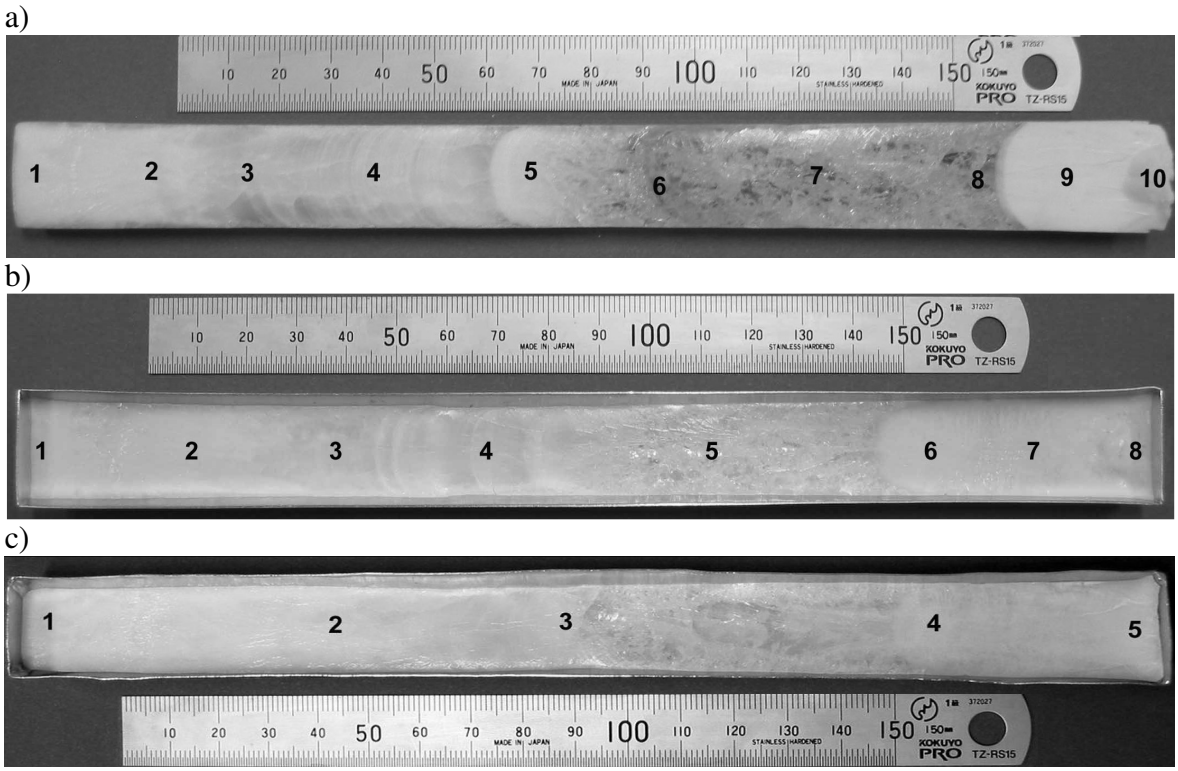


Figura 5-2 - Lingotes obtidos pela técnica de fusão por zona utilizando: a) v = 2,5 mm/h e m = 150 g; b) v = 4 mm/h e m = 85 g e c) v = 10 mm/h e m = 85 g.

Somente os resultados da caracterização realizada para o lingote obtido à velocidade de zona de 2,5 mm /h e massa inicial de 150 g (Figura 5-2) serão apresentados a seguir, pois as três barras apresentaram comportamento similar.

Na microestrutura das amostras retiradas da região inicial do lingote (amostras de 1 a 5) observa-se a presença de duas fases: uma fase primária composta pelo trifluoreto de terras raras ($Gd_{1-x}Lu_xF_3$) e uma matriz do composto ($LiGd_{1-x}Lu_xF_4$). A amostra 1 apresenta maior quantidade da fase primária, já que esta representa a primeira região a ser fundida, onde as instabilidades térmicas são maiores e o processo de fusão ainda não entrou em regime estacionário (Figura 5-3). Além do contraste de fases devido ao número atômico dos elementos que as compõem, os espectros obtidos por EDS permitiram inferir que a fase clara corresponde ao trifluoreto de terras raras, pois a intensidade relativa do pico correspondente ao flúor nesta fase é menor que o mesmo pico na fase cinza (Figura 5-4). A existência destas duas fases foi posteriormente confirmada pela identificação de fases realizada por DRX.

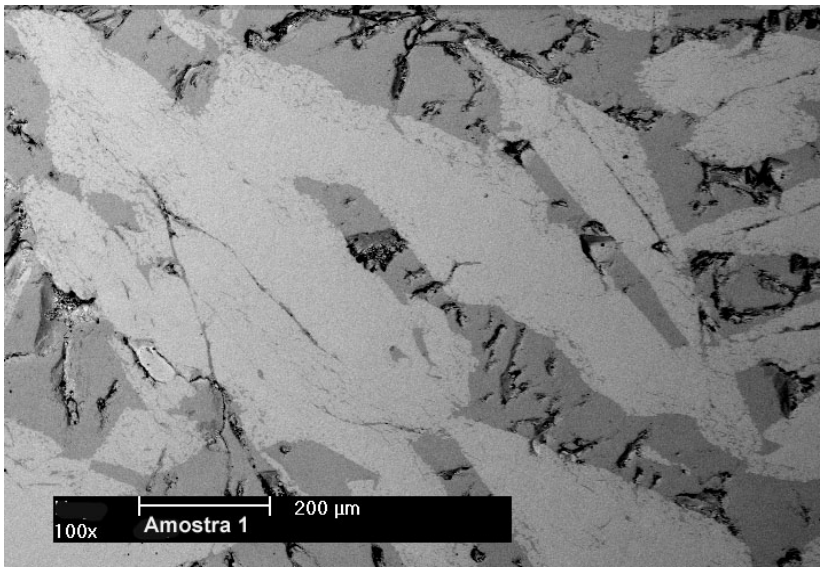


Figura 5-3 - Micrografia obtida por MEV mostrando as fases presentes na amostra de 1. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$.

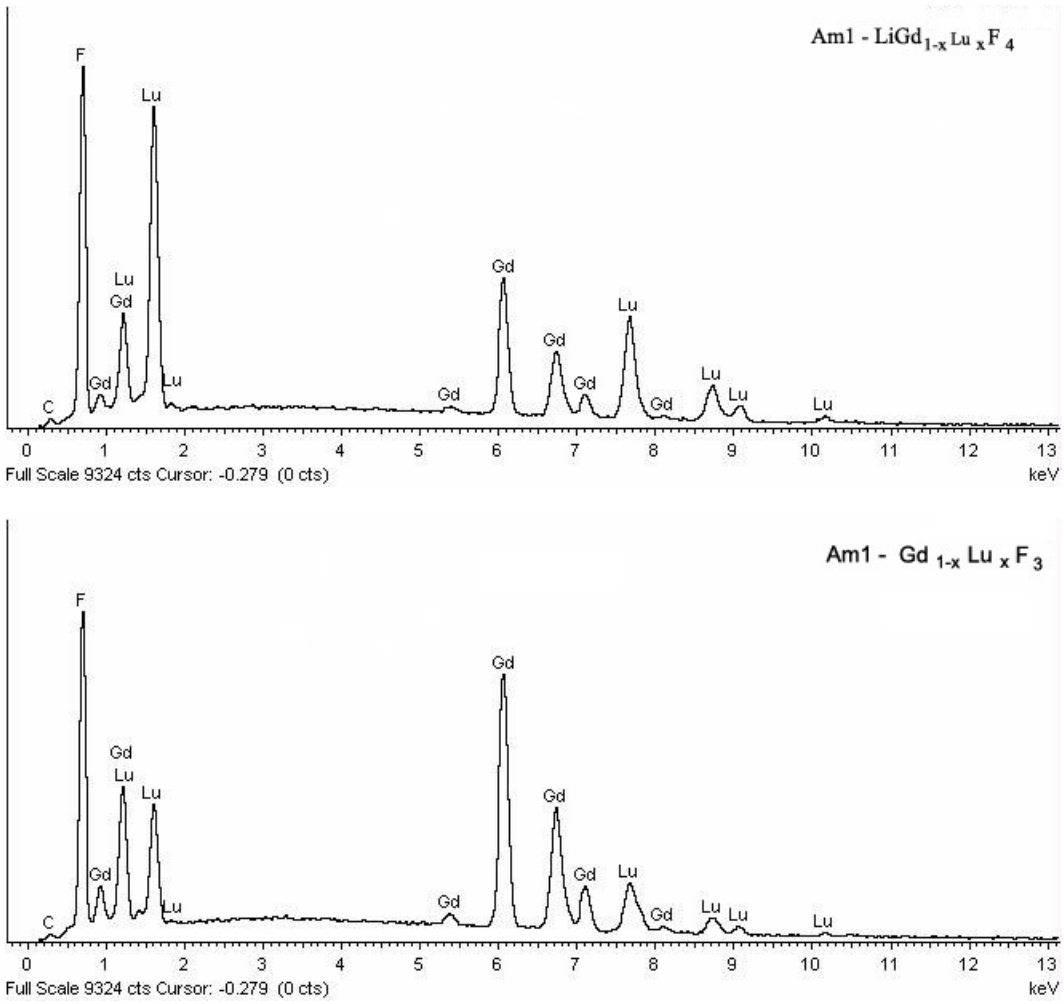


Figura 5-4 – Espectros típicos obtidos por EDS para as fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$, presentes na amostra da região inicial do lingote.

Nas amostras de 2 a 5 observa-se que a microestrutura continua sendo formada pela precipitação de uma fase composta por cristalitos do trifluoreto de terras raras (regiões claras), permeando a matriz rica em lutécio do composto ternário $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (regiões cinza). O LiF quando misturado com os compostos de trifluoreto tende a abaixar a temperatura de fusão da mistura. Por este motivo este se acumula na zona líquida durante o processo de fusão por zona. Percebe-se que conforme o LiF vai sendo segregado na zona em fusão, este propicia a mistura dos componentes na zona e o $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ vai sendo formado em maior quantidade, em detrimento do precipitado de trifluoreto. As micrografias obtidas para as amostras de 2 a 5 são apresentadas na Figura 5-5.

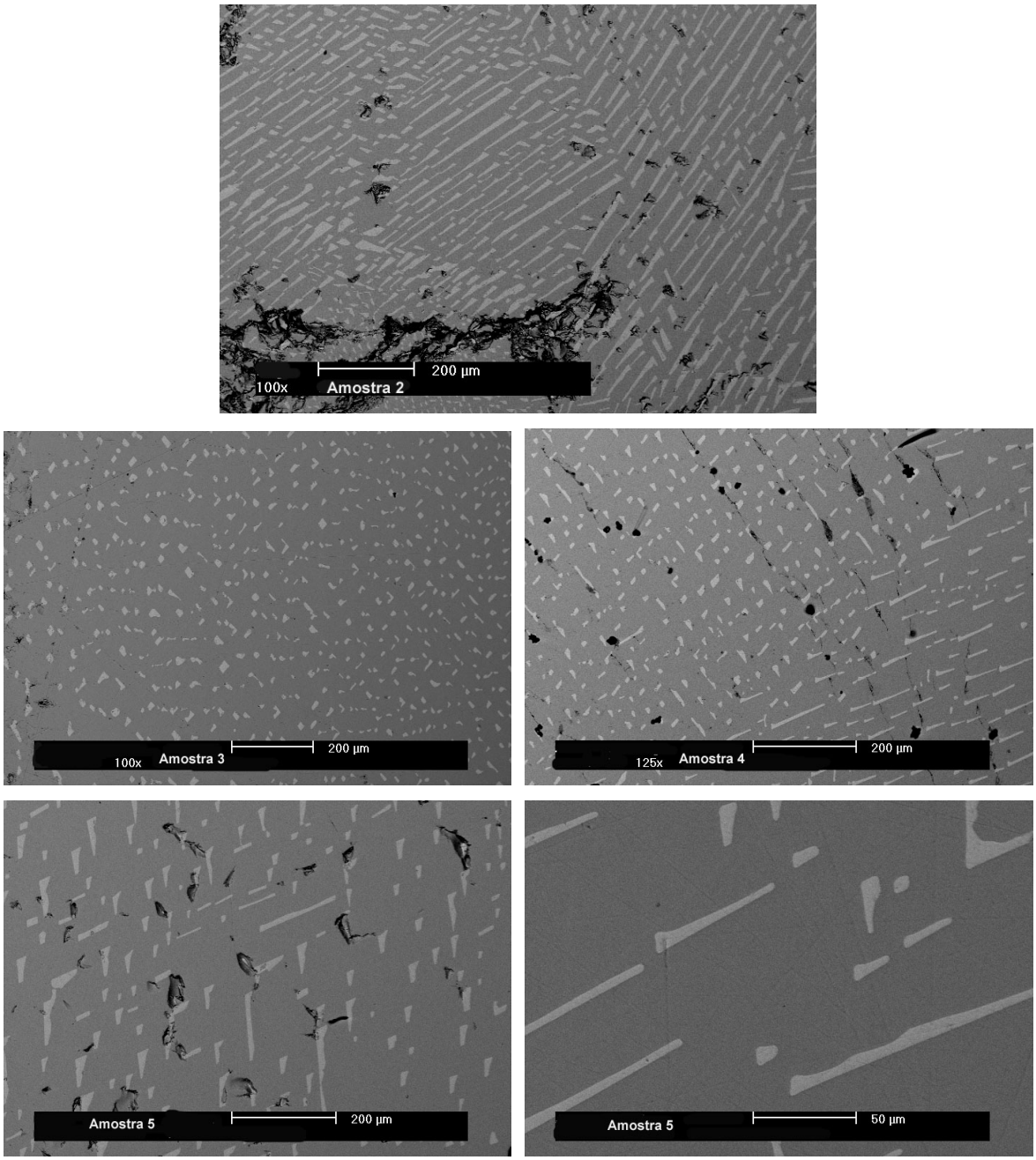


Figura 5-5 - Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes na região identificada pelas amostras de 2 a 5. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$.

A região intermediária do lingote (amostras 6, 7 e 8) apresenta-se visivelmente transparente e policristalina, pois na observação destas amostras no microscópio óptico nota-se facilmente os contornos de grãos. Nesta região tem-se a formação da solução sólida de $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$.

As microestruturas da região final do lingote (amostras 9 e 10) são caracterizadas pela presença de uma reação eutética. A amostra 9 apresenta uma microestrutura formada pela solidificação primária do composto ternário e uma fase

eutética (LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$), enquanto que a amostra 10, última parte do lingote a se solidificar, apresenta apenas a fase eutética (LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$) (Figura 5-6).

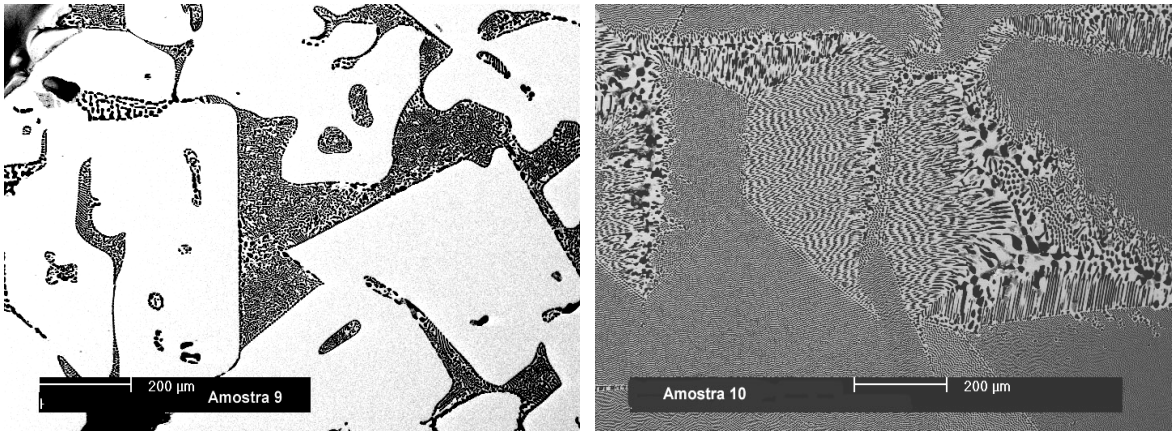


Figura 5-6 - Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 9 e 10, caracterizadas pela presença da fase eutética composta por LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$.

O espectro de EDS obtido para a região preta, que aparece na microestrutura das amostras do final do lingote, mostra a predominância do pico do flúor sobre os demais constituintes, confirmando assim, que esta região é composta por LiF, que é um dos componentes da fase eutética (Figura 5-7).

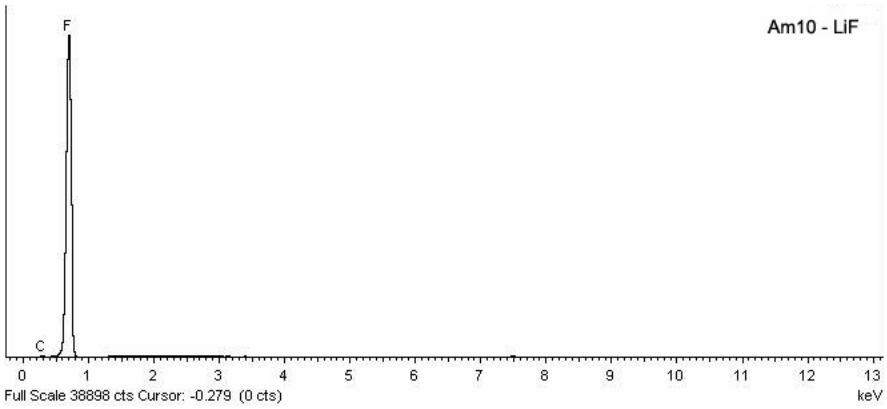


Figura 5-7 - Espectro obtido por EDS para o LiF presente nas amostras da região final do lingote.

A análise por EDS permitiu avaliar a composição de cada fase formada nas amostras. A Tabela 5-1 mostra os resultados do cálculo da concentração de Gd na fase matriz ($LiGd_{1-x}Lu_xF_4$) e na da fase primária ($Gd_{1-x}Lu_xF_3$).

Tabela 5-1 – Concentração de Gd (At. %) para as fases presentes em cada amostra.

Concentração de Gd (At. %)		
Amostra	$LiGd_{1-x}Lu_xF_4$	$Gd_{1-x}Lu_xF_3$
1	43 (2)	75,3 (4)
2	36,7 (4)	74,7 (6)
3	38,6 (2)	76,4 (3)
4	40,2 (2)	76,0 (8)
5	41,2 (3)	75 (3)
6	43,1 (4)	
7	47,3 (3)	
8	54,6 (2)	
9	57,1 (3)	
10	59,0 (5)	

Estes dados mostram que após uma queda inicial na região instável, o Gd vai sendo incorporado ao composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ ao longo do lingote. Na região transparente o Gd continua sendo segregado, porém, mais eficientemente e o composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ é formado com concentrações aproximadamente entre $0,40 \leq x \leq 0,60$. Nesta região o excesso de LiF propicia a mistura dos componentes do líquido e produz as condições ideais para que a solução sólida de $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ com composição estequiométrica seja formada. Os dados para a concentração de Gd para a fase de precipitado de terra rara ($Gd_{1-x}Lu_xF_3$) apresentam valores muito semelhantes nas cinco amostras iniciais, o que sugere a formação do composto $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$.

Nos gráficos apresentados na Figura 5-8 e na Figura 5-9 foi feita uma comparação para os dados da concentração de Gd nas fases formadas ao longo do lingote. Estes dados demonstram que nas três experiências, mesmo com a variação de parâmetros importantes como massa inicial e velocidade de processamento do material, o comportamento de segregação do Gd na fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ permanece semelhante. Ou seja, depois de uma instabilidade inicial a incorporação do gadolínio na matriz acontece de forma gradual ao longo do lingote, enquanto que o precipitado de trifluoreto, que aparece no início da barra, continua com composição constante em torno de $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$.

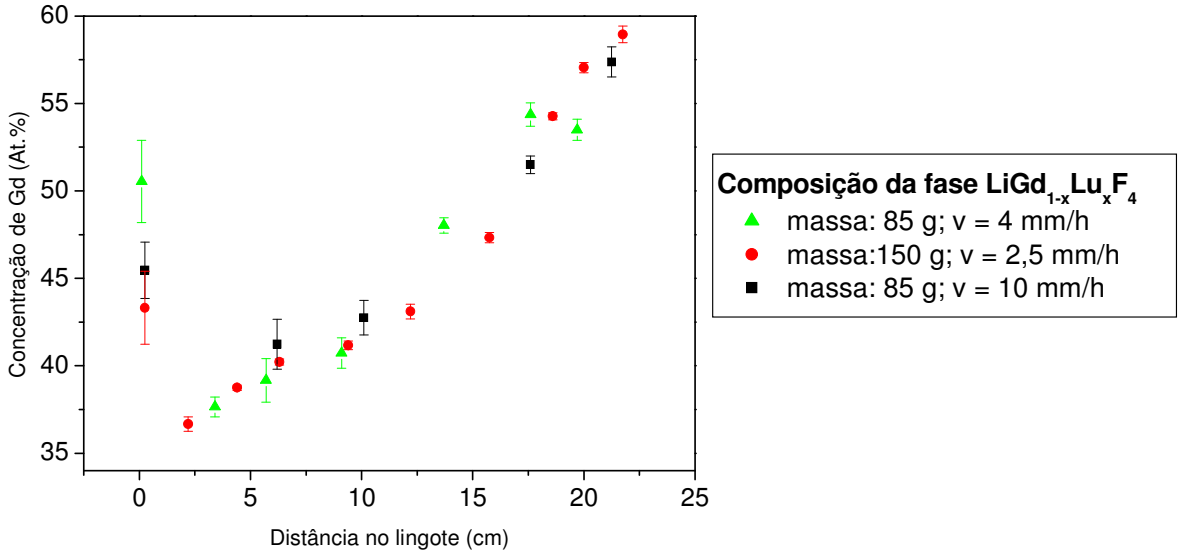


Figura 5-8 - Dados da concentração de Gd na fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ para os lingotes obtidos com velocidades de 2,5; 4,0 e 10,0 mm/h.

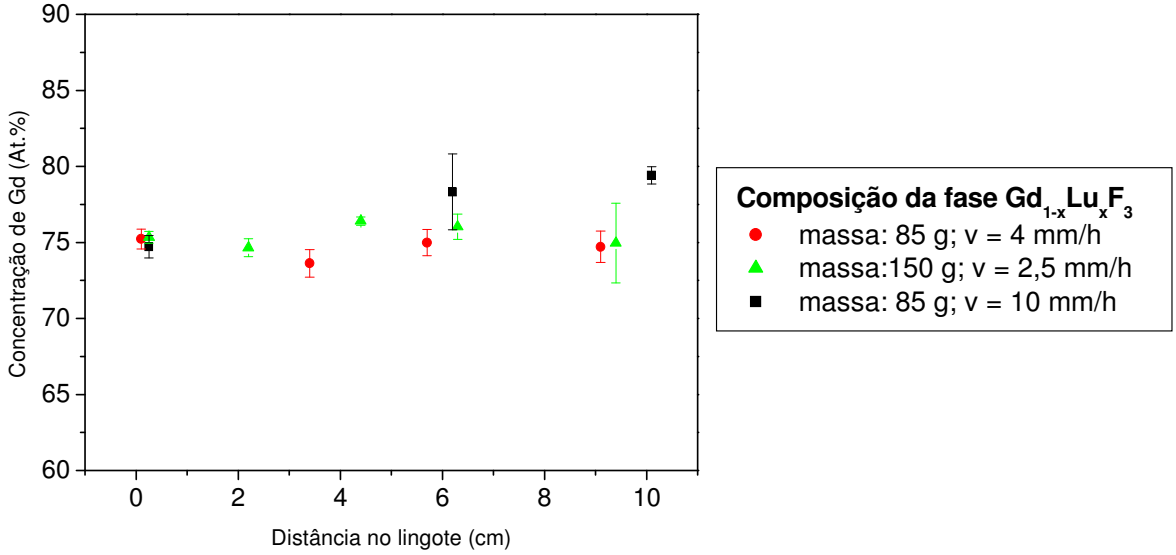


Figura 5-9 - Dados da concentração de Gd na fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ para os lingotes obtidos com velocidades de 2,5; 4,0 e 10,0 mm/h.

5.1.2 Análise por difração de raios X

A análise por difração de raios X foi realizada para as diversas amostras do lingote processado a 4,0 mm/h e 85 g de massa inicial. A Figura 5-10 ilustra a fotografia deste lingote identificando as posições em que as amostras foram retiradas para caracterização. Esta análise permitiu identificar as fases presentes em cada região do lingote e comparar com os resultados procedentes da caracterização microestrutura.

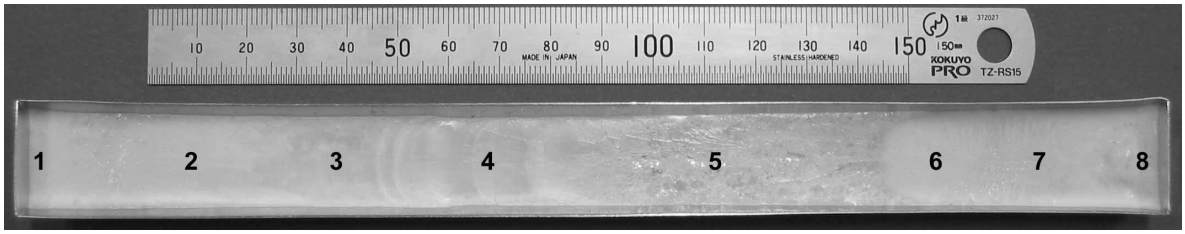


Figura 5-10 - Lingote obtido pela técnica de fusão por zona, identificando as posições das amostras retiradas para caracterização.

Nos difratogramas apresentados na Figura 5-11, que são representativos da região inicial do lingote, foram identificados os picos relativos ao composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e os picos característicos do trifluoreto de terras raras. Os picos mais intensos são devido à difração do $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, que é a fase que aparece em maior quantidade em todas as amostras. Já os picos referentes à difração do $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$ vão progressivamente perdendo intensidade devido a diminuição desta fase conforme aproxima-se da região monofásica.

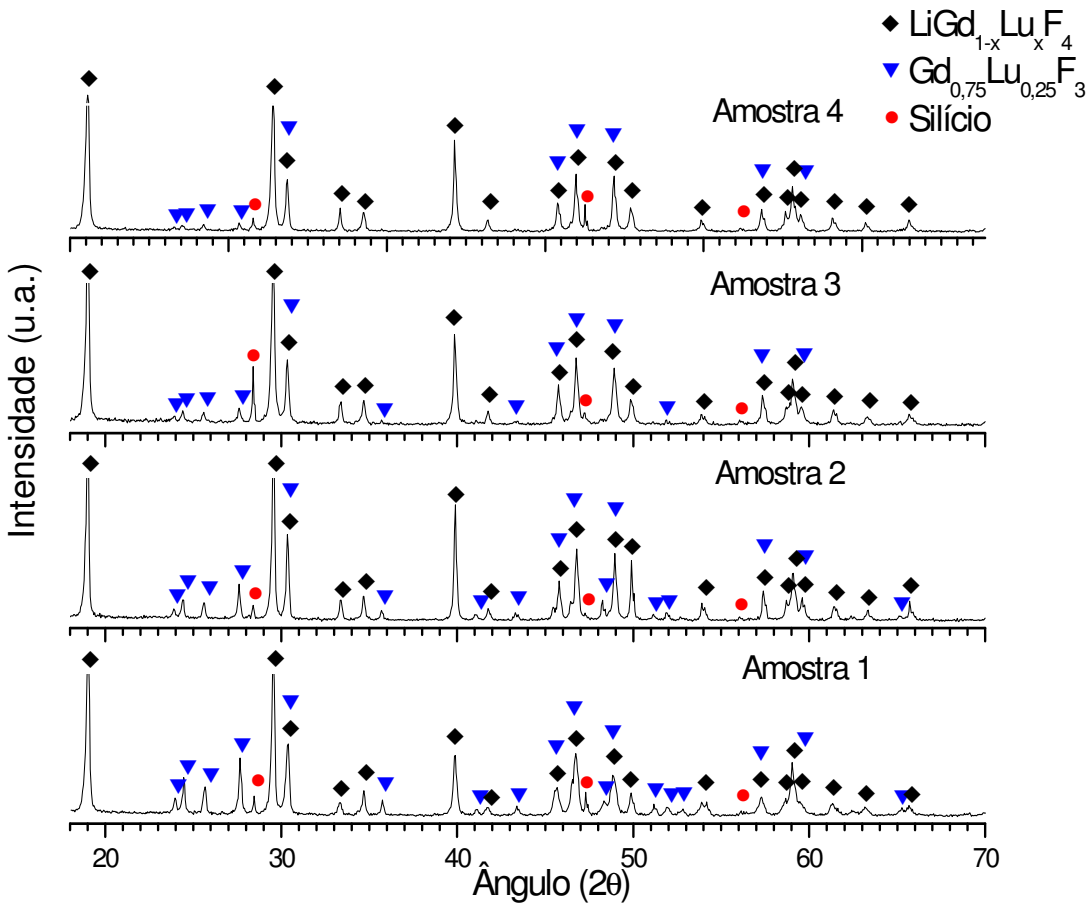


Figura 5-11 – Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 1 a 4, mostrando a identificação das fases nestas amostras.

O difratograma obtido para a amostra 5 apresenta apenas os picos relativos ao composto ($LiGd_{1-x}Lu_xF_4$) e do padrão de silício, como era de se esperar. Nas amostras da região final do lingote tem-se os picos de difração do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, enquanto os picos relativos a presença do LiF são mais evidentes nas amostras 7 e 8, confirmando a presença da fase eutética nesta região do lingote (Figura 5-12).

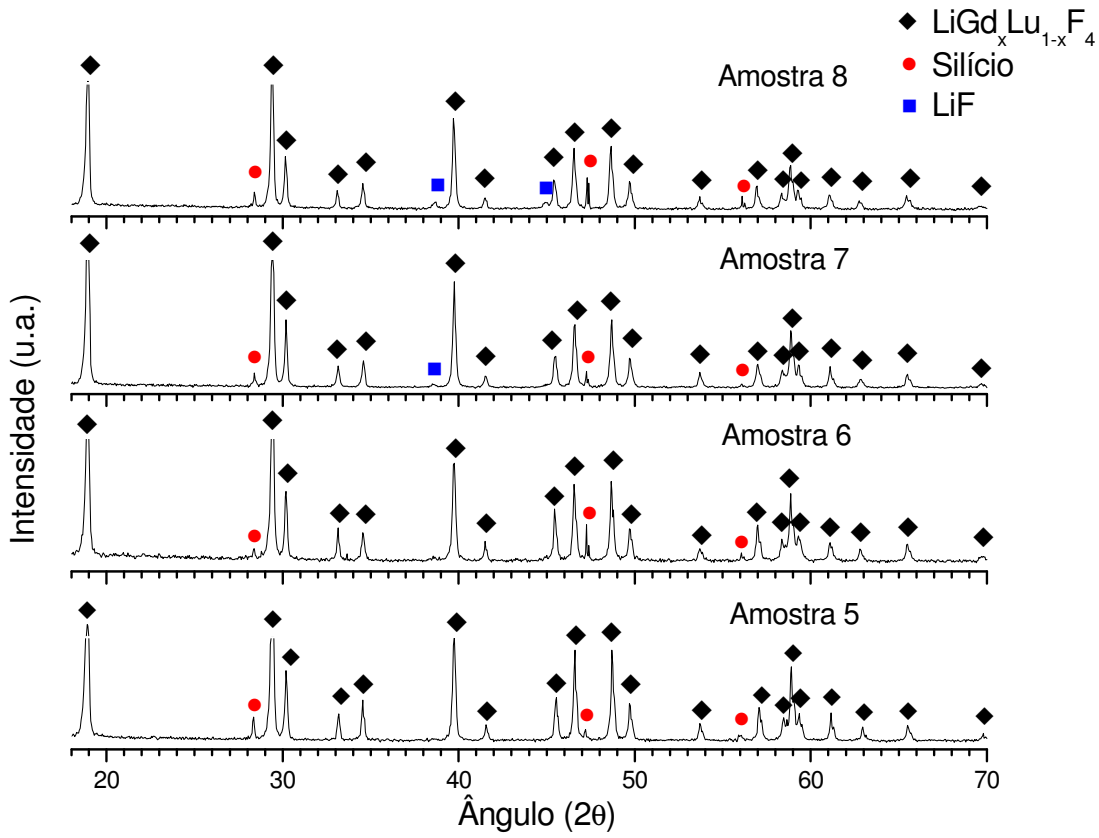


Figura 5-12 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 5 a 8, mostrando a identificação das fases nestas amostras.

Na Tabela 5-2 tem-se o resultado do cálculo dos parâmetros de rede para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ em cada amostra. Os dados mostram a incorporação do Gd^{3+} no $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ ao longo do lingote, evidenciado pelo aumento do parâmetro de rede desta fase. Isto se deve a expansão da rede provocada pelo íon Gd^{3+} que tem raio iônico maior que o Lu^{3+}. Os dados da concentração de Gd obtidos por EDS para as mesmas amostras são apresentados para comparação.

Tabela 5-2 – Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no Lu50.

Parâmetros de rede: $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$				
Amostra	Concentração de Gd (At.%)	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å^3)
1	50 (1)	5,166(1)	10,741(1)	286,61(3)
2	37,6 (3)	5,156 (1)	10,701(1)	284,50 (2)
3	39,2 (5)	5,163 (1)	10,716 (1)	285,61 (2)
4	40,7 (4)	5,1639(1)	10,7250(5)	285,99(2)
5	48,0 (2)	5,1729(1)	10,7626(5)	287,99(2)
6	54,4 (3)	5,1762(2)	10,7832(5)	288,91(2)
7	53,5 (2)	5,1762(1)	10,7850(5)	288,96(2)
8		5,1797(2)	10,7984(6)	289,72(2)

O cálculo dos parâmetros de rede para a fase $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$ nas quatro primeiras amostras, revela que estes parâmetros têm valores muito próximos entre si, tal qual o resultado da concentração de Gd nestas amostras (Tabela 5-3). Isto indica que o precipitado que ocorre na região inicial do lingote de fato tem composição $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$.

Tabela 5-3 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a fase $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$ e concentrações de Gd obtidas por EDS.

Parâmetros de rede: $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$					
Amostra	Concentração de Gd (At.%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol. (Å^3)
1	75,2 (5)	6,487(1)	6,935(1)	4,386(1)	197,34(5)
2	73,6 (6)	6,488 (2)	6,929(1)	4,385(1)	197,14 (6)
3	74,9 (5)	6,495(3)	6,939(2)	4,386(1)	197,6 (1)
4	75 (2)	6,504(4)	6,940(3)	4,384(2)	197,9(2)

Todos os dados resultantes da caracterização do composto Lu50 demonstraram que este apresenta um comportamento de fusão incongruente, o que discorda do diagrama de fases proposto para o sistema LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$. Os lingotes refinados apresentaram três regiões características: a parte inicial onde, além do composto, ocorre a precipitação da fase $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$; a região intermediária transparente, onde há a formação da solução

sólida do composto monofásico; região final, caracterizada pela presença da fase eutética, resultante da segregação do LiF para o final do lingote.

Este comportamento demonstra que neste sistema a mistura completa dos compostos na zona líquida é difícil de se obter. O composto $Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$ tem energia de formação favorável, fazendo com que este precipite. Deste modo, o líquido fica rico em LiF, que é segregado para o final da barra. Os dados de EDS confirmam que o composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, rico em lutécio, tem menor energia de formação e está presente no início do lingote. Porém, somente a partir de um excesso razoável de LiF a viscosidade do líquido é diminuída, favorecendo a mistura entre os seus componentes e a formação da solução sólida monofásica.

5.2 Fusão por zona do $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (x = 0,60; 0,65 e 0,75)

Para se obter experimentalmente a composição na qual o sistema torna-se congruente foram investigados o comportamento de fusão dos compostos $LiGd_{0,40}Lu_{0,60}F_4$ (Lu60), $LiGd_{0,35}Lu_{0,65}F_4$ (Lu65) e $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ (Lu75). Nestes experimentos de fusão por zona foi fixada a velocidade de translação do forno em 4 mm/h. Verificou-se que o aumento da porcentagem molar de lutécio na matriz resultou em um aumento significativo da região transparente nos lingotes, sendo que a barra contendo 75 mol% de Lu apresentou comportamento de fusão muito próxima da congruência (Figura 5-13). Nos lingotes com composições Lu60, Lu65 e Lu75, estão identificadas as amostras retiradas para caracterização.

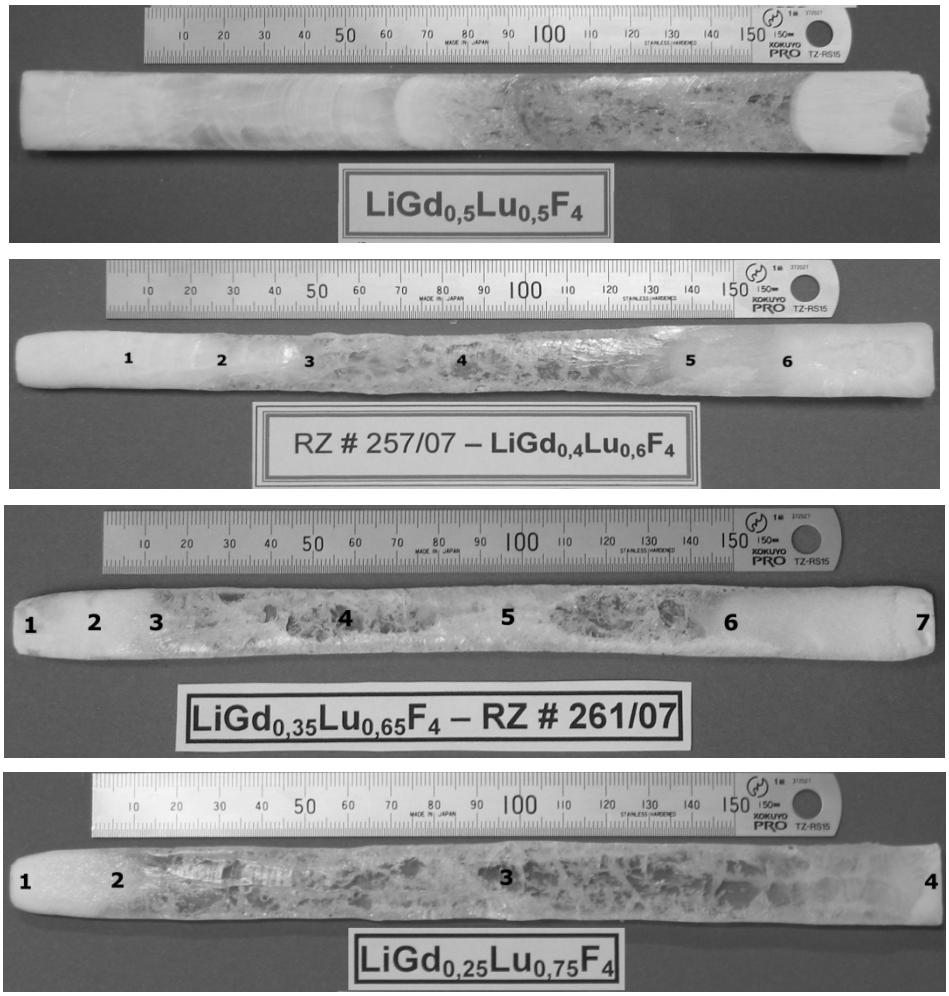


Figura 5-13 – Barras obtidas pela técnica de fusão por zona para o $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (Lu50, Lu60, Lu65 e Lu75).

A seguir serão apresentados os resultados da caracterização das barras refinadas de Lu60, Lu65 e Lu75 utilizando as técnicas de MEV, EDS e DRX.

5.2.1 Lingote de composição $LiGd_{0,40}Lu_{0,60}F_4$

As microestruturas das amostras referentes à região inicial do lingote exibiram o mesmo comportamento apresentado pelo composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$, todas contêm um precipitado de trifluoreto de terras raras (fase primária) permeando a matriz do tetrafluoreto (Figura 5-14). Nas amostras mais próximas da região monofásica, percebe-se que a fase primária é formada por grãos finos. A existência de um gradiente de temperatura na secção transversal do lingote induz efeitos de diferenças de microestrutura em uma mesma amostra. Na primeira amostra, por exemplo, a fase primária se apresenta com contornos maiores na região correspondente ao fundo da barquinha. Já na amostra 3, têm-se duas regiões bem definidas: uma monofásica e outra onde aparece o precipitado de terra rara.

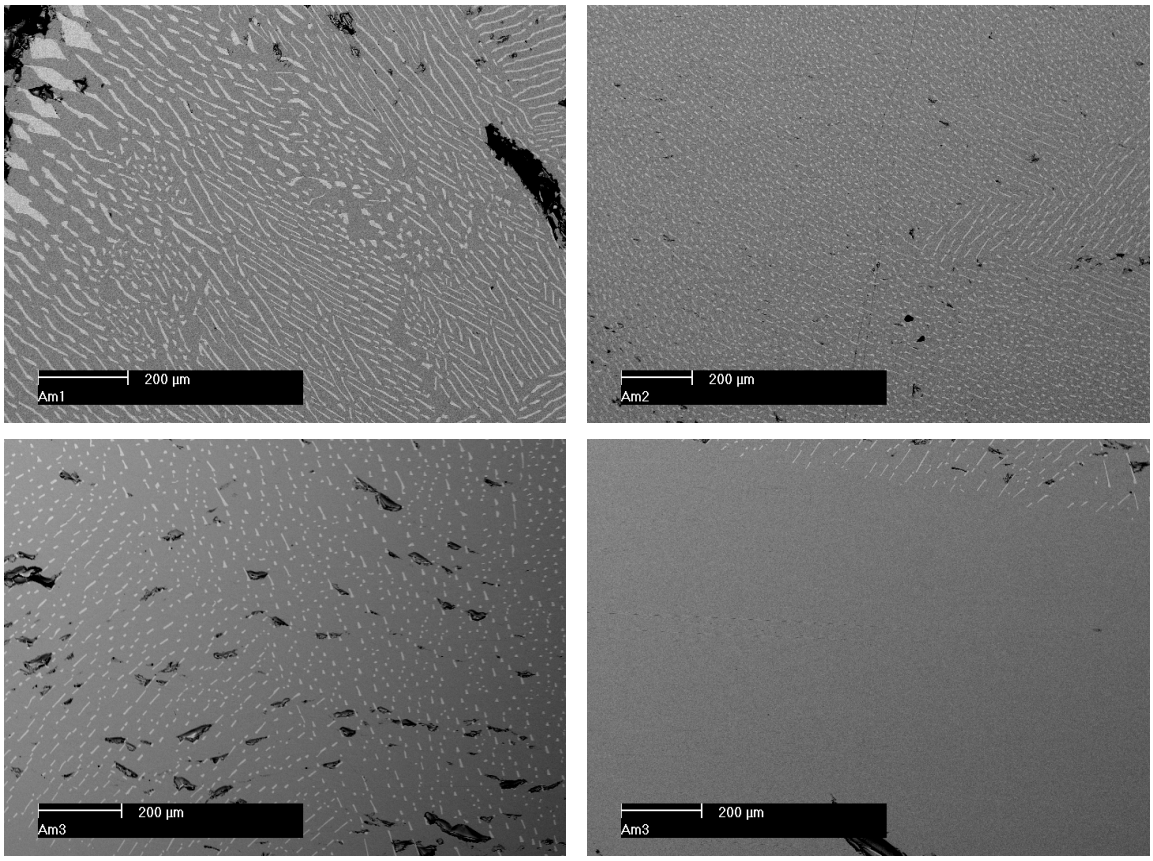


Figura 5-14- Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes na região identificada pelas amostras de 2 e 3 para o composto Lu60. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as regiões claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$.

A microestrutura da amostra 4 é monofásica, como era esperado, porém a quantidade de material monofásico aumentou em relação aos lingotes de composições Lu50. Neste lingote a região transparente representa em torno de 50% da massa inicial. Isto indica que o aumento da concentração de Lu na matriz favorece a congruência do sistema. As amostras 5 e 6 apresentam, além da fase primária de $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, a fase eutética, resultante da segregação do LiF para o final do lingote (Figura 5-15).

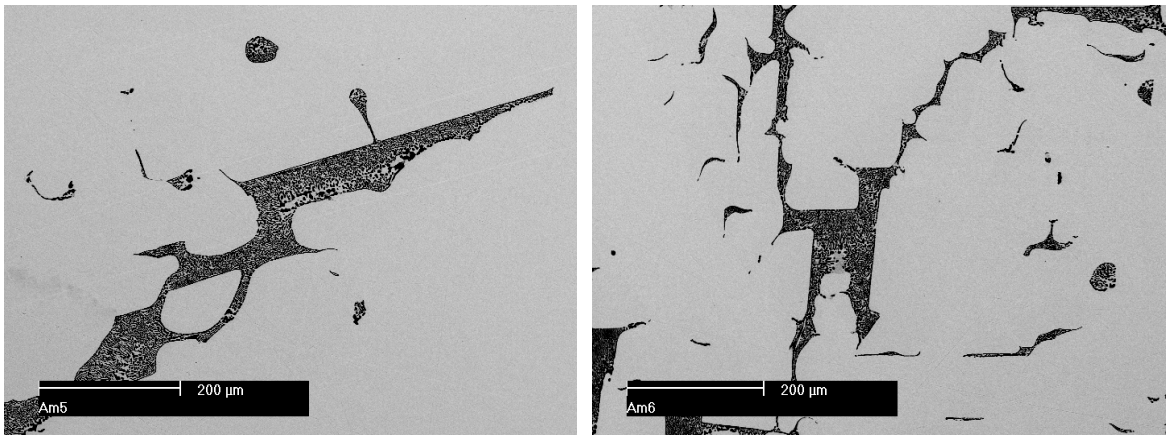


Figura 5-15 - Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 5 e 6, caracterizadas pela presença da fase eutética composta por LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$.

Medidas de EDS foram realizadas com o objetivo de determinar a composição das fases presentes nas amostras. A Figura 5-16 apresenta os dados obtidos em função da distância no lingote, para a fase do tetrafluoreto bem como para o precipitado de trifluoreto de terras raras. O aumento na concentração de Gd na fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ ao longo do lingote, apresenta-se com um comportamento similar ao apresentado pelos lingotes de Lu50, ou seja, a partir da região de instabilidade inicial, o Gd^{3+} vai sendo incorporado à matriz de tetrafluoreto (Figura 5-16-a).

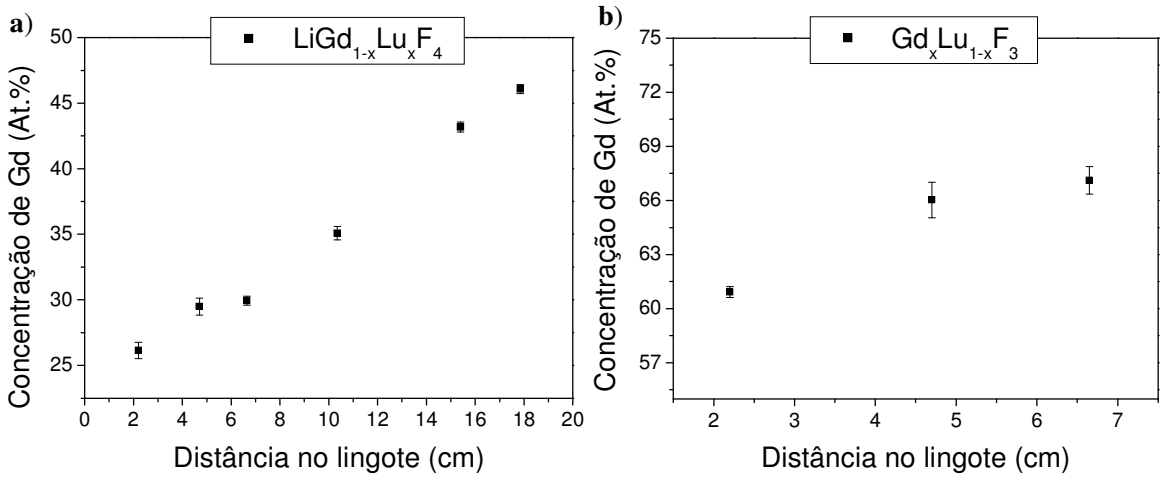


Figura 5-16 - Dados da concentração de Gd nas fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ para o lingote de composição Lu60.

Para a fase composta por $Gd_xLu_{1-x}F_3$ os dados de EDS divergem do apresentado quando a carga inicial era a barra de Lu50. Provavelmente isto advém da diminuição da quantidade de Gd disponível na carga inicial, porém nota-se um aumento gradual da concentração de Gd nesta fase até a região em que se inicia a formação do composto monofásico (Figura 5-16 – b).

5.2.2 Lingote de composição $LiGd_{0,35}Lu_{0,65}F_4$

O lingote refinado com composição $LiGd_{0,35}Lu_{0,65}F_4$ apresentou microestrutura semelhante às encontradas para as composições estudadas anteriormente. A presença do precipitado de trifluoreto de terras raras nas amostras correspondentes a região inicial do lingote continua sendo uma característica deste sistema. Na primeira amostra, região onde há instabilidades e o experimento ainda não entrou em regime estacionário, além do precipitado houve a formação de uma fase eutética, causada por um excesso de LiF (Figura 5-17). Neste caso aparentemente as condições térmicas não foram favoráveis para que se completassem todas as reações. Há uma segregação em torno dos contornos de grãos da fase primária, logo em seguida há a formação de composto ternário e o LiF ficou aprisionado entre os grãos deste composto formando um eutético grosseiro. Estas condições não permitiram a migração do LiF para a zona líquida.

A deficiência de LiF não permitiu a formação de maiores quantidades do tetrafluoreto e nas duas amostras seguintes a fase primária ainda ocupa uma área razoável da amostra (Figura 5-17).

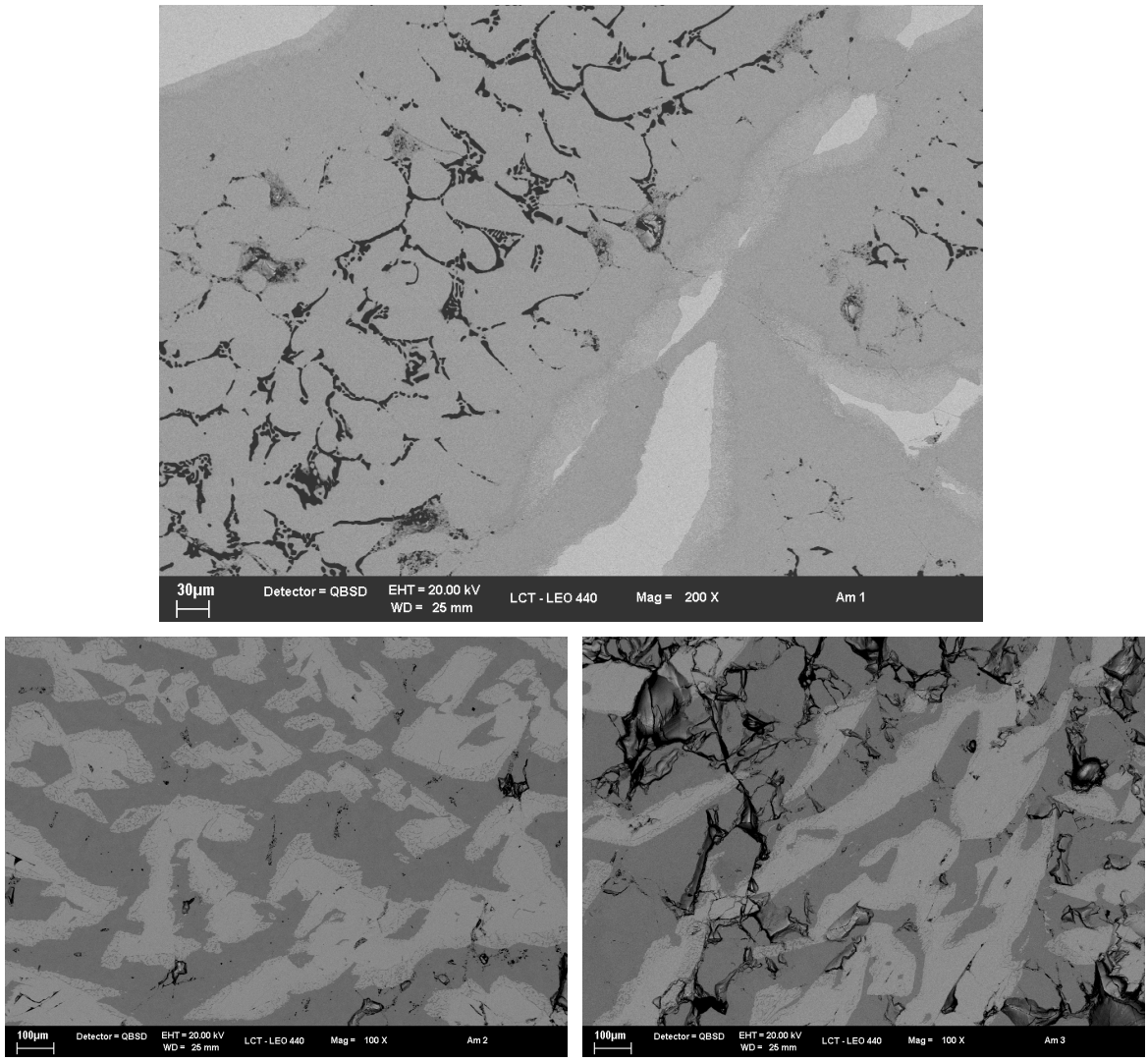


Figura 5-17- Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes na região identificada pelas amostras de 2 e 3 para o composto Lu65. As regiões cinza referem-se à fase do composto $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e as regiões claras ao composto $Gd_{1-x}Lu_xF_3$.

Como era de se esperar, a região intermediária do lingote apresenta-se monofásica e a quantidade desta fase aumentou em relação aos lingotes refinados anteriormente. Nota-se, portanto, que o aumento da concentração de lutécio no material de partida tem sido favorável à obtenção da fase de interesse. Neste lingote a região monofásica representa aproximadamente 70% da massa inicial.

As micrografias obtidas para a região final do lingote apresentam uma microestrutura típica, como a encontrada nas demais composições já estudadas. O LiF é

segregado para o final do lingote onde há a formação da fase eutética ($LiF+LiGd_{1-x}Lu_xF_4$) na matriz de tetrafluoreto ($LiGd_{1-x}Lu_xF_4$). As micrografias obtidas por MEV para esta região do lingote são apresentadas na Figura 5-18.

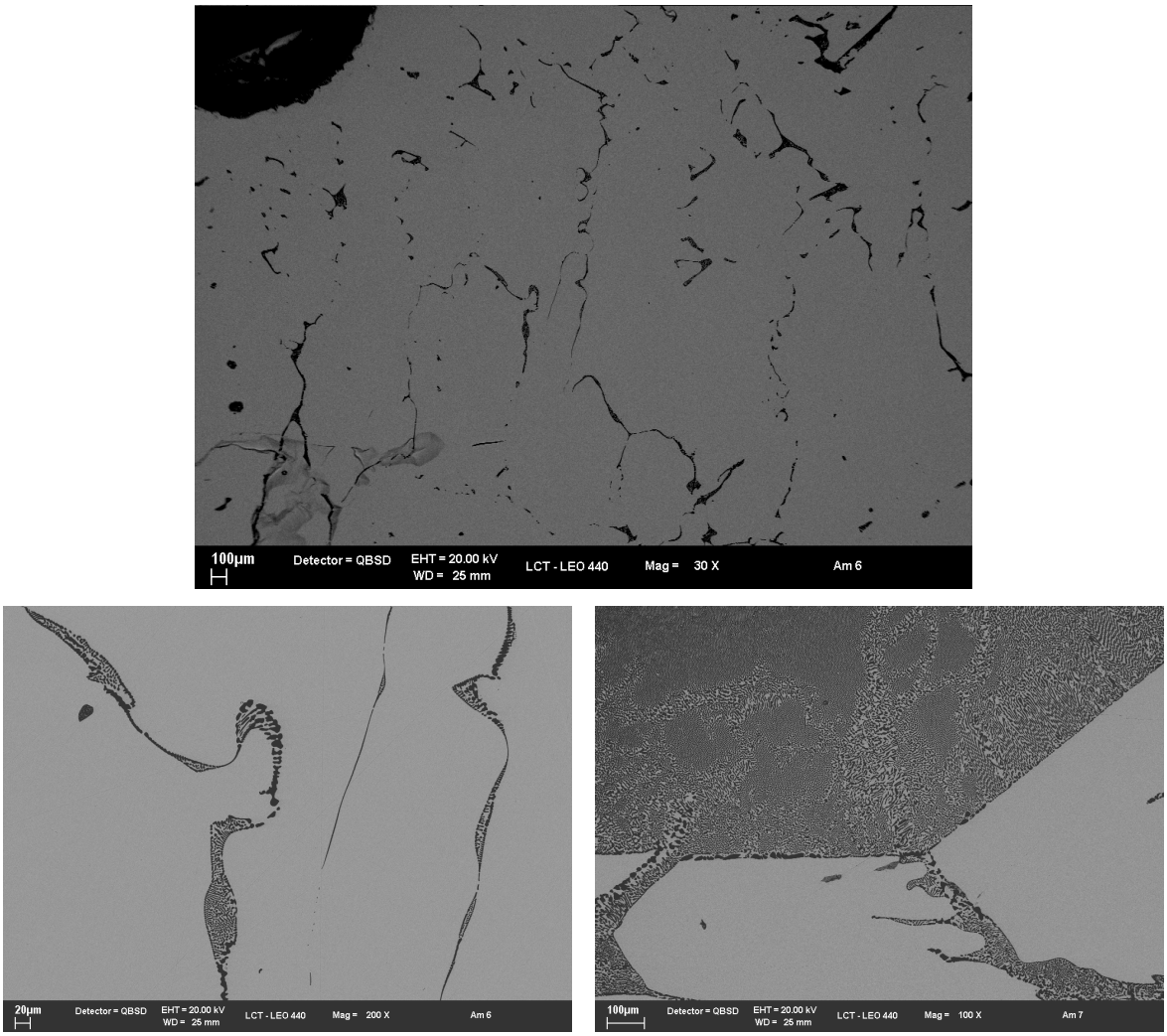


Figura 5-18 - Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 6 e 7, caracterizadas pela presença da fase eutética composta por LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$.

Os dados de concentração de gadolínio para cada fase apresentam um comportamento similar ao observado nos lingotes caracterizados anteriormente. Na fase matriz de $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, após uma instabilidade inicial, o íon de Gd^{3+} é incorporado mais rapidamente quando começa a região monofásica (Figura 5-19 a). Já na fase de $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ a concentração de gadolínio tem um comportamento semelhante ao observado na barra de

Lu60. A variação de composição de Gd nesta fase é bem menor, pois a região monofásica já se forma mais próximo do início da barra (Figura 5-19 b).

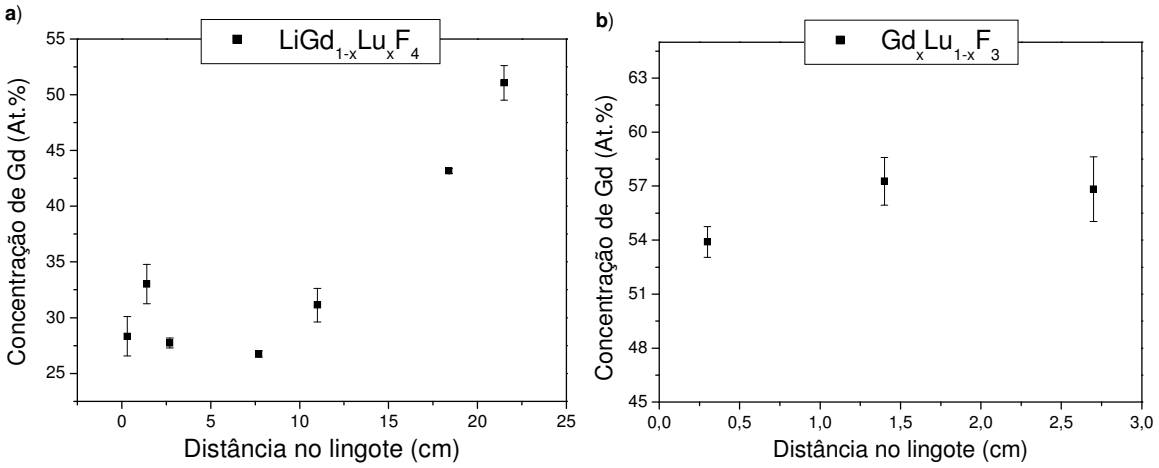


Figura 5-19 - Dados da concentração de Gd nas fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ para o lingote de composição Lu65.

O lingote de composição Lu65 também foi caracterizado utilizando a técnica de difração de raios X. Os difratogramas da Figura 5-20 apresentam a identificação das duas fases presentes nas três amostras retiradas da região inicial do lingote. A diminuição da intensidade dos picos de difração para ângulos maiores gerou picos de difícil separação nas regiões dos difratogramas com 2θ acima de 55 graus. Além disto, as fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ apresentam vários picos de difração com 2θ muito próximos ou coincidentes. Na amostra 2, por exemplo, este fato mostra-se mais evidente (Figura 5-20). A região inicial dos difratogramas apresenta picos das duas fases mais separados, isto permitiu a identificação de cada fase sem maiores dificuldades.

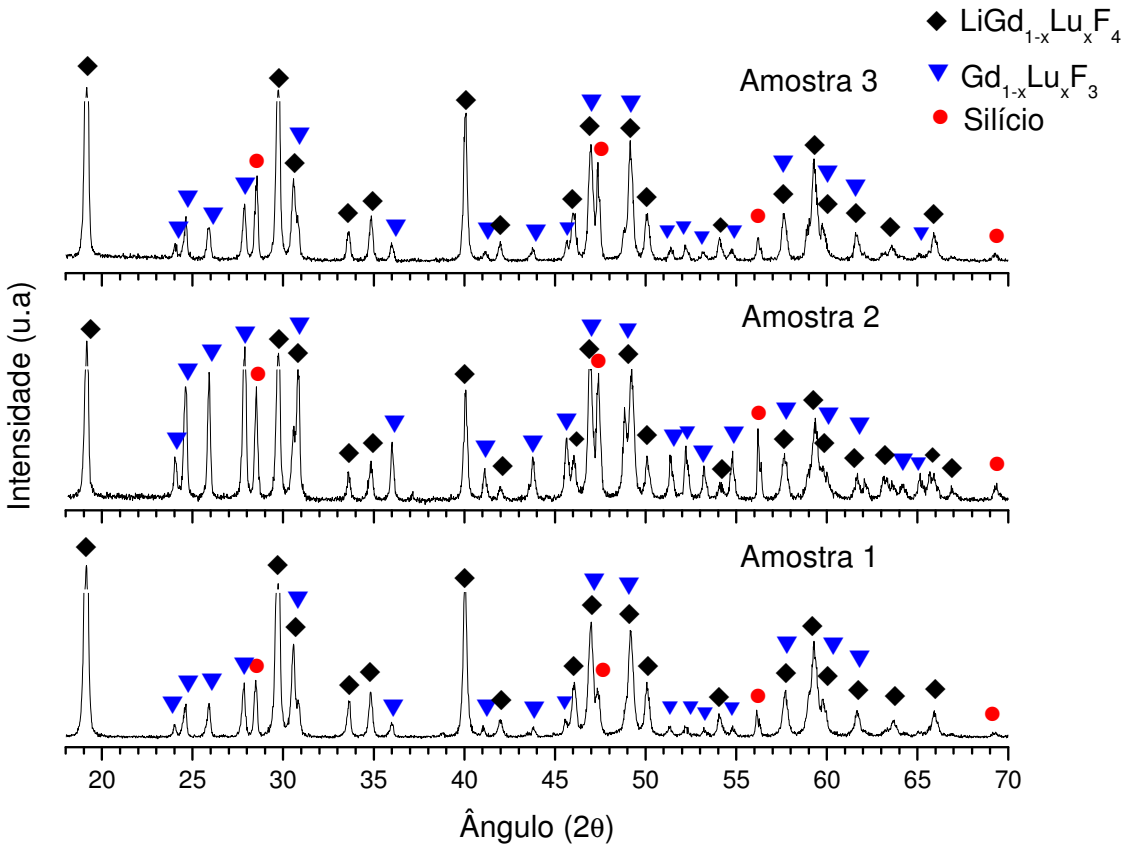


Figura 5-20 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 1 a 3, mostrando a identificação das fases nestas amostras.

Os difratogramas correspondentes à região transparente (amostras 4 e 5) apresentam apenas uma fase e os picos adicionais são referentes ao padrão de silício adicionando às amostras (Figura 5-21). Apesar da amostra 6 apresentar a fase eutética (LiF + $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$) identificada por MEV, não foi possível identificar os picos referentes à difração do LiF. Isto se deve provavelmente a pequena quantidade da fase eutética nesta amostra ou mesmo pelo fato do difratograma ter sido coletado no modo *step scan* com pouco tempo para contagem em cada ponto (1 segundo por ponto). O difratograma correspondente à amostra 7, além dos picos correspondentes à fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, apresenta picos relativos à difração do LiF, já que a fase eutética aparece em maior quantidade nesta amostra (Figura 5-21).

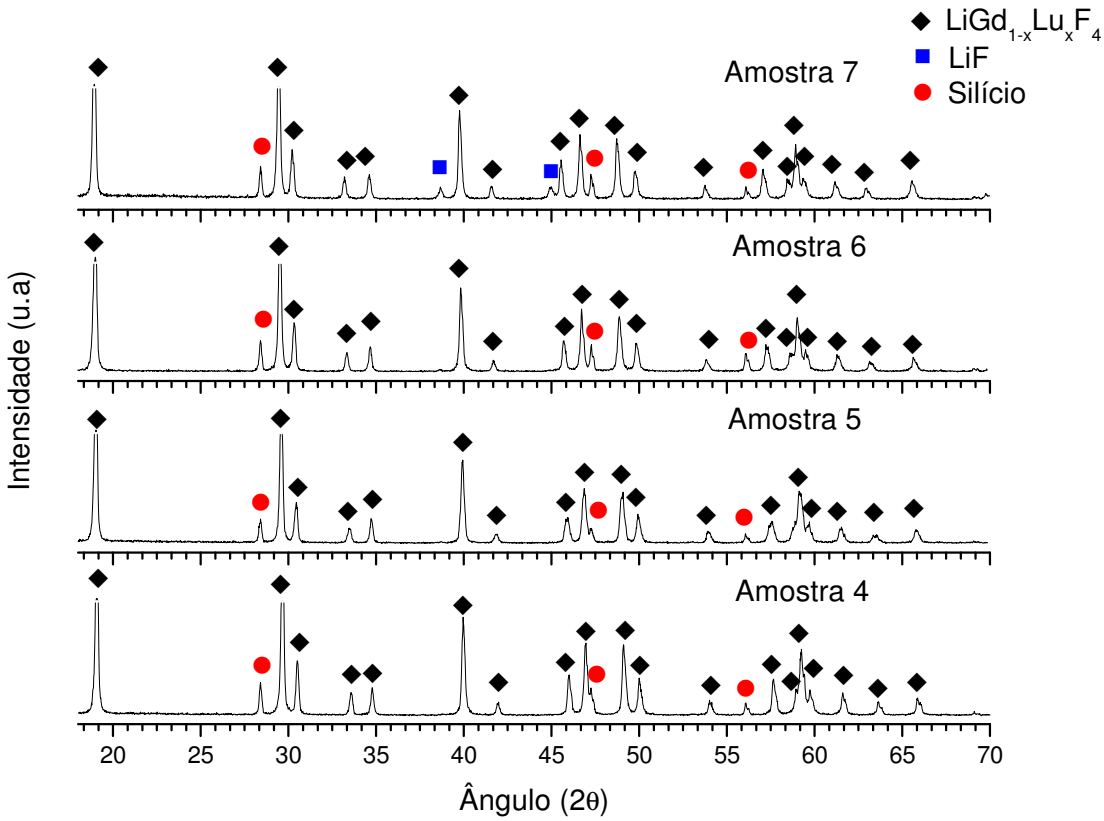


Figura 5-21 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 4 a 7, mostrando a identificação das fases nestas amostras.

Os parâmetros de rede calculados a partir do difratogramas de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ estão listados na Tabela 5-4. Os dados de concentração obtidos por EDS são semi-quantitativos e apresentaram bastante dispersão, apesar disto, pode-se observar que a variação de concentração é sempre acompanhada de uma alteração nos parâmetros de rede do composto.

A comparação destes valores de parâmetros de rede com os apresentados para a mesma fase do lingote de composição Lu50 permite observar uma diminuição na maioria dos valores dos parâmetros causada pelo aumento da concentração de Lu na matriz. No entanto, nas amostras em que a concentração de Gd é semelhante nos lingotes das duas composições (Lu50 e Lu65), os parâmetros de rede apresentam relativa divergência. Estes desvios podem ser atribuídos às variações de concentração que ocorrem ao longo da amostra, como pode ser notado pelos erros atribuídos às medidas na tabela abaixo. Na análise por DRX tem-se uma média desses valores no volume da amostra.

Tabela 5-4 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no Lu65.

Parâmetros de rede: $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$				
Amostra	Concentração de Gd (At.%)	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å^3)
1	28(2)	5,1522(1)	10,6680(3)	283,18(1)
2	33(2)	5,1656(2)	10,7007(9)	285,53(2)
3	27,7(4)	5,1574(1)	10,6896(5)	284,33(1)
4	26,7(3)	5,1515(1)	10,6614(2)	282,93(1)
5	31(2)	5,1572(1)	10,6890(4)	284,29(1)
6	43,2(3)	5,1649(1)	10,7292(3)	286,22(1)
7	51(2)	5,1891(1)	10,8025(3)	290,87(1)

Em relação aos parâmetros de rede da fase primária no lingote de composição Lu50, os valores apresentados na Tabela 5-5 são sistematicamente menores, já que a disponibilidade de Gd nesta matriz (Lu65) é bem a inferior aos encontrados nos lingotes de Lu50, que eram em torno de 75 mol% de Gd.

Tabela 5-5 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no Lu65.

Parâmetros de rede: $Gd_{1-x}Lu_xF_3$					
Amostra	Concentração de Gd (At.%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å^3)
1	54(1)	6,3880(7)	6,8822(6)	4,3970(4)	193,31(2)
2	57(1)	6,4087(4)	6,8900(4)	4,3961(1)	194,11(1)
3	57(2)	6,4053(6)	6,8873(6)	4,3909(4)	193,71(2)

5.2.3 Lingote de composição $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$

Em relação à microestrutura, a caracterização por MEV do lingote de composição Lu75 apresenta resultados análogos às composições estudadas anteriormente, diferenciando-se pela quantidade de material monofásico obtido, que foi de aproximadamente 85% da massa da carga inicial. Pode-se observar que apenas na primeira amostra tem-se a microestrutura com a presença do precipitado de trifluoreto de terras raras (regiões claras) permeando a matriz (Figura 5-22).

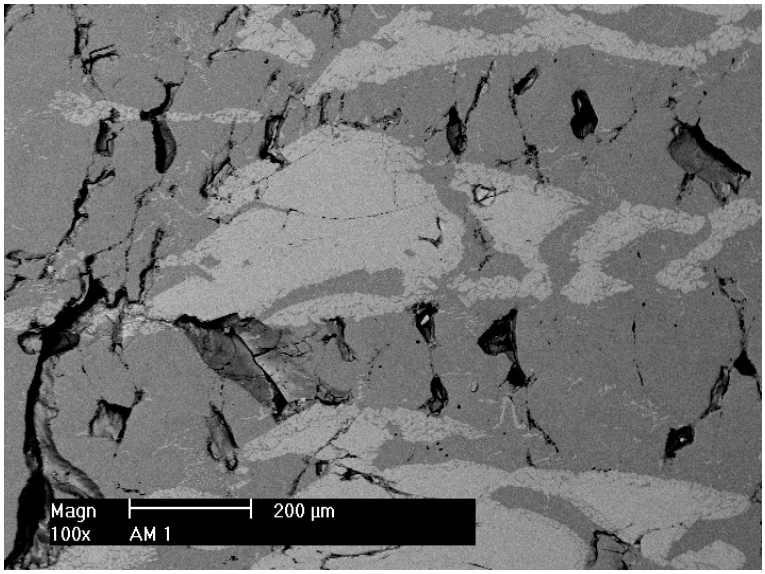


Figura 5-22 - Microestrutura obtida por MEV para o lingote de composição Lu75, mostrando a presença do precipitado de $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ na primeira amostra.

A segunda amostra apresenta-se predominantemente monofásica, como no caso da composição Lu65, há a presença de pequenas regiões com a formação de eutético. A última (amostra 4) tem fase única, que é a fase eutética composta por $LiF+LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ (Figura 5-23).

O comportamento de fusão desta composição é muito próximo do que se espera para um material com fusão congruente. A ocorrência de precipitações iniciais deve-se principalmente a instabilidade a qual o material está sujeito no início do processo. O Lu75 apresenta uma região de instabilidade menor, quando comparado com o YLF, que tem fusão muito próxima da congruência [15].

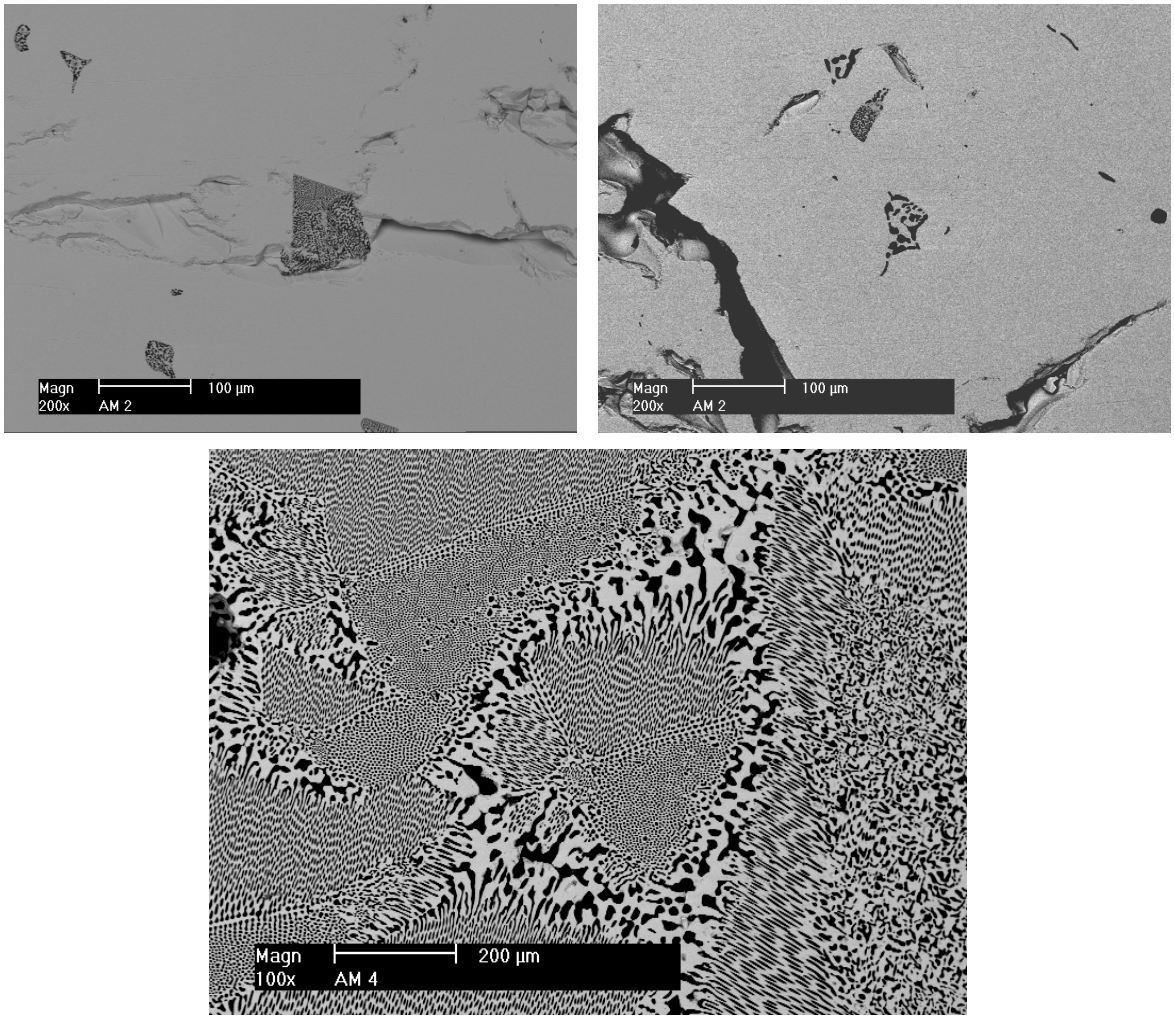


Figura 5-23 – Microestruturas obtidas por MEV para o lingote de composição Lu75 para as amostras 2 e 4.

Em relação à concentração de Gd no lingote de composição Lu75, as medidas foram feitas para apenas 4 amostras. Observa-se que na fase predominante ($LiGd_{1-x}Lu_xF_4$), a concentração de Gd mantém-se se praticamente inalterada nas três primeiras amostras, sendo os valores medidos em torno de 10% menores que o valor nominal (25 mol%). Apenas na última amostra a concentração de Gd é maior, devido ao comportamento de incorporação gradual deste íon ao longo do lingote durante o processamento.

Para a fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ tem-se apenas o ponto correspondente à primeira amostra, com valor para a concentração de Gd ainda menor do que o encontrado no lingote de composição Lu65 para a mesma fase. Isto deve-se ao fato da quantidade de Gd na carga inicial ter sido mais uma vez reduzida.

Tabela 5-6 – Concentração de Gd nas fases $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ no lingote de composição Lu75.

Concentração de Gd (At.%)		
Amostra	$LiGd_{1-x}Lu_xF_4$	$Gd_{1-x}Lu_xF_3$
1	22(3)	38(1)
2	23(1)	
3	20(1)	
4	49(1)	

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras 1 e 2 do lingote de composição Lu75 estão apresentados na Figura 5-24. Observa-se que de fato apenas a primeira amostra apresenta a fase de precipitado de $Gd_{1-x}Lu_xF_3$, sendo que o lingote passa a ser monofásico a partir da segunda amostra. A quantidade de fase eutética presente na amostra 2, como observado na caracterização microestrutural, não foi suficiente para que os picos referentes à difração do LiF fossem observáveis.

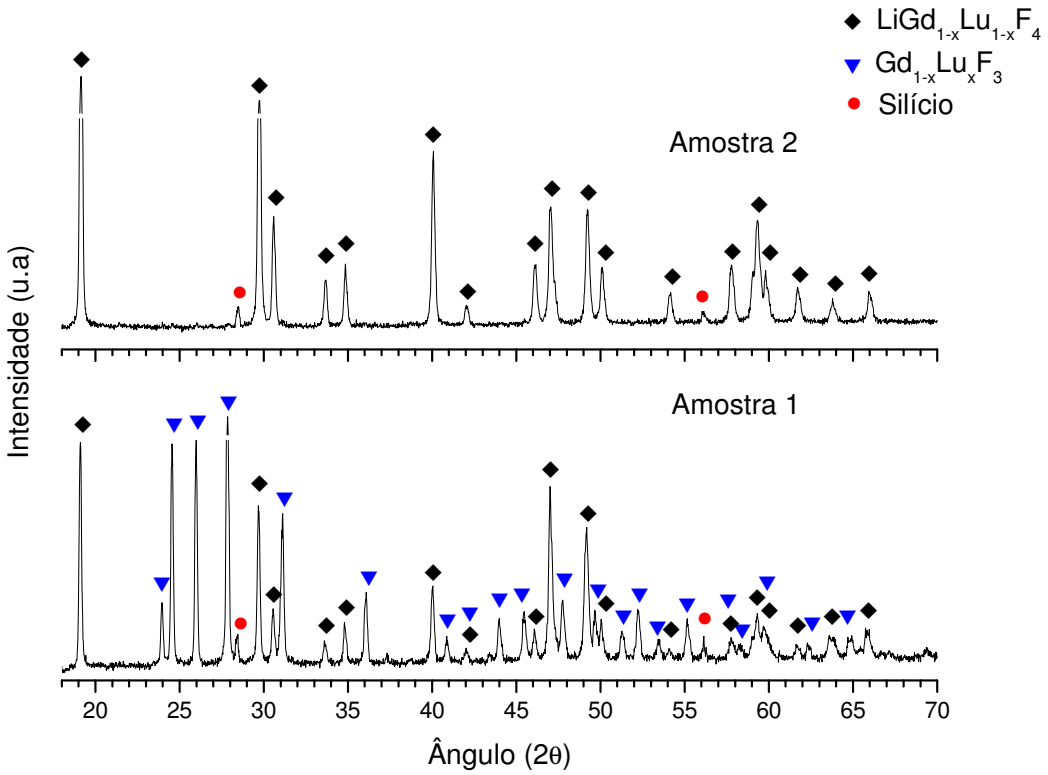


Figura 5-24 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 1 e 2, mostrando a identificação das fases nestas amostras.

No Figura 5-25 observa-se os difratogramas obtidos para as amostras 3 e 4 do lingote de composição Lu75. A amostra 3, por ser monofásica, apresenta um difratograma com picos bem definidos e com fundo menos ruidoso do que os demais. A amostra 4, além do composto ternário, apresenta os picos referentes à difração do LiF, resultantes da fase eutética que é característica da região final do lingote.

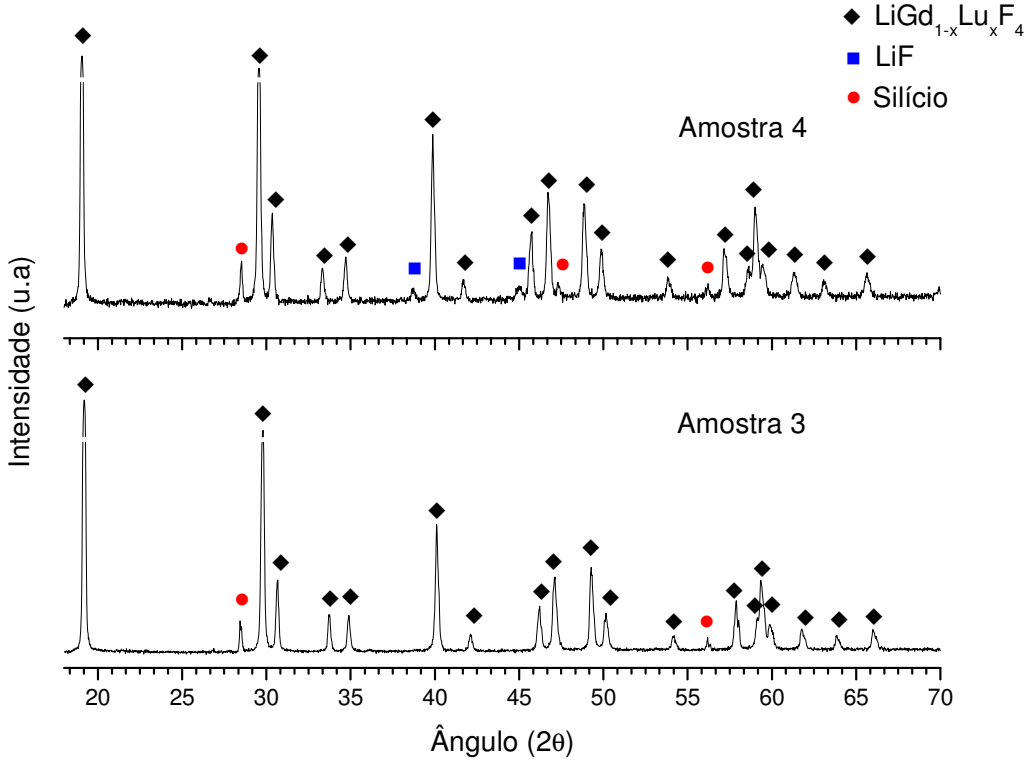


Figura 5-25 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de 3 e 4, mostrando a identificação das fases nestas amostras.

O cálculo dos parâmetros de rede a partir dos difratogramas de raios X também foi realizada para as amostras deste lingote. Nos dados listados na Tabela 5-7 observa-se que os parâmetros de rede não sofrem grandes variações nas três primeiras amostras, acompanhando os dados de EDS que também se apresentam praticamente constantes. Porém, nota-se que mesmo a pequena variação na concentração de Gd é acompanhada de uma contração ou expansão da rede cristalina, representada pela alteração nos parâmetros de rede. A amostra 4, que apresenta maior concentração de Gd, tem seus parâmetros de rede significativamente elevados. Estes são comparáveis aos parâmetros da mesma fase e concentração semelhante de Gd, dos lingotes estudados anteriormente.

Tabela 5-7 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no lingote Lu75.

Parâmetros de rede: $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$				
Amostra	Concentração de Gd (At.%)	a (Å)	c (Å)	Vol. ($Å^3$)
1	22(2)	5,1504(1)	10,6525(2)	282,571(7)
2	23(1)	5,1489(1)	10,6498(2)	282,333(8)
3	20(1)	5,1488(1)	10,6416(2)	282,105(8)
4	49(1)	5,1737(1)	10,7598(3)	288,01(1)

Para a fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ os parâmetros de rede calculados (Tabela 5-8) são menores do que todos os demais calculados anteriormente para a mesma fase, já que esta amostra apresenta a mais baixa concentração de Gd no precipitado.

Tabela 5-8 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raios X para a fase $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ e concentrações de Gd obtidas por EDS no lingote Lu75.

Parâmetros de rede: $Gd_{1-x}Lu_xF_3$					
Amostra	Concentração de Gd (At.%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. ($Å^3$)
1	38(1)	6,3255(4)	6,8481(3)	4,4108(2)	191,06(1)

5.2.4 Reavaliação do comportamento de fusão do sistema 50 mol% LiF – 50 mol% $Gd_{1-x}L_xF_3$

No decorrer deste trabalho houve a possibilidade da realização de medidas de DTA em um equipamento mais sensível para a reavaliação de uma secção do sistema LiF – GdF_3 – LuF_3 (como descrito na seção 4.4.1). Os dados obtidos mostram que a secção transversal do sistema 50 mol% LiF – 50 mol% $Gd_{1-x}Lu_xF_3$ torna-se congruente para valores em torno de 65 mol% de Lu ou maiores (Figura 5-26). A mesma secção, construída com as medidas anteriores, [22, 23] é apresentada para comparação. Estes resultados concordam com a investigação deste sistema a partir da técnica fusão por zona, e confirmam a congruência da solução sólida de $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ para valores acima de 65 mol% de Lu.

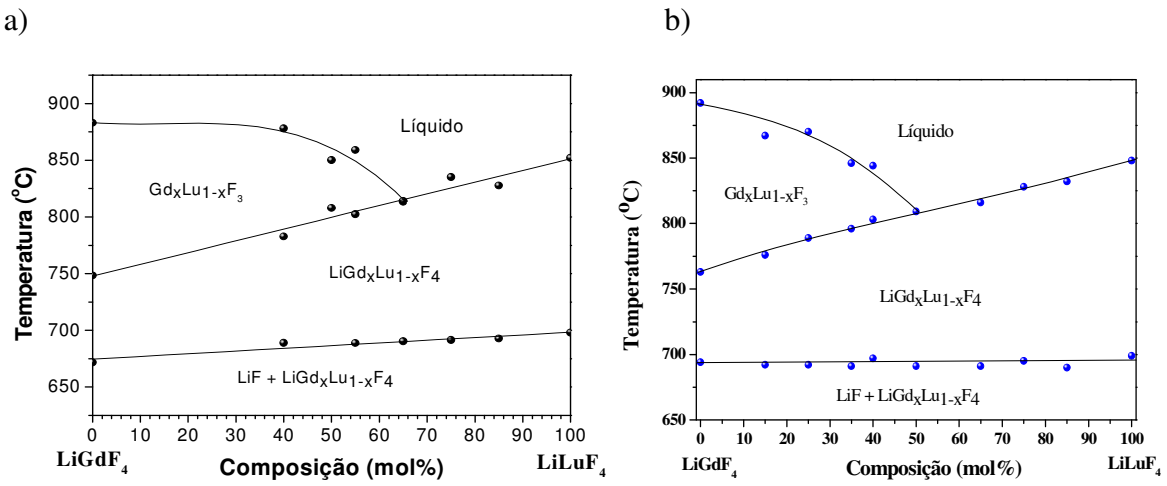
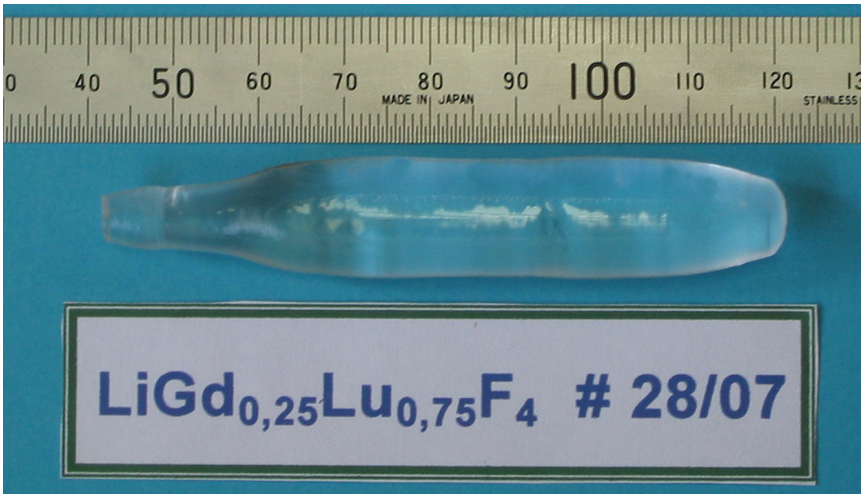


Figura 5-26 – Reavaliação da secção do diagrama de fases do sistema LiF-GdF_3-LuF_3 para uma composição constante de 50 mol% de LiF; b) diagrama obtido anteriormente.

5.3 Crescimento dos cristais de $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$

A partir dos resultados obtidos com a técnica de fusão por zona, dois cristais foram crescidos com composições iniciais na fusão de $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ e $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$. Obteve-se um monocristal puro com 50 mm de comprimento, diâmetro por volta de 14 mm, massa de 51,84 g e com aproveitamento de 72% do material inicial. Em seguida foi crescido um cristal dopado com Nd com aproximadamente 64 mm de comprimento, diâmetro por volta de 14 cm e massa de 65,38 g. Neste caso a eficiência foi de 71,6% da massa inicial de material. Os cristais crescidos eram transparentes, com secção transversal elíptica típica da direção de crescimento (100) e apresentaram as linhas de crescimento no eixo maior da elipse. Estes cristais foram obtidos sem maiores dificuldades, a partir da composição estequiométrica, confirmando o comportamento congruente deste material (Figura 5-27). No entanto se mostraram frágeis e trincaram no momento da separação da semente, talvez devido às tensões introduzidas durante o processo de crescimento. Este efeito também pode ter sido produzido por uma tensão local resultante da diferença de raio iônico da semente de $LiLuF_4$ e o raio iônico do cristal. Provavelmente um tratamento térmico após o crescimento e/ou a utilização de uma semente do próprio cristal a ser crescido, evitariam o aparecimento de trincas durante o manuseio do cristal.

a)



b)

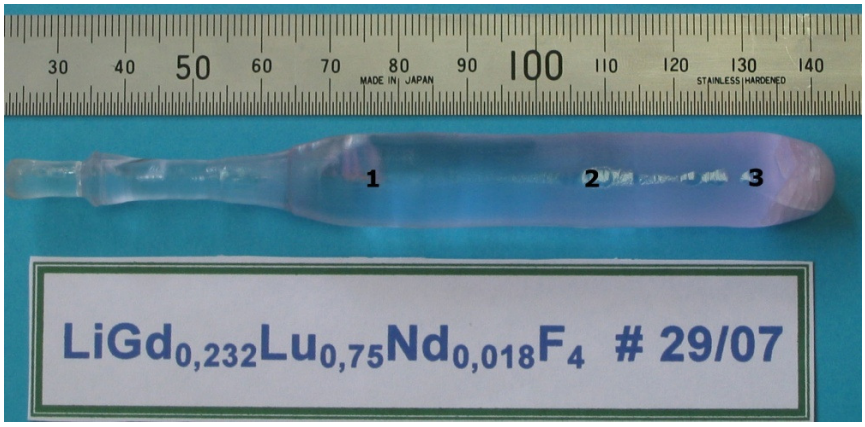


Figura 5-27 – Cristais crescidos a partir da composição $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$, pelo método Czochralski. a) cristal puro; b) cristal dopado com 1,8 mol% de Nd.

A concentração dos constituintes do cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ foi realizada utilizando a técnica de ICP – OES. Os dados da Tabela 5-9 indicam que inicialmente o cristal solidificou com concentração de Lu acima da nominal. Com a continuidade do processo o Gd e o Nd, que têm raios iônicos maiores que o Lu, vão sendo incorporados ao cristal.

Tabela 5-9 - Concentração dos constituintes do cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ obtidos por ICP – OES.

Concentração (At. %)			
Fração de massa solidificada	Gd	Lu	Nd
0,19	16,68(6)	82,82(4)	0,498(2)
0,28	17,50(5)	81,95(3)	0,545(3)
0,36	18,54(9)	80,85(6)	0,608(3)
0,45	19,51(9)	79,81(7)	0,673(4)
0,54	20,97(6)	78,26(5)	0,773(2)
0,64	22,91(4)	76,16(3)	0,935(3)

O coeficiente de segregação do Gd nesta matriz, calculado de acordo com a equação de Scheil (equação 23), é de 0,61(1) e o C_0 é 25,4(2) mol%. Este valor para C_0 é bem próximo do valor nominal (23,2 mol%) (Figura 5-28). A diferença acentuada entre os raios iônicos do Lu e do Gd é a principal causa para a segregação do gadolínio. A diferença entre os processos de FZ e de crescimento do cristal para esta composição é que neste último a segregação do Gd no líquido foi mais acentuada. Isto se deve ao fato de que o processo de crescimento a partir da fusão, a solidificação é mais lenta e Gd é continuamente redistribuído no líquido. Outra possibilidade é a não homogeneização do líquido, uma vez que o GdF_3 apresenta uma viscosidade acentuada [19].

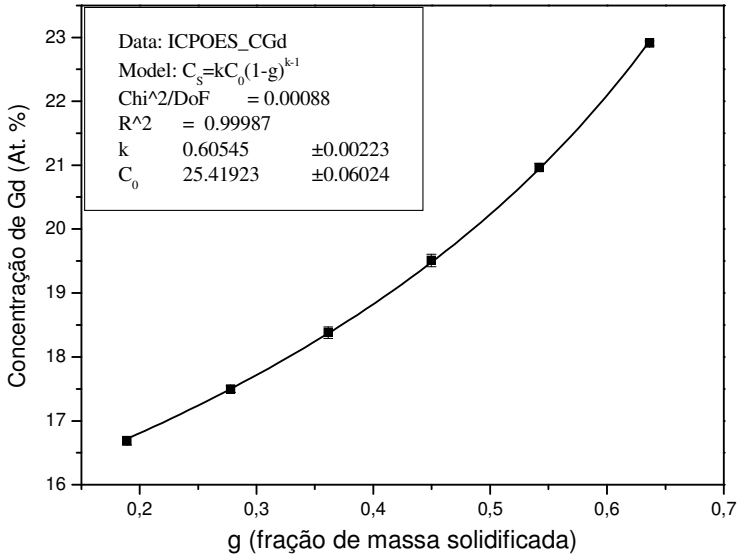


Figura 5-28 - Concentração de Gd em função da porcentagem de massa solidificada no cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$.

Para o Lu o coeficiente de segregação é de 1,10(1) e o C_0 é 76,8(1) mol %. De maneira análoga ao comportamento de segregação de Lu na fase $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ dos lingotes obtidos por fusão por zona, no cristal de $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ a concentração de Lu inicialmente é alta e vai diminuindo ao longo do processo, conforme o gadolínio vai sendo incorporado (Figura 5-29).

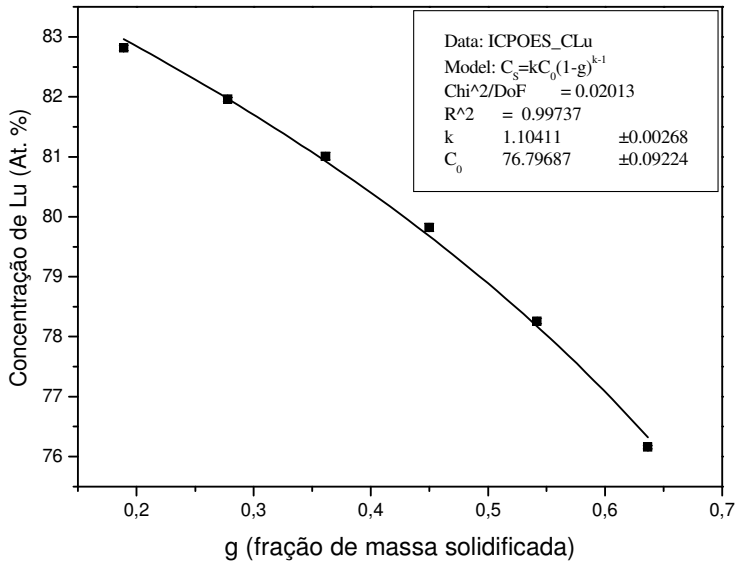


Figura 5-29 - Concentração de Lu em função da porcentagem de massa solidificada no cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$.

A Figura 5-30 contém os dados para a concentração de Nd no cristal obtido em função da percentagem de massa solidificada. O ajuste destes dados pela equação de Scheil (equação 23) permitiu calcular que o coeficiente de segregação do Nd neste material é de 0,22(1), sendo que o parâmetro C_0 calculado por este ajuste é 1,92(8) mol%. Este valor de k está abaixo do esperado e limita a incorporação do Nd nesta matriz. Como as composições dos componentes da matriz variam acentuadamente ao longo do cristal pode-se assumir que este valor do coeficiente de segregação é um valor médio.

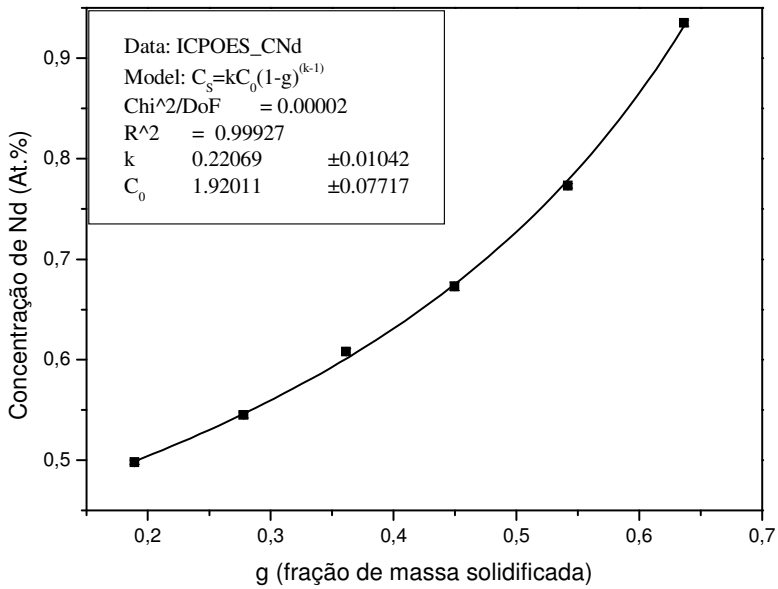


Figura 5-30 - Concentração de Nd em função da porcentagem de massa solidificada no cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$.

A análise por difração de raios X foi realizada para três amostras do cristal dopado com Nd, as quais estão identificadas na Figura 5-27 b. Na figura abaixo são identificados os picos referentes à difração do cristal de $LiGd_{1-x-y}Lu_xNd_yF_4$ e os picos de difração do padrão interno de silício.

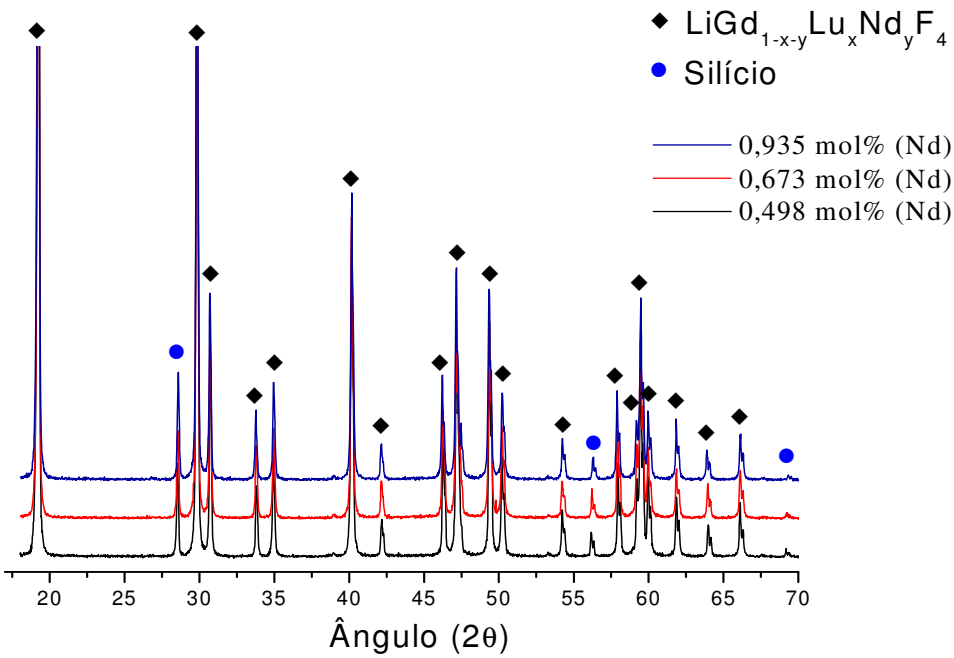


Figura 5-31 - Difratogramas obtidos para três amostras do cristal de $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$.

O cálculo dos parâmetros de rede do cristal foi feito a partir dos difratogramas obtidos, utilizando o método dos mínimos quadrados [76, 77]. Os parâmetros de rede do cristal são coerentes com os dados de concentração dos constituintes obtidos pela técnica de ICP – OES (Tabela 5-10). Assim, as distâncias interatômicas aumentam ao longo do cristal, pois as concentrações de Gd^{3+} e Nd^{3+} aumentam com a fração de massa solidificada. Como estes íons têm maior raio iônico que o Lu^{3+}, eles induzem o aumento dos parâmetros de rede.

Tabela 5-10 - Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para o cristal de $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$.

Parâmetros de rede: $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$			
Amostra	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å^3)
1	5,140(2)	10,615(6)	280,5(3)
2	5,145(1)	10,628(5)	281,3(2)
3	5,150(1)	10,649(3)	282,4(2)

Foram medidos espectros de absorção na região do infravermelho para duas amostras do cristal dopado com neodímio. Estes espectros não apresentaram bandas de absorção características do OH^- ou de complexos do tipo $Me(OH)_2$ (Me = metais divalentes) [49]. As bandas de absorção do neodímio que se localizam nas faixas de 4200 – 3700 cm^{-1} e 2300 – 1800 cm^{-1} foram observadas. Em 2345 cm^{-1} observa-se a banda de absorção do CO_2, que é devido a presença residual deste composto no equipamento durante a medida (Figura 5-32). Conclui-se que a atmosfera de crescimento, composto por Ar + CF_4, foi eficiente na eliminação dos resíduos de OH^- ou que os níveis de contaminação são inferiores ao limite de detecção da técnica usada.

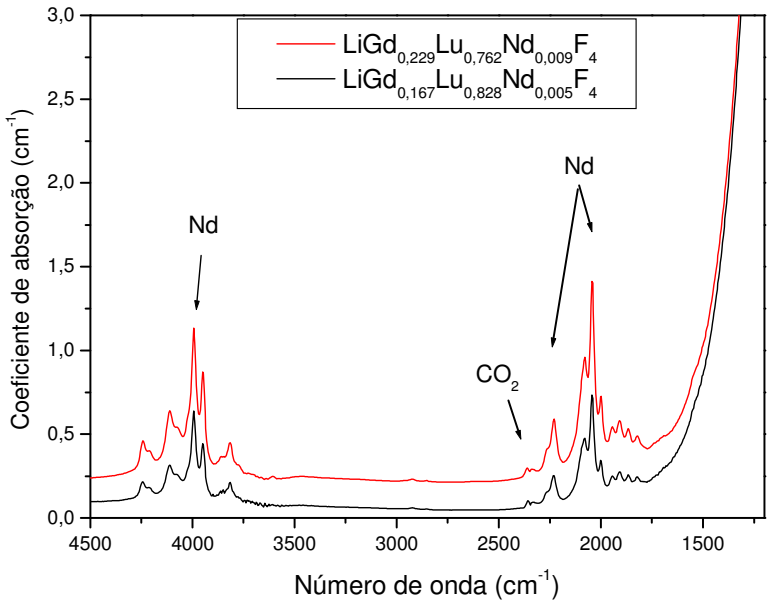


Figura 5-32 – Espectros de absorção no infravermelho de amostras do cristal dopado com neodímio.

Os espectros de absorção polarizados nas direções π (E//c) e σ (E⊥c) foram obtidos para a amostra com concentração de 0,5 mol% de Nd, na região entre 700 e 900 nm (Figura 5-33). A absorção dos níveis do Nd é mais eficiente na polarização π, sendo esta a mais utilizada para a obtenção da ação laser. Os comprimentos de onda dos lasers de diodo utilizados para bombear os níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$ do Nd são em torno de 792 e 797 nm. A partir destes níveis há um decaimento não radiativo para o nível $^4F_{3/2}$, o qual emite radiativamente para o nível $^4I_{11/2}$ que é o nível responsável pela ação laser em 1,047 e 1,053 nm. As secções de choque de absorção para esses níveis foram calculadas para a polarização π (Figura 5-34, Figura 5-35). Pode-se notar que a secção de choque tende a

diminuir à medida que as concentrações de Nd e Gd aumentam no cristal. As secções de choque para duas amostras, uma de $LiLuF_4$:Nd e uma de $LiGdF_4$:Nd foram adicionadas para comparação.

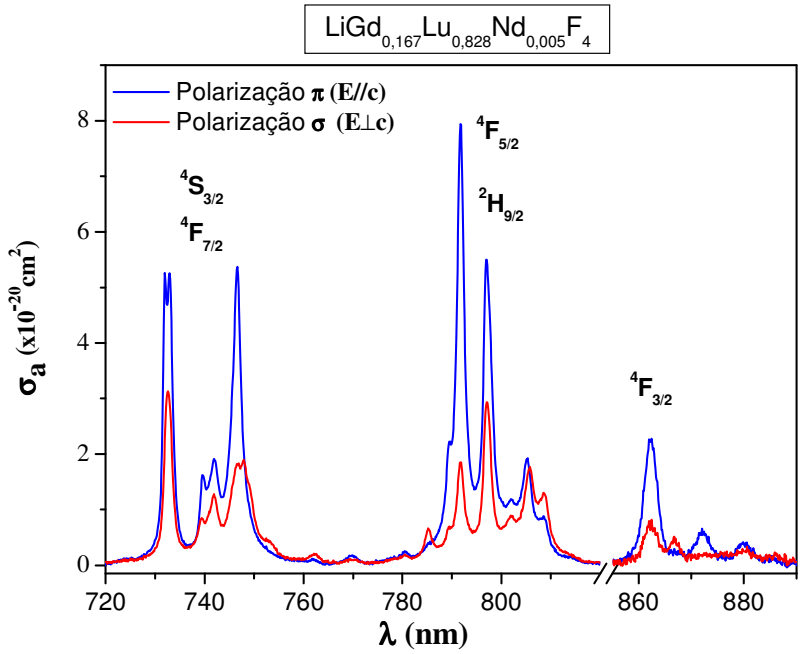


Figura 5-33 – Espectros de absorção obtidos nas direções π (E//c) e σ (E⊥c) para uma amostra do cristal dopado com Nd.

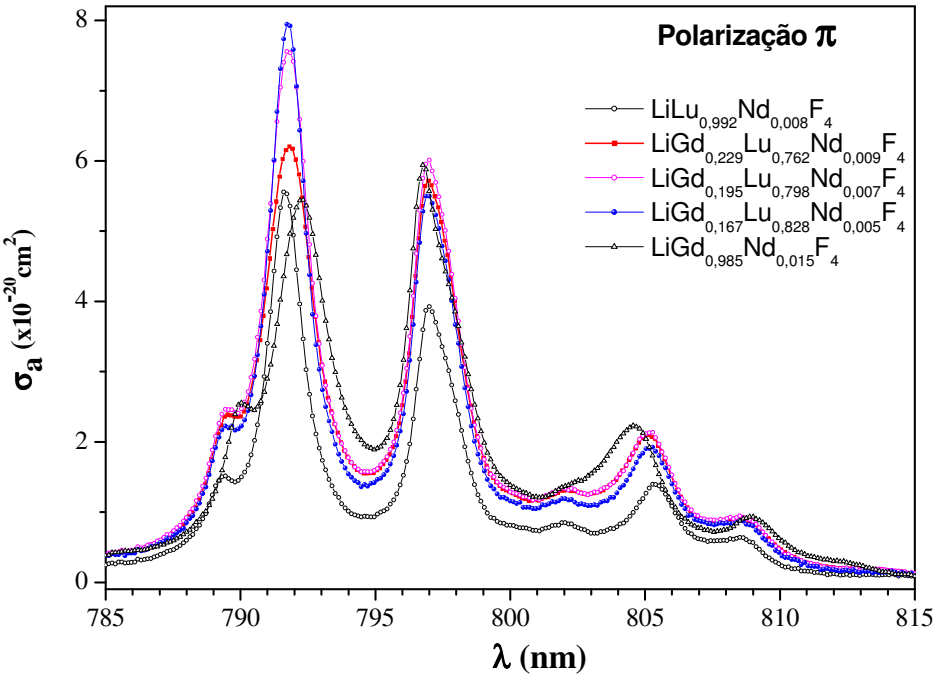


Figura 5-34 – Secções de choque de absorção dos níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$ obtidas na polarização π (E//c) para três amostras com concentrações de 0,5; 0,67 e 0,93 mol% de Nd.

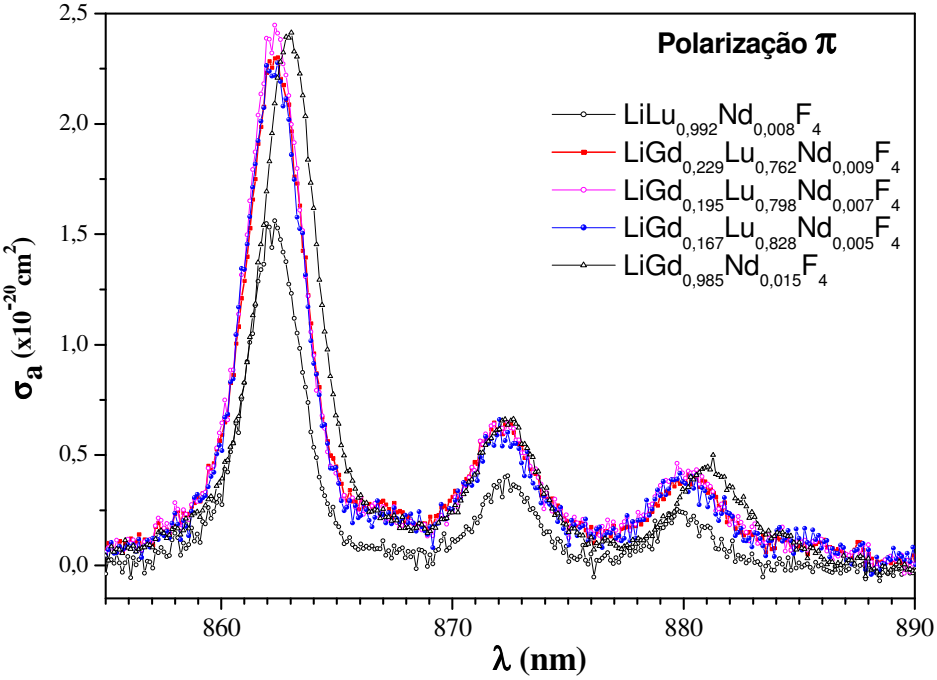


Figura 5-35 - Secções de choque de absorção do nível $^4F_{3/2}$ obtidas na polarização π (E//c) para três amostras com concentrações de 0,5; 0,67 e 0,93 mol% de Nd.

Os tempos de vida dos níveis $^4F_{3/2}$ obtidos tendem aumentar com a concentração de Nd nas amostras e são comparáveis aos obtidos para cristais de LLF:Nd e GLF:Nd de mesma concentração. A diminuição dos tempos de vida deste nível é devido a interações com transferência de energia entre os íons de Nd, que tendem a aumentar com a elevação da concentração.

As larguras das bandas de absorção em 792, 797 e 862 nm foram calculadas utilizando um ajuste por múltiplas Lorentzianas, e aumentam com a concentração de Gd nas amostras (Tabela 5-11). Este efeito demonstra que o campo cristalino fica mais forte à medida que o Gd vai sendo introduzido na matriz. A interação do Nd com a rede conseqüentemente fica mais intensa e se reflete no aumento das larguras de bandas. Há também um deslocamento das bandas de absorção que refletem como os níveis estão sendo afetados pelo campo cristalino.

Tabela 5-11 - Tempos de vida do nível $^4F_{3/2}$ e largura das bandas de absorção para as amostras estudadas.

Amostra	Tempo de vida (μsec)	λ_{Pico} (nm)	Largura da banda (nm)
$LiLu_{0,992}Nd_{0,008}F_4$	--	791,67	1,56
		796,87	0,93
		797,59	1,46
		862,27	2,55
$LiGd_{0,167}Lu_{0,828}Nd_{0,005}F_4$	511	791,75	1,66
		796,83	1,11
		797,57	1,90
		862,28	2,68
$LiGd_{0,195}Lu_{0,798}Nd_{0,007}F_4$	496	791,78	1,93
		796,84	1,24
		797,62	1,84
		862,29	2,63
$LiGd_{0,229}Lu_{0,762}Nd_{0,009}F_4$	480	791,81	2,26
		796,84	1,29
		797,62	1,94
		862,33	2,72
$LiGd_{0,985}Nd_{0,015}F_4$	--	792,27	2,47
		796,72	1,20
		797,75	2,27
		862,91	2,67

CAPÍTULO 6

6 Conclusões

Neste trabalho foi estudado o sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ cujo objetivo era a obtenção de novos cristais potencialmente promissores para serem utilizados como meios laser ativos. Os compostos LLF e GLF são formados a partir dos sistemas LiF – LuF_3 e LiF – GdF_3 e apresentam fusão congruente e incongruente, respectivamente. O comportamento de fusão entre os compostos de LiF, GdF_3 e LuF_3 no sistema LiF – $Gd_{1-x}F_3$– Lu_xF_3 (x = 0,50; 0,60; 0,65 e 0,75) foi estudado utilizando-se a técnica de fusão por zona. O crescimento de cristais a partir da composição congruente deste sistema foi a conseqüência natural.

Em relação à formação de soluções sólidas de $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$ conclui-se que a substituição do Gd no sítio do Lu é limitada, sendo que para composições acima de 35 mol% de Gd o sistema torna-se incongruente. Em particular, a fusão zonal do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ apresentou uma fase primária formada na região inicial do lingote com composição constante ($Gd_{0,75}Lu_{0,25}F_3$). Este fato foi confirmado tanto pelas medidas de EDS quanto pela invariância dos parâmetros de rede desta fase, nas diversas amostras estudadas. Concluiu-se que na presença do LiF este trifluoreto apresenta uma energia livre mais baixa que aquela para a formação de outras composições, sendo então formada preferencialmente.

A formação de compostos intermediários congruentes nos sistemas do tipo LiF – TRF_3 está diretamente relacionada com o raio iônico da terra rara envolvida. Raios iônicos próximos ao do érbio ou menores favorecem a formação compostos com fusão congruente. Neste estudo, o sítio do Lu foi substituído pelo Gd que possui um raio iônico

7,8% maior. Verificou-se a composição congruente ($LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$) foi alcançada para um valor de raio iônico médio em torno de 0,990 Å, que é um valor intermediário entre os raios iônico do Er e do Tm. Pode-se então inferir que esta propriedade também é válida para os compostos mistos isomórficos. Pode-se então estimar que a concentração de Gd pode assumir valores de até 35 mol% de Gd, situação em que o raio iônico médio será de 1,004 Å. Este valor está em concordância com o valor obtido na reavaliação do pseudo diagrama de fases do sistema GLF-LLF.

Os parâmetros de rede determinados para as diversas composições estudadas do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, como era de se esperar, apresentam uma diminuição do volume da rede diretamente proporcional ao aumento da concentração de Lu na matriz.

A congruência do sistema foi verificada para a composição $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$, tanto pelo crescimento dos monocristais pelo método Czochralski, quanto pela técnica de fusão por zona. Desta forma, conclui-se que a fusão zonal é uma técnica adequada para a realização de estudos preliminares sobre a formação de novos compostos.

A quantificação dos elementos constituintes do cristal $LiGd_{0,232}Lu_{0,75}Nd_{0,018}F_4$ revelou que o coeficiente de segregação do Nd nesta matriz é por volta de 0,22. Este valor é menor do que o esperado, já que o coeficiente de segregação do Nd no $LiLuF_4$ é de 0,31 e no $LiGdF_4$ é de 0,4. Provavelmente, a competição entre os íons de Gd e Nd durante o processo de incorporação destes íons na rede seja mais favorável ao Gd, já que este tem raio iônico menor. O coeficiente de segregação do Gd no cristal foi calculado em 0,61, este valor diverge da unidade por causa da diferença acentuada entre os raios iônicos do Lu e do Gd. Outra possibilidade é que a diferença de viscosidade entre os componentes do líquido torne difícil a sua mistura. Este fato foi verificado experimentalmente no crescimento de cristais de GLF e pode ter ocorrido nas experiências deste trabalho. Variações da velocidade de rotação e a adição de um excesso de LiF à mistura para melhorar a homogeneização do líquido deverão ser examinadas futuramente.

Os espectros de absorção obtidos para os níveis $^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$ e $^4F_{3/2}$ demonstraram que a presença do Gd no cristal torna a interação do Nd com a rede cristalina mais intensa, resultando tanto no deslocamento das bandas de absorção como no alargamento das mesmas. As interações de transferência de energia entre os íons de Nd tornam-se mais prováveis com o aumento da concentração de Nd na rede, o que se reflete na diminuição dos tempos de vida deste nível para concentrações maiores de Nd.

Em relação à pureza, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho demonstrou que os cristais foram crescidos em uma atmosfera reativa adequada, sendo

estes livres de complexos de oxigênio ou compostos de metais de transição que pudessem degradar a qualidade óptica dos cristais.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Os estudos em relação ao processamento e obtenção dos compostos a partir do sistema $LiGd_{1-x}Lu_xF_4$, não estão esgotados e etapas subseqüentes de investigação podem ser propostas, tais como:

1) o estudo do crescimento de $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$ variando-se as condições de crescimento, como velocidade de rotação e o uso de uma semente do próprio composto para induzir tanto uma melhor homogeneização do líquido quanto aumentar a segregação do Gd e do Nd no cristal;

2) o crescimento de cristais de $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ utilizando-se um excesso de LiF, já que a incongruência deste material não é muito acentuada; e

3) a construção do diagrama de fases do sistema ternário LiF-GdF_3-LuF_3 a partir de um software dedicado como o Factsage, o qual está sendo utilizado numa colaboração com o Dr. D. Klimm do IKZ-Berlim.

Apêndice A - Produção bibliográfica relacionada ao tema

Artigo aceito para publicação:

SANTOS, I. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M. Refino por zona de cristais de $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$. Scientia Plena, v. 4, p. 014805-1-014805-11, 2008.

Trabalho completo publicado em anais de congresso:

SANTOS, I. A.; Castro, A. V. P. ; BRESSIANI, A. H. A.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M. Obtenção de cristais de $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ pela técnica de refino por zona. In: 17 Congresso brasileiro de engenharia e ciência de materiais, 2006, Foz do Iguaçu / PR. 17 CBECIMat, 2006.

Participação em congressos e simpósios:

SANTOS, I. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M. Zone refining of $LiGd_{0.5}Lu_{0.5}F_4$. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 2007, Paraty. CD de Programa e Resumos, 2007.

SANTOS, I. A.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M. Estudo da influência dos parâmetros de processo da técnica de fusão por zona na obtenção de cristais de $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço / MG. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007.

Referências bibliográficas

1 CORNACCHIA, F.; RICHTER, A.; HEUMANNIE, E.; HUBER, G.; PARISED, D.; TONELLI, M. Visible laser emission of solid state pumped LiLuF4:Pr^{3+}. ***Opt. Express***, v. 15, No. 3, 992-1002, 2007.

2 JOHNSON, K. S.; PASK, H. M.; WTIHFORD, M. J.; COUTTS, D. W. Efficient all-solid-state Ce:LiLuF laser source at 309 nm. ***Opt. Commun.***, v.252, p. 132-137, 2005.

3 RANIERI, I. M.; SHIMAMURA, K.; NAKANO, K.; FUJITA, T.; LIU, Z.; SARAKURA, N.; FUKUDA, T. Crystal growth of Ce:$LiLuF_4$ for optical applications. ***J. Crystal Growth***, v. 217, n. 1-2, p. 151-156, 2000.

4 SATO, H.; BENSALAH, A.; MOCHIDA, H.; NIKL, M.; FUKUDA, T. Growth and characterization of 3-in size Tm, Ho – codoped $LiYF_4$ and $LiLuF_4$ single crystals by the Czochralski method. ***J. Crystal Growth***, v. 253, p. 221-229, 2003.

5 BENSALAH, A.; SHIMAMURA, K.; SUDESH, V.; SATO, H.; ITO, K.; FUKUDA, T. Growth of Tm, Ho – codoped $YLiF_4$ and $LuLiF_4$ single crystals for eye-safe lasers. ***J. Crystal Growth***, v. 223, p. 539-544, 2001.

6 LIBRANTZ, A. F. H.; GOMES, L.; TARELHO, L. G. V.; RANIERI, I. M. Investigation of the multiphoton excitation process of $4f^25d$ configuration in $LiYF_4$ end $LiLuF_4$ crystals doped with trivalent neodymium ion. ***J. Appl. Phys.***, v. 95, p. 1681-1691, 2004.

7 LIBRANTZ, A. F. H.; GOMES, L.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; BRITO, G. E. Luminescence study of the $4f^25d$ configuration of Nd^{3+} in $LiYF_4$, $LiLuF_4$ and BaY_2F_8 crystals. ***J. Lumin.***, v. 121, p. 137-148, 2006.

8 ZHANG, X. X.; VILLAVERDE, A. B.; BASS, M.; CHAI, B. H. T. Spectroscopy and laser performance of Nd doped gadolinium lithium fluoride. ***J.Appl. Phys.***, v. 74, p. 790-796, 1993.

9 DANGER, T.; HEUMANN, E.; HUBER, G.; CHAI, B. Pulsed laser action of Pr:GLF at room temperature. ***Appl. Phys. B***, v. 57, p. 239-241, 1993.

10 SANDROCK, T.; DANGER, T.; HEUMANN, E.; HUBER, G.; CHAI, B. Efficient continuous wave-laser emission of Pr^{3+} - doped fluorides at room temperature. ***Appl. Phys. B***, v. 58, p. 149-151, 1994.

11 LEPOUTR, S.; BOYER, D.; MAHIOU, R. Structural and optical characterizations of Sol – Gel based fluorides materials: $LiGdF_4$:Er^{3+} and $LiYF_4$:Er^{3+}. ***Opt. Mat.***, v. 28, p. 592-596, 2006.

12 FELDMANN, C.; JUSTEL, C. R.; RONDA, C. R.; WIECHERT, D. U. Quantum efficiency of down-conversion phosphor $LiGdF_4$:Eu. ***J. Lumin.***, v. 92, p. 245-254, 2000.

13 LO, D.; MAKHOV, V. N.; KHAIDUKOV, N. M.; KRUPA, J. C. Two-photon excitation to $4f^65d$ configuration of Gd^{3+} in $LiGdF_4$ crystal by KrF excimer laser". ***J. Lumin.***, v. 119-120, p. 28-32, 2006.

14 SOBOLEV, B. P., Chemical Aspects of Crystal Gowth of Multicomponent Fluoride Materials from de Melt. ***Crystallogr. Reports***, v. 47, p. S63-S75, 2002.

15 RANIERI, I. M. ***Crescimento de cristais de $LiY_{1-x}TR_xF_4$:Nd (TR=Lu ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas***. 2001. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

16 MALDONADO, E. P.; WETTER, N. U.; RANIERI, I. M.; BARBOSA, E. A; COURROL, L. C.; MORATO, S. P.; VIEIRA JR, N. D. Crystal growth, spectroscopy and high-power diode-pumped \cw laser operation of a new laser medium: Nd:Lu:YLF. ***Trends In Optics And Photonics Series***, Estados Unidos, v. 26, p. 642-646, 1999.

17 RANIERI, I. M.; MORATO, S. P.; COURROL, L. C.; SHIHOMATSU, H. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORAES, N. M. P. Growth of $LiY_{(1-x-y)}Lu_xNd_yF_4$ crystals for optical applications. ***J. Crystal Growth***, v. 209, n. 4, p. 906-910, 2000.

18 RANIERI, I. M.; MORATO, S. P.; BRESSIANI, A. H. A.; COURROL, L C.; MALDONADO, E. P.; WETTER, N. U.; VIEIRA JR, N. D.; BALDOCHI, S. L.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T. Growth of $LiY_xLu_{1-x}F_4$ crystals (x = 0, 25, and 50 mol%) under CF_4 atmosphere. ***J. Alloys Compd.***, v. 344, n. 1-2, p. 203-206, 2002.

19 RANIERI, I. M.; SHIMAMURA, K.; NAKANO, K.; FUJITA, T.; COURROL, L. C.; MORATO, S. P.; FUKUDA, T. Growth and characterization of $LiGd_{1-x-y}Y_xNd_yF_4$ single crystals. ***J. Crystal Growth***, v. 217, n. 1-2, p. 145-150, 2000.

20 WETTER, N. U.; MATOS, P. S. F.; RANIERI, I. M.; COURROL, L. C.; MORATO, S. P. Single frequency, diode-pumped $Nd:Y_{0,5}Gd_{0.5}LiF_4$ oscillator using different techniques of hole burning mode suppression. ***Opt. Commun.***, v. 204, n. 1-6, p. 311-315, 2002.

21 MALDONADO, E. P.; BARBOSA, E. A.; COURROL, L. C.; WETTER, N. U.; RANIERI, I. M.; MORATO, S. P.; VIEIRA JR, N. D. Modelocking of a new laser, Nd:LuYLF. ***Opt. Eng.***, v. 40, n. 8, p. 1573-1578, 2001.

22 RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L. Phase Diagram of the system $LiF-Gd_{0.5}Lu_{0.5}F_3$. In: 14th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH, Grenoble, França, 2004.

23 RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L.; VIEIRA JR, N. D. Melting behavior of the system $LiF-Gd_{0.5}Lu_{0.5}F_3$. In: III ENCONTRO DA SBPMAT, P039, 2004, Foz de Iguaçú, Paraná.

24 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. ***Quím. Nova***, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

25 WYBOURNE, B. G. ***Spectroscopic properties of rare earths***, New York, N. Y.: Wiley-Interscience, 1965.

26 LIBRANTZ, A. F. H. ***Estudo comparativo das emissões do Nd(3+) nas configurações $4f^2 5d$ e $4f^3$ induzidas pela excitação multifotônica em cristais de YLF, GLF e LLF***. 2000. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

27 KOECHNER, W. ***Solid-State Laser Engineering***, 2 Ed., Germany, Springer,1988.

28 GREIS, O.; CADER, M. R. S. Polymorphism of high-purity rara earth trifluorides, ***Thermochim. Acta***, v. 87, p. 145-150, 1985.

29 SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SINITSYN, B. V.; SHAKHKALAMIAN, G. S. On the problem of polymorphism and lanthanide trifluorides. I. The influence of oxygen on phase transition temperatures". ***J. Solid State Chem***., v. 19, p. 191-199 (1976).

30 OFTEDAL, I. Z. The crystal structure of tysonite (Ce, La, ...)F_3. ***Phys. Chem.***, v. 13, p. 190-200, 1931.

31 ZALKIN, A.; TEMPLETON , D. H.; HOPKINS, E. The Atomic Parameters in the Lanthanum Trifluoride Structure. ***Inorg. Chem.***, v. 5, p. 1466-1468, 1966.

32 ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H. The Crystal Estructures of YF_3 and Related Compounds. ***J. Amer. Chem. Soc.***, v. 75, p. 2453-2458, 1953.

33 THOMA, R. E.; BRUNTON, G. D. Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides. ***Inorg. Chem.***, v. 5, p. 1937-1939, 1966.

34 PASTOR, R.C.; PASTOR, A. C. Crystal growth in a reactive atmosphere. ***Mat. Res. Bull.***, v. 10. p. 117-124, 1975.

35 PASTOR, R.C.; ROBINSON, M. Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere: part II. ***Mat. Res. Bull.***, v. 11 p.1037-1042, 1976.

36 PASTOR, R.C. Crystal growth of metal fluorides for CO_2 laser operation. I. The necessity of the RAP approach. ***J. Crystal Growth***, 1999, v. 200, p. 510-514.

37 PASTOR, R. C.; ROBINSON, M. Impurity – Conditioned Solid – Solid Transition in Simple Halides. ***Mat. Res. Bull.***, v. 9, p. 569-574, 1974.

38 GARTON, G.; WALKER, P. J. Crystal Growth of Some Rare Earth Trifluorides. ***Mat. Res. Bull.***, v. 13, p. 129-133, 1978.

39 JONES, D. A.; SHAND, W. A. Crystal Growth of Fluorides in the Lanthanide Series. ***J. Crystal Growth***, v. 2, p. 361-368, 1968.

40 SPEDDING, F. H.; HENDERSON, D. C. J. High-Temperature Heat Contents and Related Thermodynamic Functions of Seven Trifluorides of the Rare Earths: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, and Lu. ***J. Chem. Phys.***, v. 54, p. 2476-2483, 1971.

41 SPEDDING, F. H.; BEAUDRY, B. J.; HENDERSON, D. C.; MOORMAN, J. High temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb. ***J. Chem. Phys.***, v. 60, p. 1578, 1974.

42 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. ***J. Solid State Chem.***, v. 17, p. 201-212, 1976.

43 THOMA, R. E.; BRUNTON, G. D.; PENNEMAN, R. A; KEENAN, T. K. Equilibrium Relations and Crystal Struture of Lithium Fluorolanthanate Phases. ***Inorg. Chem.***, v. 8, No. 5, p. 1096–1101, 1970.

44 SHANNON, R. D.; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. ***Acta Crystallogr. A***, v.32, p. 751, 1976.

45 THOMA, R. E.; WEAVER, C. F.; FRIEDMAN, H. A.; INSLEY, H.; HARRIS, L. A.; YAKEL, JR. H. A. Phase Equilibria in the System LiF – YF_3. ***J. Phys. Chem.***, v. 65, p. 1096–1099, 1961.

46 PEIJZEL, P. S.; MEIJERINK, A.; WEGH, R. T.; REID, M. F.; BURDICK, G. W. A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide íons. ***J. Solid State Chem.***, v. 178, p. 448-453, 2005.

47 RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T. Os diagramas de fases dos sistemas LiF-GdF_3 e LiF-GdF_3-YF_3. In: 14°. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 2001. v. 14, p. 1601-1613. São Pedro. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais.

48 RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T. Phase Diagram of the system LiF-GdF_3-YF_3. In: 13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH, 2001, Kioto.

49 MORATO, S. P.; COURROL, L.C.; GOMES, L.; KALINOV, V.; SHADAREVICH, A. Me^{2+}-OH- Complex Control in Lithium Fluoride. ***Phys. Stat. Sol. B***. 163, K62, 1991.

50 GUGGENHEIM, G. Growth of highly perfect fluoride single crystals for optical masers. ***J. Appl. Phys.***, v. 342, p. 482-2485, 1963.

51 ROBINSON, M.; CRIPE, D. M. Growth of Laser-Quality Rare-Earth Fluoride Single Crystals in a Dynamic Hydrogen Fluoride Atmosphere. ***J. Appl. Phys.***, v. 37, p. 2072-2074, 1966.

52 PASTOR, R. C.; ARITA, K. Crystal Growth of Alkaline Earth Fluorides in a Reactive Atmosphere. ***Mat. Res. Bull.*** v.10, p. 493-500, 1975.

53 PASTOR, R. C.; ROBINSON, M. Crystal Growth of Alkaline Earth Fluorides in a Reactive Atmosphere: part III. ***Mat. Res. Bull.*** v.11, p. 1327-1334, 1976.

54 PASTOR, R. C.; ROBINSON, M.; BRAUNSTAIN, M. Crystal Growth of Alkaline Earth Fluorides in a Reactive Atmosphere: part IV. ***Mat. Res. Bull.***, v.15, p. 469-475, 1980.

55 PFANN, W.G. Principles of zone refining. ***Trans. AIME J. Metals.***, v.7 p. 747-753, 1952.

56 PFANN, W. G. ***Zone Melting***. New York, John Wiley & Sons, Inc.1958.

57 RODWAY, G. H.; HUNT, J. D. Optimizing zone refining. ***J. Crystal Growth***, v. 97, p. 680-688, 1989.

58 CHEUNG, N.; BERTAZZOLI, R.; GARCIA, A., Numerical and Experimental Analysis of an Approach Based on Variable Solute Distribution Coefficients During Purification by Zone Refining. ***Separation and Purification Technology***, v. 52, p. 504-511, 2007.

59 LORD, N. W. ***Trans. A.I.M.E***. 197 (1953) 1531, apud Ed. Pamplin, B. R. ***Crystal Gowth***, Pergamin Press, London, 1975.

60 REISS, H. ***Trans A.I.M.E***. 197 (1954) 1054, apud Ed. Pamplin, B. R. ***Crystal Growth***, Pergamin Press, London, 1975.

61 ESPIRITO SANTO, A. M. ***Síntese e purificação de fluoretos para o crescimento de matrizes laser ativas: $BaLiF_3$ e $LiSrAlF_6$***. 1997. Dissertacao (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Sao Paulo.

62 TALIK, E. Ninetieth anniversary of Czochralski method. ***J. Alloys Compd.***, v.442, p. 70-73, 2007.

63 BUCKLEY, H. E. ***Crystal Growth***. New York, Wiley, 1951.

64 HURLE, D. T. J. ***Crystal Pulling from the Melt***. Berlin: Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1993.

65 SCHEEL, H. J. Historical aspects of crystal growth technology. ***J. Crystal Growth***, v. 211, p. 1-12, 2000.

66 TOMASZEWSKI, P. E. Jan Czochralski—father of the Czochralski method. ***J. Crystal Growth***, v. 236, p. 1-4, 2002.

67 G. K., TEAL; J. B., LITTLE, Growth of germanium crystals. ***Phys. Rev.***, 78 (1950) 647.

68 HURLE, D.T.J.; COCKAYNE, B. ***Czochralski growth, Handbook of crystal growth***, Bulk crystal growth, vol. 2a- basic technics, cap. 3, p. 99-109, DTJ Hurle ed., North-holland, 1994.

69 GUTT, W.; MAJUMDAR, A. J. ***Differential Thermal Analysis***, Ed. R.C. Mackenzie, Academic Press, Cap. 29, p. 79.1972.

70 BERGERON, C. G.; RISBUD, S. H. ***Introduction to Phase Equilibria in Ceramics***. Columbus, Ohio, The American Ceramic Society, Inc., 1984.

71 GOODHEW, P. J. ***Eletron Microscopy and Analysis***. Wykeham Publications (London) LTD, London and Winchester, 1975.

72 BELK, J.A. ***Eletron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials***. London, Applied Science Publishers LTD, 1979.

73 CULLITY, B. D. ***Elementos of X-ray crystallography***. USA, Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1956.

74 KLUG; HAROLD, P.; ALEXANDER; LEROY, E. ***X-ray diffraction procedures***. New York - Wiley, 1954. XIII, 716 For polycrystalline and amorphous materials.

75 MANNING, T. J.; GROW, W. R. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. ***The Chemical Educator***, v.2, 1997.

76 BURNHAM, C. Least squares refinement of crystallographic lattice parameters (LCLSQ), version 8.4, Harvard University, 1991.

77 SMITH, S. S.; SNYDER, R. L. F_N: A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns ans Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing. ***J. Appl. Cryst.***, v.12, p. 60-65, 1979.