

## Refino por zona de cristais de $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$

I. A. Santos<sup>1</sup>, A. H. A. Bressiani<sup>2</sup>, S. L. Baldochi<sup>1</sup>, I. M. Ranieri<sup>1</sup>

1 – Centro de Lasers e Aplicações, IPEN-CNEN/SP, Butantã, 05422-970, São Paulo, SP, Brasil.

2 – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, IPEN-CNEN/SP, Butantã, 05422-970, São Paulo, SP, Brasil.

iasantos@ipen.br

(Recebido em 15 de março de 2007; aceito em 14 de setembro de 2007)

Cristais dopados com altas concentrações de neodímio apresentam propriedades ópticas importantes para a obtenção de pulsos laser ultracurtos. Neste sentido, foi feito um estudo da formação de cristais do composto  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  pela técnica de refino por zona, já que este apresenta fusão muito próxima da congruência e mostra-se altamente promissora como matriz hospedeira para o Nd. O composto foi sintetizado a partir dos respectivos fluoretos base e em seguida foi submetido a um ciclo de fusão utilizando uma velocidade de translação da zona quente de 2,5 mm/h, durante os dois processos foi utilizada uma atmosfera fluorinante de HF. Obteve-se um lingote composto de três regiões distintas que é característico de compostos com fusão incongruente. Na caracterização física do lingote obtido foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e análise por difração de raios X. Os resultados mostraram que: a) na parte inicial do lingote ocorre a precipitação do composto  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ ; b) na parte intermediária há a formação do composto estequiométrico; e c) na parte final tem-se a segregação de LiF, resultando na formação de um eutético. Os dados de concentração de Gd, bem como os parâmetros de rede calculados para amostras retiradas das três regiões do lingote, mostraram também que houve a segregação do íon  $\text{Gd}^{3+}$  ao longo da barra. Concluiu-se que a variação de composição no composto formado inviabiliza esta técnica para a obtenção de monocristais purificados de  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ .

Palavras chave: Refino por zona, terras raras, fluoretos, gadolínio.

Doped crystals with high neodymium concentrations present important optical properties for the attainment of ultrashort laser pulses. Thus, in this work it was studied the formation of  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  crystals by the zone refining technique. Since this material presents a melting behavior near the congruence and it is a promising host for Nd doping. The compound was synthesized from the respective fluorides and afterward it was submitted to one melting cycle with a translation rate of 2.5 mm/h, an hydrofluorinant atmosphere of HF was maintained during both processes. A characteristic three-zone bar was obtained, which is characteristic of compounds with an incongruent melting behavior. The physical characterization of the ingot was carried out using differential thermal analysis, electronic scanning microscopy, energy dispersive spectrometry and by X-ray diffraction. A precipitation of the compound  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$  was observed in the first part of the ingot. In the middle a stoichiometric compound has formed, and LiF was segregated toward the end of the ingot, resulting in a eutectic phase. Gd concentration data, as well as the calculated lattice parameters for samples extracted of the three regions of the ingot, showed that the  $\text{Gd}^{3+}$  ion was also segregated toward the end of the bar. It was concluded that due to the composition variation along the bar, this technique is not suitable for the purification of  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ .

Key words: Zone refining, rare-earth, fluorides, gadolinium.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente a busca por matrizes para lasers de estado sólido que possam gerar altas densidades de potência é impulsionada por suas possíveis aplicações em diversas áreas, tais como: processos de ablação não térmica de materiais inorgânicos e biológicos; monitorações do meio ambiente pela técnica LIDAR (Light Detection and Ranging), geração de raios X; fusão termo-nuclear; e, em geral, na pesquisa científica. Para o desenvolvimento de cristais de fluoretos que apresentem estas características, se faz necessário o estudo de composições químicas mais complexas e que resultem em novas fases. Neste sentido, investigamos a formação de cristais de  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ , já que estudos anteriores do comportamento de fusão deste material mostraram que este apresenta uma fusão próxima da congruência [1, 2]. A presença do gadolínio nesta matriz a torna adequada para a dopagem com altas concentrações de neodímio.

O estudo do composto  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ , utilizando a técnica de refino por zona [3], permitiu observar a formação de novas fases resultantes do processo de solidificação fora do equilíbrio, bem como obter parâmetros termodinâmicos e as condições experimentais ideais para o processo de refino. Em um estudo anterior, utilizando-se uma velocidade de translação da zona fundida de 4 mm/h, obteve-se um lingote com a estrutura típica de compostos com fusão incongruente [4]. Verificou-se que na região inicial do lingote havia a formação da fase  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  ( $x < 0,5$ ) e de um precipitado de terra rara com composição definida, o composto  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ . A eficiência da formação do composto estequiométrico foi de 30% em massa. A região final era caracterizada pela presença de um eutético ( $\text{LiF} + \text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ ), resultante da segregação de LiF na zona líquida.

Neste trabalho a velocidade de translação da zona quente foi reduzida para 2,5 mm/h com o objetivo de propiciar uma homogeneização mais eficiente e aumentar o tempo de reação entre os componentes na zona fundida. Com estas condições esperava-se obter uma região maior de material com composição estequiométrica. Na caracterização física do lingote obtido foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial (DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e análise por difração de raios X (DRX).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do composto  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  utilizou-se LiF purificado pela técnica de refino por zona a partir do reagente comercial (Aldrich, 99,9%), no Laboratório de Crescimento de Cristais do CLA/IPEN. No processo de purificação do LiF foram realizados 4 ciclos de fusão a uma velocidade de 4,0 cm/h e dois ciclos a 2,0 cm/h. Os trifluoretos de gadolínio e lutécio ( $\text{GdF}_3$  e  $\text{LuF}_3$ ) utilizados foram de origem comercial e de alta pureza (AC Materials 99,99%). Os materiais foram acondicionados em barquinhas de platina e inseridos no sistema de síntese, o qual é composto por um reator de platina e de um forno com uma larga faixa de temperatura constante. O processo de síntese do composto  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  foi realizado sob um fluxo de argônio e ácido fluorídrico. Este último foi introduzido a partir de 600 °C e tem como função evitar a degradação dos fluoretos, mantendo uma atmosfera anidra [5, 6, 7]. O argônio foi utilizado durante todo o processo de síntese como gás de arraste para eliminação impurezas decorrentes da pirólise da água e do oxigênio presentes no sistema ou resultantes da reação do HF com os fluoretos.

A purificação do composto  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  sintetizado foi realizada pela técnica de refino por zona em apenas um ciclo e a uma velocidade de translação de 2,5 mm/h, sob atmosfera mista de argônio e HF. A massa inicial de material foi de 150 g e o comprimento da zona quente era de aproximadamente 2 cm. Não foram observadas perdas de massa durante os processos de síntese e purificação do composto.

O sistema de refino por zona utilizado constitui-se basicamente por um reator de platina que permite o fluxo de HF gasoso, por um forno do tipo globar, por um sistema eletro-mecânico para movimentação do forno e por um controlador de temperatura. A figura 1 mostra o esquema do sistema de refino por zona utilizado.

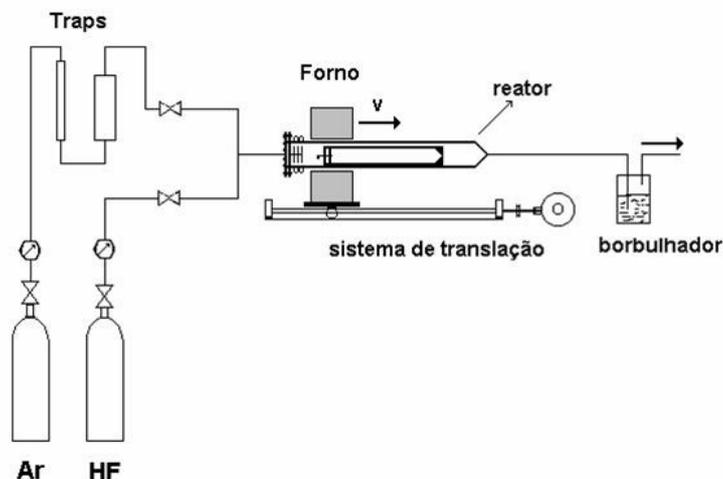


Figura 1: Esquema do sistema de refino por zona utilizado na purificação do material.

Diversas amostras retiradas ao longo do lingote purificado foram caracterizadas pelas técnicas de DTA, EDS, MEV e DRX. As curvas de DTA foram obtidas com 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; c) amostras na forma de pó com massas em torno de 50 mg. Observou-se a microestrutura das amostras em um microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30 da Philips. A composição das fases presentes em cada amostra foi medida em um espectrômetro de energia dispersiva, modelo EDXAUTO, da EDAX.

A análise por difração de raios X permitiu identificar as fases presentes nas amostras e assim comparar com os resultados da caracterização realizada por MEV. O cálculo dos parâmetros de rede para cada fase presente nas amostras foi feito pelo método dos mínimos quadrados [8]. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da marca Bruker-AXS, modelo D8 Advance. As amostras estavam na forma de pó com granulometria de 45µm. O equipamento operou a 0,02°/passo e 5 segundos por passo, com uma variação angular de 18 a 70 graus.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O lingote obtido fusão zonal apresentou um caráter de fusão incongruente (figura 2). Nos primeiros três centímetros o lingote é opaco (entre as amostras 1 e 2), à medida que o processo entra em um regime estacionário e o LiF vai sendo segregado no líquido a barra torna-se translúcida (entre as amostras 3 e 5). A região visualmente transparente, relativa à formação da solução sólida do composto estequiométrico, representa cerca de 30% da massa do lingote. As amostras 6, 7 e 8 foram estudadas a fim de verificar a incorporação do íon  $Gd^{3+}$  nesta região. A região final é opaca devido à solidificação do excesso de LiF segregado durante o processo (amostras 9 e 10).

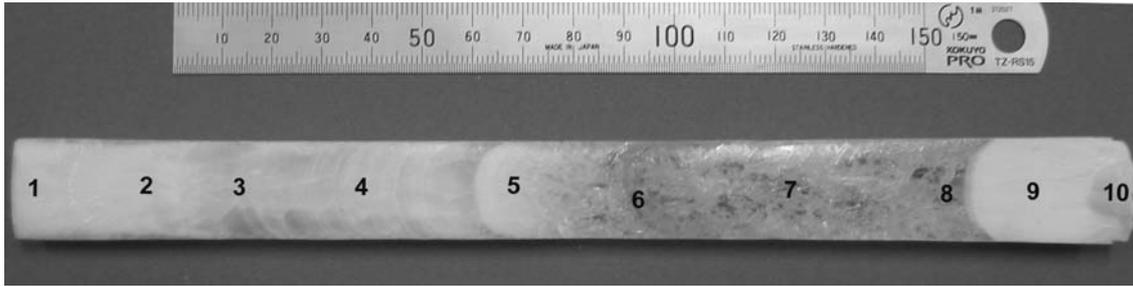


Figura 2: Lingote obtido pela técnica de refino por zona identificando as amostras de 1 a 10, que foram extraídas para caracterização.

A observação da microestrutura da região inicial do lingote apresenta duas fases, uma fase matriz de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ , com excesso de lutécio ( $x < 0,5$ ) e uma fase constituída por precipitados de trifluoreto de terras raras com composição constante ( $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ ). Nas micrografias obtidas para as amostras de 1 a 5, as regiões claras representam a fase primária de  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$  que diminui conforme as amostras se aproximam da região transparente, e a parte cinza constitui a matriz de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  (figura 3).

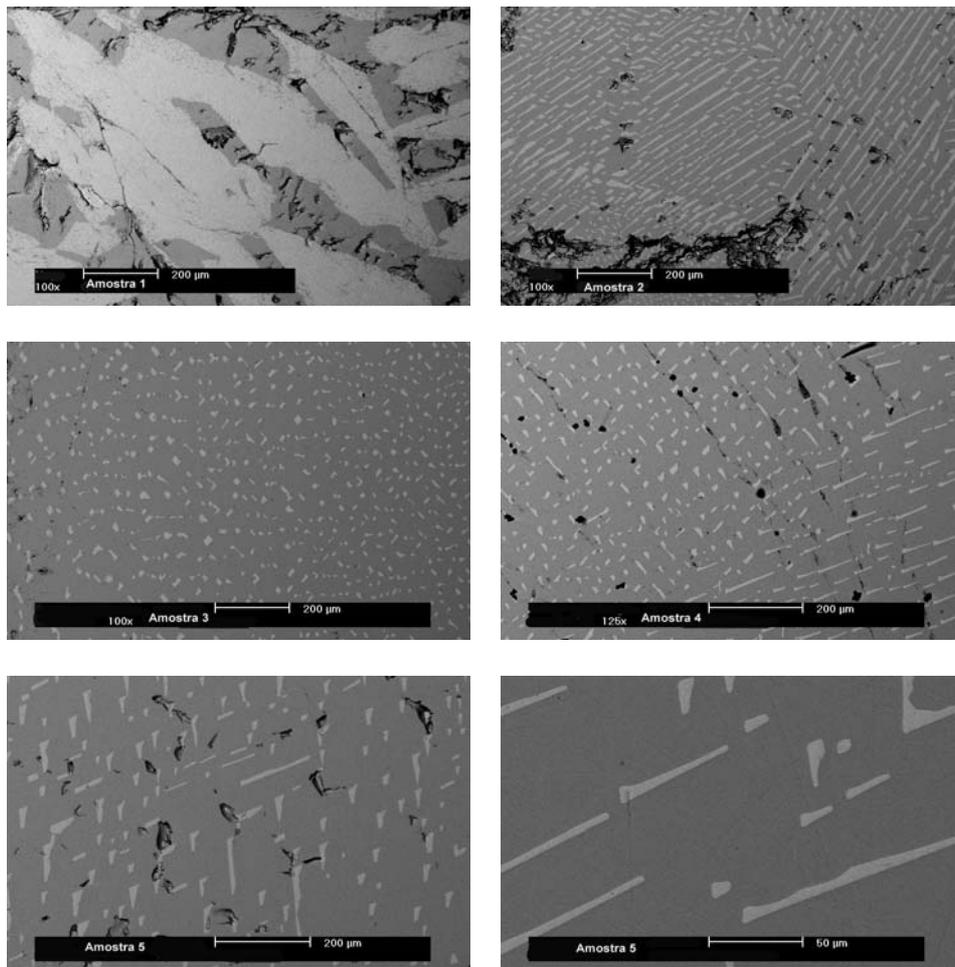


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes nas amostras de 1 a 5. As regiões cinza referem-se à fase do composto  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  e as claras ao composto  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ .

A região intermediária do lingote apresenta-se visualmente transparente, porém não é uma região monocristalina, na observação das amostras 6, 7 e 8 no microscópio óptico nota-se facilmente os contornos de grãos. A observação das mesmas amostras por MEV mostra que de fato elas são monofásicas, sendo que a apenas a amostra 8, muito próxima da parte final da região transparente, apresenta uma pequena quantidade da fase eutética ( $\text{LiF} + \text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ ) (figura 4).

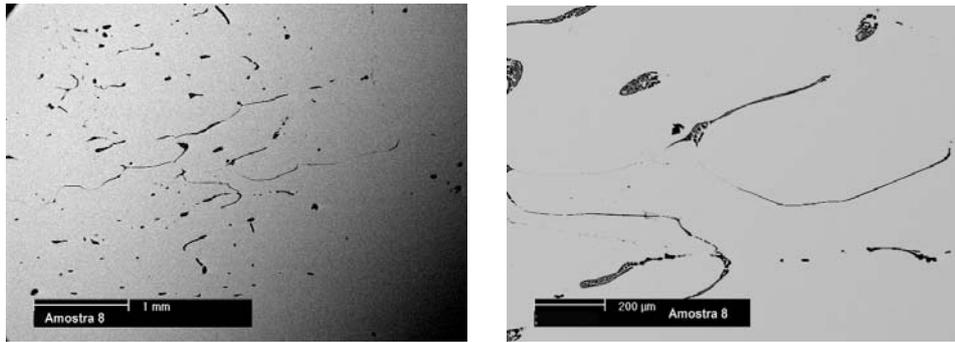


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV mostrando a microestrutura apresentada pela amostra 8, as regiões escuras são devido à formação do eutético.

A microestrutura da amostra 9 é composta por duas fases, a fase primária de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  em maior quantidade e o eutético. Nesta amostra as regiões claras são relativas ao composto e na fase eutética as regiões pretas correspondem ao  $\text{LiF}$ . As micrografias da amostra 10, que representa a última parte do lingote, mostram uma microestrutura com a presença da fase eutética em toda a extensão da amostra. A solidificação normal, que ocorre no final do lingote, dá origem a um eutético composto por várias colônias orientadas aleatoriamente (figura 5).

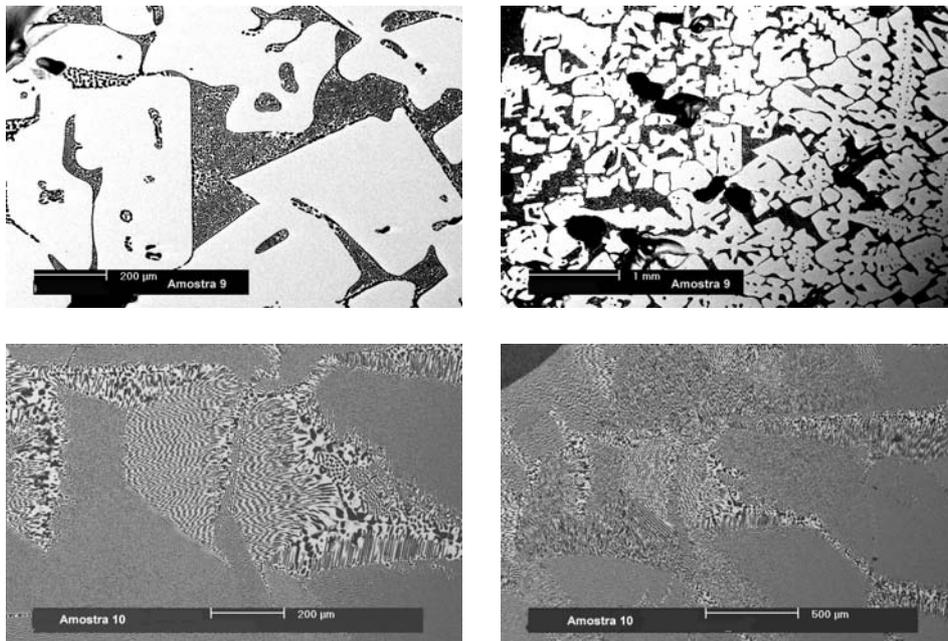


Figura 5: Micrografias obtidas por MEV para as amostras 9 e 10, caracterizadas pela presença de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  como fase primária e do eutético composto por  $\text{LiF} + \text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ .

Medidas de EDS foram feitas a fim de identificar e quantificar a composição das fases presentes nas amostras. De acordo com o que já havia sido observado anteriormente [4], o precipitado de terra rara, presente na região inicial do lingote, apresenta a mesma composição constante ( $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ ). A presença desta fase provavelmente está associada ao fato de que esta é uma região de instabilidade, inclusive pela ausência de uma semente que possa induzir uma cristalização preferencial [9]. O fluoreto de gadolínio ( $\text{GdF}_3$ ) apresenta também um acentuado efeito de super-resfriamento o que induz o processo de formação do precipitado rico neste componente [10].

Os dados de EDS para a fase matriz de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  mostram que após uma queda inicial da concentração de Gd, na região instável, este vai sendo incorporado no  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  ao longo do lingote. Observa-se que nos pontos que representam a região transparente a variação de concentração de Gd é mais acentuada, mostrando que o excesso de LiF propicia a mistura dos componentes do líquido e a incorporação das terras raras que antes precipitavam. Nesta região (amostras 6, 7 e 8) o composto  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  é formado com concentrações entre  $0,40 \leq x \leq 0,58$ . A tabela I apresenta a composição de Gd em cada fase para as várias amostras caracterizadas.

*Tabela I: Concentração de Gd (At. %) para as fases presentes em cada amostra.*

Amostra	Concentração de Gd (At. %)	
	$\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$	$\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$
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)	

A análise térmica diferencial permitiu observar o comportamento de fusão das amostras de cada região do lingote e assim determinar transformações de fases e suas temperaturas aproximadas. Nas duas primeiras amostras as curvas de DTA evidenciam a presença de dois picos endotérmicos. O primeiro refere-se à fusão da fase matriz de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  a uma temperatura por volta de  $792^\circ\text{C}$  (amostra 1) e  $800^\circ\text{C}$  (amostra 2). O segundo pico refere-se à fusão do precipitado ( $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ ) a uma temperatura de offset por volta de  $990^\circ\text{C}$  (amostra 1) e  $930^\circ\text{C}$  (amostra 2). As amostras 3, 4 e 5 apresentam apenas o pico endotérmico com temperatura onset por volta de  $800^\circ\text{C}$ , mostrando que nas condições utilizadas a DTA não foi possível detectar o pico fusão da fase  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ , devido à baixa concentração deste composto nas amostras (figura 8).

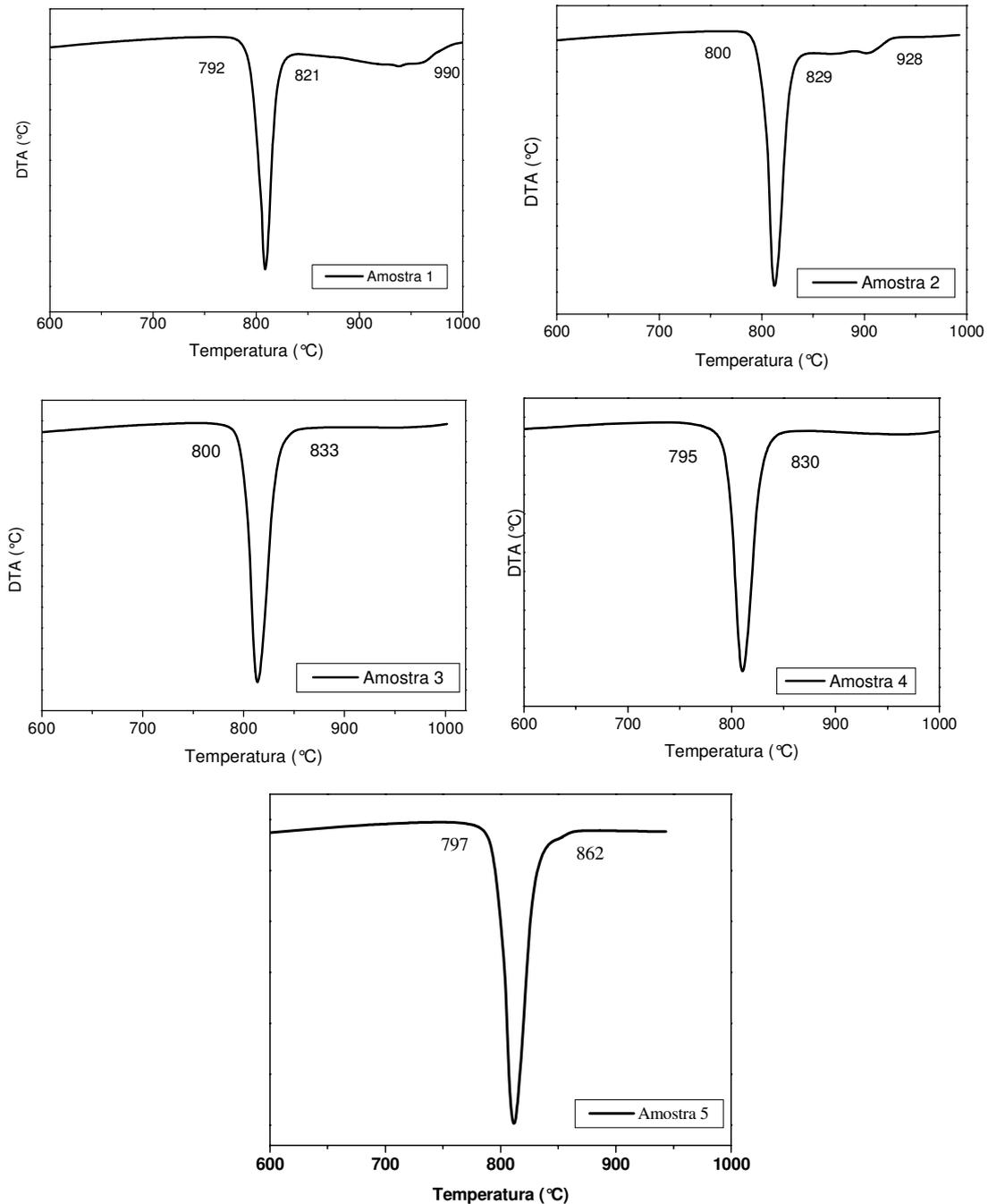


Figura 8: Curvas de DTA mostrando o comportamento de fusão das amostras numeradas de 1 a 5.

As curvas DTA para as amostras 6, 7 e 8 apresentam o pico de fusão da fase  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  a uma temperatura onset por volta de 800 °C e um pequeno pico de reação eutética com onset por volta de 686 °C, mostrando que há uma discreta decomposição do composto. A amostra 9 apresenta o pico de fusão da fase eutética ( $\text{LiF} + \text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ ) a 688 °C e a fusão do composto com offset por volta de 791 °C. A amostra 10, a última parte a se cristalizar, apresenta apenas o pico de reação eutética, mostrando que neste processo o LiF foi segregado eficientemente para o final do lingote, aumentando a precipitação do trifluoreto no início do mesmo (figura 9).

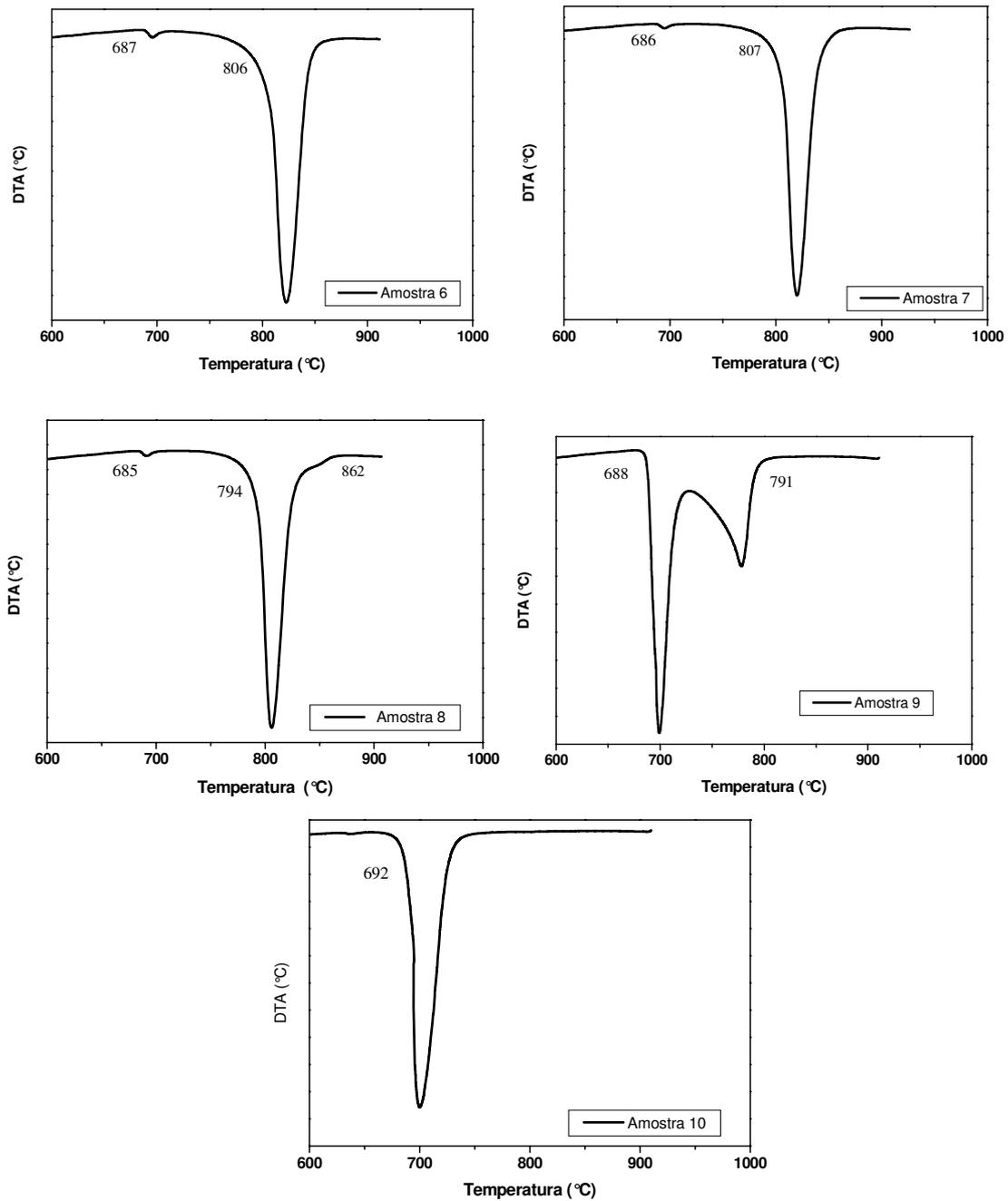


Figura 9: Curvas de DTA mostrando o comportamento de fusão das amostras numeradas de 6 a 10.

A análise por difração de raios X foi realizada para as amostras 1, 7 e 10 do lingote. Nestas amostras, que caracterizam as partes inicial, intermediária e final do lingote, foram identificadas as fases presentes e calculados os parâmetros de rede associados a cada fase. Os difratogramas apresentados na figura 10 mostram a identificação das fases presentes nestas amostras.

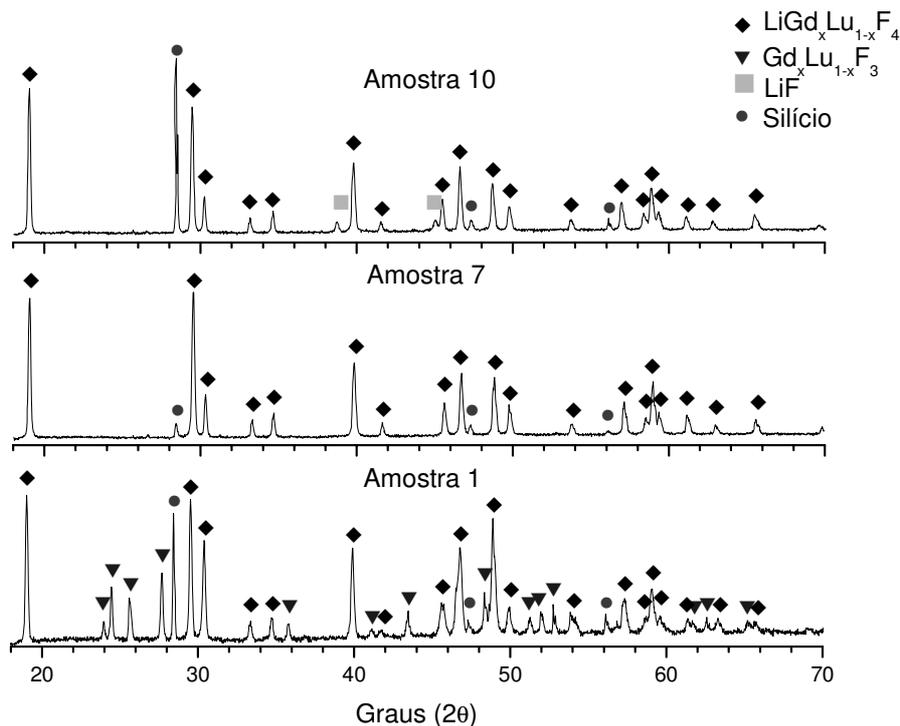


Figura 10: Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras 1, 7 e 10 mostrando a identificação dos compostos presentes nestas amostras.

No difratograma obtido para a amostra 1 foram identificados os picos referentes aos dois compostos presentes nesta região: a fase matriz de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  e o  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ . A amostra 7, que está na região de formação da solução sólida de interesse, apresenta fase única. O difratograma para esta amostra apresenta apenas os picos referentes à difração do composto  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  e do padrão de silício, como era esperado. O difratograma da amostra 10, caracterizada pela presença de uma fase eutética, apresenta os picos relativos ao  $\text{LiF}$  e ao  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ . Os parâmetros de rede do composto  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  são apresentados na tabela II.

Tabela II: Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a fase  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ .

Parâmetros de rede: $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$			
Amostra	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
1	5,163(1)	10,741(5)	286,3(3)
7	5,172(1)	10,805(3)	287,8(1)
10	5,174(1)	10,797(5)	289,0(2)

Pode-se observar, com dados apresentados para os parâmetros de rede do composto  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ , que o íon  $\text{Gd}^{3+}$  é incorporado a esta matriz ao longo do lingote, como já havia sido sugerido pelos dados obtidos por EDS.

O cálculo dos parâmetros de rede para o precipitado ( $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ ) da amostra 1 mostrou concordância com medidas anteriores [4], o que sugere uma estabilidade termodinâmica para esta fase e conseqüentemente com parâmetros de rede bem definidos (tabela III).

Tabela III: Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a fase  $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$ .

Parâmetros de rede: $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )
1	6,540(9)	6,93(1)	4,380(4)	198,6(7)

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo realizado neste trabalho mostrou que a diminuição da velocidade de translação da zona quente acentuou o comportamento de fusão incongruente do  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ . Verificou-se que a razão principal para este comportamento é a precipitação do composto  $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ , que provavelmente é devido a um efeito de super-resfriamento, o qual característico dos compostos de gadolínio.

Os dados obtidos para amostras da região transparente mostraram que há a segregação do gadolínio também nesta região. O composto de  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  é formado para concentrações variáveis de  $0,40 < x < 0,60$ , o que torna a técnica de refino por zona inadequada para purificação deste material. Em futuras experiências pretende-se utilizar uma passagem no sentido oposto para verificar se é possível redistribuir o íon de gadolínio de maneira mais uniforme.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

- 
- 1 RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L. *Phase diagram of the system LiF-Gd<sub>0,5</sub>Lu<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>*. In: 14<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth, Grenoble, França. 1:82 (2004)
  - 2 RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L.; VIEIRA JR, N. D. *Melting behavior of the system LiF-Gd<sub>0,5</sub>Lu<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>*. In: III Encontro da SBPMAT, Foz do Iguaçu, Paraná. 1:203 (2004)
  - 3 PFANN, W.G. Principles of zone Melting, *Transactions AIME, Journal of Metals*. 7:747-753 (1952).
  - 4 SANTOS, I. A.; CASTRO, A. V.; BRESSIANI, A. H. A.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M. *Obtenção de cristais de LiGd<sub>0,5</sub>Lu<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub> pela técnica de refino por zona*. In: 17<sup>o</sup> Encontro da CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, 2006. CD de resumos.
  - 5 PASTOR, R.C.; PASTOR, A. C., Crystal growth in a reactive atmosphere, *Materials Research Bulletin*. 10:117-124 (1975).
  - 6 PASTOR, R.C.; ROBINSON, M., Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere: part III, *Materials Research Bulletin*. 11:1327-1334 (1976).

- 7 PASTOR, R.C., Crystal growth of metal fluorides for CO<sub>2</sub> laser operation. I. The necessity of the RAP approach, *Journal of Crystal Growth*. 200:510-514 (1999).
- 8 BURNHAM, C., Least squares refinement of crystallographic lattice parameters (LCLSQ), version 8.4, Harvard University. (1991).
- 9 HARRIS, I. R.; SAFI, H., SMITH, N. A.; ALTUNBAS, M. The relationship between crystal growth behavior and constitution in the systems LiF – LuF<sub>3</sub>, LiF – ErF<sub>3</sub> and LiF – YF<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science*. 18:1235-1243 (1983).
- 10 SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SINITSYN, B. V.; SHAKHKALAMIAN, G. S. On the Problem of Polymorphism and Fusion of Lanthanide Trifluorides. The Influence of Oxygen on Phase Transition Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 17:191-199 (1976).