

Síntese e Purificação de KY_3F_{10}

H. M. Silva, S. L. Baldochi, I. M. Ranieri

Centro de Lasers e Aplicações - IPEN-CNEN/SP, CP 11049, 05422-970, São Paulo, SP, Brazil

hmsilva@ipen.br

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

Neste trabalho serão apresentadas as condições experimentais para a síntese e purificação do composto KY_3F_{10} . Na síntese do composto, uma mistura de composição estequiométrica de KF (25 mol%) e YF_3 (75 mol%) foi acondicionada em uma barquinha de platina e aquecida até 1000°C. O fluoreto de terra rara foi obtido a partir do óxido de ítrio comercial de alta pureza (99.99%, Aldrich), pelo processo de hidrofluorinação. O KF utilizado foi de origem comercial com 99% de pureza (Johnson Matthey). O material sintetizado apresenta-se semitransparente e é composto por grãos bem formados de KY_3F_{10} . A purificação foi realizada pela técnica de refino por zona com uma velocidade da zona quente de 4mm/h. Em ambos os processos foi utilizado um fluxo de HF+Ar para prevenir a contaminação do material com oxigênio e vapor de água. A caracterização dos materiais foi realizada utilizando-se as técnicas de análise térmica diferencial, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: cristais de fluoretos, refino por zona, KY_3F_{10}

In this work, a study of the experimental conditions for the synthesis and purification of KY_3F_{10} will be presented. In the compound synthesis a mixture with stoichiometric composition of KF (25 mol%) and YF_3 (75 mol%) was melted in a platinum boat at 1000°C. The rare earth fluoride was obtained by the hydrofluorination method from a high purity commercial yttrium oxide (99.99%, Aldrich). KF commercial powder of 99% (Johnson Matthey) purity was utilized. The synthesized material was semi transparent and composed of well-formed KY_3F_{10} grains. The purification was performed using the zone refining technique with a hot zone translation rate of 4 mm/h. Both processes were carried out under a HF+Ar flux to prevent contamination by oxygen and moisture. The characterization of the materials was carried out by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy.

Keywords: fluorides crystals, zone melting, KY_3F_{10}

1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de lasers e fósforos na região do azul e ultravioleta reativou o interesse em cristais de fluoretos. As razões pelas quais os fluoretos são adequados é que estes materiais apresentam alta transparência devido tanto à sua alta ionicidade quanto às energias de fónons baixas. Estas propriedades fazem com que estes materiais apresentem uma faixa de transmissão que vai desde o infravermelho até o ultravioleta longínquos. Ao lado destas propriedades algumas matrizes de fluoretos de terras raras possuem alta solubilidade para introdução de outros íons de terras raras. Os fluoretos têm outras vantagens quando comparados com outros materiais, como os brometos, cloretos e sulfetos que são: uma alta condutividade térmica, boas propriedades mecânicas e alta estabilidade química, além de serem em geral, menos higroscópicos [1, 2, 3, 4].

As propriedades do KY_3F_{10} têm sido estudadas por outros autores, assim como compostos similares de mesma estrutura cristalina como o $RbSm_3F_{10}$ e o KLn_3F_{10} (Ln= Ho, Dy, Er, Yb, Tm e o Tb), por exemplo, e aqui são apresentadas algumas delas: estrutura cúbica formada por dois grupos iônicos $[KY_3F_8]^{2+}$ e $[KY_3F_{12}]^{2-}$, os quais são necessários 8 para formar uma célula unitária, grupo de simetria espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225), $a = 11.553 \text{ \AA}$ e os íons de ítrio têm simetria C_{4v} à temperatura ambiente [5]. Além disso, o KY_3F_{10} é um cristal isotrópico, tem energia de fônon de 420 cm^{-1} , ponto de fusão em 980°C e o seu diagrama de fases (Fig. 1) mostra que esta fusão é congruente [6, 7]. Devido às suas características, é possível obter

cristais de KY_3F_{10} tanto volumétricos (método Czochralski) quanto na forma de fibras (μ -pulling down) [8, 9, 10].

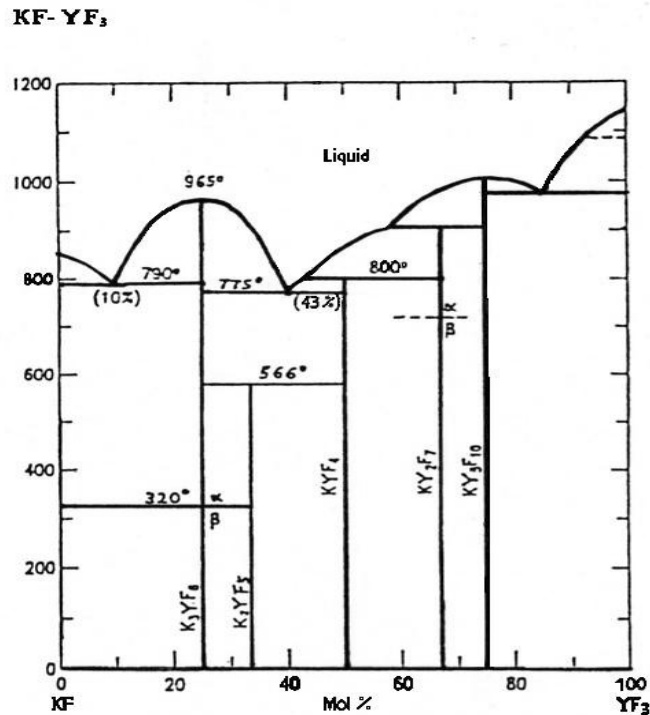


Figura 1- Diagrama de fases do sistema KF-YF₃ (ref.[7])

2- MATERIAIS E MÉTODOS

Como material de partida foram utilizados o KF (99% - Johnson Matthey) e YF₃ sinterizado através do método da hidrofluorinação a partir do Y₂O₃ (99,99% - Aldrich), utilizando o HF como atmosfera fluorinante. Para a síntese do KY₃F₁₀, uma carga com composição de 25 mol % de KF e 75mol % de YF₃ foram acondicionados em uma barquinha de platina e depois levados ao sistema de síntese. Este sistema é composto por um forno resistivo e um reator de platina. Durante o processo é utilizado um fluxo de argônio de alta pureza e de HF anidro, este último introduzido a partir de 600°C. O HF é utilizado para evitar a degradação dos fluoretos enquanto o argônio é o gás de arraste, para a eliminação dos produtos da reação do HF, como impurezas de água e oxigênio presentes no sistema ou resultantes da reação do HF com os fluoretos. O material foi aquecido até a temperatura de 1000°C.

A purificação do KY₃F₁₀ foi feita através da técnica de refino por zona com apenas um ciclo a uma velocidade de 4mm/h. Esta técnica foi introduzida por Pffan e consiste na fusão de uma pequena região (zona) de uma carga sólida de composição constante e de comprimento muito maior que a zona líquida. A zona líquida é transladada através do lingote à velocidade constante, ocorrendo assim a incorporação ou rejeição de impurezas, dependendo se estas aumentam ou diminuem o ponto de fusão do líquido. Basicamente, o sistema é constituído por um reator de platina, que permite o fluxo de argônio e de HF gasoso, por um forno tipo global, por um sistema eletro-mecânico para movimentação do forno e por um controlador de temperatura.

Diversas amostras da barra purificada foram caracterizadas por análise térmica diferencial (DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS) e análise por difração de raios-X (DRX).

Para obter as curvas de DTA utilizou-se o equipamento de TGA-DTA modelo 2960 da TA Instruments, com fluxo de 135 cm/min de Hélio, taxa de aquecimento de 40°C/min e massa de aproximadamente 50 mg. Observou-se a microestrutura de duas amostras da barra através de um microscópio eletrônico de varredura XL30 da Philips e nesse mesmo equipamento estimou-se a composição química por EDS, utilizando-se um espectrômetro modelo EDXAUTO.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro modelo D8 Advance da Brucker-AXS. As amostras foram trituradas com granulometria de 45 μm e o equipamento operou a 0,02°/passo e 5 segundos por passo com uma varredura de 18° até 58°. A análise por DRX permitiu o cálculo dos parâmetros de rede pelo método dos mínimos quadrados de duas amostras retiradas do início e do final da barra.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na síntese do composto KY_3F_{10} já se obteve uma barra com regiões monocristalinas e outras semitransparentes devido à formação de policristais (Fig. 2).

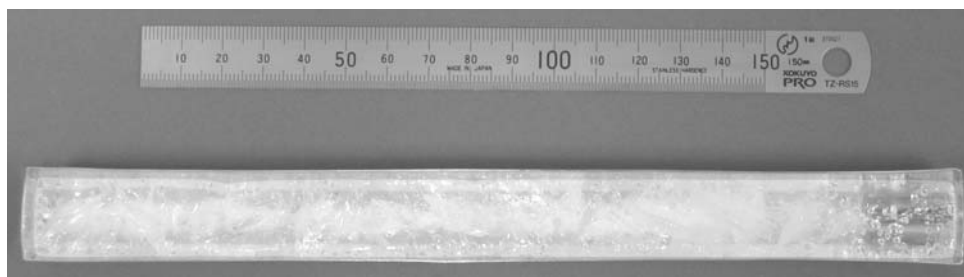


Figura 2- Barra de KY_3F_{10} sintetizada.

O lingote purificado obtido é mostrado na Figura 3, a sua massa era de 62,47g. Nota-se que aproximadamente a metade inicial do lingote apresenta-se transparente e com a presença de algumas bolhas decorrentes do aprisionamento de gás durante o processo de fusão. Porém, à medida que se aproxima do final da barra, houve ocorrência de manchas esbranquiçadas, rugosidade na superfície e, já na parte final, segregação de uma substância de cor amarela. Posteriormente constatou-se, por MEV e EDS, que se tratava de um composto de níquel. Durante o processo de resfriamento o lingote clivou em algumas regiões em planos perpendiculares ao eixo da barra. Na figura abaixo são mostradas as regiões da quais foram retiradas as amostras para a caracterização do material. O plano de clivagem foi determinado, pelo método de Laue como sendo o plano (111).

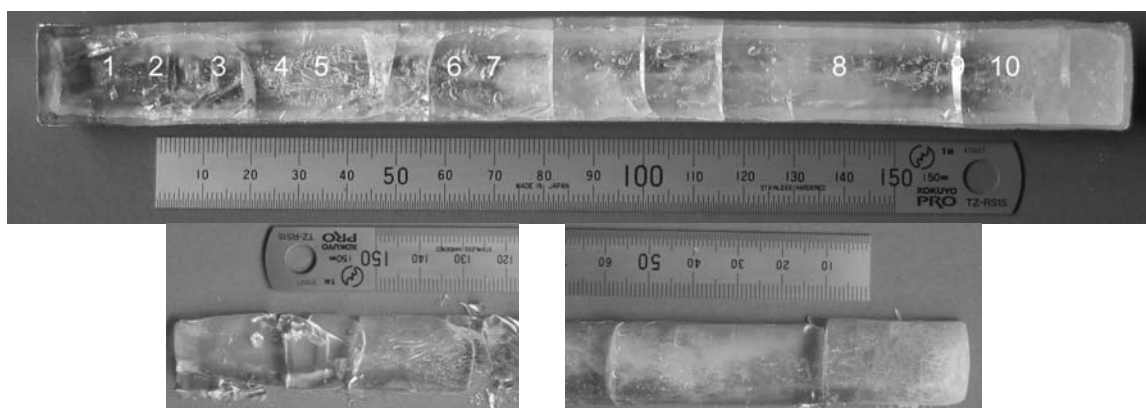


Figura. 2- Barra purificada através da técnica de refino por zona. A figura superior mostra o lingote obtido e as inferiores mostram detalhes da parte inicial e final.

A caracterização por MEV e EDS foi realizada para duas amostras, uma da região intermediária (amostra 6) e outra do final do lingote (amostra 10). A amostra 6 foi retirada de uma região da barra que apresentava uma mancha esbranquiçada, aparentemente devido à precipitação de um dos componentes ou à formação de microbolhas. Ao ser observada em um microscópio óptico notava-se somente uma coloração marrom nesta região, provavelmente devido ao espalhamento da luz. A amostra 10, localizada no final da barra, foi escolhida por apresentar uma coloração amarela bem intensa, o que não era esperado para este material.

Não foi possível identificar a origem da formação dos defeitos na amostra 6, porém na amostra 10 verificou-se a formação de uma nova fase na bordas da amostra (Figura 3).

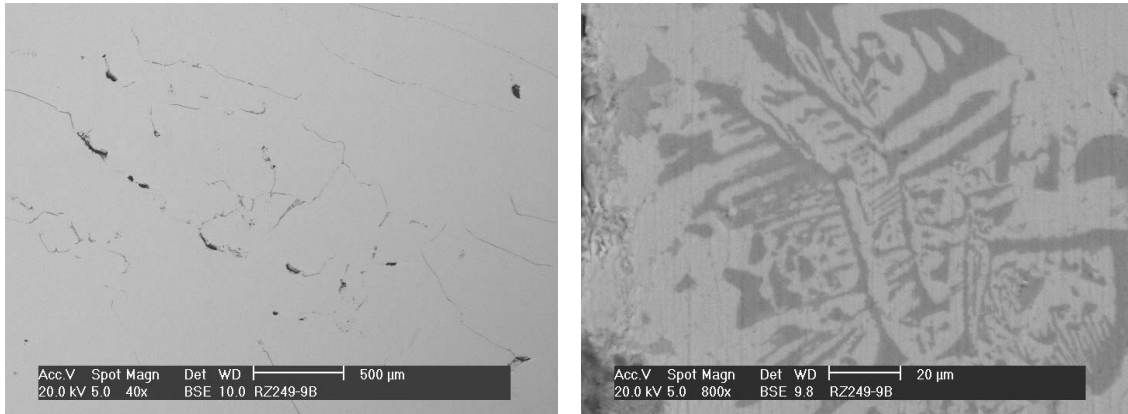


Figura. 3- Micrografias da amostra 10. As regiões mais escuras indicam a formação de uma nova fase

As composições das amostras obtidas por EDS indicaram que na amostra 6 e na matriz da amostra 10, a proporção atômica de K:Y é de 1:3, o que corresponde à fase KY_3F_{10} , enquanto que na região cinza escuro da amostra 10 foi detectada a presença de níquel, com uma proporção K:Ni muito próxima de 1:1 (Figura 4). A presença de níquel nesta região assinala que houve a contaminação do composto durante o processo, mas que este é eficientemente eliminado no final do lingote. Esta contaminação provavelmente foi devido a impurezas advindas do cilindro de HF que é confeccionado em monel.

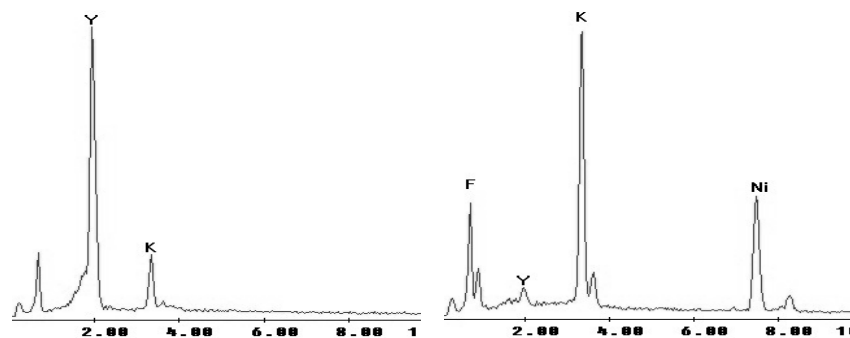


Figura 4- Espectros de energia das amostras 6 e 10 respectivamente.

Curvas de DTA foram obtidas para 6 amostras em diferentes regiões da barra purificada. Verificou-se que as amostras de números 2 a 8 apresentaram pontos de fusão em

989°C (temperaturas de onset), enquanto que nas amostras 9 e 10, as quais têm forte coloração amarela, o ponto de fusão caiu para 979°C e 972°C respectivamente (Figura 5).

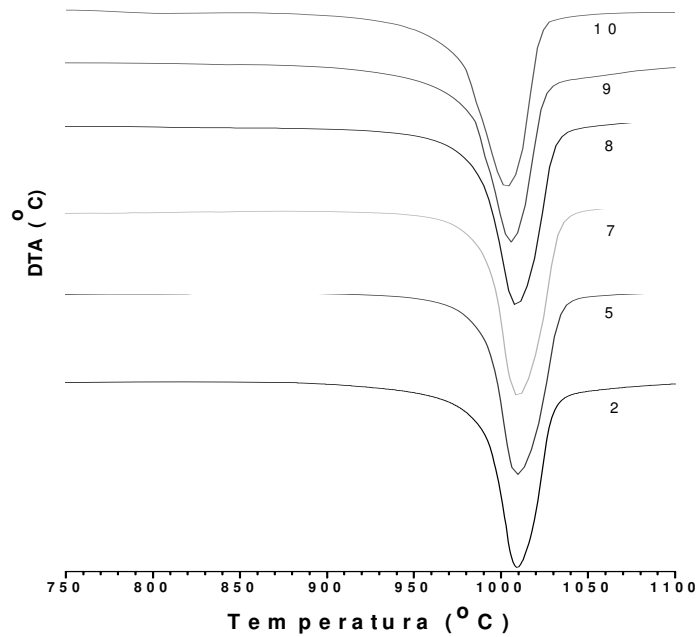


Figura 5- Curvas de DTA para diferentes regiões da barra

As amostras 9 e 10 apresentaram picos adicionais com temperaturas de onset de 833 e 753°C respectivamente (Fig. 6). Estes dados de DTA confirmam a presença de novas reações na região final do lingote, como resultado da segregação das impurezas para o final da barra e demonstram a eficiência do processo de refino por zona para este material.

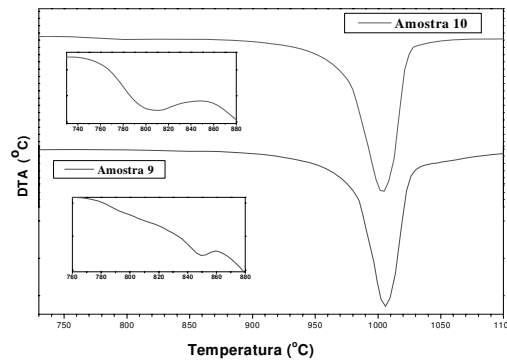


Figura 6- Curvas de DTA para as amostras 9 e 10

Duas amostras bastante representativas do lingote foram utilizadas para caracterização por DRX. Após tritura-las, a elas foram acrescentados 7%, em massa, de silício, na fase cúbica, a ser usado como padrão interno para as devidas correções. No difratograma da amostra 1 foram obtidos somente os picos relativos à formação da fase estequiométrica do KY_3F_{10} , enquanto que o difratograma da amostra 10 apresentou 4 picos adicionais (Fig. 7). A indexação destes resultou na identificação da fase $KNiF_3$, que é a fase da região mais escura da micrografia da figura 3.

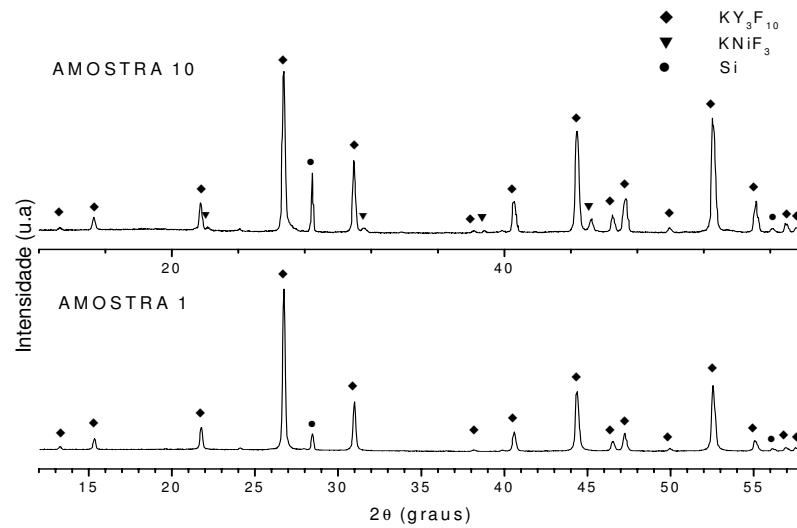


Figura 7- Difratoograma de raios X mostrando os picos identificados relativos ao KY_3F_{10} , $KNiF_3$ e Si.

Os parâmetros de rede calculados para as fases presentes nas duas amostras são apresentados na tabela 1 e estão em concordância com os citados na literatura.

Tabela 1- Parâmetros de rede obtidos para as amostras 1 e 10.

	Amostra 1		Amostra 10	
	Literatura	este trabalho	Literatura	este trabalho
KY_3F_{10}	11.5541(8) [11] 11,54315 (1) [12]	11.549 (1)		11.543 (1)
$KNiF_3$			4.0115(7) [13]	4.011 (3)

4-CONCLUSÕES

O KY_3F_{10} é um material que apresenta boas propriedades físicas e químicas que possibilitou, já na síntese, a obtenção de um lingote semi transparente, o que indica uma alta congruência na fusão. Ao clivar em várias regiões da barra na direção perpendicular à da barquinha, observa-se que houve uma direção preferencial de crescimento e, portanto, há formação de regiões cristalinas.

Não foi possível identificar a origem dos defeitos que visualmente se apresentam como manchas esbranquiçadas em várias regiões do lingote mesmo observando-as em um microscópio eletrônico de varredura. Porém, foi possível determinar a contaminação do material por uma quantidade razoável de níquel, o qual deu origem a uma segunda fase identificada como $KNiF_3$. A formação deste composto mostra a disponibilidade de KF para a formação do composto. Isto se deve ao fato de ser muito difícil a pesagem da quantidade correta de KF devido à sua alta higroscopicidade.

-
1. JOUBERT, M.-F., Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials, *Optical Materials* 11:181- 203 (1999).

2. VAN PIETERSON, L; REID, BURDICK, G. W.; MEIJERINK, A. $4f(n) \rightarrow 4f(n-1)5d$ transitions of the light lanthanides: Experiment and theory. *Physical Review B* 65 (2002) 045114.
3. VAN PIETERSON, L; REID, M.F.; WEGH, R.T; SOVERNA, S; MEIJERINK, A. $4f(n) \rightarrow 4f(n-1)5d$ transitions of the light lanthanides: Experiment and theory. *Physical Review B* 65 (2002) 045113.
4. LIBRANTZ, A. F. H.; GOMES, L.; TARELHO, L. V.; G.; RANIERI, I. M. Investigation of the multiphoton excitation process of the $4f(2)5d$ configuration in LiYF_4 and LiLuF_4 crystals doped with trivalent neodymium ion. *Journal Applied Physics* 95 (4):1681-1691(2004).
5. GRZECHNIK, A.; NUSS, J.; FRIESE, K.; GESLAND, J.Y.; JANSEN, M. Refinement of the crystal structure of potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} . *Zeitschrift fur Kristallographie-New Crystal Structures* 217:460-460 (2002).
6. RAPAPORT, A.; MILLIEZ, J.; SZIPOCS, F.; BASS, M.; CASSANHO, A.; JENSSEN, H. Properties of a new, efficient, blue-emitting material for applications in upconversion displays: Yb, Tm: KY_3F_{10} . *Applied Optics* 43 (35):6477-6480 (2004).
7. PHAM, A.; LEFAUCHEUR, J.; LUTTS, G.; CHAI, B.; NICHOLLS, J. Incongruent Melting Fluoride Crystals as New Laser Hosts. *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers* 15:178-184 (1993).
8. BRAUD, A.; GIRARD, S.; DOUALAN, J.L.; THUAU, M.; MONCORGE, R.; TKACHUK, A. M. Energy-transfer processes in Yb : Tm-doped KY_3F_{10} , LiYF_4 , and BaY_2F_8 single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3 μm . *Physical Review B* 61(8):5281-5292(2000).
9. SILVA, E.N.; AYALA, A.P.; GESLAND, J-Y.; MOREIRA, R.L. Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY_3F_{10} single crystals. *Vibrational Spectroscopy* 37(1):21-26 (2005).
10. YOSHIKAWA, A.; KAMADA, K.; NIKL, M.; AOKI, K.; SATO, H.; PEJCHAL, J.; FUKUDA, T. Growth and luminescent properties of Pr : KY_3F_{10} single crystal. *Journal of Crystal Growth* 285(4):445-449 (2005).
11. FRIESE, K.; KRUGER, H.; KAHLENBERG, V.; BALIC-ZUNIC, T.; EMERICH, H.; GESLAND, J.Y.; GRZECHNIK, A. Study of the temperature dependence of the structure of KY_3F_{10} . *Journal of Physics-Condensed Matter* 18(9): 2677-2687 (2006).
12. GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A.; GESLAND, J.Y. Potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} , synthesized at high pressures and high temperatures. *Solid State Sciences* 5 (5): 757-764 (2003).
13. KIJIMA, N.; TANAKA, K.; MARUMO, F. Electron-density distributions in crystal of KMnF_3 and KNiF_3 . *Acta Crystallographica B-Structural Science* 39:557-561 (1983).