



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E REFINO POR ZONA DE FLUORETOS PARA
CRESCIMENTO DE CRISTAIS LASER: BaLiF₃:Co²⁺**

ARTUR JORGE DA SILVA LOPES

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

Orientadora:
Dra. Sonia Licia Baldochi

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E REFINO POR ZONA DE FLUORETOS PARA
CRESCIMENTO DE CRISTAIS LASER: $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$**

ARTUR JORGE DA SILVA LOPES



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

Orientadora: Dra. Sonia Licia Baldochi

SÃO PAULO

2001

***Dedico esse trabalho aos meus pais
à minha irmã, à Carolina e à Jussara***

AGRADECIMENTOS

À Dra. Sonia Licia Baldochi pela confiança, incentivo e orientação segura.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Júnior por ter me acolhido no Centro de Lasers e Aplicações(CLA) do IPEN possibilitando a realização deste trabalho.

Ao Cnpq pela bolsa concedida.

À Dra Noemia M. P e a Mestre Helena Miho Shihomatsu pelas análises de Cromatografia Líquida de Alta Performace.

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

Aos técnicos mecânicos Marco Antônio e Paulo pelo apoio técnico e solicitude.

Aos colegas do CLA: Izilda, Carmem, Augusto, Luís, Gregório, Anderson, Manuel, Paulo, Fábio, Felipe, Luciano, Sandro, Daniele.

Aos colegas de faculdade: Paulo, Wander, Paulo César, Arnaud, Germano e Gustavo.

Agradeço especialmente:

A minha namorada Jussara, sempre me incentivando.

Aos meus adorados pais, Eugenio e Carolina e a minha irmã Eugenia, pelo amor, carinho, zelo sem os quais não seria possível a concretização deste trabalho.

A família Affonso, Raymundo e Lurdes e meu cunhado Ray.

Aos meus queridos familiares por estarem sempre me incentivando e torcendo pelo meu sucesso.

SÍNTESE E REFINO POR ZONA DE FLUORETOS PARA CRESCIMENTO DE CRISTAIS LASER: $\text{BaLiF}_3\text{:Co}^{2+}$

ARTUR JORGE DA SILVA LOPES

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a otimização do composto $\text{BaLiF}_3\text{:Co}^{2+}$ (BLF:Co^{2+}), destinado ao crescimento de cristais laser ativos. A principal meta foi eliminar o problema da oxi-redução observado em processos de crescimento a partir da fusão, e investigar a possibilidade de aumentar a incorporação de Co^{2+} nesta matriz. O composto BLF:Co^{2+} foi sintetizado e purificado sob atmosfera de HF. A estequiometria de partida para o BLF puro foi de 44% de BaF_2 e 56% de LiF. O material sintetizado foi utilizado em experiências de Fusão Zonal sendo neste processo estudada a incorporação e a distribuição de Co^{2+} na matriz hospedeira. Foram consideradas as hipóteses da substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$, sendo o último caso o mais provável. Para estudo da distribuição de dopante foram preparadas amostras com 1, 3 e 5 mol%. Foram avaliados os coeficientes de segregação para as diferentes dopagens.

v

**SYNTHESIS AND ZONE MELTING OF FLUORIDES
FOR LASER CRYSTALS GROWTH: BaLiF₃:Co²⁺**

ARTUR JORGE DA SILVA LOPES

ABSTRACT

In this work we studied the optimization of BaLiF₃:Co²⁺ (BLF:Co) compound aiming the crystal growth of laser crystals. The main purpose was to eliminate the oxidation problem observed during crystal growth from the melt and also to improve Co²⁺ incorporation in this host. The BLF:Co²⁺ compound was synthesized and purified under an HF reactive atmosphere. The initial composition for pure BLF was 44% BaF₂ : 56% LiF. The synthesized material was used in Zone Melting experiments allowing the study of the incorporation and distribution of Co²⁺ ions in this host. Two different hypothesis for Co²⁺ occupation site in the BLF lattice were considered: Co²⁺ → Ba²⁺ and Co²⁺ → Li⁺; the results indicated that Cobalt ions substitute the Lithium ion. Samples with 1, 3 and 5 mol % concentrations were prepared to the study of the dopant partition. Segregation coefficients were estimated for each case.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

<u>Introdução</u>	1
--------------------------------	---

CAPÍTULO 2

<u>Síntese e purificação de fluoretos</u>	4
--	---

2.1 Síntese de Fluoretos	5
---------------------------------------	---

2. 1.1 Reações gás-sólido.....	5
--------------------------------	---

2. 1.2 Processamento de materiais em atmosfera reativa.....	6
---	---

2.2 Fenômeno da segregação no crescimento.....	7
--	---

2.3 Solidificação Normal ou Direcional.....	10
---	----

2.4 Fusão Zonal	12
------------------------------	----

2. 4.1 Transporte de massa macroscópico durante a Fusão por Zona.....	18
---	----

2.5 Fusão por zona de compostos congruentes e incongruentes.....	20
--	----

CAPÍTULO 3

<u>Materiais e Métodos</u>	23
3.1 Estrutura Perovskita.....	23
3.2 A matriz BaLiF ₃ (BLF).....	25
3.3 Diagrama de Fases.....	27
3.4 A matriz BaLiF ₃ dopada com metais de transição.....	29
3.5 Lasers de metais de transição.....	30
3.6 Descrição dos Sistemas	33
3.6.1 Sistema de Síntese.....	33
3.6.2 Fusão Zonal.....	34
3.7 Métodos de caracterização	35
3.7.1 Análise Térmica.....	35
3.7.2 Difração de Raios-X (DRX).....	38
3.7.3 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Performance (HPLC).....	38

CAPÍTULO 4

<u>Resultados experimentais</u>	40
4.1 Preparação dos fluoretos base.....	42
4.2 Síntese do BLF puro e dopado.....	46
4.3 Fusão Zonal do BLF:Co ²⁺	51

CAPÍTULO 5

<u>Conclusões</u>	63
--------------------------------	----

CAPÍTULO 6

<u>Bibliografia</u>	66
----------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1	8
Diagrama de fases esquemático de um sistema binário.	
Figura 2.2	9
Concentração de soluto na interface sólido –líquido versus distância para o caso em que a fase solidificada rejeita o soluto, sendo $k < 1$	
Figura 2.3	10
Diagrama esquemático da Solidificação Normal.	
Figura 2.4	12
Concentração de soluto após Solidificação Normal ^[33] versus fração solidificada: (a) mistura completa no líquido, (b) mistura parcial no líquido e (c) sem agitação no líquido, transporte ocorrendo somente pela difusão.	
Figura 2.5	13
Diagrama esquemático da técnica de Fusão Zonal.	
Figura 2.6	14
Diagrama de fases de um composto binário para (a) o soluto abaixa o ponto de fusão do composto e (b) o soluto eleva o ponto de fusão do composto.	
Figura 2.7	17
Concentração relativa de impurezas versus distância, após 20 passagens o sistema tende a distribuição limite ^[42] .	
Figura 2.8	19
Formação e avanço da zona fundida em um nível uniforme do lingote. Transporte de matéria gera uma diferença das alturas devido as diferenças das densidades.	
Figura 2.9	20
Lingote inclinado sob um ângulo crítico para que não haja transporte de massa	
Figura 2.10	21
Diagramas de um composto binário de fusão congruente: (a) Diagrama de fases; (b) Concentração versus comprimento no lingote após uma única passagem da zona de fusão, utilizando-se da técnica de Fusão Zonal.	
Figura 2.11	22
Diagramas de um composto binário de fusão incongruente:	

(a) Diagrama de fases; (b) Concentração versus comprimento no lingote após uma única passagem da zona de fusão, utilizando-se da técnica de Fusão Zonal.

CAPÍTULO 3

Figura 3.1	24
Estrutura de uma perovskita descrita por um empilhamento tridimensional de octaedros MF_6 .	
Figura 3.2	26
Célula unitária de uma estrutura perovskita b) Célula unitária da estrutura do $BaLiF_3$ com parâmetro de rede igual a 3,995 Å.	
Figura 3.3	28
Diagrama de fases do sistema $BaF_2 - LiF$ por Neuhaus et al ^[53] .	
Figura 3.4	28
Diagrama de fases do sistema $BaF_2 - LiF$ por Agulyanskii et al ^[55] .	
Figura 3.5	31
Representação das energias e dos comprimentos de onda. ^[23]	
Figura 3.6	34
Diagrama do sistema de síntese.	
Figura 3.7	35
Diagrama do sistema de Refino por Zona.	
Figura 3.8	37
Diagrama do sistema de DTA/TG.	

CAPÍTULO 4

Figura 4.1	41
Diagrama do sistema de blocos da obtenção do BLF puro e dopado.	
Figura 4.2	44
Perfil de temperatura do forno de síntese com reator de Platina: (a) medido à $T_{SP} = 850^\circ C$; (b) medido à $T_{SP} = 900^\circ C$ na região de posicionamento da navícula.	
Figura 4.3	45
Perfil de temperatura do forno de síntese com reator de Níquel. (a) medido à $T_{SP} = 860^\circ C$; (b) medido à $T_{SP} = 900^\circ C$ na região de posicionamento da navícula.	

Figura 4.4	48
Lingote de BLF:Co ²⁺ preparado: (a) a partir da substituição Co ²⁺ → Ba ²⁺ ; (b) a partir da substituição Co ²⁺ → Li ⁺ .	
Figura 4.5	50
Curvas DTA e TG obtidas de amostras dos lingotes de: (a) BLF:Co ²⁺ considerando-se a substituição Co ²⁺ → Ba ²⁺ ; (b) BLF:Co ²⁺ considerando-se a substituição Co ²⁺ → Li ⁺ .	
Figura 4.6	51
Lingote de BLF puro após FZ. (FZ # 0).	
Figura 4.7	53
Lingotes de BLF:Co ²⁺ após FZ:	
(a) dopagem Co ²⁺ → Ba ²⁺ (FZ # 1), (b) dopagem Co ²⁺ → Li ⁺ (FZ # 2).	
Figura 4.8	57
(a) Lingote de BLF:Co ²⁺ após FZ com 1 mol%. (FZ # 3).	
(b) Lingote de BLF:Co ²⁺ após FZ com 5 mol%. (FZ # 4).	
Figura 4.9	60
Distribuição de Co ²⁺ ao longo do lingote de BaLiF ₃ :Co ²⁺ refinado com concentração nominal de 3mol% de Co ²⁺ supondo a substituição Co ²⁺ → Li ⁺ .	
Figura 4.10	61
Distribuição de Co ²⁺ ao longo do lingote de BaLiF ₃ :Co ²⁺ refinado com concentração nominal de 5mol% de Co ²⁺ . a) Para o comprimento total do lingote (L); b) Para o comprimento da região cristalina (L*).	

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	25
Propriedades físicas do cristal BaLiF ₃ .	
Tabela 3.2	32
Fluoretos dopados com íons de metais de transição nos quais a ação laser já foi demonstrada. (T.A. = temperatura ambiente) ^[23]	

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1	55
Dados das experiências de FZ.	
Tabela 4.2	56
Medidas da concentração de dopante no lingote FZ#2 (C ₀ = 3 mol%; substituição Co ²⁺ →Li ⁺).	
Tabela 4.3	56
Medidas da concentração de dopante no lingote FZ#1 (C ₀ = 3 mol%; substituição Co ²⁺ →Ba ²⁺).	
Tabela 4.4	59
Medidas da concentração de dopante no lingote FZ#4 (C ₀ = 5 mol%; substituição Co ²⁺ →Ba ²⁺)	
TABELA 4.5	62
Valores do coeficiente de distribuição do Cobalto no BLF .	

CAPÍTULO 1 : Introdução

O BaLiF₃ (BLF) é uma fluoroperovskita invertida com estrutura cúbica (Pm3m), onde o íon monovalente Li⁺ encontra-se no centro de um octaedro F₆ e o íon divalente Ba²⁺ encontra-se em um sítio de coordenação 12^[1,2]. É um composto não higroscópico, altamente estável, não apresenta mudança de fase estrutural e tem ponto de fusão relativamente baixo (826^oC). Este cristal dopado com diferentes elementos tem encontrado diversas aplicações práticas.

Chang- Tai Xia et al.^[3] estudaram a matriz BaLiF₃ dopada com Eu²⁺ como um absorvedor de raios-X, como uma alternativa promissora aos filmes convencionais usados nos sistemas de diagnóstico. Outra aplicação pesquisada, desta vez na matriz dopada com Ce³⁺^[4], envolve o desenvolvimento de cintiladores inorgânicos rápidos. Esta matriz tem tanto uma componente da luminescência rápida como uma lenta comportamento este interessante para o caso de intensos campos de radiação que ocorrem na física de partículas. O cristal BLF apresenta ainda grande semelhança com as matrizes KMgF₃^[5] e KZnF₃^[6], as quais já apresentaram ação laser quando dopadas com íons de metais de transição divalentes (Co²⁺ e Ni²⁺). Por esta razão a mesma tem sido também investigada,

dopada com metais de transição, para determinação de seu potencial como laser de estado sólido.

Prado et al.^[7,8] realizaram estudos espectroscópicos do BLF:Pb²⁺ visando a determinação do seu potencial como laser de centro de cor. Medidas das propriedades ópticas do BLF:Ni²⁺^[9,10,11] demonstraram que o íon Ni²⁺, quando introduzido nesta matriz dá origem à três bandas largas de emissão. Uma dessas bandas caracteriza este cristal como potencial candidato a laser de estado sólido vibrônico. Duarte et al.^[12,13,14], em investigações sobre as propriedades espectroscópicas do BaLiF₃ dopado com Co²⁺, concluíram que a ação laser neste cristal é possível à baixas temperaturas (77K) com emissão na região espectral de 1,5 µm.

Santo e colaboradores^[15,16] obtiveram cristais de BLF:Co²⁺ pela técnica de crescimento Czochralski^[17] considerando a substituição do íon Co²⁺ ao sítio do íon Ba²⁺. A dopagem foi realizada diretamente no forno Czochralski pela adição de CoF₂. Seus resultados mostraram uma baixa incorporação do cobalto na matriz, entretanto, foi relatada à formação de um filme metálico sobre o líquido em fusão durante o processo de crescimento, o qual pode ter contribuído para a baixa incorporação do cobalto no BLF.

O objetivo deste trabalho é o estudo da síntese e purificação do BLF:Co²⁺, com diferentes concentrações, visando a otimização do crescimento deste cristais para testes de ação laser. A principal meta é eliminar o problema de oxiredução, observado no crescimento Czochralski, e verificar a possibilidade de aumentar a incorporação do Co²⁺ nesta matriz. Foram sintetizados lingotes de BLF:Co²⁺ dopados nas concentrações de 1, 3 e 5mol%. O material sintetizado foi utilizado em experiências de Fusão por zona sendo neste processo estudada a incorporação e a distribuição do Co²⁺ na matriz hospedeira, sendo estimados os coeficientes de segregação para as diferentes concentrações.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão teórica dos processos de síntese e purificação de fluoretos. No capítulo 3 são discutidas as características da matriz BLF e também são descritos os sistemas experimentais e métodos de caracterização utilizados. No capítulo 4 são discutidos a otimização na obtenção do BLF:Co²⁺ e no capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO 2 : Síntese e Purificação de Fluoretos

Para aplicação em lasers de estado sólido é necessário que o cristal fluoreto tenha uma alta qualidade óptica. A preparação de cristais fluoretos com alta qualidade óptica e estrutural esta diretamente relacionada às condições de crescimento e a pureza do material de partida. A escolha de sais ultra-puros nem sempre assegura a pureza necessária dos fluoretos, primeiro porque fluoretos em geral são sensíveis à umidade e ao Oxigênio, ambos presentes em ambiente normal de trabalho, e sua manipulação sem procedimentos adequados pode resultar em contaminação. Segundo porque fluoretos comerciais raramente apresentam o grau de pureza necessário em relação a impurezas de oxigênio. A contaminação de fluoretos por vapores d'água e Oxigênio pode resultar em perda de transparência óptica, formação de agregados e centros espalhadores de luz, o que reduz a eficiência da ação laser em uma matriz. Devido a esses problemas que foram relatados, os compostos fluoretos em geral, são sintetizados e/ou tratados sob atmosferas reativas previamente a sua utilização no crescimento de cristais^[18]. A seguir são apresentados alguns conceitos relacionados a preparação de fluoretos ultra-puros.

2.1. Síntese de Fluoretos

2.1.1. Reações gás-sólido

Em geral, fluoretos simples tais como: CaF_2 , BaF_2 e LiF são crescidos diretamente de compostos comerciais após um tratamento para eliminar umidade e impurezas derivadas de Oxigênio. Entretanto, a síntese de alguns destes fluoretos em laboratório a partir de óxidos ou carbonatos resulta em vantagens, principalmente no caso de sua utilização na preparação de compostos mais complexos.

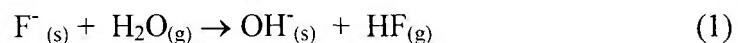
A contaminação de fluoretos na presença de água e Oxigênio ocorre devido ao fato dos íons F^- , OH^- e O^{2-} apresentarem raios iônicos similares, sendo portanto facilmente substituíveis na rede cristalina. Compostos sintetizados em laboratório a partir de reações gás-sólido são sinterizados em lingotes compactos reduzindo a área de exposição e a probabilidade de contaminação quando comparada ao material comercial na forma de pó. Além disto, óxidos e carbonatos comerciais tem custo em geral, duas vezes inferior aos respectivos fluoretos, o que resulta em redução de custos com matéria-prima.

Através das reações gás-sólido pode-se obter fluoretos em condições estritamente anidras. A técnica mais comum consiste no aquecimento do material sob um fluxo de HF gasoso à altas temperaturas. A reação de hidrofluorinação ocorre a uma temperatura menor do que a temperatura de fusão do composto final e requer um aparato experimental relativamente simples^[19]. O material de partida, em geral, óxidos ou carbonatos, é colocado em navículas de platina ou carbono vitrificado e introduzido em reatores de níquel ou platina. A hidrofluorinação é feita sob fluxo de uma mistura gasosa de HF e um gás inerte previamente desidratado e livre de Oxigênio. A atmosfera dinâmica permite o arraste dos produtos voláteis da reação.

O fluoreto de Bário utilizado neste estudo foi obtido a partir da hidrofluorinação do carbonato de Bário.

2.1.2. Processamento de materiais em atmosfera reativa

Conforme mencionado no item anterior, fluoretos simples podem ser crescidos a partir de compostos comerciais previamente tratados. Este tratamento consiste, em geral, no aquecimento dos compostos sob atmosfera reativa^[20]. Durante o processamento de um fluoreto a contaminação pode ocorrer por hidrólise. Esta reação pode ser descrita através da equação (1):



Na presença de água o íon F^- na fase condensada é substituído pelo íon OH^- com a produção do fluoreto de hidrogênio gasoso. Isto ocorre devido a similaridade de raios iônicos do F^- com o OH^- . Pode-se medir a contaminação de fluoretos pela razão de concentrações (C) do íon OH^- em relação ao íon F^- , segundo a equação:

$$C = (OH^-) / (F^-) = K \cdot P(H_2O) / P(HF) \quad (2)$$

onde P representa, respectivamente, as pressões parciais de H_2O e HF , e K representa a constante de equilíbrio da reação.

A razão OH^-/F^- pode ser minimizada através do tratamento do material na presença de um agente fluorinante. Nesta técnica, conhecida como RAP^[20] (Reactive Atmosphere Processing) é fornecida uma sobrepressão de HF durante a reação descrita pela equação (1). Aumentando-se a pressão parcial de HF desloca-se o equilíbrio da reação para a

esquerda, diminuindo a probabilidade de contaminação de OH^- devido a reação de hidrólise e a presença de impurezas derivadas da água.

Este procedimento é também eficaz na síntese de fluoretos mais complexos, como o BaLiF_3 . A fusão de dois fluoretos ($\text{LiF} + \text{BaF}_2$) sob atmosfera reativa (HF ou CF_4) permite a obtenção de fluoretos ultra puros adequados ao crescimento de cristais laser ativos.

2. 2 Fenômeno da segregação no crescimento. ^[21, 22, 23, 24, 25]

Segregação, tanto em escala microscópica quanto macroscópica, é um dos fatores limitantes no crescimento de cristais volumétricos homogêneos a partir da fusão. Por exemplo, em aplicações eletrônicas ou optoeletrônicas, a qualidade das camadas ativas, em geral, dependem de forma direta da homogeneidade química dos substratos. A necessária distribuição uniforme de dopantes em cristais laser ativos é outro exemplo prático da necessidade de controle do fenômeno de segregação. As restrições impostas pelas aplicações potenciais de cristais volumétricos torna necessário o conhecimento do fenômeno da segregação nos processos de preparação de materiais.

Uma aproximação bastante utilizada para compreensão da segregação é baseada no estudo dos fenômenos de transporte. Neste tratamento é introduzido o conceito de camada limite ou camada de contorno, isto é, uma região onde ocorrem todas as modificações significativas de composição nas proximidades da interface de crescimento.

Para o entendimento do conceito de segregação e camada de contorno aplicado a um processo de solidificação controlada, consideremos um diagrama de fases esquemático, conforme mostrado na figura 2.1. Se a concentração inicial da solução é C_0 , as

concentrações das fases sólida (C_s) e líquida (C_l), a uma temperatura T , podem ser determinadas através das curvas *solidus* e *liquidus* do sistema. Define-se como *coeficiente de segregação no equilíbrio* a relação:

$$k_o = \frac{C_s}{C_l} \quad (3)$$

O coeficiente de segregação pode assumir valores menores ou maiores do que a unidade, dependendo das diferentes inclinações das curvas *solidus* e *liquidus*.

Em geral, os processos de solidificação dificilmente são conduzidos a taxas suficientemente lentas que possibilitem ao sistema homogeneizar sua composição por todo o seu volume, como considerado na definição de k_o . Para taxas de crescimento maiores que zero, o sólido pode rejeitar ou incorporar impurezas (ou soluto) mais rapidamente que a difusão destes no líquido. Forma-se, então, um gradiente de concentração junto à interface sólido-líquido formando-se a chamada camada de contorno (figura 2.2).

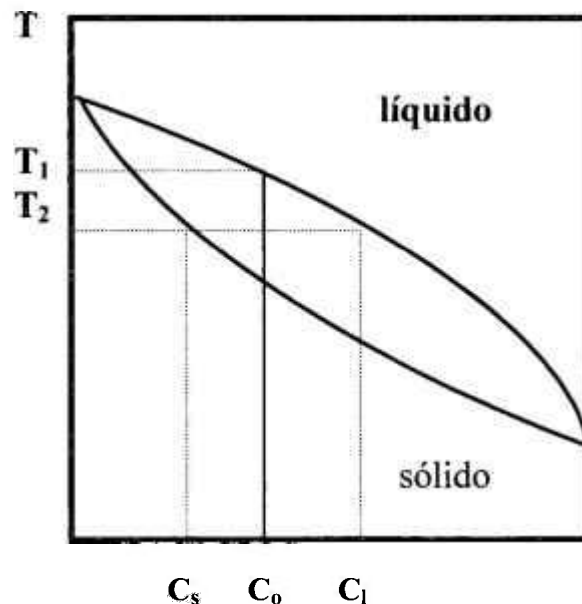


Figura 2.1. Diagrama de fases esquemático de um sistema binário.

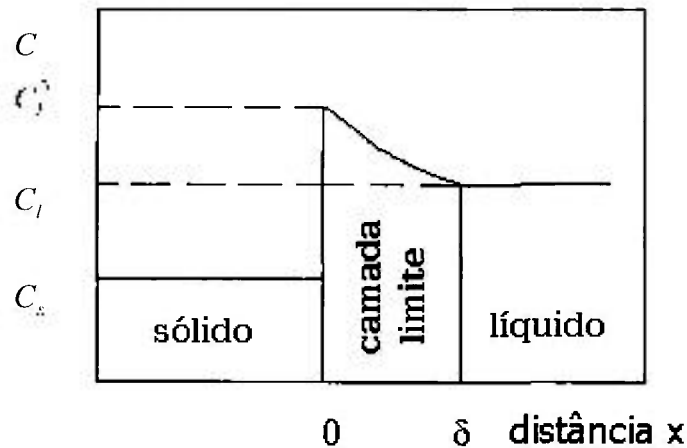


Figura 2.2 – Concentração de soluto na interface sólido-líquido versus distância, para o caso em que a fase solidificada rejeita o soluto.

Devido as considerações acima, é definido o coeficiente de distribuição na interface, k^* , dado por:

$$k^* = \frac{C_s}{C_i} \quad (4)$$

onde C_i é a concentração do soluto no líquido adjacente à interface. Havendo um equilíbrio em relação à transferência de massa na interface, o coeficiente de segregação na interface, k^* , torna-se igual ao coeficiente de segregação no equilíbrio, k_0 .

Em um processo real de cristalização, tem-se a concentração de soluto no volume total do fluido e não à concentração na região adjacente a interface. De forma a se descrever um processo de cristalização, cujo processo de distribuição de soluto no sólido ocorre para taxas finitas de crescimento no estado estacionário, longe do transiente inicial do gradiente de concentração de soluto no líquido, define-se o coeficiente de segregação efetivo, k , dado por:

$$k = k^* \cdot F \quad (5)$$

O termo F é uma função que depende dos seguintes parâmetros: taxa de crescimento, grau de miscigenação ou agitação no líquido, densidade do material e concentração de soluto nas fases sólida e líquida.

2.3 Solidificação Normal ou Direcional ^[21, 26, 27, 28]

O processo de solidificação normal consiste na fusão de todo o material e posteriormente na recristalização a partir de uma de suas extremidades (unidirecional), como mostrado na figura 2.3. A forma exata do sólido não é relevante, somente é considerada a fração g que é a fração solidificada do líquido inicial.

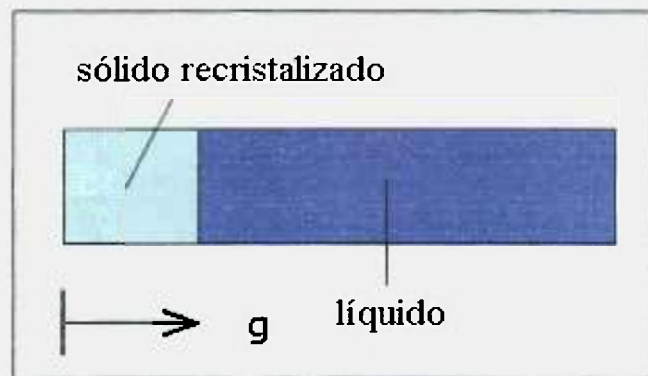


Figura 2.3 - Diagrama esquemático da solidificação normal ou direcional.

A distribuição de soluto no sólido e no líquido durante o processo de solidificação e, no sólido após a cristalização, dependerá dos parâmetros do processo de solidificação, tais como: a taxa de solidificação, ou seja, a taxa de avanço da interface sólido-líquido, o grau de mistura no líquido, o gradiente térmico na interface, a concentração inicial na amostra e a difusividade do soluto nas fases sólida e líquida.

A chamada solidificação de equilíbrio^[29], ocorre quando os gradientes de concentração e temperatura são desprezíveis. Isto implica que a taxa de solidificação é

extremamente lenta, isto é, lenta o suficiente para permitir a difusão no sólido e no líquido, de forma a eliminar qualquer gradiente de concentração. Quando um lingote de concentração C_0 começa a se solidificar, a concentração do primeiro sólido será dada pelo produto da concentração de soluto inicial e k_0 ($C_s = C_0 \cdot k_0$). Para o caso em que $k_0 < 1$, ter-se-á uma concentração menor que a inicial e, portanto, um acúmulo de soluto na fase líquida. Para que ocorra a solidificação no equilíbrio, a velocidade da interface deve ser extremamente baixa de modo que, somente por difusão de soluto no sólido e no líquido, seja eliminado qualquer gradiente de composição formado nas fases sólida ou líquida.

Para o caso de solidificação de equilíbrio, a concentração C do sólido cristalizado para uma fração g do líquido solidificado é dada por:

$$C = \frac{k_0 C_0}{1 + g(k_0 - 1)} \quad (6)$$

onde C_0 é a concentração inicial no líquido. A solidificação de equilíbrio raramente ocorre na prática pois, em geral, as taxas de difusão no sólido são sempre muito baixas.

Na prática, um processo de solidificação ocorre a taxas de resfriamento que resultam em mudança nas concentrações ao longo do lingote, em relação à concentração inicial, ou seja, ocorre segregação do soluto. O grau de segregação irá depender das condições de transporte no líquido. Consideramos a seguir três casos possíveis (figura 2.4): (1) Mistura completa no líquido (concentração uniforme no líquido); (2) Mistura parcial no líquido; (3) Ausência de agitação no líquido (transporte somente por difusão).

Mistura completa no líquido – Ocorre quando a solidificação é lenta o suficiente para que a mistura no líquido elimine todos os seus gradientes de concentração mais rápida o suficiente para que não ocorra difusão no sólido levando ao caso de máxima segregação (pode ocorrer na prática).

Mistura parcial no líquido – Ocorre quando a taxa de solidificação e mistura no líquido são tais que a redistribuição de soluto é afetada por ambos os processos de difusão e convecção levando a um caso de segregação intermediária (geralmente ocorre na prática).

Sem agitação no líquido, transporte ocorrendo somente pela difusão – Ocorre quando a solidificação é rápida o suficiente para que somente a difusão no líquido afete a redistribuição de soluto no líquido levando a uma pequena segregação (pode ocorrer na prática).

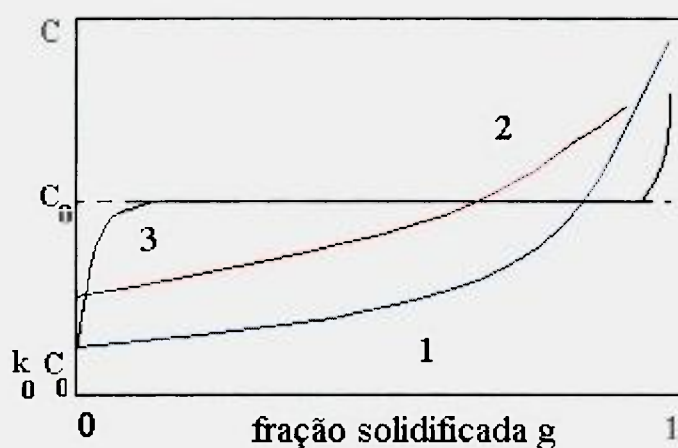


Figura 2.4 – Concentração de soluto após solidificação normal^[28] versus fração solidificada: (1) mistura completa no líquido, (b) mistura parcial no líquido e (c) Sem agitação no líquido, transporte ocorrendo somente pela difusão.

2.4 Fusão por Zona ^[21,22,23,25,30,31]

A técnica de crescimento a partir da fusão denominada Fusão por Zona(FZ) foi inicialmente desenvolvida por Andrade e Roscoe^[32], como método de crescimento de cristais. Posteriormente, a mesma foi otimizada por William Pfann^[21] para purificação de materiais semicondutores visando o desenvolvimento de junções p-n para aplicações em

dispositivos eletrônicos (transistores e retificadores). Atualmente o processo de FZ é bastante empregado para a obtenção de materiais diversos com alto grau de pureza química, além de também ser utilizado como uma técnica de crescimento de cristais.

Diferentemente de outras técnicas de crescimento a partir da fusão, como o método de Bridgmann-Stockgarger^[25] e Czochralski^[26], onde o material é todo fundido e em seguida recristalizado, no processo de FZ o sólido é fundido e solidificado por regiões ou zonas. Uma pequena fração do comprimento total do lingote é fundido, gerando uma (ou mais) zonas fundidas, através da passagem de uma estreita zona quente ao longo da seção reta transversal do lingote (figura 2.5). A zona fundida pode ser passada repetidamente através do material acarretando um efeito de purificação superior ao observado em processos de solidificação normal.

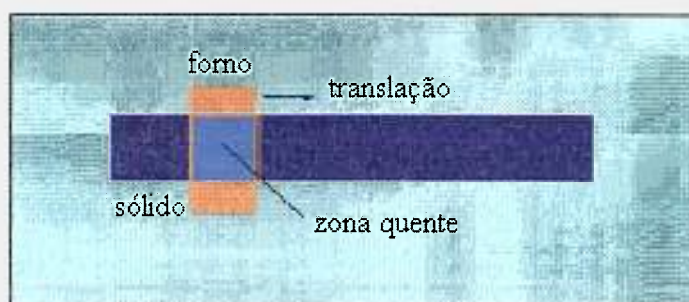


Figura 2.5 – Diagrama esquemático do processo de Fusão por Zona.

O processo de purificação característico do método de RZ é baseado no fenômeno da segregação, o qual ocorre devido às diferenças de solubilidade das impurezas (ou soluto) nas fases sólido-líquido, permitindo alterações da distribuição das mesmas ao longo do material solidificado.

Consideremos o diagrama de fases mostrado de forma idealizada da figura 2.6. Uma solução contendo soluto em concentração C_L está inteiramente líquida para temperaturas acima da curva superior (*liquidus*). Se a solução é lentamente resfriada para

uma temperatura abaixo da curva *liquidus*, tem início a solidificação. O primeiro sólido a se formar terá uma concentração C_S de soluto (C_S é dado pela intersecção da temperatura horizontal com a curva inferior, ou curva *solidus*). Conforme definido pela equação (3) o coeficiente de segregação no equilíbrio é dado pela razão C_S/C_L . Na figura 2.6(a), k_o é menor que a unidade devido à inclinação negativa das curvas *solidus* e *liquidus*. Neste caso, a segregação de soluto diminui o ponto de fusão do solvente, sendo o soluto rejeitado pelo sólido. O diagrama de fases correspondente para o caso em que o soluto eleva o ponto de fusão do solvente e por consequência, k_o é maior que a unidade, é mostrado na figura 2.6 (b). Neste caso o soluto é incorporado pelo sólido. Em geral k_o depende da concentração de soluto (ou impurezas); apenas em casos de soluções muito diluídas esta dependência não é observada.

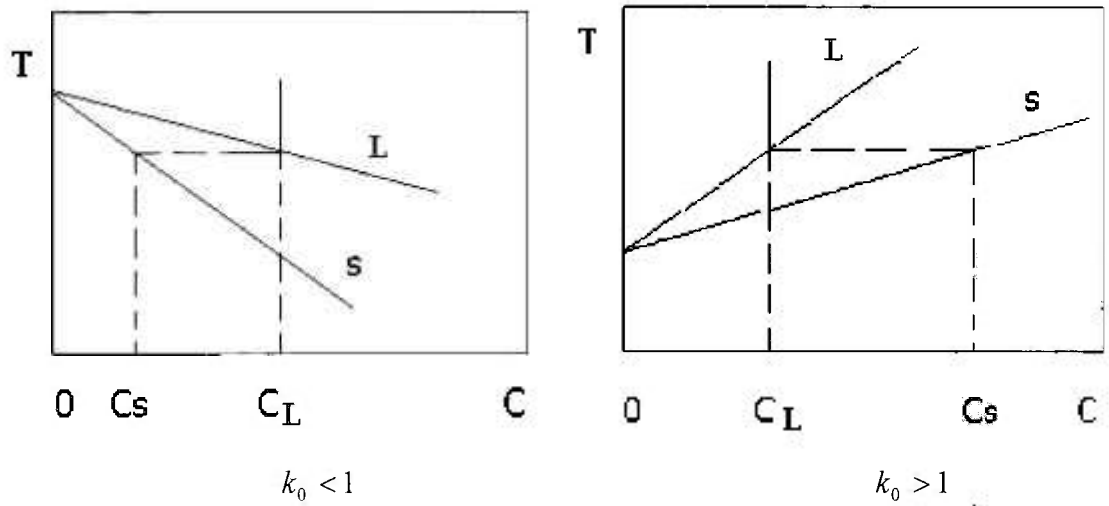


Figura 2.6 – Diagrama de fases de um composto binário para (a) o soluto abaixa o ponto de fusão do composto e; (b) o soluto eleva o ponto de fusão do composto.

No processo de redistribuição de soluto na técnica de FZ, além do coeficiente de segregação são fatores importantes, o comprimento da zona fundida l , comprimento total

da carga inicial L , a velocidade de avanço da interface sólido-líquido V e o grau de agitação ou miscigenação no líquido.

A redistribuição de soluto ao longo de uma carga sólida pode ser calculada considerando-se o modelo proposto inicialmente por Pfann^[21]. Neste modelo considera-se uma carga sólida de seção transversal constante e composição uniforme C_0 . Assume-se ainda que, a difusão no sólido seja desprezível, a difusão no líquido completa, e o coeficiente de distribuição ou coeficiente de segregação k , seja constante. Transladando a zona de uma distância dx , a quantidade de soluto entrando na zona devido à fusão da camada dx é dada por $C_0 dx$. Paralelamente, a quantidade cristalizada que deixaria a zona pode ser expressa por: $kC_l dx$. A variação líquida de soluto na zona é dada por:

$$ds = (C_0 - kC_l)dx \quad (7)$$

Considerando-se a área de seção reta como unitária, a concentração de soluto na zona líquida é dada por:

$$C_l = \frac{s}{l} \quad (8)$$

onde s é a quantidade de soluto. Pode-se então substituir o valor de C_l na equação 6.

$$ds = (C_0 - \frac{k}{l}s)dx \quad (9)$$

A qual pode ser reescrita como:

$$\frac{ds}{dx} + \frac{k}{l}s = C_o \quad (10)$$

Integrando a equação considerando-se as condições de contorno, tem-se:

$$s = \left[C_o l + \frac{C_s l}{k} \exp \frac{k}{l} x - 1 \right] \exp \frac{-k}{l} x \quad (11)$$

Considerando-se ainda que: $C = \frac{k}{l}s$, e substituindo o valor de s tem-se a expressão

conhecida como relação de Pfann:

$$\frac{C}{C_o} = 1 - (1 - k) \exp \left(-k \frac{x}{l} \right) \quad (12)$$

Já para materiais que apresentam diferença nos valores das densidades nas fases sólida e líquida, pode-se reescrever a relação de Pfann como:

$$\frac{C_s}{C_o} = \left[1 - \left(1 - k \frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \exp \left(-k \frac{x \rho_l}{l \rho_s} \right) \right] \quad (13)$$

A partir da equação (11) podemos obter a curva de distribuição de soluto para uma passagem da zona. Porém a vantagem do processo de FZ está na eficiência de purificação quando são executadas múltiplas passagens da zona fundida sobre o material de partida. Se considerarmos múltiplas passagens a variação líquida de soluto na zona se anula, não

havendo mais modificação na distribuição de soluto. Neste ponto chega-se a um estado estacionário, ou a chamada distribuição limite. A descrição analítica da concentração de soluto no sólido recristalizado a uma distância x , após n passagens da zona de fusão, $C_n(x)$, sob condições constantes, foi independentemente resolvido por Lord^[33] e Reiss^[34], sendo dada por:

$$\frac{1}{k} dC_n(x) = [C_{n-1}(x+l) - C_n(x)] dx \quad (14)$$

A figura 2.7 mostra as curvas de soluto para múltiplas passagens da zona de fusão, obtidas numericamente a partir de soluções particulares da equação 14.

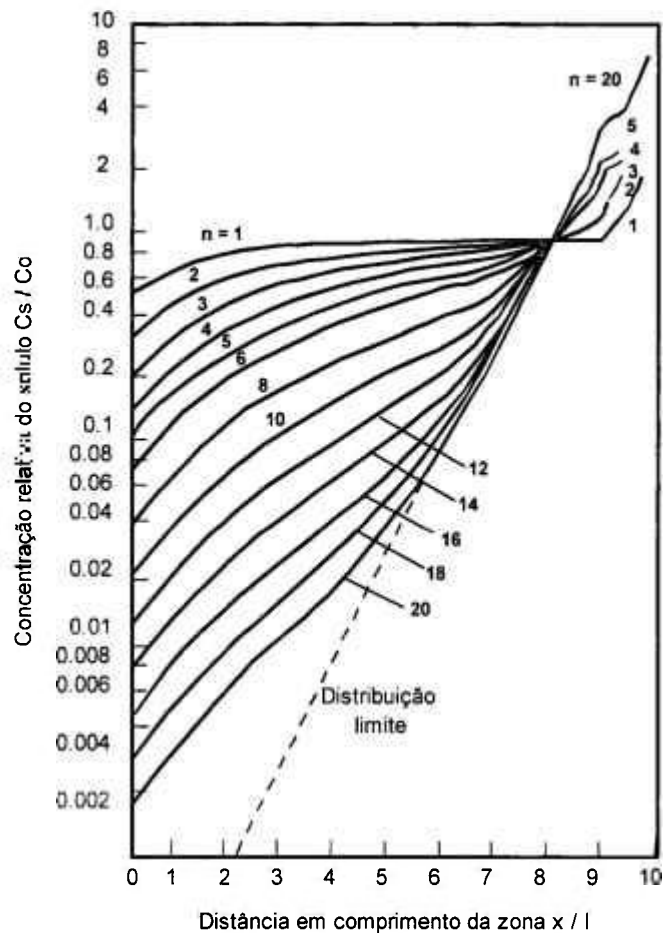


Figura 2.7 – Concentração relativa de impurezas versus distância, após 20 passagens o sistema tende a distribuição limite^[34].

2.4.1. Transporte de massa macroscópico durante a FZ

Durante a passagem da zona fundida pelo material pode ocorrer um transporte de massa devido a diferença nas densidades do material nas fases sólida e líquida na região fundida, causando uma superposição de material no extremo final do lingote. Se houver uma contração no líquido referente a zona fundida, o transporte será feito no sentido da translação da zona, já uma expansão no líquido causará um transporte de massa no sentido contrário.

A forma na qual o transporte macroscópico ocorre referente a contração no líquido é mostrado a seguir. No extremo inicial do lingote sólido com um perfil retangular de altura h_0 preenchendo completamente a navícula onde é disposto o material, gera-se uma zona fundida de comprimento l (figura 2.8). A altura h do líquido será αh_0 onde α é a razão das densidades nas fases sólida e líquida e é menor do que a unidade neste caso. Avançando a zona de um comprimento infinitesimal dx tem-se que o volume do sólido fundido será de $h_0 dx$; o volume do sólido solidificado será $h dx = \alpha h_0 dx$, porque o sólido irá se solidificar no nível do líquido. Sendo αh_0 menor que h o transporte de massa será feito até que as alturas h e h_0 se igualem. A medida que a zona avança a distância dx tem-se uma variação no volume do líquido dv que pode ser descrita como:

$$dv = l dh = \alpha (h_0 - h) dx \quad (15)$$

Integrando-se obtemos uma razão para as alturas

$$\frac{h}{h_0} = 1 - (1 - \alpha)e^{-\frac{\alpha x}{l}} \quad (16)$$

Obtém-se então uma relação que é válida para toda extensão do lingote com exceção da última fração solidificada onde a variação da altura é dada por:

$$\frac{h}{h_0} = (1 - g)^{\alpha-1} \quad (17)$$

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

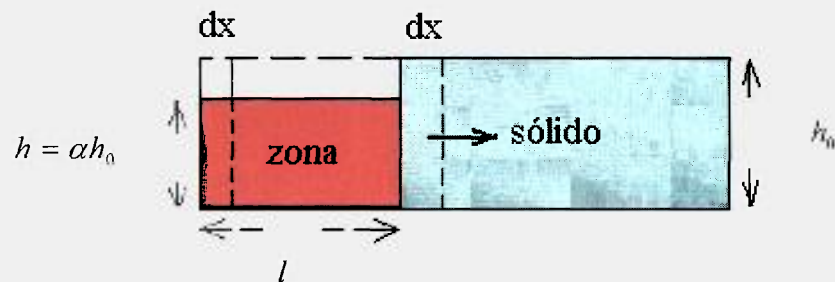


Figura 2.8 - Formação e avanço da zona fundida em um nível uniforme do lingote. Transporte de matéria gera uma diferença das alturas devido as diferenças das densidades.

O transporte de massa não é desejado quando necessita-se de um volume de zona constante, de forma a prevenir este transporte inclina-se o lingote de um certo ângulo crítico como é mostrado na figura 2.9. O ângulo crítico é dado por:

$$\theta_c = \tan^{-1} \frac{2h_0(1 - \alpha)}{l} \quad (18)$$

Esta análise de transporte de massa despreza efeitos de tensão superficial, molhamento e agitação ou vibração no líquido.

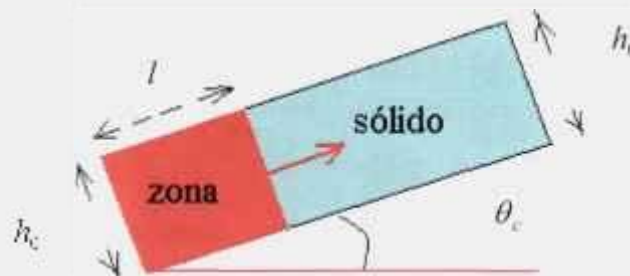


Figura 2.9 – Lingote inclinado sob um ângulo crítico para que não haja transporte de massa

2.5 Compostos congruentes e incongruentes.^[9,22,35,36]

Um composto AB de fusão congruente é caracterizado no diagrama de fases, apresentado na figura 2.10 (a). Se partimos inicialmente, na síntese do composto, de uma composição cujo valor está entre os dois pontos e_1 e e_2 teremos a formação do composto AB com composição a . Estando a composição inicial a esquerda do ponto a , a composição do líquido na zona em fusão seguirá a curva *liquidus* ae_1 , até alcançar a concentração eutética e_1 ; o restante do sólido formado terá a composição eutética (A+AB). Se a composição inicial estiver a direita do composto AB, a zona líquida atingirá o ponto e_2 sobre a curva ae_2 e o sólido formado a partir desse ponto terá a composição eutética (AB+B). A distribuição no lingote obtido após a primeira passagem da zona de fusão, é esquematicamente apresentada na figura 2.10 (b).

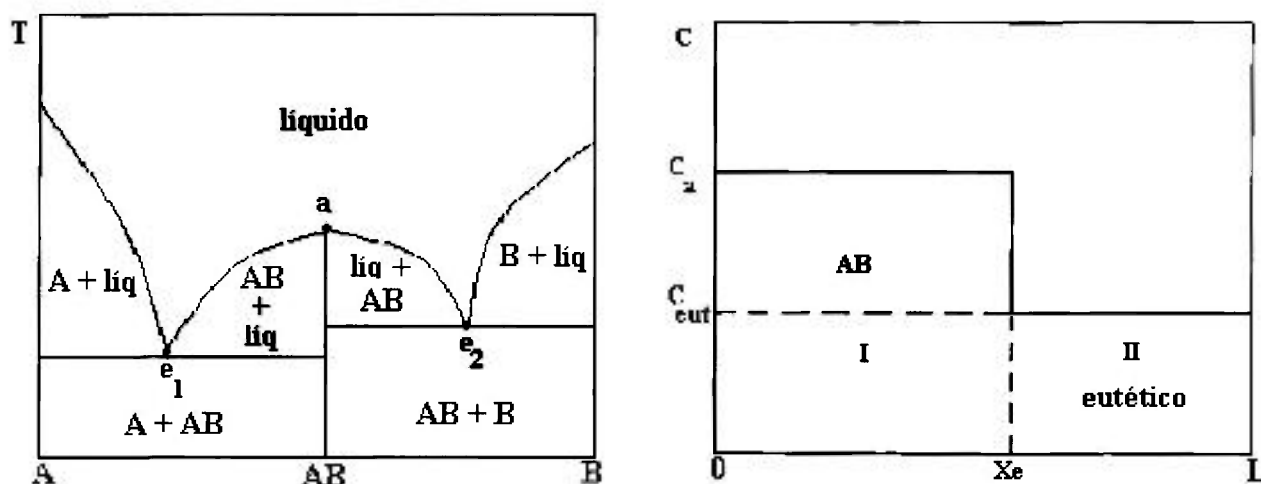


Figura 2.10 – Diagramas de um composto binário de fusão congruente: (a) Diagrama de fases; (b) Concentração versus comprimento no lingote após uma única passagem da zona de fusão, utilizando-se a técnica de FZ.

O diagrama de fases de um composto de fusão incongruente é representado na figura 2.11 (a). Partindo-se de uma composição cujo valor está entre o ponto eutético e , e o ponto peritético c , ocorrerá a formação do composto de composição AB. Após a passagem da zona em fusão, o primeiro sólido a se cristalizar será do componente B puro; a medida que a zona é transladada percorre-se a linha $c-e$ que está em co-existência com a linha do composto de concentração d . Ao percorrer-se a linha $c-e$ segrega-se o componente A enriquecendo a parte final do lingote até o ponto eutético onde tem-se a formação de uma solução sólida do composto AB com o componente A. Ter-se-á a formação de três regiões características: a primeira região correspondente ao puro B (região da reação peritética), uma região cristalina do composto estequiométrico desejado AB, e uma terceira região correspondente a solução sólida de A+AB (região eutética). A distribuição no lingote destas regiões está apresentada esquematicamente na figura 2.11 (b).

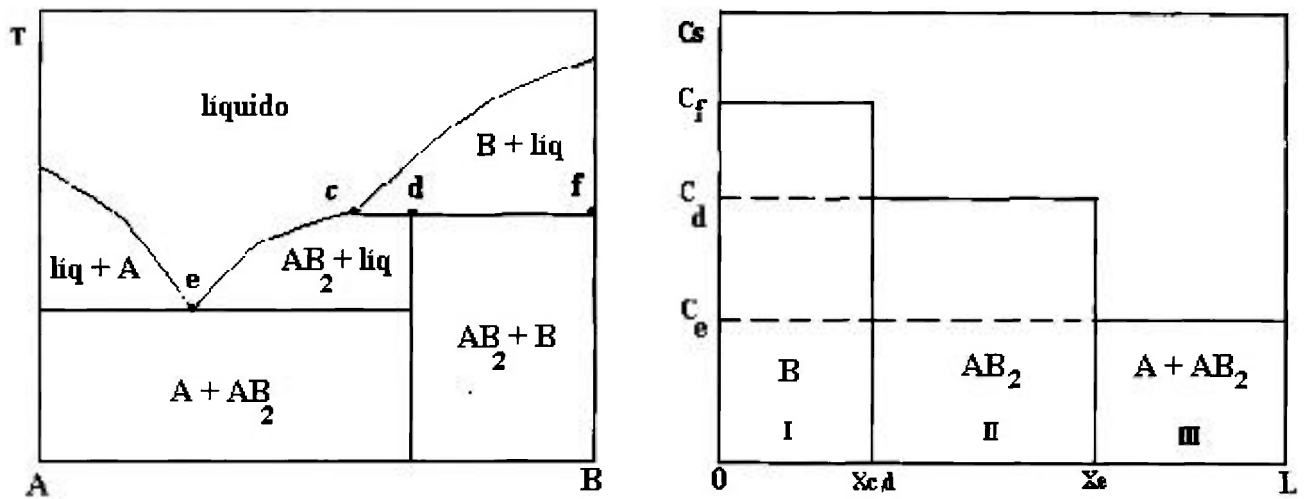


Figura 2.11 – Diagramas de um composto binário de fusão incongruente:

(a) Diagrama de fases; (b) Concentração versus comprimento no lingote após uma única passagem da zona de fusão, utilizando-se a técnica de FZ.

CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos

Cristais com estrutura perovskita são objeto de um grande número de estudos experimentais^[37,38,39]. A simetria cúbica simples junto com o largo “band gap” fornecem um meio favorável para estudos de defeitos pontuais. O BLF é uma fluoroperovskita invertida que apresenta condições ideais para a dopagem com metais de transição divalentes, possibilitando a substituição destes íons em sítios de alta simetria.

Neste capítulo, são apresentadas as propriedades da matriz BaLiF₃ pura e dopada com Co²⁺. Descrevemos ainda os sistemas de síntese, refino por zona e as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo.

3.1 Estrutura Perovskita

O nome perovskita é uma homenagem ao Conde mineralogista Perovski pelos seus trabalhos com minerais. Esta estrutura cristaliza-se dentro de um sistema cúbico simples, grupo espacial O_h¹ ou P_{m3m}. Como mostra a figura 3.1, a estrutura pode ser descrita como

um empilhamento tridimensional de octaedros MF_6 delimitando sítios com 12 vizinhos flúor todos ocupados pelo íon A^+ .

A estrutura perovskita é tratada como um composto AMX_3 , onde A é o íon monovalente e M um íon divalente. A mesma apresenta um interesse particular pois oferece uma escolha variada de materiais isolantes de estrutura perovskita de haletos-alcalinos. As propriedades dependem exclusivamente da escolha dos íons A e M, onde A representa Li, Na, K, Rb, Cs; M representa Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn e X representa F, Cl, Br, I.

Os átomos estão localizados em posições espaciais $M(0,0,0)$, $A(1/2,1/2,1/2)$ e $F(1/2,0,0)$. Quando a matriz perovskita é dopada com um metal de transição, este estará coordenado com seis átomos F^- em um octaedro ideal. Os segundos vizinhos consistem de 8 átomos A localizados em direções $\langle 111 \rangle$ deste octaedro.

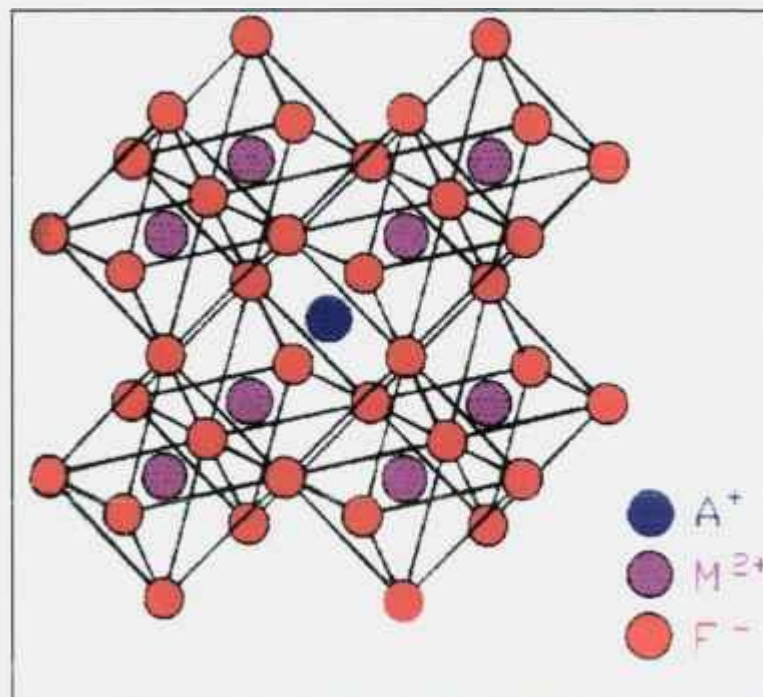


Figura 3.1 - Estrutura de uma perovskita descrita por um empilhamento tridimensional de octaedros MF_6 .

3.2 A matriz BaLiF₃ (BLF)

O cristal de BLF puro é um cristal incolor, transparente do ultravioleta (140nm) ao infravermelho (6 μ m), apresentando uma largura de banda de 8,7 eV. Algumas das propriedades do cristal de BLF estão listadas na tabela 3.1. O cristal apresenta a vantagem de não ser higroscópico, mostrando uma alta estabilidade química e estrutural.

A comparação do BLF com outras fluoperovskitas estáveis, utilizando-se do fator de tolerância de Goldschmidt^[11] (t), que fornece uma relação entre as distâncias dos íons flúor e os íons divalentes e monovalentes, indica que do ponto de vista de estabilidade do retículo cristalino, ele é a fluoperovskita que mais se aproxima da estrutura perovskita ideal (t=1), apresentando t=0,998.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas do cristal BaLiF₃

Peso atômico	M = 201,2662g
Densidade na fase sólida	$\rho_s = 5,243 \text{ g/cm}^3$
Densidade na fase líquida	$\rho_l = 3,3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$
Parâmetro de rede	$a_0 = 3,995 \text{ \AA}$
Índice de refração	n = 1,544 (em 589 nm)
Calor latente de fusão	L = 11Kcal/mol
Temperatura de fusão	T = 826°C
Temperatura de operação no RZ	T = 960°C
Difusividade térmica	$\alpha = 0,037 \pm 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$

O BaLiF_3 é uma perovskita invertida, onde o Ba e o Li estão em posições trocadas $\text{Ba}(0,0,0)$ e $\text{Li}(1/2,1/2,1/2)$ em relação as perovskitas clássicas. Na figura 3.2 apresentamos a estrutura perovskita clássica e a invertida, no caso, o BLF. O íon Li^+ está num sítio de coordenação VI, no centro de um octaedro formado por 6 íons de F^- , apresentando simetria cúbica (O_h^1). O Ba^{2+} está no centro de um duodecaedro formado por 12 íons F^- (coordenação XII) e também apresenta simetria octaédrica. Como o número de coordenação é diferente para os íons de Ba e os de Li, a interação do íon substitucional deve se apresentar de forma diferente no sítio do Ba (estado de carga $(2+)$). A interação deve ser mais forte em relação ao sítio do Li (estado de carga $(1+)$). O íon de flúor está num sítio de coordenação II e simetria quadrática D_{4h} . Em comparação a outras perovskitas clássicas, o cristal de BaLiF_3 é interessante pois proporciona a substituição de um íon divalente num sítio de coordenação XII sem a necessidade de compensação de carga.

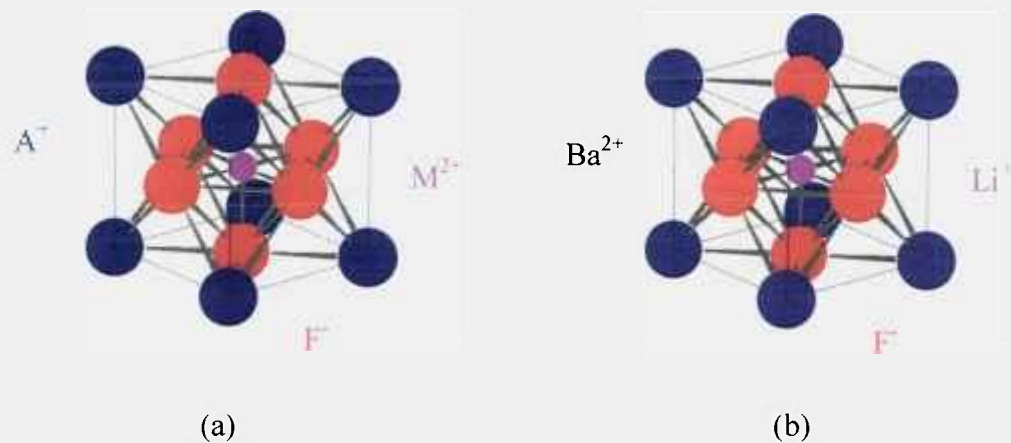


Figura 3.2 – Célula unitária: (a) de uma estrutura perovskita clássica; (b) do BaLiF_3 com parâmetro de rede igual a $3,995 \text{ \AA}$.

3.3 Diagrama de fases

O composto BLF foi inicialmente obtido por Neuhaus et al.^[40] em 1967, com base no diagrama de fases do sistema binário BaF₂ - LiF apresentado na figura 3.3. De acordo com este diagrama, determinado por análise térmica, observa-se um ponto peritético característico de fusão incongruente e um ponto eutético. A fase intermediária BLF pode ser obtida por uma reação peritética, desde que o material de partida tenha excesso de um dos constituintes, no caso o LiF.

A análise deste diagrama de fases mostra que se partimos de uma mistura BaF₂ + LiF de composição 50:50, quando a mesma for aquecida, à uma temperatura superior a sua temperatura de fusão, e posteriormente resfriada lentamente, teremos a princípio a coexistência do líquido e núcleos de BaF₂. até que o ponto peritético de concentração C₀ (826°C) seja atingido. Abaixando-se ainda mais a temperatura começaremos a observar a coexistência da fase estequiométrica BLF e da fase líquida. A composição do líquido varia a medida que abaixamos a temperatura pois ocorre segregação de LiF. A fase estequiométrica BLF é obtida somente após o enriquecimento do líquido com LiF. Por esta razão para o crescimento direto da fase BLF, o material de partida deve ter excesso de LiF.

Ainda em 1967, Bukhalova e Yagubyan^[41] propuseram um segundo diagrama de fases para o sistema BaF₂-LiF. De acordo com este diagrama de fases, a fase intermediária BLF apresentaria composição não-estequiométrica (BaF₂:LiF=67:33mol%). Mais tarde Agulyanskii e Bessonova^[42] sugeriram ainda um terceiro diagrama de fases (figura 3.4), onde a fase intermediária BLF apresenta composição estequiométrica similar ao diagrama proposto por Neuhaus^[40]. A maior parte dos estudos realizados considera o diagrama de fases da figura 3.3.

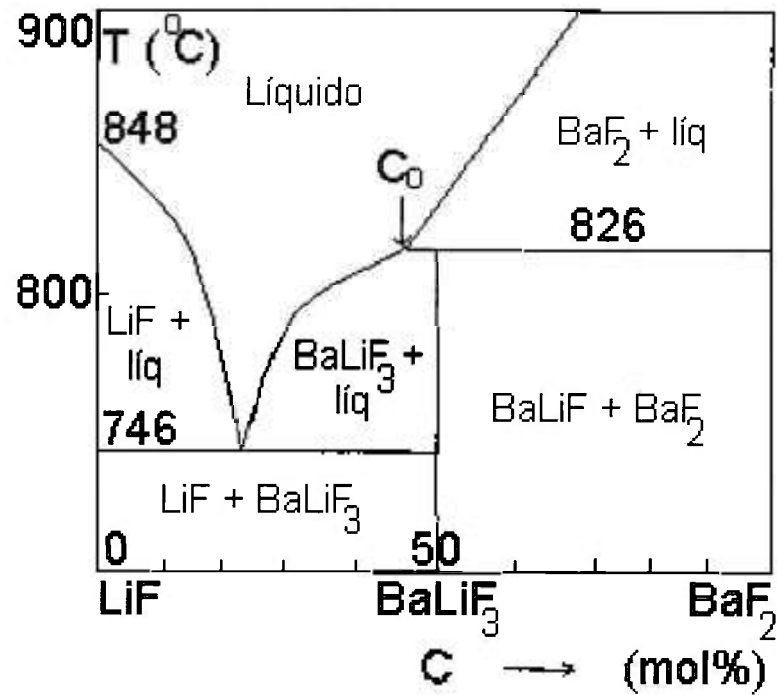


Figura 3.3 – Diagrama de fases do sistema BaF_2 - LiF por Neuhaus et al^[40].

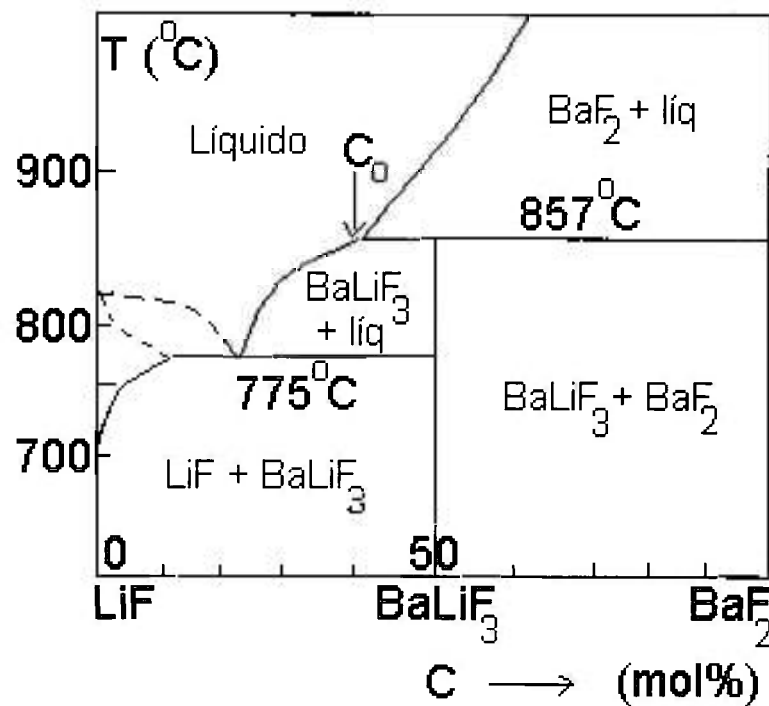


Figura 3.4 - Diagrama de fases do sistema BaF_2 - LiF por Agulyanskii et al^[42].

3.4 A matriz BaLiF₃ dopada com metais de transição

Em 1972 Leckebusch, Haussuhl e Recker^[43], à partir da fusão direta na proporção 40:60 mol% (BaF₂ : LiF) obtiveram amostras espectroscópicas de cristais dopados com Ni²⁺ e Co²⁺. Em 1992, Baldochi e Gesland^[44], utilizando a técnica Czochraslki obtiveram cristais de BLF: Pb²⁺ de grandes dimensões a partir da composição 43:57 (BaF₂ : LiF). Em 1996, Santo et al.^[15] obtiveram cristais de BLF:Ni²⁺ e BLF:Co²⁺, a partir da técnica de Czochralski, utilizando também a composição 43:57, sendo os dopantes adicionados diretamente no forno de crescimento. Foi relatada a formação de um filme metálico na superfície do líquido em fusão, sendo o mesmo parcialmente eliminado com o uso de uma atmosfera fluorinante (CF₄); contudo a presença do filme durante o processo de crescimento dificultou a incorporação homogênea dos dopantes nos cristais.

Estudos recentes mostraram que na matriz de BLF, o íon Pb²⁺ é inserido substituindo o íon de Ba²⁺. O raio iônico do Pb²⁺ (1.63 Å) é menor do que o raio iônico do Ba²⁺ (1.74 Å com número de coordenação 12)^[45,46], não havendo compensação de carga. Contudo, o íon Ni²⁺ no BaLiF₃ é incorporado substitucionalmente ao Li⁺, provavelmente devido ao raio iônico do Ni²⁺ (0.69 Å) ser mais próximo do raio iônico do Li⁺ (0.90 Å), em comparação ao raio iônico do Ba²⁺ (1.49 Å com número de coordenação 6). Este fato foi comprovado experimentalmente por Chadwick et al^[47] através de medidas de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Valério et al^[48] modelaram computacionalmente a dopagem do BLF para os íons Pb²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ confirmando os resultados experimentais para os dois primeiros, mas sem confirmação para o Co²⁺.

Considerando-se que o crescimento de cristais de BLF é dependente da presença de excesso de LiF, a introdução do dopante em concentrações acima de 2 mol%, substitucional ao BaF₂ ou ao LiF, acarretara diferentes composições de partida e

consequentemente diferentes condições de crescimento. Nos estudos realizados até o presente, devido a baixa incorporação dos metais de transição no BLF, as concentrações nominais de dopante são sempre elevadas (acima de 2mol%). Desta forma, o sítio de incorporação do dopante é um fator importante para a otimização do processo de crescimento desta matriz, razão pela qual foram feitos neste trabalho estudos referentes as hipóteses de substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ e $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$.

3.5 Lasers de metais de transição

Lasers vibrônicos, com íons de metais de transição, consistem geralmente de fontes primárias, que podem ser sintonizadas dentro de suas bandas largas de ganho utilizando elementos selecionadores de frequência no ressonador^[49] laser. As bandas largas observadas em espectros de íons de metais de transição são devidas as transições óticas nas quais muitos fônons^[50,51] são gerados concomitantemente com a transição eletrônica da impureza, devido a formação do par elétron-fônon. Estas transições são chamadas de transições vibrônicas^[11,52] e são caracterizadas pela forte dependência com a temperatura. A impureza e a rede, são fortemente acopladas e não podem ser consideradas independentes. Para descrever as transições óticas nestes sistemas utiliza-se a aproximação de que o movimento vibracional do íon (ou defeito) é lento comparado com o movimento dos elétrons dentro do íon, de modo que durante a transição eletrônica a rede não se move fornecendo apenas um potencial atrativo que é função da distância dos íons vizinhos; esta aproximação é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer^[11,50].

Os lasers “vibrônicos” apresentam vantagens como: bandas de absorção largas que permitem o uso de diversas fontes de bombeio; alta potência do pulso de saída e alta energia de armazenamento; geração de pulsos ultracurtos; alta estabilidade do centro a

temperatura ambiente, uma vez que o dopante faz parte da rede e não tem problemas de ser destruído por efeitos de luz ou de temperatura como acontece com os centros de cor.

Na figura 3.5 são indicados os comprimentos de onda e as energias onde ação laser de íons de metais de transição foi observada e na tabela 3.2 são apresentadas características de ação laser em materiais fluoretos dopados com metais de transição. A contribuição do BLF:Co²⁺ nesse quadro consistiria no preenchimento da lacuna de lasers emitindo na região de 1,5 μ m. Cálculos para ação laser^[14] mostraram que o BLF:Co²⁺ apresenta características apropriadas para um ser um meio laser ativo, porém a ação laser somente é possível em baixas temperaturas (80K).

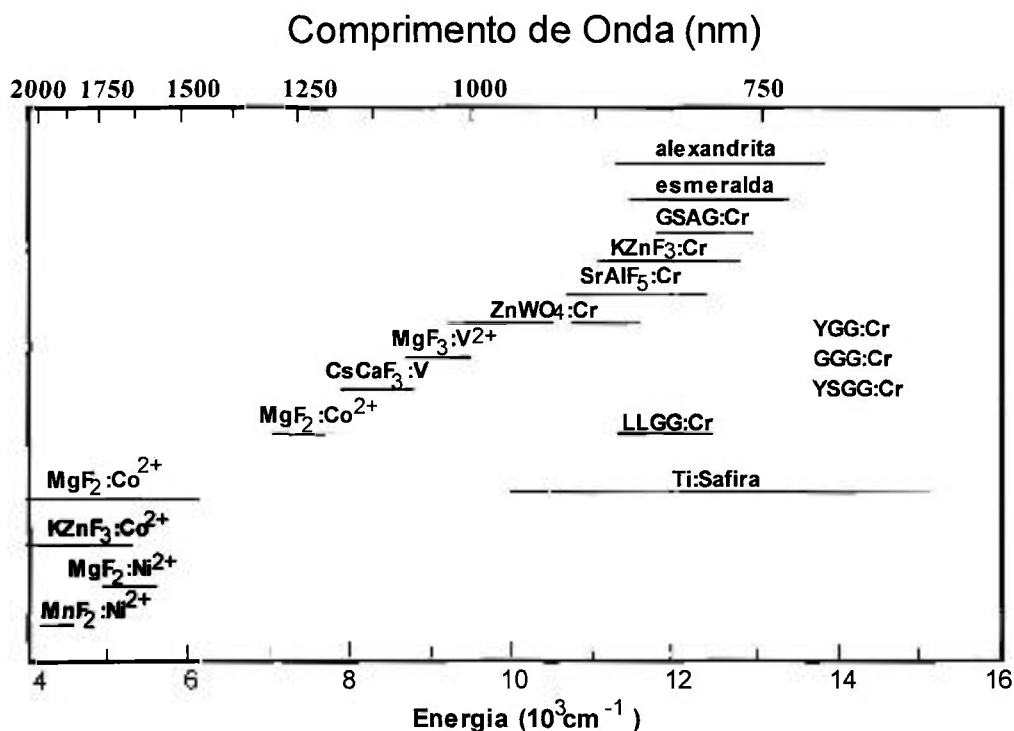


Figura 3.5 - Representação das energias e dos comprimentos de onda.^[11]

Tabela 3.2 - Fluoretos dopados com íons de metais de transição nos quais a ação laser já foi demonstrada. (T.A. = temperatura ambiente)^[11]

Cristal	λ (nm) pico	Sintonia (nm)	Temp de Oper.	Tempo de Decai.	Bombeio	σ_e ($\times 10^{-20}$ cm ²)
Cr ³⁺ :KZnF ₃	825	785-865	TA	205 μ s	Kr ⁺	0,7
V ²⁺ :MgF ₂	1120	1070- 1150	80K	2,3ms	Kr ⁺	0,087
Co ²⁺ :MgF ₂	1850	1510- 2280	80K	1,2ms	1,32YAG	0,15
Co ²⁺ :KZnF ₃	1950	1650- 2070	80K	120 μ s	1,32YAG	...
Co ²⁺ :KZnF ₃	1970	1700- 2260	Ar ⁺	...
Co ²⁺ :KMgF ₃	1821	...	77K	3,1ms	Lamp. Xe	...
Co ²⁺ :ZnF ₂	2165	...	77K	0,4ms	Lamp. Xe	...
Ni ²⁺ :MgF ₂	1668	1600- 1740	77K	12,8	1,32YAG	50
Ni ²⁺ :MnF ₂	...	1915- 1939	80K	11.0ms
Ni ²⁺ :KMgF ₃	1591	...	77K	11,4ms	Lamp. Xe	...

3. 6 Descrição dos Sistemas

3.6.1 Sistema de Síntese

Nos processos de síntese dos materiais deste estudo foram utilizados dois sistemas: (a) *síntese I*: composto de um forno de Pt resistivo, confeccionado no IPEN, com temperatura máxima de operação de 1000°C e um tubo flangeado de Platina como reator; *síntese II*: composto de um forno resistivo comercial da Thermcraft, modelo 2223, com temperatura máxima de operação de 1200°C e um tubo flangeado de Níquel como reator. O controle de temperatura em ambos os casos é obtido através de um controlador programável de temperatura da Eurotherm modelo 808. A figura 3.6 mostra um esquema dos sistemas de síntese utilizados considerando-se também a linha de transporte de gás.

Como agente fluorinante foi utilizado ácido fluorídrico da Matheson, com grau de pureza de 99.9%, e como gás de arraste, Argônio ultra puro da White Martins (99.999%). Em todas as experiências o Argônio foi previamente tratado por dois purificadores comerciais da marca Cole-Parmer, sendo um de Cobre e outro de DrieriteR, para a eliminação de resíduos de oxigênio e água, respectivamente. Por questões de segurança no uso do ácido fluorídrico, o sistema opera no interior de uma capela.

Para síntese dos materiais foram utilizadas barquinhas de platina ou carbono vitrificado. Antes de sua utilização as mesmas eram previamente tratadas com solução 1:1 de HCl e, em sequência, enxaguadas com água destilada. Após secagem em estufa, as mesmas eram submetidas a tratamento térmico à temperatura de 900°C, no próprio sistema de síntese.

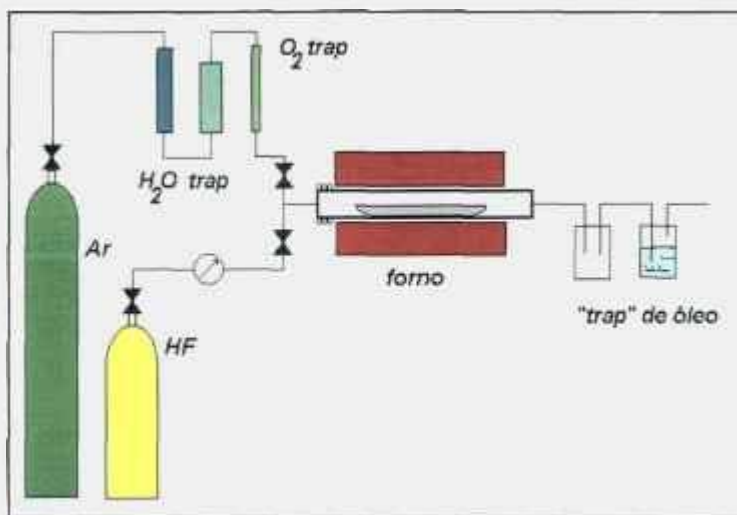


Figura 3.6 - Diagrama do sistema de síntese.

3. 6.2 Fusão Zonal

Foram também utilizados dois sistemas para FZ, o primeiro com reator de platina e um segundo com reator de níquel. A figura 3.7 apresenta o diagrama dos sistemas. Cada sistema é constituído de um forno do tipo globar, um sistema eletromecânico para o controle de translação do forno e um controlador de temperatura. Para purificação do LiF, foi utilizado o reator de platina; nas experiências com o BLF:Co²⁺ foi utilizado o reator de níquel, devido o fato do cobalto reagir com a platina à altas temperaturas. Este sistema permite a operação com velocidades na faixa de 0,1 a 10.000 mm/h.

As experiências de FZ foram realizadas também sob fluxo de ácido fluorídrico e Argônio. Foram utilizadas barquinhas de carbono vitrificado abertas ou carbono fechadas. O tratamento das mesmas é análogo ao descrito no item anterior.

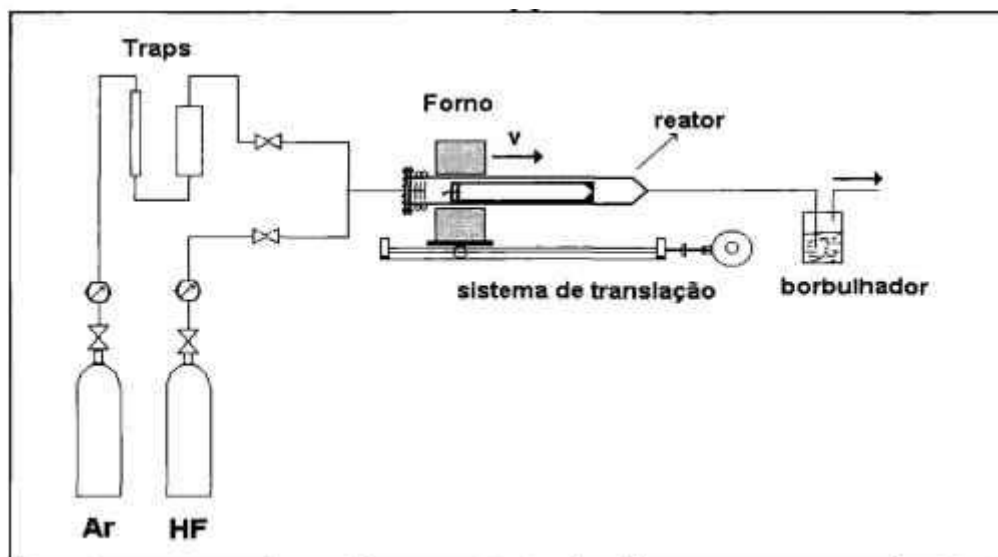


Figura 3.7 – Diagrama do sistema de Fusão por Zona.

3.7 Métodos de Caracterização

3.7.1 Análise Térmica

A análise térmica é definida como o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância (ou material) em função da temperatura. A classificação dos métodos termoanalíticos baseia-se na propriedade que é medida em função da temperatura. Com estes métodos é possível determinar: variações de peso (massa), estabilidade térmica, pureza, diagramas de fase, coeficiente de expansão linear, reações sólido-gás, fenômenos de cristalização, calores específicos e calores de transição. No presente trabalho utilizamos as técnicas de DTA e a de TG.

A análise térmica diferencial, DTA, é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados em um

forno. Através desta técnica pode-se acompanhar alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução e outros tipos de reações capazes de causar variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas.

Quando ocorre uma transição de estado ou reação envolvendo absorção ou liberação, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência aumenta no sentido positivo ou negativo. O aumento da diferença de temperatura no sentido negativo, implica numa reação endotérmica enquanto que no sentido positivo, a reação é exotérmica. Após a reação ou a transição de fase ter se completado, esta diferença torna-se nula.

A termogravimetria (TG) é uma técnica onde a variação de massa de uma amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura ou do tempo. Esta técnica permite estudar a estabilidade térmica e composição da amostra, dos produtos intermediários e ainda o teor do resíduo final, tratando-se de um método quantitativo.

As medidas de DTA e TG dependem de inúmeros parâmetros experimentais relacionados com a instrumentação utilizada e com determinadas características da amostra. Em geral, as curvas DTA e TG podem ser modificadas pela ação dos seguintes fatores:

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

O sistema utilizado neste trabalho foi um equipamento TG / DTA simultâneo, modelo SDT 2960, da TA Instruments, cujo diagrama é mostrado na figura 3.8. O sistema é relativamente simples, sendo composto por um módulo único com unidade de aquecimento (micro forno) e balança horizontal, acoplado ao microcomputador. O controle do processo é realizado basicamente por três softwares, utilizados para calibração, aquisição de dados e análise de resultados, respectivamente. Este equipamento requer três tipos de calibração: calibração da balança termoanalítica, calibração da linha-base do equipamento e calibração de temperatura. A calibração da balança é feita em duas etapas: a primeira realizada com o sistema livre (sem massa) e a segunda com o peso padrão. A primeira calibração foi utilizada como linha-base para experiências de DTA. Para calibração de temperatura foi realizado, a fusão de materiais de alta pureza com pontos de fusão bem conhecidos. A comparação dos valores obtidos e os valores tabelados na literatura fornecem a curva de calibração desejada. Para calibração do sistema utilizado, foram utilizados Al, LiF e NaF₂ ultra-puros.

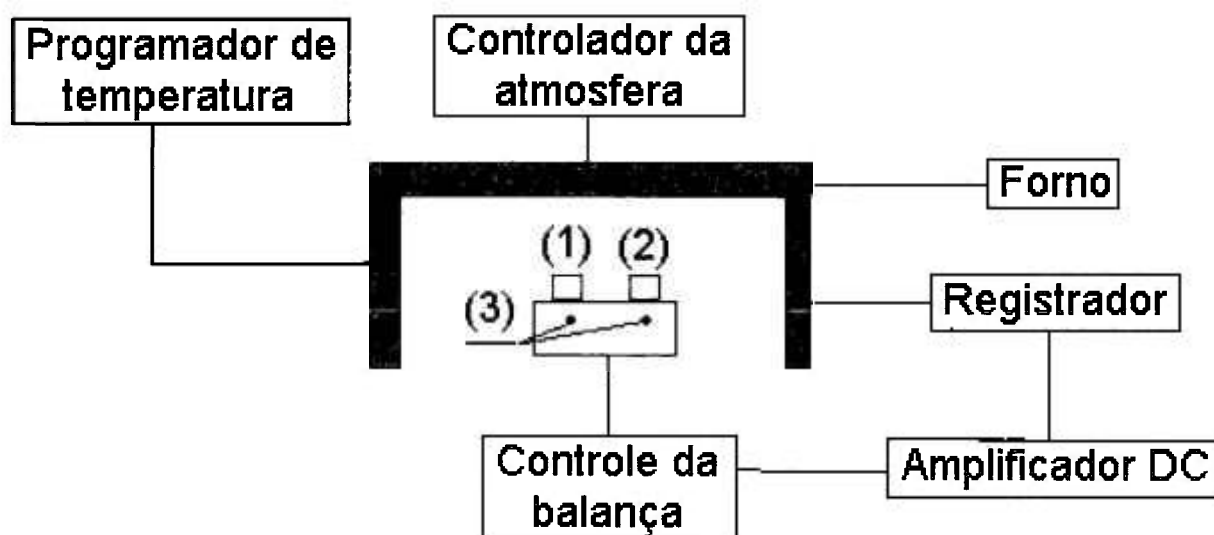


Figura 3.8 - Diagrama do sistema de DTA/TG.

3. 7.2 Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho a DRX foi utilizada na verificação da conversão do carbonato de bário em fluoreto de bário pela identificação de sua fase e para confirmação da obtenção da fase estequiométrica BLF após síntese.

As amostras foram preparadas na forma de pó fino com granulação homogênea. As análises foram feitas pelo Laboratório de Difração de Raios-X, Divisão de Caracterização, Departamento de Materiais do IPEN / CNEN-SP, em um difratômetro marca Rigaku, modelo RINT – 2000. Foi utilizada a radiação proveniente de um tubo de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de Ni e monocromador de grafite.

3. 7.3 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Performace (HPLC)

A análise por Cromatografia em Fase Líquida foi utilizada na determinação do teor do dopante Co^{2+} nos cristais de BLF obtidos nos processos de síntese e refino por zona. As amostras, com massa em torno de 500mg, foram analisadas na forma de solução. As medidas foram realizadas pelo Laboratório de Cromatografia Líquida, Divisão de Caracterização, Departamento de Materiais do IPEN/CNEN – SP.

O procedimento de análise para o $\text{BLF}:\text{Co}^{2+}$ consistiu na dissolução do material e posteriormente na fusão do mesmo com Metaborato de Lítio realizando-se uma espectroscopia no ultravioleta de forma a medir-se as concentrações, em paralelo foi realizado o mesmo procedimento com uma amostra padrão de Cobalto.

As amostras do $\text{BLF}:\text{Co}^{2+}$ e a amostra padrão de Cobalto foram analisadas nas seguintes condições: o sistema cromatográfico foi o da Waters (625 LC) que pode realizar eluições isocráticas e gradientes com composições binárias, ternárias ou quaternárias, com

controles de pressão, temperatura da coluna e fluxo do eluente. A coluna empregada foi a de fase reversa Nova Pack C-18 de 3,9 x 150mm da Waters. A este sistema está acoplado um módulo de reação pós-coluna Waters RDM; o detetor espectrofotométrico programável UV / visível Waters 490E e o integrador Waters 746 (Spectra Physics).

Os eluentes empregados foram o ácido tartárico, da Merck, 50mM contendo 2% de n-octanosulfonato de sódio (pH=3,8 ajustado com NaOH) e 2% de acetonitrila. O agente colorimétrico na reação pós-coluna foi o piridilazo resorcinol(PAR), da Aldrich, $0,2 \times 10^{-3}$ m com hidróxido de amônio 3 M e ácido acético 1 M. Todos os solventes foram preparados com água purificada no sistema Mili-Q plus da Milipore, filtrados à vácuo através de uma membrana de 0,22 μ m de porosidade e desgaseificados.

CAPÍTULO 4 : Resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados observados no processo de preparação de amostras de BLF dopado com Cobalto. Serão abordados tópicos referentes ao processamento do material em atmosfera reativa de HF, ao sítio de incorporação do dopante Co^{2+} na matriz BLF, aos problemas observados na preparação do material através do método de refino por zona e a caracterização do mesmo em cada etapa do processo.

Basicamente, o processo de obtenção do BLF:Co^{2+} envolve três etapas: a) Síntese e/ou purificação dos compostos base (BaF_2 e LiF), b) Síntese do composto puro ou dopado e c) Refino por zona do BLF:Co^{2+} sintetizado. A figura 4.1 mostra na forma de diagrama de blocos as diversas etapas, as quais serão discutidas em detalhes a seguir.

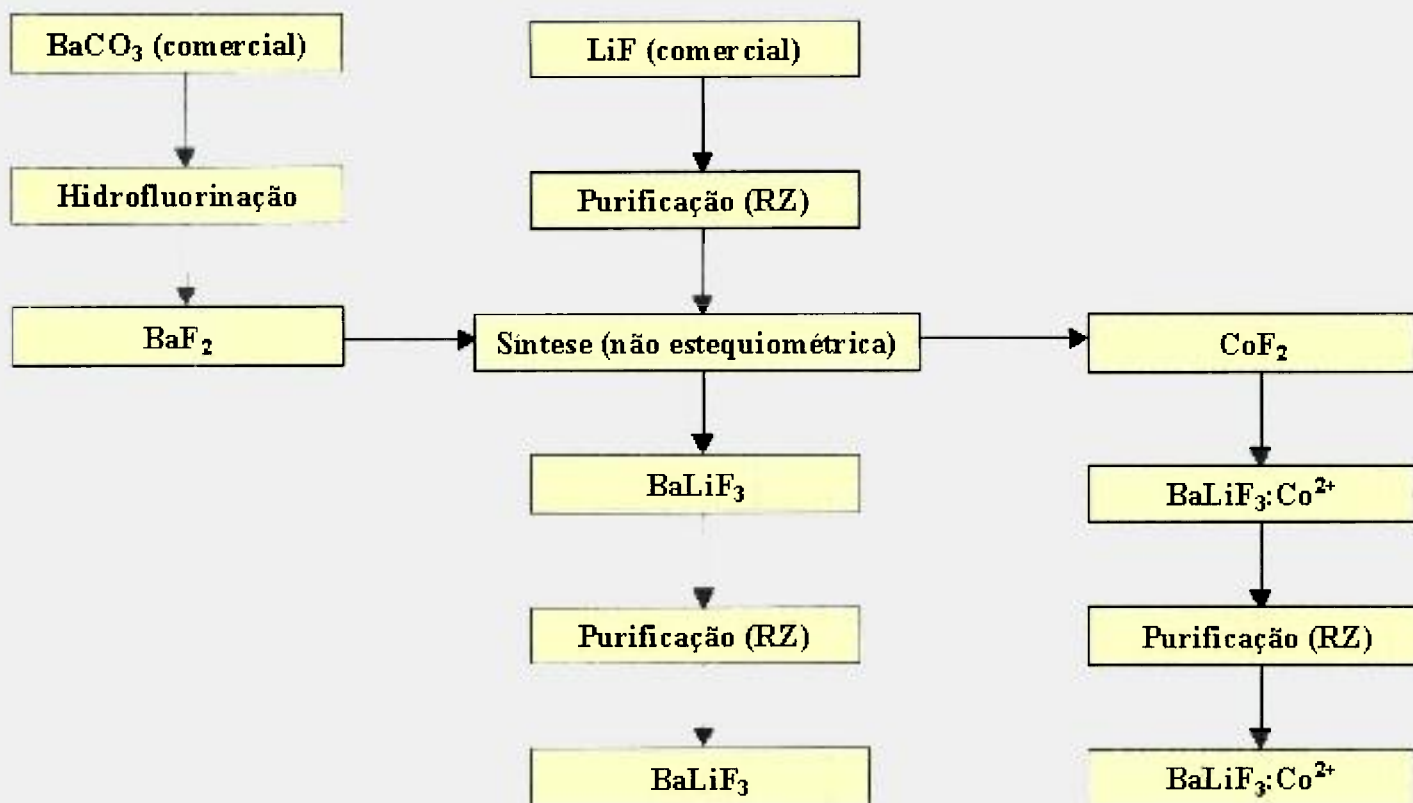


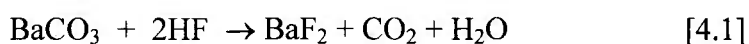
Figura 4.1 – Diagrama de blocos da obtenção do BLF puro e dopado.

4.1 Preparação dos fluoretos base

A preparação dos materiais de partida ou fluoretos base envolveu a pré-purificação do LiF comercial (99.9%) e a síntese do BaF₂ a partir de BaCO₃. Embora ambos os fluoretos sejam encontrados comercialmente com alto grau de pureza, a opção pelo processamento dos mesmos em laboratório foi devida a redução de custos (fluoretos comerciais de alta pureza tem preço 20% superiores aos seus respectivos óxidos ou carbonatos), e à possibilidade de maior controle do grau de pureza dos compostos sintetizados.

O fluoreto de lítio comercial (Aldrich, 99.9%) foi purificado através do método de refino por zona, utilizando-se uma atmosfera protetora de HF. O material foi depositado em uma navícula de grafite com 30 cm de comprimento e submetido a fusão por zona, à uma velocidade média de 4 cm/h, sendo realizado a cada experiência um total de 6 ciclos completos. Dos lingotes obtidos, apenas a região totalmente transparente e brilhante era separada para síntese do BLF (aproximadamente 4/5 do lingote). A região final, com acúmulo de impurezas, era sempre descartada.

A síntese do BaF₂ a partir de seu respectivo carbonato pode ser descrita pela equação:



A hidrofluorinação do carbonato de bário (Aldrich, 99.999%) foi realizada a temperatura de 860°C. A reação foi efetuada em uma navícula de platina. Para eliminação de qualquer traço de água adsorvida pelo reagente, o BaCO₃ foi lentamente aquecido até a temperatura de 500°C, sob fluxo de Argônio. A partir desta temperatura, utilizou-se um fluxo misto de HF e Argônio e manteve-se uma taxa rápida de

aquecimento até o sistema atingir a temperatura de 860°C. Para assegurar a total conversão Carbonato \Rightarrow Fluoreto, manteve-se o sistema nestas condições por um período de 2 horas. A eficiência média da conversão, calculada pelo balanço de massa da reação (equação [4.1]) foi de 99%. A conversão também foi verificada através da análise de difração de raios-X dos compostos finais.

Nas primeiras experiências de hidrofluorinação do fluoreto de Bário utilizamos o sistema de síntese I, com reator de platina. Foram observadas irregularidades e formação de bolhas na superfície dos lingotes sintetizados. Este problema pode ser decorrente de variação de temperatura, isto é, de não uniformidade do gradiente de temperatura do sistema. De fato, no levantamento do perfil térmico do forno, mostrado na figura 4.2, observou-se uma variação da ordem de 20°C em um dos extremos do forno. O efeito pode ser melhor observado na figura 4.2b, que apresenta o gradiente de temperatura, obtido a temperatura de “set point” (T_{SP}) de 900°C, na região de posicionamento da navícula de platina. O forno utilizado foi montado em nossos laboratórios e devido ao uso prolongado pode ter sofrido deslocamento da resistência interna, resultando nas irregularidades observadas.

Apesar dos problemas acima mencionados, o material sintetizado apresentou uma taxa de conversão da ordem de 99%, sendo utilizado na etapa seguinte de síntese do composto BLF. Contudo, experiências subsequentes foram realizadas preferencialmente no sistema de síntese II, com reator de níquel. A figura 4.3 apresenta o perfil de temperatura uniforme obtido para este sistema à $T_{SP}=860^{\circ}\text{C}$ e 900°C .

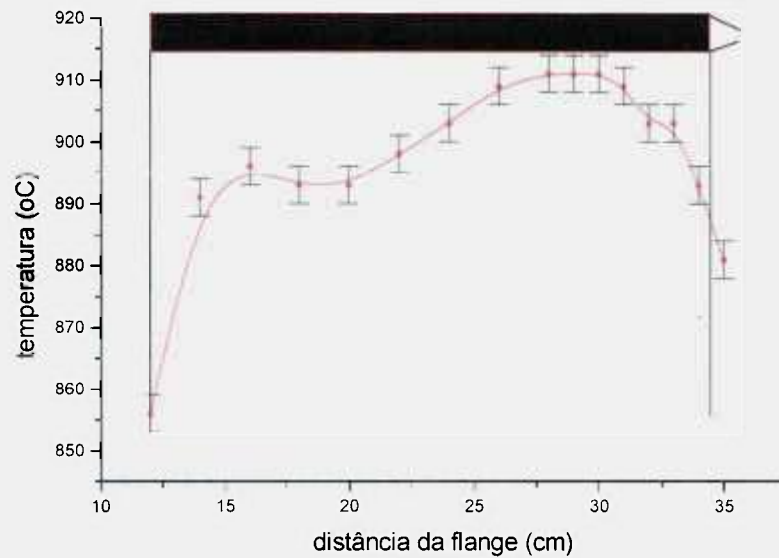
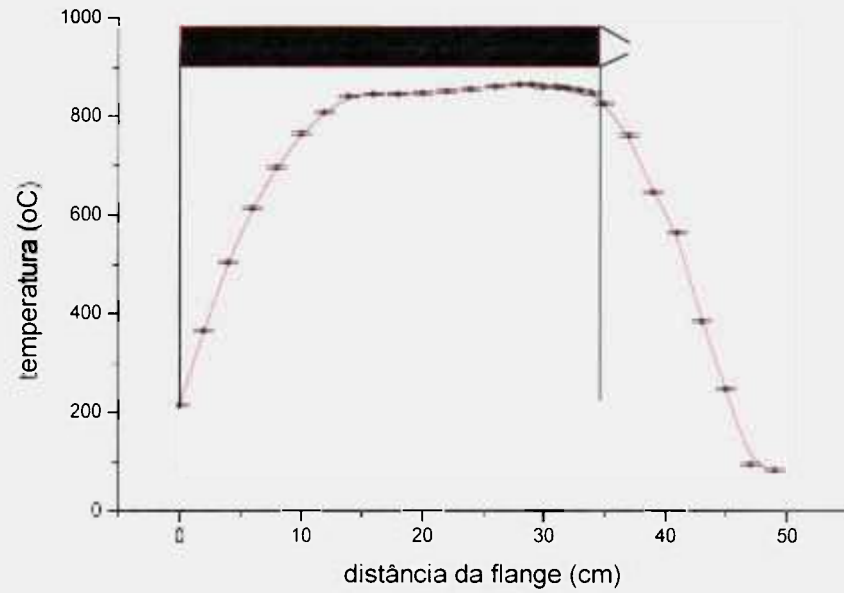


Figura 4.2 Perfil de temperatura do forno de síntese com reator de Platina: (a) medido à $T_{SP} = 850^{\circ}\text{C}$; (b) medido à $T_{SP} = 900^{\circ}\text{C}$ na região de posicionamento da navícula.

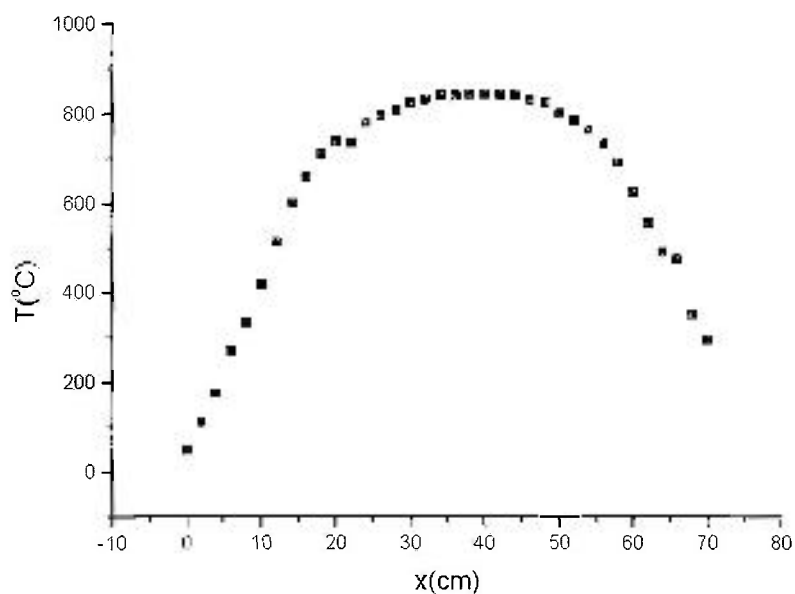
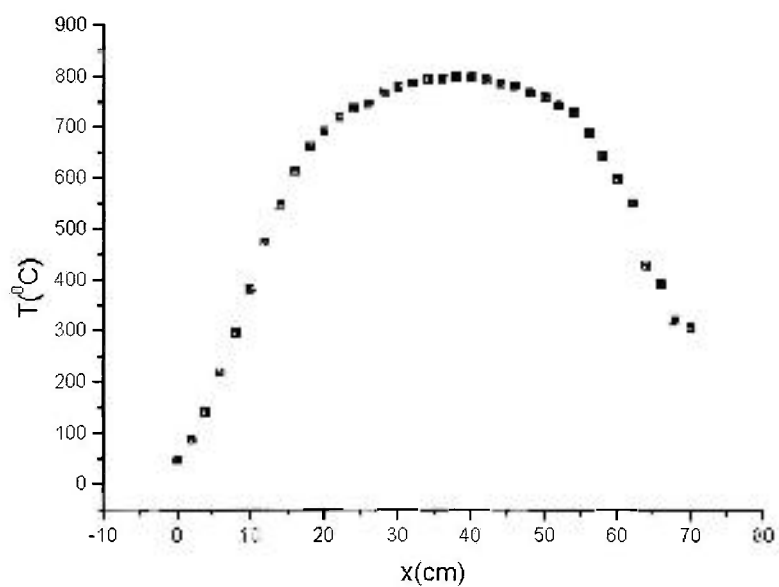
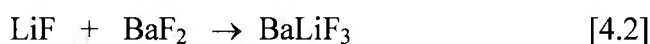


Figura 4.3 Perfil de temperatura do forno de síntese com reator de Níquel. (a) medido à $T_{SP} = 860^{\circ}\text{C}$; (b) medido à $T_{SP} = 900^{\circ}\text{C}$ na região de posicionamento da navícula.

4.2 Síntese do BLF puro e dopado

Na síntese do composto BLF são parâmetros importantes o grau de pureza dos fluoretos base e a escolha da composição do material de partida. Conforme já mencionado o BLF apresenta fusão incongruente, sendo necessário para sua obtenção partir-se de uma composição rica em um dos componentes. Nas experiências realizadas os fluoretos base foram pesados em balança analítica, em quantidades correspondentes a composição de 44% de fluoreto de bário e 56% de fluoreto de lítio. Esta proporção foi escolhida de acordo com o diagrama de fases do sistema BaF₂-LiF (figura 3.3) apresentado no capítulo 3. A síntese do composto puro pode ser descrita pela equação:



O composto BLF foi obtido pela fusão, sob fluxo de HF e Argônio, de cristais de LiF, clivados dos lingotes de refino por zona, e BaF₂ previamente sintetizado. Para evitar adsorção de umidade os fluoretos base foram sempre armazenados em uma estufa mantida a 100°C. Utilizou-se, para fusão, navículas de carbono vitrificado de 22cm de comprimento, previamente submetidas a tratamento químico e térmico. Os reagentes foram aquecidos lentamente até 600°C, sob fluxo de Argônio. A partir desta temperatura, utilizou-se um fluxo misto de HF e Argônio, sendo mantida uma rápida taxa de aquecimento até ser atingida a temperatura de fusão do material. Para total homogeneização do composto, o sistema era mantido nestas condições por 2:30 horas.

O composto dopado foi sintetizado, de forma análoga, pela fusão de LiF, BaF₂ e CoF₂ comercial (Aldrich, 99,9%). De acordo com a literatura, no BLF:Ni²⁺ observou-se a incorporação de Ni²⁺ no sítio do Li⁺. Devido a semelhança de propriedades, entre elas

o raio iônico, do Cobalto e do Níquel, é provável que também ocorra no BLF:Co²⁺ a incorporação do íon dopante em posição substitucional ao lítio. Entretanto, sintetizamos inicialmente o composto dopado considerando-se as duas possibilidades, isto é, a substituição Co²⁺ → Li⁺ e a substituição Co²⁺ → Ba²⁺. Nosso objetivo foi de observar possíveis diferenças no processo de FZ dos dois materiais que permitissem confirmação experimental do sítio de incorporação do Co²⁺.

Foram preparadas quantidades suficientes para realização de uma experiência de FZ com composições descritas pelas equações a seguir:



A foto dos lingotes sintetizados a partir das duas diferentes dopagens é apresentada na figura 4.4. Em ambos os casos, o material sintetizado apresentou forma bastante homogênea, com coloração uniforme e sem pontos metálicos. Também não foi observada perda de massa durante a fusão dos materiais. As concentrações iniciais nos lingotes sintetizados foram determinadas por medidas de HPLC; não foram observadas variações significativas da dopagem inicial.

É interessante comparar estes resultados com os dados obtidos na síntese do composto BLF:Ni²⁺ em condições similares de processamento e concentração de dopante. Santo^[16] relata no caso de dopagem com níquel, perda de massa da ordem de 0,35% após o processo de síntese e a presença de pontos metálicos na superfície do lingote, os quais foram atribuídos a ocorrência de reação de redução do NiF₂ durante a fusão do composto. Nenhum dos efeitos acima foi observado na síntese do BLF:Co²⁺, indicando que o problema de oxidação neste caso pode ser totalmente controlado com a fusão sob atmosfera protetora de HF.



Figura 4.4 - Lingote de BLF:Co²⁺ preparado: (a) a partir da substituição Co²⁺ → Ba²⁺ ; (b) a partir da substituição Co²⁺ → Li⁺ .

Foram separadas amostras de cada lingote sintetizado para caracterização através de TG e DTA. As curvas de aquecimento, obtidas a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de Argônio, são apresentadas na figura 4.5. Não puderam ser observadas diferenças significativas nas curvas das amostras da síntese com substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ e com substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{+}$. Em ambos os casos, tem-se dois picos endotérmicos correspondentes à temperatura de fusão do eutético ($T_{\text{on set}} = 746^{\circ}\text{C}$), devido ao excesso de LiF na composição de partida e à adição de dopante; e à temperatura de fusão do BLF: Co^{2+} ($T_{\text{on set}} = 826^{\circ}\text{C}$). As curvas TG mostraram variação de massa muito pequena para ambos os casos, confirmando os resultados observados no processo de síntese. O BLF apresenta baixa pressão de vapor à temperatura de fusão, não ocorrendo evaporação significativa do composto.

Dos resultados obtidos nas experiências de FZ, conforme será discutido no item a seguir, observou-se que é mais provável a substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{+}$. Desta forma, foram preparados outros lingotes com concentrações de 1, 3 e 5 mol% de cobalto com os cálculos de dopagem baseados nesta substituição. Resultados análogos ao acima descritos, foram observados para os demais lingotes sintetizados.

Em todas as experiências de síntese utilizou-se o sistema de síntese II, com reator de níquel, e navículas de carbono vitrificado. Reator e navículas de platina foram evitados pelo fato de que o cobalto à altas temperaturas tende a reagir com este metal.

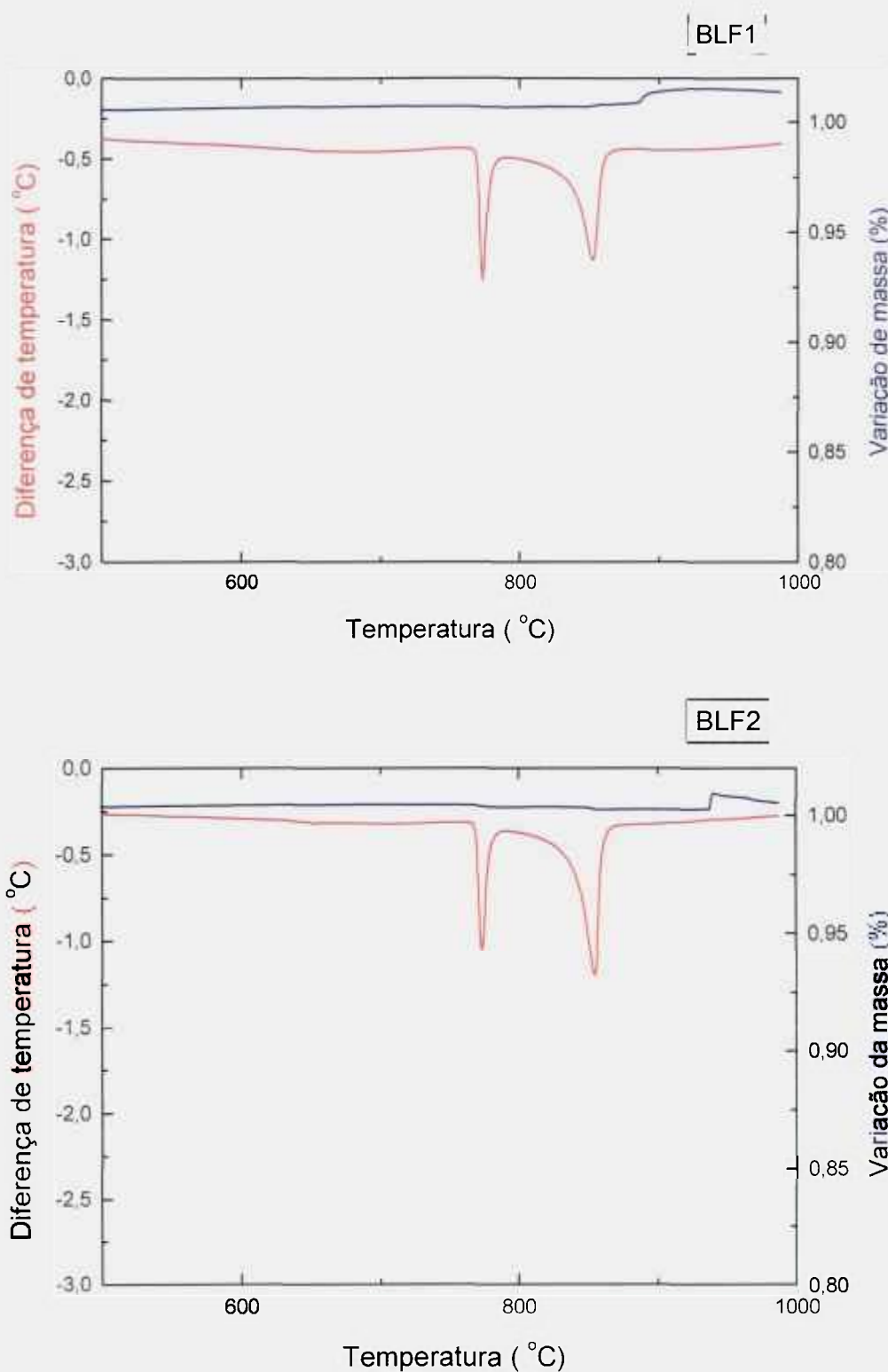


Figura 4.5 - Curvas DTA e TG obtidas de amostras dos lingotes sintetizados de: (a) BLF:Co²⁺ considerando-se a substituição Co²⁺→Ba²⁺; (b) BLF:Co²⁺ considerando-se a substituição Co²⁺→Li⁺.

4.3 Fusão Zonal do BLF:Co²⁺

De forma a ajustar os parâmetros do processo de FZ, foram inicialmente realizadas experiências a partir do composto BLF puro. Utilizou-se para estes experimentos navículas de grafite fechadas, de 30 cm de comprimento, e uma velocidade de avanço da zona entre 2 e 2,5 mm/h. A temperatura do forno foi mantida à 960°C (T_{SP}) e, em razão da fusão incongruente do BLF, foi realizado apenas um ciclo a cada experimento.

A figura 4.6 mostra um lingote de BLF puro após FZ. Conforme já esperado, devido a fusão incongruente, tem-se a separação da carga inicial em três regiões distintas. A primeira região é esbranquiçada e de estrutura granular; é rica em BaF₂, e se estende até o ponto onde se inicia a reação peritética. A solidificação da composição peritética é caracterizada pela formação de um novo sólido através de um sólido pre-existente e um líquido, formando inicialmente uma camada de um material policristalino muito frágil e que trinca facilmente. A reação peritética produz uma

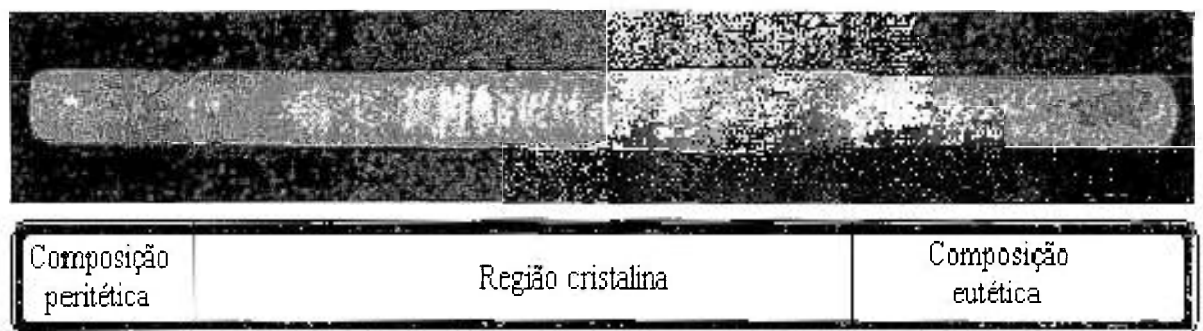


Figura 4.6 – Lingote de BLF puro após FZ. (FZ # 0).

descontinuidade acentuada no lingote. Após a formação desta camada tem início a cristalização da fase estequiométrica dando origem a segunda região do lingote composta pela fase $BaLiF_3$, transparente e cristalina. A terceira região começa a ser formada quando, devido a segregação de LiF, o sistema atinge a composição eutética, cristalizando uma solução sólida de BLF + LiF, caracterizada por um sólido opaco e de estrutura sólida. O tamanho de cada região depende da composição de partida. Para a composição $BaF_2(44\%):LiF(56\%)$ observa-se, em geral, a formação de uma região estequiométrica que corresponde a aproximadamente 70% do volume total do lingote.

As experiências de FZ do material dopado foram realizadas nas mesmas condições do material puro. A formação de três regiões foi observada em todos os lingotes. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros experimentais de cada experiência de FZ. O rendimento apresentado na tabela refere-se a porcentagem do volume total em que foi observada a fase cristalina BLF.

As experiências FZ#1 e FZ#2, correspondem aos lingotes de $BLF:Co^{2+}$, sintetizados com concentrações de 3 mol %, mas considerando-se diferentes cálculos de dopagem, isto é, a substituição $Co^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ e a substituição $Co^{2+} \rightarrow Li^+$, conforme descrito pelas equações [4.3] e [4.4], respectivamente. Fotos destes lingotes são apresentadas na figura 4.7.

O lingote FZ#1, onde considerou-se a substituição do dopante em relação ao bário, observa-se uma região inicial translúcida e incolor, seguida de um região cristalina também incolor, indicando que a incorporação do dopante não ocorreu no início da cristalização. Somente alguns centímetros após a camada típica da reação peritética (ponto A), observa-se a formação de uma região cristalina rosada, cuja coloração vai se acentuando gradualmente, até a região de formação da fase eutética (ponto B), sólida e opaca, a qual se estende até o fim do lingote.

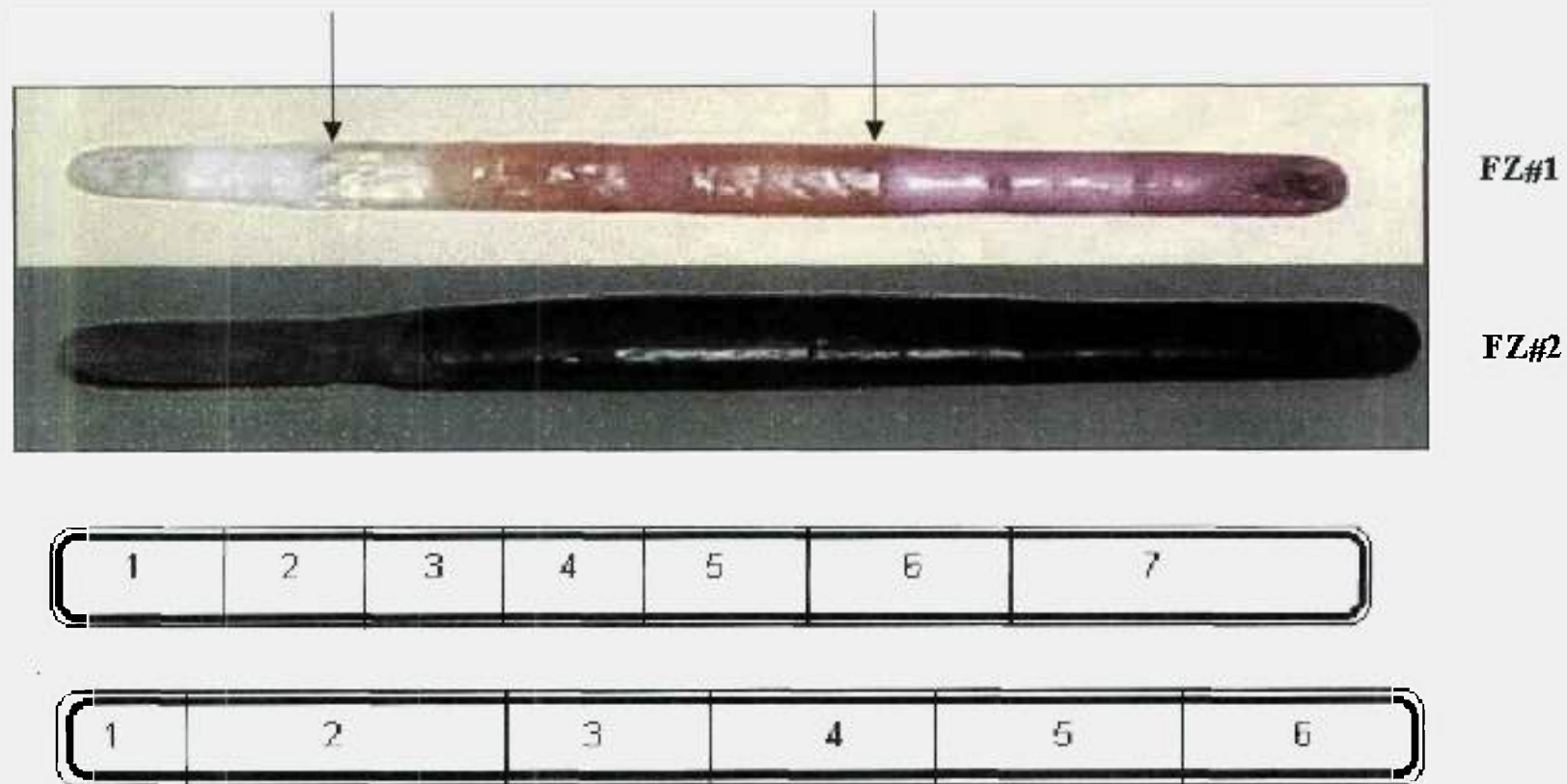


Figura 4.7 – Lingotes de BLF: Co²⁺ após FZ: (a) dopagem Co²⁺ → Ba²⁺ (FZ#1), (b) dopagem Co²⁺ → Li¹⁺ (FZ#2).

O lingote FZ#2 (figura 4.7 b), onde considerou-se a substituição do dopante em relação ao lítio, observa-se também a formação de uma região inicial translúcida mas esta apresenta coloração rosada, indicando incorporação do dopante desde o início da cristalização. De forma análoga ao lingote anterior, nota-se a formação de mais duas regiões distintas: a fase cristalina, lisa, transparente e sem segregação aparente e, a região eutética, onde se observa forte coloração indicando a segregação do cobalto para o fim do lingote.

Os lingotes FZ#1 e FZ#2 foram seccionados em 7 e 6 partes, respectivamente. Amostras de cada parte (última fração), foram separadas e caracterizadas quanto a concentração de cobalto através da técnica de HPLC. Os resultados são mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3. As medidas são apresentadas em função de x , distância da parte seccionada medida a partir do início do lingote, e o comprimento l da zona de fusão (2,6cm).

Nota-se que a observação visual da distribuição de cobalto ao longo dos lingotes pode ser confirmada pela medidas de concentração. O lingote FZ#1 apresenta um concentração extremamente baixa no início do processo de cristalização. A formação da fase BLF incolor (praticamente pura), indica que a composição de partida, neste caso baseada na substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, não favoreceu a incorporação do dopante. Uma distribuição inicial mais uniforme foi observada somente para o caso da composição baseada na substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$. Este resultado parece confirmar a hipótese da substituição do íon Co^{2+} no sítio do Li^+ , de forma análoga à observada no BLF: Ni^{2+} . As demais experiências foram realizadas considerando-se sempre a substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$.

As experiências FZ#3 e FZ#4, correspondem aos lingotes obtidos a partir de materiais sintetizados com 1 e 5 mol%, respectivamente. No FZ#3, mostrado na figura

Tabela 4.1 – Dados das experiências de FZ.

FZ	Concentração	Massa	Comprimento	Rendimento	Atmosfera
FZ #1	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ (3mol%)	M = 74,92g	$L_{\text{total}} = 19,3 \text{ cm}$ $L_{\text{cristal}} = 9 \text{ cm}$	46,6%	Argônio + HF
FZ #2	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ (3mol%)	$M_1 = 74,11 \text{ g}$ $M_2 = 74,06 \text{ g}$	$L_{\text{total}} = 17,5 \text{ cm}$ $L_{\text{cristal}} = 7,5 \text{ cm}$ $L_{\text{total}} = 22,9 \text{ cm}$ $L_{\text{cristal}} = 7,8 \text{ cm}$	42,8% 34%	Argônio + HF
FZ #3	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ (1mol%)	M = 145,61g	$L_{\text{total}} = 25 \text{ cm}$ $L_{\text{cristal}} = 16 \text{ cm}$	64%	Argônio + HF
FZ #4	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ (5mol%)	M = 147,13g	$L_{\text{total}} = 25 \text{ cm}$ $L_{\text{cristal}} = 14 \text{ cm}$	56%	Argônio + HF
FZ #5	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ (1mol%)	M = 227,32g	$L_{\text{total}} = 25 \text{ cm}$ $L_{\text{cristal}} = 17,5 \text{ cm}$	70%	Argônio + HF

4.9a, observou-se a ocorrência de segregação de bário no início da barra, antes e após a região de reação peritética. Acreditamos que este problema ocorreu devido a falha mecânica do sistema de movimentação do forno e/ou vibrações que resultaram em perturbação do processo de crescimento. Na região central, observa-se um material de

Tabela 4.2 – Medidas da concentração de dopante no lingote FZ#2**($C_0 = 3$ mol%; substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$)**

C_s / C_0	x / l
$0,267 \pm 0,054$	$1,154 \pm 0,187$
$0,133 \pm 0,056$	$2,308 \pm 0,171$
$0,133 \pm 0,055$	$3,269 \pm 0,166$
$0,167 \pm 0,054$	$4,231 \pm 0,163$
$4,4 \pm 0,055$	$5,577 \pm 0,161$

Tabela 4.3 – Medidas da concentração de dopante no lingote FZ#1**($C_0 = 3$ mol%; substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$)**

C_s / C_0	x / l
$0,001 \pm 0,032$	$1,154 \pm 0,187$
$0,0003 \pm 0,032$	$1,923 \pm 0,174$
$0,133 \pm 0,035$	$2,692 \pm 0,168$
$0,333 \pm 0,034$	$3,462 \pm 0,165$
$0,2 \pm 0,055$	$4,231 \pm 0,163$
$2,567 \pm 0,042$	$5,385 \pm 0,161$
$3,233 \pm 0,032$	$6,538 \pm 0,16$

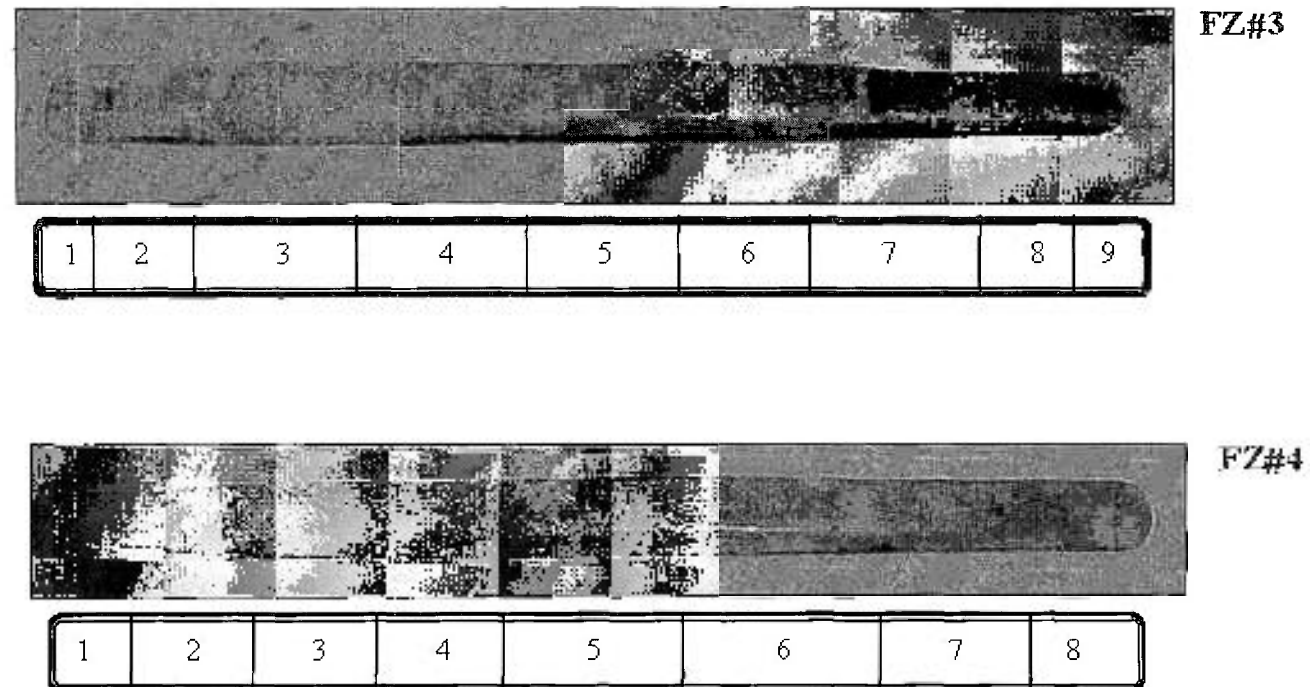


Figura 4.8 – (a) Lingote de BLF:Co²⁺ após FZ com 1 mol%. (FZ # 3).
(b) Lingote de BLF:Co²⁺ após FZ com 5 mol%. (FZ # 4).

colorido não uniforme e superfície irregular. Ao seccionarmos o lingote observou-se que parte desta região era oca indicando a formação de uma bolha e descontinuidade do processo de cristalização. Na região final, observou-se um material rígido e de forte coloração.

Devido aos problemas acima citados, a experiência foi refeita, nas mesmas condições experimentais, a partir de um novo material também sintetizado na concentração de 1 mol %. Apesar de nesta nova experiência termos obtido a formação de um região cristalina sem bolhas, observou ainda problemas de segregação. Não foi possível utilizar os dados experimentais referentes a este lingote.

O lingote FZ#4, mostrado na figura 4.8b, apresentou a formação das três regiões típicas, com uma larga e homogênea região central cristalina, de coloração rosa escuro. A região final, apresentou forte coloração indicando grande segregação de cobalto para o final do lingote.

As medidas de concentração foram realizadas após secção do lingote em 8 partes. De forma análoga ao lingote FZ#1 e #2, as amostras foram coletadas a partir da última fração solidificada de cada porção. A concentração de cobalto em cada porção do lingote (C_s) em uma particular posição x , foram determinadas pela técnica de HPLC. A posição x foi medida em relação ao início do lingote; em todos os casos o comprimento l da zona foi considerado igual a 2,6 cm.

O coeficiente de segregação efetivo, k , foi estimado de acordo a equação [2.11]. Os valores obtidos nas medidas de concentração dos lingotes FZ#2 e FZ#4 (Tabelas 4.2 e 4.4) foram ajustados graficamente à equação. Tendo em vista que ao longo do lingote a seção de área é variável, a razão entre a massa de material solidificado e a massa total do lingote obtido, foi utilizada para cálculo do erro experimental decorrente desta variação na medida da concentração de dopante.

Tabela 4.4 – Medidas da concentração de dopante no lingote FZ#4**($C_0 = 5 \text{ mol\%}$; substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$)**

C_s / C_0	x/l
0,015	$0,9615 \pm 0,1735$
$0,0341 \pm 0,0029$	$2,1154 \pm 0,1582$
$0,0341 \pm 0,0029$	$2,1154 \pm 0,1582$
$0,0651 \pm 0,0012$	$3,2692 \pm 0,1557$
$0,1814 \pm 0,0047$	$4,4231 \pm 0,1549$
$0,1908 \pm 0,0067$	$5,5769 \pm 0,1546$
$3,4224 \pm 0,0324$	$7,6923 \pm 0,1543$
$5,1194 \pm 0,0839$	$8,6538 \pm 0,1542$

Os ajustes das curvas de distribuição do dopante nos lingotes FZ#2 e FZ#4 são mostrados nas Figuras 4.10 e 4.11. No lingote FZ#2, foram utilizadas apenas as medidas de concentração na região da fase estequiométrica e o valor encontrado foi igual a $k_{(3\text{mol\%})} = 0,068 \pm 0,025$. No lingote FZ#04 foram utilizados dois conjuntos de dados: o primeiro considerando-se o comprimento total do lingote (L) e, o segundo, considerando-se apenas o comprimento da fase estequiométrica BLF (L^*). O coeficiente de segregação, k , obtido nos dois casos é bastante semelhante, tendo valor médio igual a $k_{(5\text{mol\%})} = 0,042 \pm 0,008$. A tabela 4.5 resume os valores encontrados para o coeficiente de distribuição do íon Co^{2+} na rede do BLF.

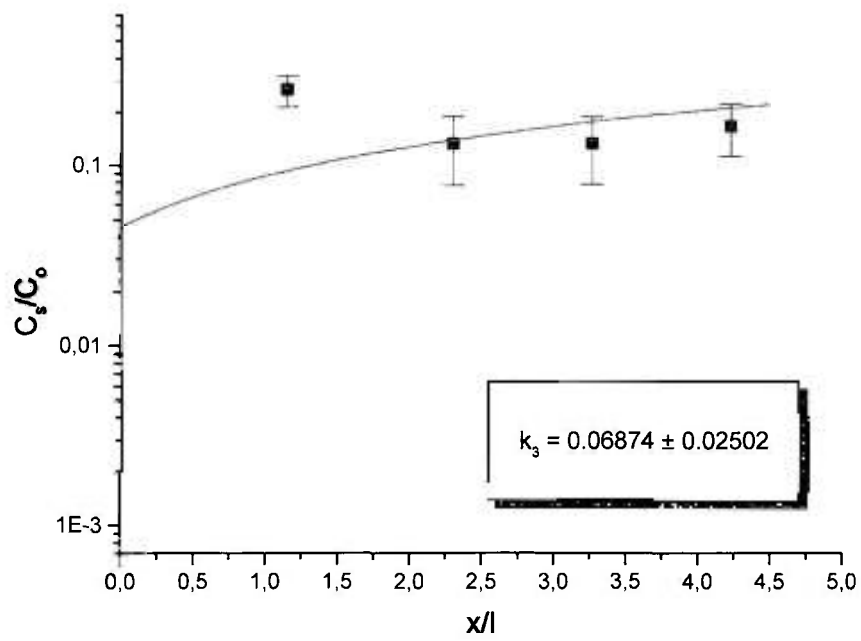


Figura 4.9 – Distribuição de Co^{2+} ao longo do lingote de $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ refinado com concentração nominal de 3mol% de Co^{2+} supondo a substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$.

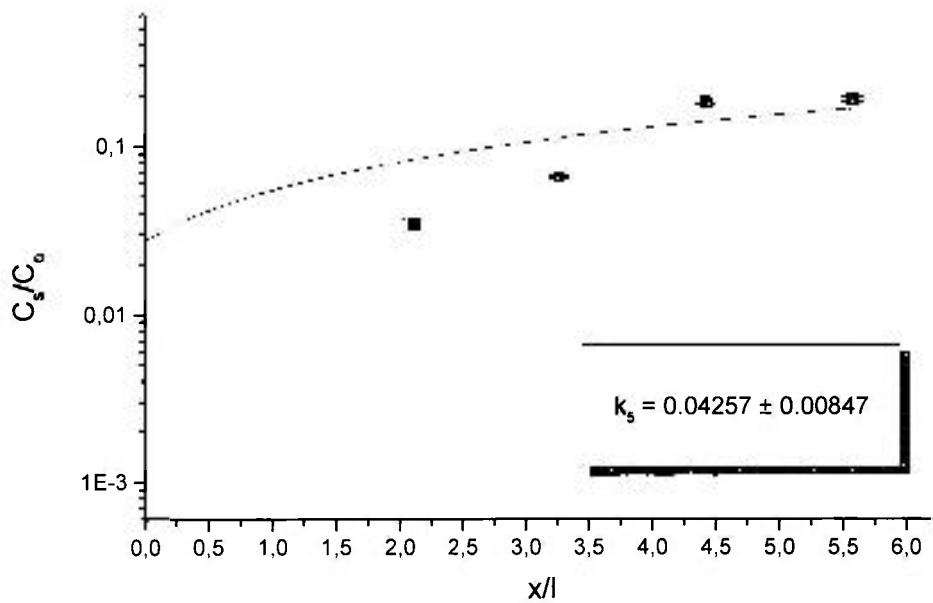
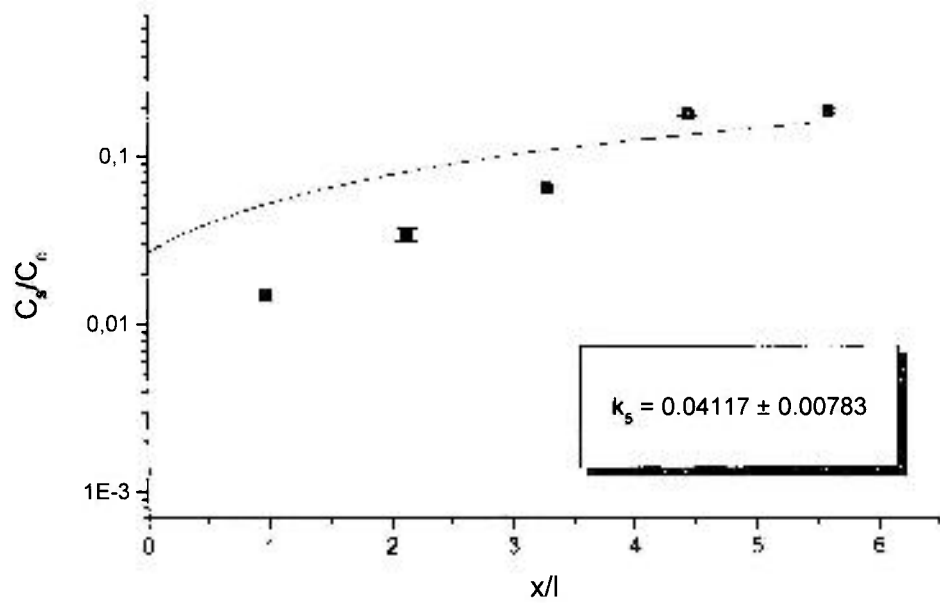


Figura 4.10 – Distribuição de Co^{2+} ao longo do lingote de $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ refinado com concentração nominal de 5mol% de Co^{2+} . a) Para o comprimento total do lingote (L); b) Para o comprimento da região cristalina (L^*).

TABELA 4.5 Valores do coeficiente de distribuição do Cobalto no BLF

C_i (mol%)	método de crescimento	atmosfera de crescimento	k
3	FZ	HF	$0,068 \pm 0,025$
5	FZ	HF	(L) $0,043 \pm 0,008$ (L*) $0,041 \pm 0,008$
6,5 ^[12]	CZ	CF ₄	$0,059 \pm 0,002$

CAPÍTULO 5: Conclusões

O objetivo deste trabalho foi o estudo da preparação do cristal BLF:Co²⁺, com diferentes concentrações, visando a otimização destes para testes de ação laser. Esta matriz dopada com diferentes metais de transição é um meio laser ativo em potencial e vem sendo estudada nos últimos anos pelo Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN. Em particular, neste estudo da síntese, purificação e crescimento do BLF:Co²⁺ foram abordadas questões referentes ao processamento do material em atmosfera reativa de HF, ao sítio de incorporação do dopante Co²⁺ na matriz BLF, e a preparação do material através do método de FZ.

No processamento do material pode-se observar que o BLF:Co²⁺ sintetizado apresentou aparência bastante homogênea, com coloração uniforme e sem pontos metálicos. Também não foi observada perda de massa durante a fusão nem variações significativas da dopagem inicial. Na preparação do composto BLF:Ni²⁺, em condições similares de processamento e concentração de dopante, observa-se tanto perda de massa quanto a formação de pontos metálicos na superfície dos lingotes, os quais foram

atribuídos a ocorrência de reação de redução do NiF_2 durante a fusão do composto. Apesar da similaridade química entre os reagentes, no caso do Cobalto, o problema de oxidação pode ser totalmente controlado com a fusão do composto BLF:Co^{2+} sob atmosfera protetora de HF.

A incorporação de Co^{2+} na matriz BLF foi estudada através das experiências de FZ sob atmosfera reativa. Foram consideradas duas possíveis substituições do dopante na matriz BLF, $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ e $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$. A substituição $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ favoreceu a incorporação uniforme do dopante ao longo dos lingotes, confirmando a hipótese da substituição do íon Co^{2+} no sítio do Li^+ , de forma análoga ao observado no cristal BLF:Ni^{2+} .

Foram realizados experimentos de FZ em lingotes sintetizados com 1, 3 e 5 mol% de Co^{2+} . A partir das medidas de concentração ao longo dos lingotes foram estimados os coeficientes de distribuição chegando-se aos seguintes resultados: $0,068 \pm 0,025$ e $0,043 \pm 0,008$, respectivamente para as concentrações de 3 e 5 mol%. Devido a problemas experimentais não foi possível obter dados conclusivos sobre a segregação do Cobalto em baixas concentrações, isto é, em concentração de 1 mol%.

Para o desenvolvimento de sistemas laser mais eficientes procurou-se aumentar a incorporação de Cobalto na matriz BLF. Entretanto, os resultados obtidos evidenciaram incorporação do Co similar ao relatado na literatura. A baixa incorporação de Cobalto, relatada para o crescimento Czochralski do BLF:Co^{2+} , não é apenas decorrente da formação de filme metálico na superfície do líquido em fusão, mas, também, do baixo coeficiente de segregação desta impureza. O dopante Co^{2+} não é facilmente introduzido nesta matriz.

Este trabalho complementa o ciclo de estudos no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN, sobre a matriz BLF dopada com metais (Ni, Mn, Pb e Co), visando a caracterização de suas propriedades ópticas e de seu potencial laser.

CAPÍTULO 6: Bibliografía

- 1 A. Boumriche, J. Y. Gesland, A. Bulou and M. Rousseau, *Structure and Dynamics of the Inverted Perovskite BaLiF₃*, Solid State Communications, 91, (2), 125-128 (1994).
- 2 A. Boumriche, P. Simon, M. Rousseau, J. Y. Gesland and F. Gervais, *Infrared dielectric dispersion of BaLiF₃*, J. Phys.: Condens. Matter, 1, 5613-5620 (1989).
- 3 Chang-Tai Xia, Chun-Shan Shi, *BaLiF₃ (Eu²⁺): A Promising X-Ray Storage Phosphor*, Mater. Res. Bull., 32: (1) 107-112 (1997).
- 4 Carel W.E. van Eijk, *Development of inorganic scintillators*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 392, 285-290 (1997).
- 5 L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, D. Bahnck, A. M Johnson, *Phonon-terminated laser emission from Ni²⁺ ions in KMgF₃*. Opt. Lett., 8, 371-373 (1983).
- 6 K. R. German, U. Durr, W. Kunzel, W. *Tunable Single-Frequency Continuous-wave Laser Action in Co²⁺: KZnF₃*. Opt. Lett., 11,12-14 (1986).
- 7 L. Prado, N. D. Vieira Jr, S. L. Baldochi, S. P. Morato, J. Y. Gesland, *Optical properties of Pb⁺ (I) centers in BaliF₃ crystals*, Solid State Comm., 87 (1): 41-46 (1993).

- 8 L. Prado, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi, S. P. Morato, J. P. Denis, N. Tercier, B. Blanzat, *Temporal dependence of the emission band of Pb⁺(1) color centers in BaLiF₃: Pb crystals*, J. Phys. Chem. Solids, 57 (4): 413-416 (1996).
- 9 A.M.Santo, S. L. Baldochi, S.P.Morato. *Ni²⁺ distribution in BaLiF₃ crystals prepared by zone melting technique*, J. Crystal Growth, 203, (1-2) 156-162 (1999).
- 10 E. Martins, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi, S. P. Morato, J. Y. Gesland, *Optical spectroscopy properties of BaLiF₃ doped with Ni²⁺*, J. of Luminescence, 62, 281-289 (1994).
- 11 E. Martins, Estudos espectroscópicos de fluoperovskitas dopadas com íons de metais de transição, Tese de Doutorado – IPEN, USP (1994)
- 12 M. Duarte, E. Martins, S. L. Baldochi, S. P. Morato, N. D. Vieira Jr., M. M. F. Vieira, *Spectroscopic characterization of BaLiF₃:Co²⁺ crystals*. Opt. Comm., (4-6) 366-377 (1998).
- 13 M. Duarte, E. Martins, S. L. Baldochi, N. D. Vieira Jr., M. M. F. Vieira, *Propriedades Ópticas de Íons de Co²⁺ na matriz BaLiF₃*, Anais VI Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, São Carlos, SP, Brasil, pg.96, (1994).
- 14 M. Duarte, *Caracterização do BaLiF₃:Co²⁺ visando sua utilização como meio laser ativo: Estudo de suas propriedades espectroscópicas e determinação da difusividade térmica*, Tese de Doutorado – IPEN, USP (1994).

- 15 S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, E. Martins, M. Duarte, M. M. F. Vieira, N. D. Vieira Jr., S.P. Morato, *Growth and characterization of BaLiF₃: TM (Ni²⁺, Co²⁺) for laser applications*, J. Crystal Growth, 166, 375-379 (1996).
- 16 M. E. Santo, *Síntese e Purificação de fluoretos para o crescimento de matrizes laser ativas: BaLiF₃ e LiSrAlF₆*, Tese de Mestrado – IPEN, USP (1997).
- 17 D. T. J. Hurle, (Ed.), *Handbook of Crystal Growth 2, Bulk Crystal Growth Part A: Basic Techniques*. Elsevier., cap. 2 (1994).
- 18 S. L. Baldochi and S. P. Morato "Growth of fluoride Crystals" em: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Eds.: Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilshner B., Kramer E.J., Mahajan S., Elsevier Science Ltd., Pergamon (2001), pp 3200-3205.
- 19 J. Granec, L. Lozano in *Preparative Methods: Inorganic Solid Fluorides – Chemistry and Physics*, P. Hagenmuller (Ed.), cap. 2, Academic Press Inc. (1985).
- 20 R. C. Pastor, *Effect of RAP purification on materials characterization*, J. Crystal Growth, 75, 54-60 (1986).
- 21 W. G. Pfann in: *Zone Melting*, John Willey & Sons Inc. (1958).
- 22 Pamplin, B. R., *Crystal Growth*, Pergamon Press (1975).
- 23 F. Rosenberger, *Fundamentals of Crystal Growth I - Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*, Springer-Verlag, (1981).

- 24 W. G. Pfann, *Principles of Zone Melting*, Am. Inst. Mining Met. Engrs., 194, 747-753 (1952).
- 25 R.A. Laudise, *The growth of Single Crystals*, Prentice Hall (1997).
- 26 Hurle, D. T. *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag (1998).
- 27 Muller, G. *Crystal Growth from the melt*, Springer Verlag (1988).
- 28 B. Chalmers, *Principles of Solidification*, Willey (1964).
- 29 R. R. Chaves, *Desenvolvimento e avaliação de um método semi-contínuo de fusão zonal e sua aplicação na recuperação de índio*, Tese de Mestrado – Unicamp (1997).
- 30 W. A. Tiller, *The Science of Crystallization: Macroscopic phenomena and defect generation*, Cambridge University Press (1991).
- 31 W. A. Tiller, *The Science of Crystallization: Microscopic interfacial phenomena*, Cambridge University Press (1991).
- 32 E. N. da C. Andrade, R. Roscoe, *Glide in metal single crystals*. Proc. Phys. Soc., 49, 152 (1937).
- 33 N. W. Lord, Trans. A.I.M.E., 197, 1531 (1953); apud B. R. Pamplim (Ed.) in : *Crystal Growth*, Pergamon Press, cap. 4, 1ª ed. (1975).
- 34 H. Reiss, Trans. A.I.M.E., 200, 1053 (1954); apud B. R. Pamplim (Ed.) in : *Crystal Growth*, Pergamon Press, cap. 4, 1ª ed. (1975).

- 35 D. T. J. Hurle, (Ed.), Handbook of Crystal Growth 2, Bulk Crystal Growth Part B: Basic Mechanisms. Elsevier Science (1994).
- 36 J.W.Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys an advanced text book in physical metallurgy*, 1^o ed., Pergamon Press (1965).
- 37 S. L. Baldochi, K. Shimamura, K. Nakano, et al, *Growth and optical characteristics of Ce-doped and Ce : Na-codoped BaLiF₃ single crystals*, J. Crystal Growth, 200 (3-4): 521-526 (1999).
- 38 K. Shimamura, S. L. Baldochi, N.A. Mujilatu, et al, *Growth and characterization of new oxide and fluoride crystals for optical applications*, B. Mater. Sci, 22: (3) 431-437 (1999).
- 39 T. Fukuda, K. Shimamura, V.V. Kochurikhin, et al, *Crystal growth of oxide and fluoride materials for optical, piezoelectric and other applications*, J. Mater. Sci Mater. El., 10: (8) 571-580 (1999).
- 40 A. Neuhaus, H. G. Holz, H. D. Klein, *Zur einkristallzuchtung von kongruent und inkongruent schmelzden K-Mg-, Li-Ba-, und K-Na-Al – Fluoriden (Mit einem beitrage zur zuchtung von einkristallen nach ausscheidungscurven binarer bzw. Polinarer schmelzsysteme*, Zeitschrift für Physicalische Chemie Neue Folge, 53, 163-194 (1967).
- 41 G. A. Buckalova, E. S. Yagubyan, *Izv. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 3 (6), 1096 (1967), apud: E. M. Levin in: *Phase diagrams for ceramicists V*, Section D III, American Ceramic Society (1983).

- 42 A. I. Agulyanskii, V. A. Bessonova, *Zh. Neorg. Khim.*, 27 (4), 1029 (1982) – *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 27 (4), 579 (1982), apud: E. M. Levin in: *Phase diagrams for ceramicists*, V, Section D III, American Ceramic Society (1983).
- 43 S. Haussuhl, R. Leckebush, K. Recker, *Elastische und thermoelastische konstanten des LiBaF₃*, *Z. Naturforsch.*, 27 (A), 1022-1024 (1972).
- 44 S. L. Baldochi and J. Y. Gesland, *Crystal Growth of pure and lead doped barium- lithium fluoride*, *Mat. Res. Bull.*, 27, 891-900, (1992).
- 45 R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, *Acta Cryst.*, B25, 925-945 (1969)
- 46 R.D. Shannon, *Revised Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, *Acta Cryst. A* 32, 751-767 (1976)..
- 47 A V Chadwick, S R Davis, J F de Lima, M E G Valerio and S L Baldochi, *An EXAFS study of the Ni dopant site in BaLiF₃*, *J. Phys.: Condes. Matter*, 8, 10679-10685 (1996).
- 48 M. E. G. Valerio, R. A. Jackson and J. F. de Lima, *Computer modelling of BaLiF₃: II. Defects produced by divalent dopants*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10, 3353-3358 (1998).
- 49 W.Koechener, *Solid-State Lasers Engineering*, Springer-Verlag (1986).
- 50 Ashcroft / Mermin, *Solid State Physics* – Saunders College Ascroft (1976).

- 51 J. M. Ziman, *Theory of Solids*, Cambridge University Press, (1969).
- 52 F. Jagosich, *Estudos espectroscópicos para o desenvolvimento dos meios de Ho^{3+} e Er^{3+} no YLF que operam na região de 3 microns*, Dissertação de mestrado – IPEN, USP (2000).