

SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETOS PARA O CRESCIMENTO DE CRISTAIS LASER ATIVOS

Sonia Licia Baldochi, Izilda Marcia Ranieri,

Ana Maria do Espírito Santo e Spero Penha Morato

À partir da hidrofiorinação de óxidos e carbonatos foram obtidos fluoretos ultra-puros utilizados na síntese de fluoretos ternários (LiYF₄ e BaLiF₃) puros e na dopagem destes cristais. Estes compostos, antes de serem utilizados no crescimento das matrizes laser, são purificados sob atmosfera fluorinante pela técnica de refino por zona. Este procedimento evita a ocorrência de hidrólise, minimizando a presença de impurezas associadas à água, que podem levar à degradação das propriedades ópticas e mecânicas dos cristais.

I. INTRODUÇÃO

Os fluoretos, devido à sua alta susceptibilidade a hidrólise, apresentam normalmente, impurezas associadas a água. A presença destas impurezas, mesmo em baixas concentrações, pode levar a uma degradação das propriedades ópticas e mecânicas dos cristais, bem como alterar seu comportamento na fusão (congruente e ou incongruente). A fim de minimizar este tipo de contaminação é aconselhável proceder à síntese controlada e se necessário à purificação dos compostos obtidos antes do processo de crescimento de cristais laser ativos.

Neste trabalho são discutidos os resultados obtidos para síntese e purificação de duas matrizes: LiYF₄:TR (TR = Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺) e BaLiF₃:M (M = Pb²⁺, Ni²⁺). As propriedades laser da matriz LiYF₄ (YLF) dopada com elementos de terras raras são amplamente discutidas na literatura [1,2]. Por outro lado, a matriz BaLiF₃ (BLF) é uma perovskita, pouco estudada do ponto de vista de crescimento e aplicações ópticas; contudo, investigações recentes mostraram que cristais com estrutura perovskita são matrizes interessantes para lasers de estado sólido [3,4].

II. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE FLUORETOS

A) Síntese

O método mais simples utilizado para sintetizar fluoretos são as reações em soluções de ácido fluorídrico, a pressão atmosférica, pois as mesmas não requerem equipamentos elaborados [5]. Contudo, os fluoretos isolados nestas condições apresentam geralmente pequenas concentrações de impurezas do tipo OH⁻ e O²⁻, as quais substituem facilmente os íons de fluor na rede cristalina, devido à similaridade dos seus raios iônicos.

Para a operação em condições estritamente anídras, utilizam-se normalmente métodos de síntese à partir de reações gás-sólido, dentre estes o mais comum consiste no escoamento de uma mistura de HF gasoso e um gás inerte sobre metais, haletos ou óxidos aquecidos a altas temperaturas, onde a temperatura exata da reação depende das propriedades do material utilizado. O fluoreto de Ítrio e diversos fluoretos de terras raras (TRF₃), podem ser sintetizados à partir de seus respectivos óxidos, pelo processamento da reação na faixa de temperatura de 700 a 950 °C:



B) Refino por Zona

A técnica de refino por zona é amplamente conhecida [6] devido ao seu potencial para purificação de materiais. O processo é baseado no fenômeno da segregação e consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura, correspondente ao ponto de fusão do composto, ao longo de seu comprimento. A zona fundida, pode ser passada repetidamente pelo material, ocorrendo a rejeição (ou incorporação) de impurezas a cada passagem devido à diferença de solubilidade da impureza nas duas fases (sólida e líquida).

Além de purificação, a fusão por zona pode também ser utilizada para a separação de componentes. Consideremos o diagrama de fase de um sistema peritético binário mostrado na figura 1. A formação da fase sólida é possível devido à reação entre fases descrita por:



A fusão por zona de um lingote de composição uniforme resulta, inicialmente, na solidificação da fase

α de acordo com a curva a-b. Conforme a concentração da zona atinge o ponto c, é iniciada a reação peritética dando origem à solidificação da fase β segundo a composição da linha solidus c-e.

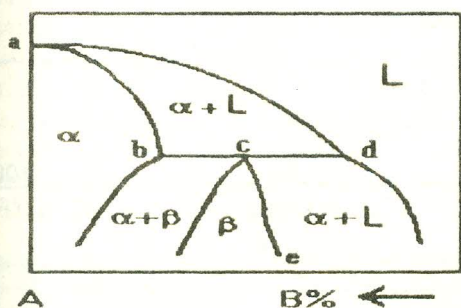


Figura 1.- Diagrama de fase de um sistema binário peritético.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Procurou-se partir sempre de materiais ultra-puros (99,99% - Johnson & Matthey), a única exceção consistiu no carbonato de bário (99,9% - Merck). A figura 2 mostra um esquema simplificado dos sistemas de hidrofusão e refino por zona utilizados.

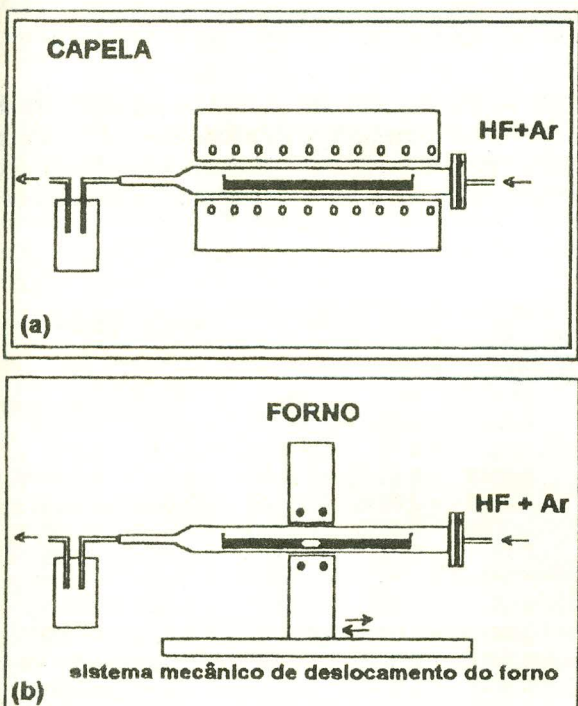


Figura 2.- Esquema dos sistemas de: (a) hidrofusão; (b) refino por zona.

São sistemas convencionais, compostos basicamente por um tubo flangeado de platina, sendo que, para a síntese utiliza-se um forno de larga região isotérmica construído em nossos laboratórios, e para o

processo de refino por zona um forno global comercial, cujo movimento é acionado por um sistema eletromecânico também construído no IPEN.

A fluorinação controlada é obtida pela utilização de uma mistura de HF anidro (99,8% - Matheson) e gás inerte (Ar - U.P. - AGA) previamente desidratado e livre de oxigênio. Nos processos de síntese o material é acondicionado em barquinhas de platina e nos processos de refino por zona em barquinhas de grafite confeccionadas no IPEN.

IV. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A preparação dos fluoretos ternários $LiYF_4$ e $BaLiF_3$ envolveu três etapas (representadas no diagrama de blocos da figura 3): (1) síntese dos compostos básicos - YF_3 e BaF_2 - por hidrofusão do Y_2O_3 e $BaCO_3$, e pré-purificação do LiF através de refino por zona sob atmosfera de HF anidro; (2) síntese dos compostos não estequiométricos YLF e BLF por fusão sob fluxo de HF anidro e (3) obtenção dos compostos estequiométricos YLF e BLF pelo processo de refino por zona sob atmosfera de HF anidro.

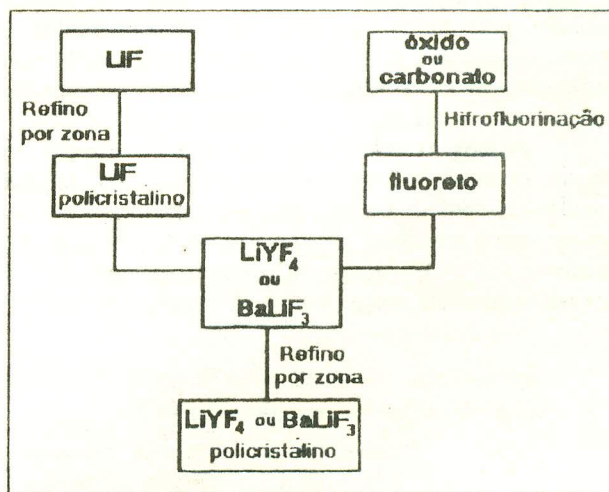


Figura 3.- Diagrama de blocos para o processo de preparação do YLF e BLF

Os fluoretos de lítio e de terras raras foram obtidos por hidrofusão simples a partir de seus respectivos óxidos. O sistema foi previamente tratado química e termicamente; os sais ultra-puros foram introduzidos no sistema e submetidos a tratamento térmico para eliminação de traços de umidade eventualmente presentes. Após este procedimento, a temperatura foi elevada até a temperatura de reação sob fluxo de ácido fluorídrico gasoso.

No caso do fluoreto de bário utilizou-se material de duas procedências: BaF_2 comercial e BaF_2 sintetizado a partir da calcinação e fluorinação do carbonato de bário. O resultado das reações foi monitorado por difração de raios-X, balanço de massa da reação e espectrometria de emissão atômica.

O difratograma de pó do material, permitiu identificar com precisão o composto resultante do processo químico; uma vez identificada a conversão óxido-fluoreto, o balanço de massa da reação, permitiu estimar o rendimento do processo, sendo que nas várias experiências realizadas, o fator de conversão foi de 99,9% ± 0,5%.

A análise química final demonstrou a pureza do material e permitiu identificar a ocorrência eventual de contaminação espúria durante o processamento do composto. A tabela I apresenta a análise dos fluoretos sintetizados nas condições acima descritas onde se pode notar que não foram observadas concentrações importantes de impurezas metálicas.

O armazenamento dos fluoretos na forma sólida diminui a possibilidade de contaminação por hidrólise, porém devido ao elevado ponto de fusão da maioria destes fluoretos, é inviável sua purificação pelo método de refino por zona (exceto para o LiF). Procedeu-se então, diretamente a síntese dos fluoretos ternários, pela fusão de misturas de YF₃ + LiF e BaF₂ + LiF, com estequiometrias determinadas de acordo com os respectivos diagramas de fase (figura 4): 49-51% de YF₃-LiF e 43-57% de BaF₂-LiF; o procedimento para fusão foi análogo ao descrito para a hidrofluorinação.

Para o processo de refino por zona, os lingotes obtidos pela fusão das misturas foram triturados e homogeneizados. O composto foi então purificado, sob atmosfera de ácido fluorídrico gasoso, com velocidades de 7 mm/h no caso do YLF e 2 mm/h no caso do BLF.

Ambos os compostos, YLF e BLF, apresentam fusão incongruente, dependendo portanto de reações peritéticas como a descrita pela equação [3]. Considere-se, como exemplo, o processo de cristalização no sistema BaF₂-LiF (figura 4b): a formação do BLF é possível devido à reação peritética descrita por BaF₂ +

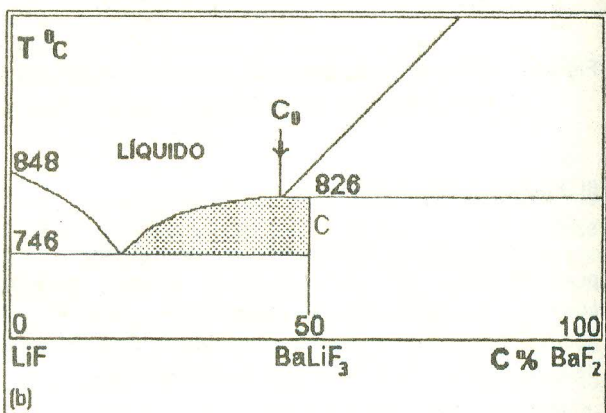
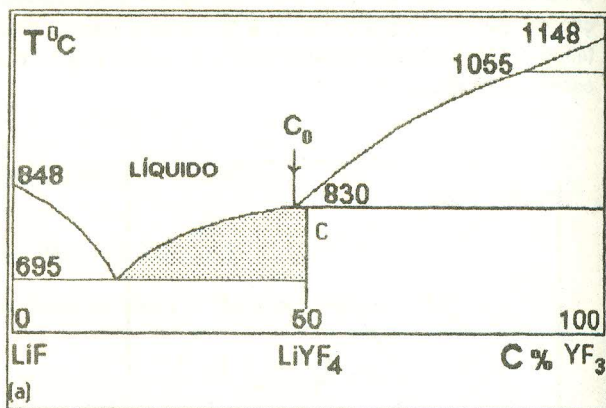


Figura 4.- Diagramas de fase dos sistema: (a) YF₃-LiF; (b) BaF₂-LiF.

líquido → BaLiF₃. Em 826 °C, tem-se um equilíbrio do líquido de composição Co, do sólido BaF₂ e do sólido BaLiF₃. Nestas condições o sistema é invariante, isto é, mesmo com a retirada de calor (movimentação da

TABELA I

	LiF Após R Z %	YF ₃ Síntese Y ₂ O ₃ %	LiYF ₄ Após R Z %	ErF ₃ Síntese Er ₂ O ₃ %	HoF ₃ Síntese Ho ₂ O ₃ %	TmF ₃ Síntese Tm ₂ O ₃ %	NdF ₃ Síntese Nd ₂ O ₃ %	BaF ₂ Síntese BaCO ₃ %	BaF ₂ Comercial %	BaLiF ₃ Após RZ %	BaLiF ₃ Após RZ %
B		< 0.003	< 0.003				0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
P		< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Fe	0.002	0.08	< 0.0075	0.025	< 0.0075	0.0075	0.0075	0.01	< 0.0075	< 0.0075	< 0.0075
Cr		< 0.0045	< 0.0045				< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
Ni	< 0.002	0.0045	< 0.0045	< 0.045	< 0.045	< 0.0045	0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
Zn		< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Si	< 0.005	< 0.006	< 0.006	< 0.006	< 0.006	< 0.006	0.006	< 0.006	< 0.006	< 0.006	< 0.006
Al	0.001	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.02	0.002	0.002	0.002	0.002
Mn	< 0.0002	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015
Mg	< 0.0025	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
Pb	< 0.001	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	0.01	< 0.0045	< 0.0045
Sn		< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Bi		< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015	< 0.0015
V		0.006	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	0.006	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Cu	0.0005	< 0.0015	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
Co		< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.015	< 0.015	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
Ca		0.025	< 0.0075	0.01	0.01	0.04	0.0075	0.025	0.07	0.025	0.02
Sb		< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045
Sr			< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0045			0.2		0.2
Ba	< 0.001	0.02	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015					

zona de fusão), a temperatura permanecerá constante até o desaparecimento de uma das fases.

Ocorre inicialmente a formação de cristais de BaF_2 (primeira região), somente quando a concentração da zona atingir o ponto C, terá início a cristalização de $BaLiF_3$ (segunda região). Ao se atingir a composição do ponto eutético, tem início a "precipitação" do LiF, sendo cristalizado um sólido composto de uma mistura de LiF e $BaLiF_3$ (terceira região). O mesmo raciocínio se aplica ao sistema YF_3 -LiF. A figura 5, mostra uma barra policristalina de BLF, após refino por zona, onde observam-se três regiões distintas características da fusão incongruente deste material.

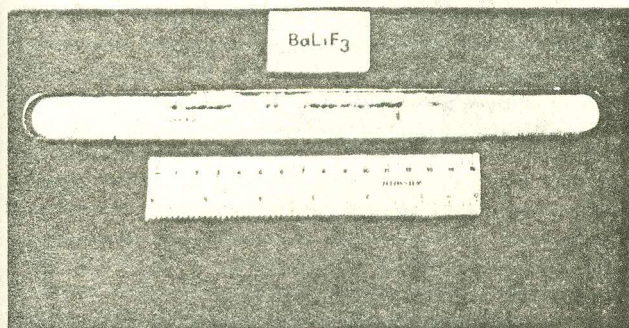


Figura 5. Lingote de BLF após processo de refino por zona.

O espectro no infravermelho das barras policristalinas obtidas não evidenciou a presença de impurezas associadas à contaminação por hidrólise (figura 6).

O material policristalino sintetizado e purificado nas condições acima é armazenado em dissecadores, livres de umidade, até a sua utilização no crescimento de monocristais. Os fluoretos de terras raras sintetizados para a dopagem da matriz YLF, são adicionados no processo de crescimento, o mesmo ocorre para a matriz de BLF, contudo até o presente momento utiliza-se PbF_2 e NiF_2 comerciais (Merck).

Concluindo, os resultados acima descritos demonstram a eficiência dos procedimentos desenvolvidos para a síntese e purificação de fluoretos ultra puros para o crescimento de cristais.

V- REFERÊNCIAS

- 1.- Kaminsk, A. A. - Laser Crystals and Properties; Springer Series in Optical Sciences, V. 14, Ed. MacAdam, D.L.; 1981; Springer Verlag: cap. 3 e 5.
- 2.- Cockayne, B.; Plant J.G. e Clay R.A. - J. of Crystal Growth 54, 407 (1981).
- 3.- Brauch, U. e Durr, U. - Opt. Commun. 49, 61 (1984).
- 4.- Johnson, L.F.; Guggenheim, H.J. e Bahnck, D. - Opt. Lett. 8, 371 (1983).
- 5.- Grannec, J. e Lozano, L. - Inorganic Solid Fluorides Chemistry and Physics, Ed. Hagenmuller, P.; 1985; Academic Press: cap.2.
- 6.- Shash, J.S. - Crystal Growth, Ed. Pamplin, B.R.; 1975; Pergamon Press: cap. 4.

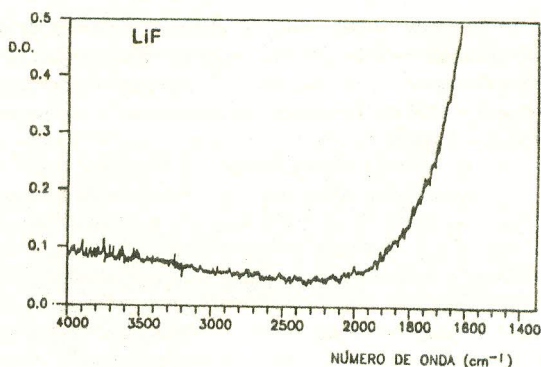
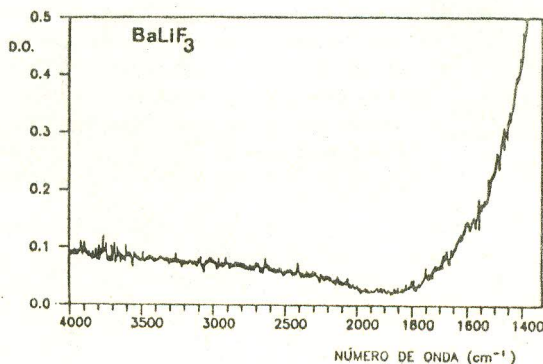
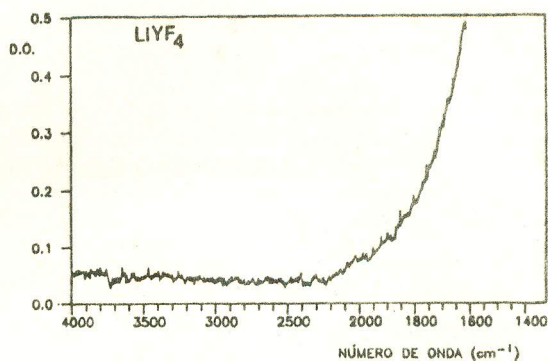


Figura 6. Espectros de absorção das barras refinadas por zona de YLF e BLF

VI- ABSTRACT

Ultra-pure fluorides have been obtained by fluorination of the respective oxides or carbonates, to be used in the ternary pure fluorides ($LiYF_4$ and $BaLiF_3$) synthesis and crystals doping. This compounds, before being used in the laser matrix growth process were purified by the zone refining technique. This procedure avoids hydrolysis minimizing occurrence of water associated impurities, which degenerates the crystals optical and mechanical properties.