

OBTENÇÃO DE CRISTAIS DE $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ PELA TÉCNICA DE REFINO POR ZONA

I. A. Santos¹, A. V. P. Castro¹, A. H. A. Bressiani², S. L. Baldochi¹, I. M.
Ranieri¹

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

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

RESUMO

O diagrama de fases do sistema $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ prevê a formação do composto $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ (GLULF) com fusão próxima da congruência, o que torna promissor o estudo da formação deste composto, destinado ao crescimento de cristais a partir da fusão. Porém, utilizando a técnica de refino por zona foi obtido um lingote que apresentou três regiões distintas, típicas de materiais com fusão incongruente. Observou-se que na parte inicial do lingote, além da segregação de gadolínio, há a precipitação do composto $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$. Na parte central o composto estequiométrico é formado e na parte final tem-se a segregação do LiF resultante do processo de precipitação inicial. A fração de material estequiométrico obtida no processo foi de cerca de 30% em massa. As diversas regiões do lingote foram caracterizadas por análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difração de raios X.

Palavras-chave: refino por zona, equilíbrio de fases, fluoretos de terras raras.

Contato: iasantos@ipen.br

1. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento do diagrama de fases do sistema LiF – $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$ prevê para a composição 50 mol % LiF : 50 mol % $Gd_{0,5}Lu_{0,5}F_3$, a formação do composto $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ com fusão próxima da congruência ^(1, 2). Utilizando a técnica de refino por zona é possível verificar se há separação das fases no processo de purificação do $LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ e avaliar as reais possibilidades para a obtenção de monocristais deste material ⁽³⁾.

Neste trabalho obtivemos um lingote, utilizando a técnica de refino por zona, do material $LiGd_xLu_{1-x}F_4$, com região transparente de composição estequiométrica ($x \sim 0,5$). O lingote foi dividido em várias regiões, as quais foram caracterizadas utilizando os seguintes métodos: a) análise térmica diferencial (DTA), para determinar o comportamento da fusão das diversas regiões e comparar com o diagrama de fases proposto ^(1, 2); b) observação da microestrutura utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), para a observação das fases presentes em cada amostra; análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS), a fim de estimar a composição das fases presentes em cada amostra; e análise por difração de raios X (DRX), para identificação e cálculo dos parâmetros de rede das fases presentes.

2. MATERIAS E MÉTODOS

Os fluoretos de terras raras (GdF_3 e LuF_3) utilizados são de origem comercial (AC Materials) e de alta pureza (99,999%). O fluoreto de lítio (LiF) foi purificado a partir do reagente comercial na forma de pó (Aldrich, 99,9%) pela técnica de refino por zona, com 4 ciclos com velocidade da zona de 4 cm/h e 2 ciclos com velocidade de 2 cm/h. O composto ($LiGd_{0,5}Lu_{0,5}F_4$) foi sintetizado em atmosfera de HF em um reator de platina, os fluoretos base foram acondicionados em uma barquinha de platina, com 20 mm de diâmetro e 220 mm de comprimento.

O sistema de refino por zona utilizado é constituído basicamente por um reator de platina que permite o fluxo de HF gasoso, por um forno tipo globar, por um sistema eletro-mecânico para movimentação do forno e por um controlador de temperatura. A zona quente é da ordem de dois centímetros de comprimento e se desloca através do material com velocidade constante. Para o estudo do composto ($\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$) pela técnica de refino por zona, um único ciclo foi utilizado, sob um fluxo de HF e argônio, utilizando-se uma velocidade de 4 mm/h. Dois lingotes foram obtidos, os quais não apresentavam diferenças visuais aparentes. Neste estudo, utilizou-se o lingote cuja massa inicial foi de 85g. Foram retiradas 8 amostras de diversas regiões, como mostrado na figura 1 abaixo, para posterior caracterização.



Figura 1: Lingote obtido pela técnica de refino por zona, identificando as regiões de 1 a 8, de onde foram retiradas as amostras para caracterização.

As curvas de DTA foram obtidas em um equipamento TGA-DTA modelo 2960 da TA Instruments, utilizando-se um fluxo de hélio (99,997%, MG Scientific Gases).

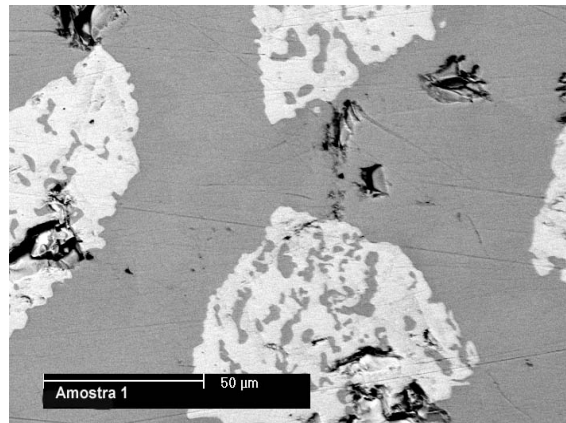
As condições utilizadas foram: a) taxa de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$; b) cadinhos de platina-ouro; c) amostras na forma de pó com massa em torno de 50 mg. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30 da Philips. A composição das fases presentes em cada amostra foi estimada em um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) modelo EDXAUTO, da EDAX.

A análise por difração de raios X foi realizada utilizando difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Geigerflex. As amostras estavam na forma de pó com granulometria de 20 μ m. O equipamento operou a 0,05°/passo e 4 segundos por passo, com uma variação angular de 18 a 70 graus. Esta técnica permitiu a identificação dos compostos presentes em cada amostra, bem como o cálculo de seus parâmetros de rede utilizando o método dos mínimos quadrados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A observação da microestrutura para as diversas regiões do lingote permitiu identificar as fases presentes em cada amostra (Figuras 2 e 3), e comparar com os resultados procedentes da análise térmica diferencial e da análise por difração de raios X.

No início do lingote (amostras de 1 a 4) as micrografias mostram a presença de duas fases. Uma matriz do composto ($\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$) e uma fase composta por precipitados de trifluoreto de terra rara ($\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$). Nas amostras 3 e 4 (Figura 2) as micrografias mostram que, embora em menor quantidade, continua existindo a precipitação da fase $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$.



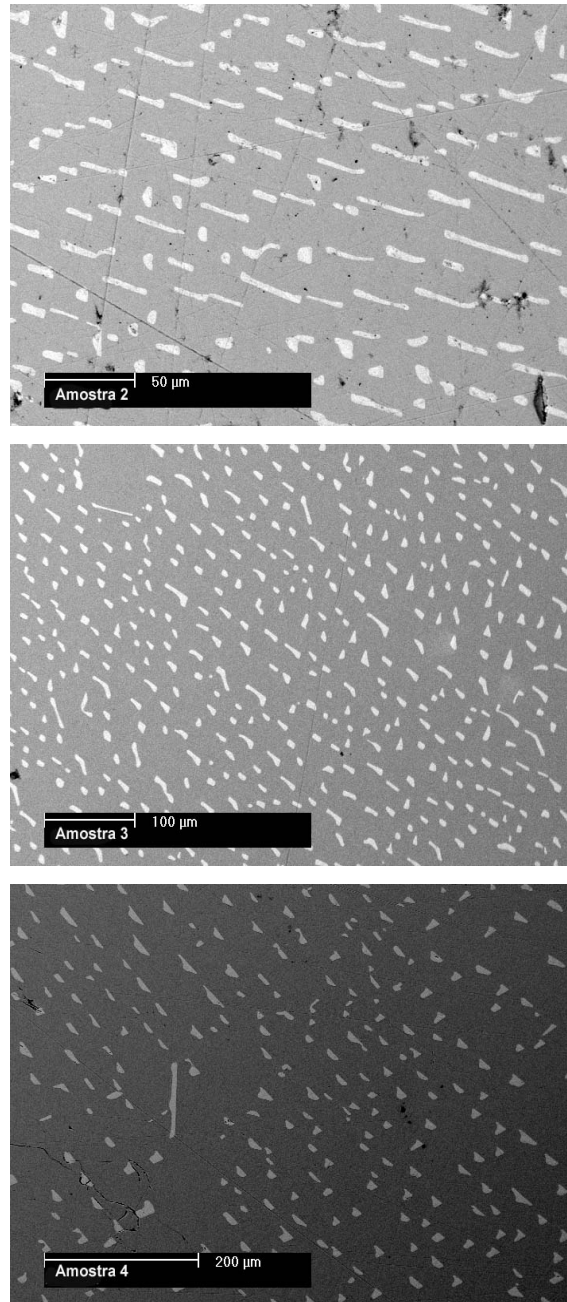
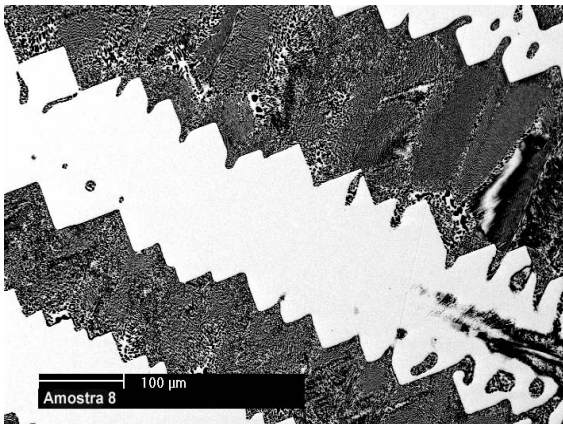
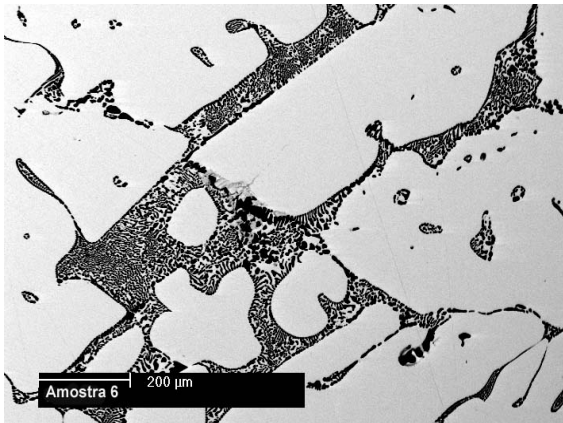
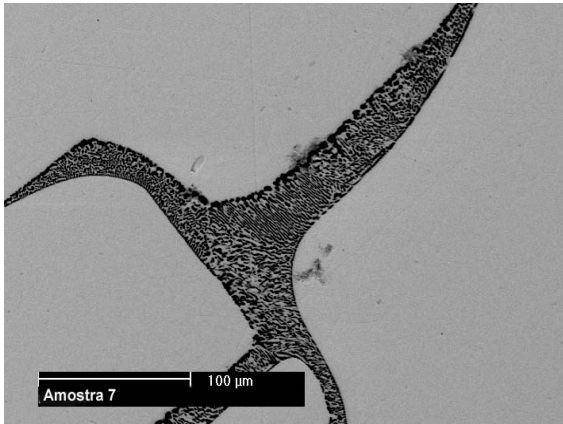


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV mostrando as fases presentes nas regiões identificadas pelas amostras 1, 2, 3 e 4. As regiões cinzas referem-se às fases do composto $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ e as claras ao composto $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$.

Na região da amostra 5 foi observada uma única fase, confirmando a formação de um composto estequiométrico. As micrografias da última parte do lingote a se solidificar, amostras 6, 7 e 8, apresentam um crescente aumento da

fase eutética permeando a fase $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ (Figura 3). A amostra 8, última parte do lingote, formada por solidificação normal, apresenta uma predominância da fase eutética. A composição das fases observadas na microestrutura de cada amostra foi feita usando a técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS).



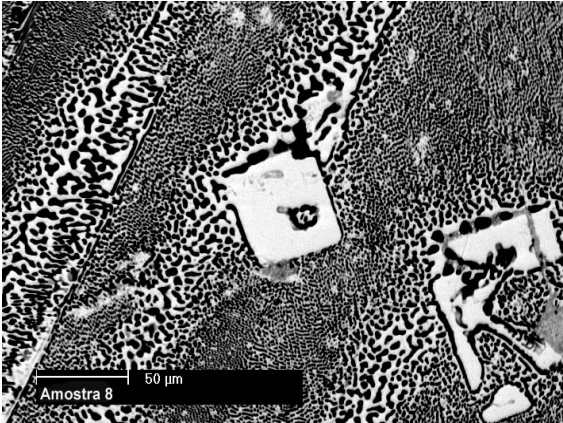


Figura 3: Micrografias obtidas utilizando MEV para as amostras 6, 7 e 8, onde são observadas a fase eutética (regiões escuras) e a fase primária (regiões claras).

A tabela 1 mostra os resultados do cálculo da concentração de gadolínio na fase matriz ($\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$) e na fase constituída por precipitados de trifluoreto de terra rara ($\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$). Os dados mostram que inicialmente tem-se uma queda da concentração de gadolínio da amostra 1 para a amostra 2 na fase $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, enquanto que no trifluoreto de terra rara a composição se mantém em torno de 75mol% para as primeiras quatro amostras. A partir da amostra 2 observa-se um aumento da concentração de gadolínio, na fase $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ ao longo do lingote, mostrando que houve uma segregação deste íon para a parte final do lingote.

A presença do trifluoreto em maior quantidade na parte inicial do lingote, se deve ao fato que esta é uma região instável, pois para que o processo entre em equilíbrio e haja segregação do soluto a zona deve se deslocar de alguns centímetros⁽⁴⁾. Por outro lado sabe-se que o GdF_3 apresenta um efeito de super-resfriamento acentuado o que favoreceria esta precipitação⁽⁵⁾. Porém, o fato deste precipitado ter uma composição constante não era esperado, talvez esta seja a composição mais estável para que haja a formação desta solução sólida.

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

Concentração de Gd (At %)							
Amostra	1	2	3	4	5	6	7
$\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$	50 (1)	37,6 (3)	39,2 (5)	40,7 (4)	48,0 (2)	54,4 (3)	53,5 (2)
$\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$	75,2 (5)	73,6 (6)	74,9 (5)	75 (2)			

A análise das fases presentes em todas as amostras foi realizada por difração de raios X utilizando o silício como padrão interno. Os difratogramas obtidos confirmam a presença dos compostos $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ e $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$ nas primeiras quatro amostras (Figura 4).

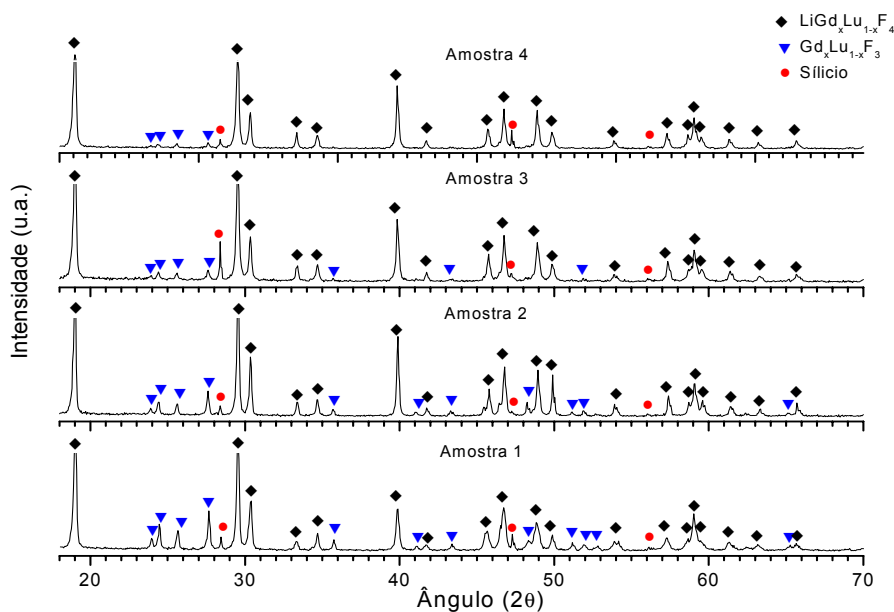


Figura 4: Difratogramas obtidos para as amostras 1, 2, 3 e 4 mostrando a identificação dos compostos nestas amostras.

No difratograma obtido para a amostra 5, temos apenas a presença do composto e os picos do padrão interno de silício. Nas amostras da região final do lingote têm-se os picos de difração do composto $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, enquanto que os picos relativos à presença de LiF é mais evidente nas amostras 7 e 8 (Figura 5).

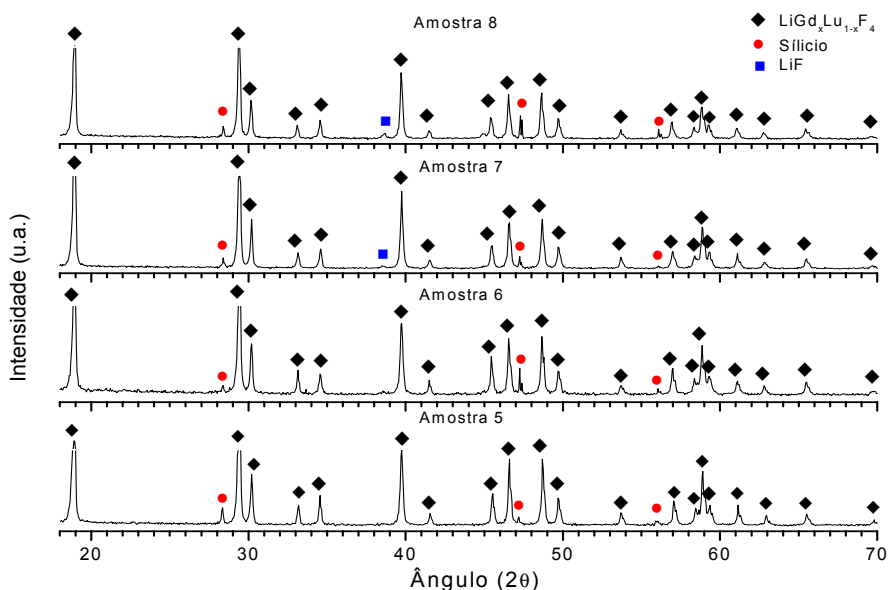


Figura 5: Difratoogramas obtidos para as amostras 5, 6, 7 e 8 mostrando a identificação dos compostos nestas amostras.

Utilizando o método dos mínimos quadrados foram feitos cálculos dos parâmetros de rede para os compostos identificados em cada amostra. A tabela 2 mostra os resultados obtidos destes parâmetros para o compostos $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ em cada amostra.

Tabela 2: Parâmetros de rede obtidos à partir dos difratogramas de raios X.

Parâmetros de rede: $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$			
Amostra	a (Å)	b (Å)	Vol. (Å ³)
1	5,167(1)	10,741(3)	286,8(2)
2	5,159 (1)	10,705(4)	284,9(2)
3	5,160(1)	10,707(3)	285,1(2)
4	5,163(1)	10,725(1)	285,9(1)
5	5,170(1)	10,755(2)	287,5(1)
6	5,176(1)	10,784(2)	289,0(1)
7	5,176(1)	10,781(2)	288,8(1)
8	5,181(1)	10,803(3)	290,0(2)

Os dados da tabela acima mostram um aumento dos parâmetros de rede

do composto $\text{LiG}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ ao longo do lingote, mostrando que houve segregação do íon Gd^{3+} , já que seu raio iônico é maior que o raio iônico do íon Lu^{3+} .

Os parâmetros de rede apresentados na tabela 3 para o composto $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$, mantém-se constante em cada amostra, assim como os dados de concentração de gadolínio obtidos por EDS, apresentados na tabela 1 para este composto.

Tabela 3: Parâmetros de rede determinados à partir dos difratogramas de raios X, para a fase $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$ presente nas amostras.

Parâmetros de rede: $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol. (Å ³)
1	6,484(7)	6,932(8)	4,392(3)	197,4(1)
2	6,485(6)	6,939(7)	4,390(3)	197,6(5)
3	6,462(9)	6,94(1)	4,399(4)	197,4(8)
4	6,50(2)	6,95(2)	4,394(7)	198(1)

A análise térmica diferencial permitiu determinar o comportamento da fusão para cada amostra e relacioná-los com os resultados procedentes da análise microestrutural. As curvas DTA para as amostras 1, 2 e 3 apresentadas na figura 4 mostram dois picos endotérmicos, característicos de um composto de fusão incongruente, um pico típico de uma reação peritética e uma fusão de fase primária. As temperaturas de onset da fusão do peritético para estas amostras é em torno de 792(3) °C e de offset em 935°C (amostra 1), 919°C (amostra 2) e de 850°C, respectivamente.

Na região da amostra 4 a curva DTA indica apenas a presença de um único pico, embora as micrografias obtidas por MEV mostrem a presença de uma pequena quantidade do precipitado disperso na matriz. Isto mostra que a análise térmica diferencial não teve sensibilidade suficiente para acusar a presença desta fase, que provavelmente tem temperatura de fusão próxima da temperatura de fusão do peritético.

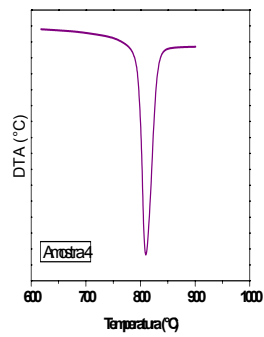
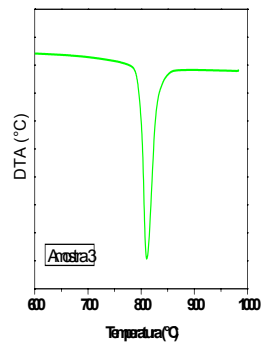
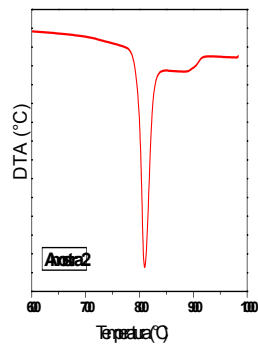
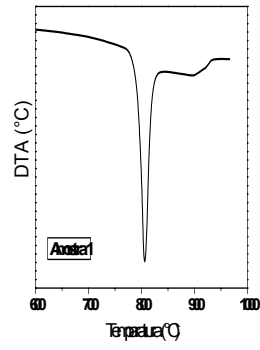
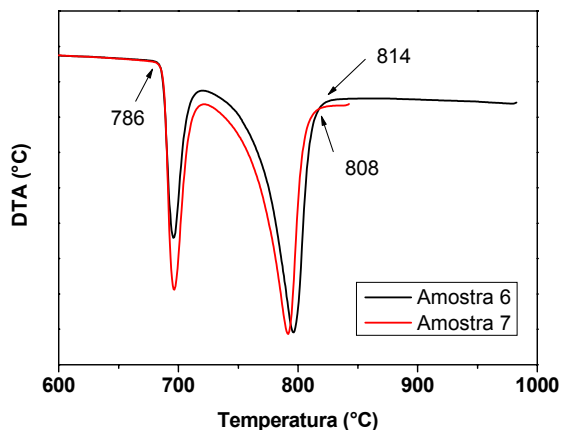
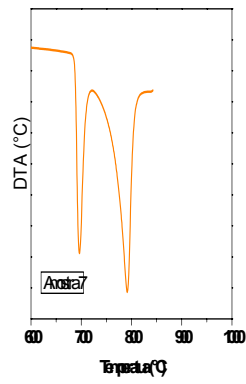
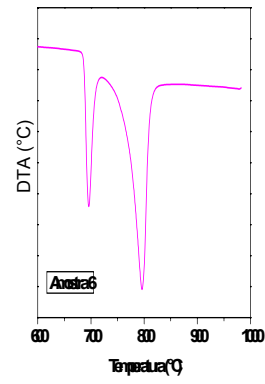
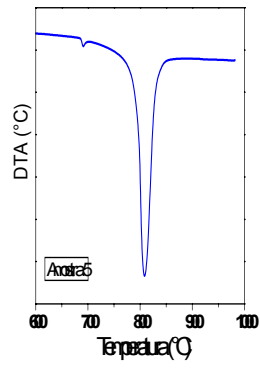


Figura 4: Curvas DTA para o aquecimento das amostras 1, 2, 3 e 4, mostrando o comportamento da fusão de cada amostra.



A região intermediária do lingote apresenta uma única fase transparente, onde temos a formação de um composto estequiométrico. A curva DTA para esta amostra (Figura 5 – amostra 5) evidencia a presença da fusão para o composto com $\text{LiGd}_{0,48}\text{Lu}_{0,52}\text{F}_4$, muito parecido com o observado pelo estudo do diagrama de fases para o sistema $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ ^(1, 2). Um pequeno pico endotérmico de reação eutética indica a presença de uma pequena quantidade desta fase ($\text{LiF} + \text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$) na amostra. O diagrama do sistema $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ [1, 2] prevê a existência do ponto eutético invariante para composição 77 mol% LiF : 23 mol% $\text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ à temperatura de onset de 688°C, de acordo com o observado.



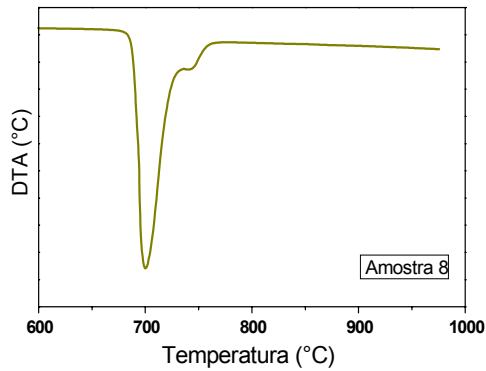


Figura 5: Perfil da curva de DTA para a região transparente (amostra 5), e para as amostras 6, 7 e 8, que mostram os picos de fusão do composto ($\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$) e da fase eutética ($\text{LiF} + \text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$).

Na parte final do lingote, região identificada pelas amostras 6, 7 e 8, tem-se a segregação do LiF, que aumenta continuamente até o fim do lingote, onde temos a predominância da fase eutética com temperatura de fusão de 686°C . As curvas DTA concordam com a análise das micrografias para estas amostras, uma vez que as micrografias mostram um aumento de uma fase eutética nas amostras da região final do lingote.

4. CONCLUSÕES

O lingote obtido pela técnica de refino por zona para o material $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ apresentou três regiões características, o que é típico de compostos que apresentam fusão incongruente ⁽⁶⁾. Este resultado difere do esperado para este composto, de acordo com o estudo do diagrama de fases do sistema $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ ^(1, 2). A caracterização das amostras de diversas regiões do lingote mostra a presença de duas fases na região inicial do lingote: uma fase primária do composto de trifluoreto de terra rara de composição definida $\text{Gd}_{0,75}\text{Lu}_{0,25}\text{F}_3$ e a formação do composto $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$

A formação do composto $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ ($x \sim 0,5$) na região intermediária do lingote confirma-se em todas as técnicas de caracterização utilizadas. A região

final do lingote apresentou significativa fase eutética, resultante da segregação do LiF para a parte final da barra, em consequência da precipitação inicial de trifluoreto de terra rara.

Foi observada uma segregação do íon Gd^{3+} ao longo do lingote, evidenciado tanto pelos dados de concentração de gadolínio nas amostras como pelo cálculo dos parâmetros de rede para o composto ($LiGd_xLu_{1-x}F_4$). Desta forma, a técnica de refino por zona utilizando um único ciclo não se mostra adequada para a purificação deste composto, uma vez que se tem variação de composição na região estequiométrica.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

1. RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L. Phase Diagram of the system $LiF-Gd_{0.5}Lu_{0.5}F_3$. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH, Grenoble, França, 2004.
2. RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L.; VIEIRA JR, N. D. Melting behavior of the system $LiF-Gd_{0.5}Lu_{0.5}F_3$. In: III ENCONTRO DA SBPMAT, 2004, Foz de Iguaçu, Paraná, P039.
3. PFANN, W.G. **Principles of zone refining**. Trans. AIME J. Metals, 1952, v.7 p. 747-753.
4. HARRIS, I. R.; SAFI, H., SMITH, N. A.; ALTUNBAS, M. The relationship between crystal growth behavior and constitution in the systems $LiF - LuF_3$, $LiF - ErF_3$ and $LiF - YF_3$. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 1235 - 1243, 1983.
5. SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SINITSYN, B. V.; SHAKHKALAMIAN, G. S. On the Problem of Polymorphism and Fusion of Lanthanide Trifluorides. The Influence of Oxygen on Phase Transition

- Temperatures. *Journal of. Solid State Chemistry*, V.17, p. 191-199, 1976.
6. RANIERI, I. M. **Crescimento de cristais de $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4:\text{Nd}$ ($\text{TR}=\text{Lu}$ ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas.** 2001, Tese (Doutoramento em Tecnologia Nuclear – Materiais) IPEN-USP/SP.

CRYSTAL GROWTH OF $\text{LiGd}_{0.5}\text{LU}_{0.5}\text{F}_4$ BY ZONE REFINING

ABSTRACT

The phase diagram of the system $\text{LiF} - \text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_3$ presents the formation of a compound with congruent melting behavior in a 50mol% LiF :50mol% $\text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_3$ composition, which make interesting the investigation of its melting behavior to grow single crystals from the melt. Nevertheless using the zone refining technique an ingot was obtained presenting three regions that is typical of materials that melts incongruently. It was observed in the first part of the ingot that besides the segregation of the gadolinium there was a precipitation of the compound $\text{Gd}_{0.75}\text{LU}_{0.25}\text{F}_3$. In the middle the stoichiometric compound has formed and in the end it has the segregation of LiF resulted from the initial instability. The formation ratio of the stoichiometric material was around 30%. Some regions of the ingot were characterized by differential thermal analysis, electronic scanning microscopy, energy dispersive spectrometry and by X-ray diffraction.

Keywords: zone reffining, phase equilibrium, rare earth fluoride.