

Lithium-Seltenerd-Tetrafluoride LiREF_4 : Präparation, Phasendiagramme und Kristallzüchtung

¹I. A. dos Santos, ¹I. M. Ranieri, ²R. Bertram, ²D. Klimm

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CP 11049, Butantã 05422-970, São Paulo, Brasilien.

² Leibniz-Institut für Kristallzüchtung, Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin.

Für die Seltenerd-Elemente RE = (Eu, Gd Tb, Dy, Ho) enthalten die pseudo-binären Systeme $\text{LiF}-\text{REF}_3$ eine im Scheelit-Typ kristallisierende intermediäre Verbindung LiREF_4 die bei ca. 700...800°C peritektisch unter Bildung von REF_3 schmilzt. Die Zersetzungstemperatur liegt stets unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur zwischen der Tieftemperatur-Phase des REF_3 (β - YF_3 -Typ) und einer als Tysonit kristallisierenden Hochtemperatur-Phase. Auch für die schweren Seltenerd-Elemente RE' = (Er, Tm, Yb, Lu) existieren die Scheelite LiREF_4 die aber kongruent bei ca. 800°C schmelzen. Für Yttrium kann die analoge Verbindung LiYF_4 („YLF“) aus Schmelzen gezüchtet werden und wird als RE-dotierter Laserkristall kommerziell angeboten.

Prinzipiell muss bei der Schmelzzüchtung aus Mischkristall-Systemen mit Segregation gerechnet werden. Darüber hinaus ist im gegebenen Fall zu beachten, dass für $\text{Li}(\text{RE}, \text{RE}')\text{F}_4$ -Mischkristalle gegebenenfalls ein Übergang von peritektischem Schmelzen (für RE) zu nichtperitektischem Schmelzen (für RE') auftritt. Dies wird hier erstmals am Beispiel $\text{LiF}-\text{GdF}_3-\text{LuF}_3$ demonstriert.

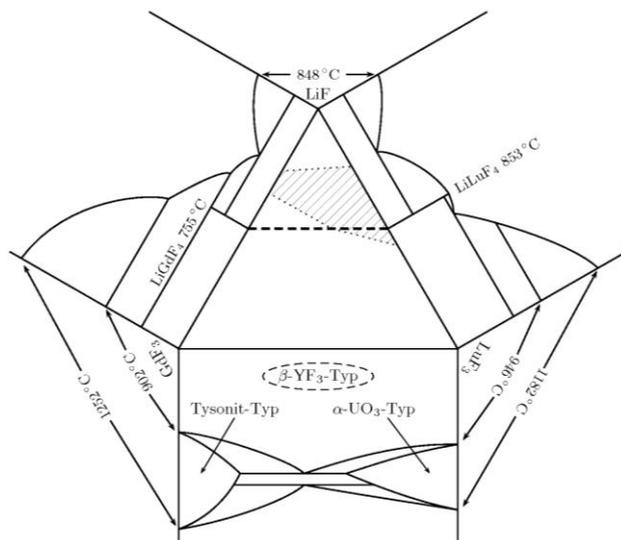


Abb. 1: Konzentrationsdreieck $\text{LiF}-\text{GdF}_3-\text{LuF}_3$ mit den 3 Randsystemen $\text{LiF}-\text{GdF}_3$, $\text{LiF}-\text{LuF}_3$ und $\text{GdF}_3-\text{LuF}_3$ (Thoma, *in Prog. Sci. Technol. Rare Earths*; Vol. 2, pp. 90-122, Pergamon, New York, 1966, sowie diese Arbeit).

$\text{Li}(\text{RE}, \text{RE}')\text{F}_4$ -Mischkristalle entsprechen der gestrichelten Linie und deren Primärausscheidungsgebiet etwa dem schraffierten Bereich.

Der Beitrag berichtet über:

1. die aufwändige Herstellung der Hydrolyse-empfindlichen REF_3 durch HF-Behandlung der RE_2O_3
2. die Messung der Phasengleichgewichte (DTA, chemische Analyse mit ICP-OES, Röntgen, EDX) sowie „assessment“ durch numerische Optimierung der Freien Enthalpien relevanter Phasen
3. erste Kristallzüchtungs-Experimente von $\text{Li}(\text{Gd}, \text{Lu})\text{F}_4$ nach dem Czochralski- und dem Bridgman-Verfahren.

Danksagung: Diese Arbeiten wurden von DAAD sowie CNPq/CAPES unterstützt.