

# Lithium-Seltenerd-Tetrafluoride LiREF<sub>4</sub>: Präparation, Phasendiagramme und Kristallzüchtung

<sup>1</sup>I. A. dos Santos, <sup>1</sup>I. M. Ranieri, <sup>2</sup>R. Bertram, <sup>2</sup>D. Klimm

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

<sup>2</sup> 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 LiF–REF<sub>3</sub> eine im Scheelit-Typ kristallisierende intermediäre Verbindung LiREF<sub>4</sub> die bei ca. 700...800°C peritektisch unter Bildung von REF<sub>3</sub> schmilzt. Die Zersetzungstemperatur liegt stets unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur zwischen der Tieftemperatur-Phase des REF<sub>3</sub> (β-YF<sub>3</sub>-Typ) und einer als Tysonit kristallisierenden Hochtemperatur-Phase. Auch für die schweren Seltenerd-Elemente RE' = (Er, Tm, Yb, Lu) existieren die Scheelite LiREF<sub>4</sub> die aber kongruent bei ca. 800°C schmelzen. Für Yttrium kann die analoge Verbindung LiYF<sub>4</sub> („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 Li(RE,Re')F<sub>4</sub>-Mischkristalle gegebenenfalls ein Übergang von peritektischem Schmelzen (für RE) zu nichtperitektischem Schmelzen (für Re') auftritt. Dies wird hier erstmals am Beispiel LiF–GdF<sub>3</sub>–LuF<sub>3</sub> demonstriert.

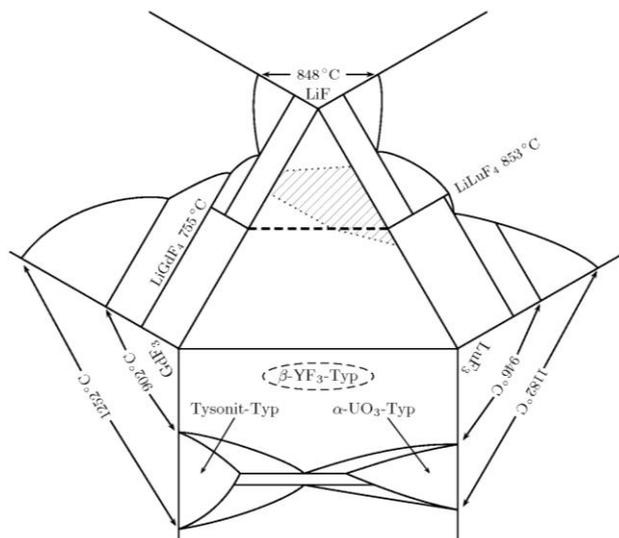


Abb. 1: Konzentrationsdreieck LiF–GdF<sub>3</sub>–LuF<sub>3</sub> mit den 3 Randsystemen LiF–GdF<sub>3</sub>, LiF–LuF<sub>3</sub> und GdF<sub>3</sub>–LuF<sub>3</sub> (Thoma, *in Prog. Sci. Technol. Rare Earths*; Vol. 2, pp. 90-122, Pergamon, New York, 1966, sowie diese Arbeit).

Li(RE, RE')F<sub>4</sub>-Mischkristalle entsprechen der gestrichelten Linie und deren Primärausscheidungsgebiet etwa dem schraffierten Bereich.

Der Beitrag berichtet über:

1. die aufwändige Herstellung der Hydrolyse-empfindlichen REF<sub>3</sub> durch HF-Behandlung der RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
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 Li(Gd,Lu)F<sub>4</sub> nach dem Czochralski- und dem Bridgman-Verfahren.

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