

# ESTUDO DO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $BaF_2$ - $YF_3$

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura e Sonia Licia Baldochi

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Centro de Lasers e Aplicações*

## INTRODUÇÃO

Na literatura, encontram-se diversos estudos sobre a espectroscopia e o crescimento de cristais de  $Ba_2Y_3F_8$  ( $BaYF$ ), porém muito poucos sobre o diagrama de fase do sistema  $BaF_2$ - $YF_3$  [1,2]. Esta discrepância e o interesse de estudar o diagrama de fases do sistema  $LiF$ - $BaF_2$ - $YF_3$  motivou o Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN a investigar o sistema  $BaF_2$ - $YF_3$ , buscando ampliar o entendimento das suas relações de fases.

## OBJETIVO

Esta proposta tem por objetivo investigar o diagrama de fases do sistema  $BaF_2$ - $YF_3$ , a fim de otimizar o crescimento da matriz laser ativa  $BaY_2F_8$ .

## METODOLOGIA

Para o estudo do sistema  $BaF_2$ - $YF_3$ , fez-se uso de dois métodos de análise térmica: a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA), bem como da difração de raios-X.

A termogravimetria é um método de análise térmica que define a variação da massa de uma amostra como função do tempo e da temperatura, enquanto sujeita a uma taxa de aquecimento ou resfriamento.

A técnica de análise térmica diferencial consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que seja termicamente inerte, enquanto ambos são sujeitos a uma taxa de aquecimento ou resfriamento. A DTA é um método eficiente para o estudo de diagramas de fase.

A Difração de raios-X é baseada no efeito de espalhamento da radiação incidente sobre um reticulado cristalino quando o comprimento de onda da radiação é da ordem do espaçamento da rede. A condição de interferência construtiva é dada pela lei de Bragg:

$n\lambda = 2d\sin\theta$ . A partir do espectro de difração (intensidade X ângulo) obtido experimentalmente, é possível identificar os constituintes da amostra a partir da comparação com padrões de difração existentes (fichas JCPDS).

## RESULTADOS

Foram preparadas amostras com as seguintes composições:

1. 0.22mol%  $BaF_2$ : 0.78mol%  $YF_3$ ;
2. 0.24mol%  $BaF_2$ : 0.76mol%  $YF_3$ ;
3. 0.26mol%  $BaF_2$ : 0.74mol%  $YF_3$ ;
4. 0.28mol%  $BaF_2$ : 0.72mol%  $YF_3$ ;
5. 0.30mol%  $BaF_2$ : 0.70mol%  $YF_3$ ;
6. 0.33mol%  $BaF_2$ : 0.67mol%  $YF_3$ ;
7. 0.35mol%  $BaF_2$ : 0.65mol%  $YF_3$ ;
8. 0.37mol%  $BaF_2$ : 0.63mol%  $YF_3$ ;
9. 0.39mol%  $BaF_2$ : 0.61mol%  $YF_3$ .

Os componentes das amostras, o  $BaF_2$  e o  $YF_3$ , foram sintetizados a partir de  $BaCO_3$  e de  $Y_2O_3$ , respectivamente, ambos compostos comerciais (99,99%). As amostras foram pesadas e homogeneizadas através da fusão em atmosfera controlada, e posteriormente pulverizadas através de moagem.

As curvas de TG/DTA foram obtidas inicialmente com a taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , atmosfera de hélio e com massa de 50mg em cadinhos de platina-ouro. Contudo, os resultados iniciais (exemplificados pela FIG.1a) foram incompatíveis com o esperado. Entre outros problemas, nenhuma das curvas de resfriamento apresentou quaisquer picos exotérmicos, indicando grande variação na composição das amostras durante a fusão dos compostos analisados. Além disso, observou-se uma pronunciada perda de massa o que levou à suspeita de ocorrência de evaporação e oxidação das amostras, mascarando os resultados.

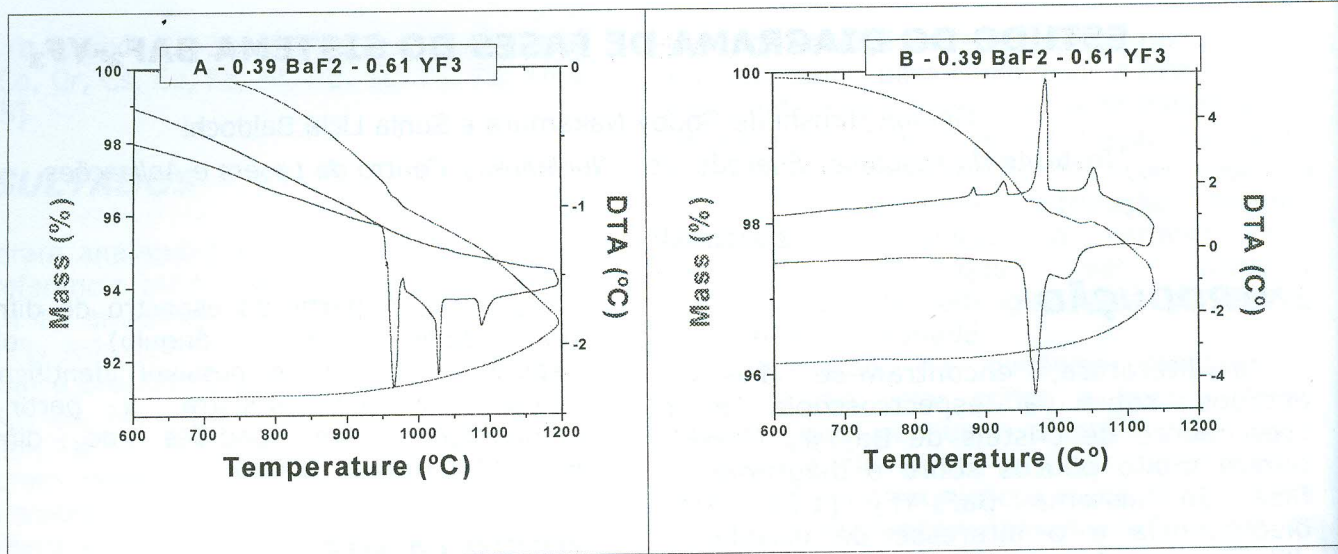


FIGURA 1 - Curvas das análises térmicas (TG/DTA) da amostra 0.39 mol% BaF<sub>2</sub>: 0.61 mol% YF<sub>3</sub>; taxa de aquecimento de 10°C/min à esquerda(1a), e de 40°C/min à direita(1b)

Em vista dos resultados negativos no primeiro lote de medidas, todas as medidas de TG/DTA foram repetidas alterando-se porém, a fim de minimizar os efeitos observados, a taxa de aquecimento para 40°C/min. Os resultados dessa segunda bateria de medidas (exemplificados pela FIG.1b) diferem claramente do primeiro lote, indicando que, de fato, a oxidação é um efeito relevante na análise térmica destes fluoretos.

## CONCLUSÕES

Foram estabelecidas as condições ideais para a realização de análises térmicas das amostras produzidas. Planeja-se, a seguir, concluir a análise pelo método de Rietveld dos difratogramas experimentais, a fim de, em conjunto com os resultados de TG/DTA, reavaliar o diagrama de fases do sistema BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> na região de formação do composto BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>.

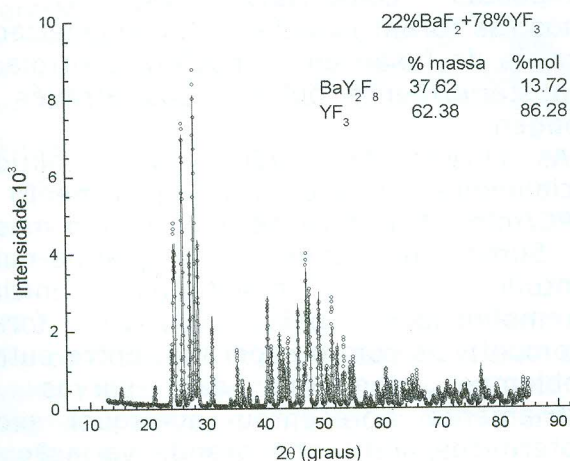


FIGURA 2 - Difratograma experimental e teórico da amostra n.1

A análise dos resultados de difração de raios-X encontra-se em andamento. A FIG.2 mostra os difratogramas, experimental e teórico (método Rietveld) para a amostra 1.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sobolev, B.P.; Svanter, M.; Tkachenko, N.L.; Phase-Diagram of system BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>; Inorganic Materials; 13 (5): 693-696 (1977).
- [2] Sobolev, B.P.; Tkachenko, N.L.; Phase Diagram of BaF<sub>2</sub>-(Y,In)F<sub>3</sub> System; Journal of the Less-Common Metals, 85 (2): 155-170 (1982).

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC