

Otimização do processo de obtenção do BaLiF₃ puro e dopado com metais de transição para aplicações ópticas

Synthesis optimization process of the pure and transition metals doped BaLiF₃ for optical application

Recebido em 06/03/94 - Aceito para publicação em 24/04/95.

IPEN-DOC- 5841

Ana Maria do Espírito Santo-Sonia Lícia Baldochi-Spero Penha Morato

Departamento de Óptica Aplicada, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 05508-900-São Paulo-SP, Brasil

CDU: Fluoretos (546.16); Crescimento de cristais (548.5); Laser (621.375.626)- CNPq: Propriedades ópticas e espectroscópicas (1.05.07.16-7)

Resumo

Neste trabalho, estudamos o processo de preparação e purificação do composto BaLiF₃, puro e dopado com Ni²⁺ ou Co²⁺, visando à sua utilização no crescimento de cristais para estudos espectroscópicos e testes de ação laser. Foram determinadas as condições ideais de síntese dos fluoretos-base, do composto puro e do dopado. Através do método de refino por zona, foram determinados os parâmetros experimentais para a purificação desse composto. Foi ainda realizado um estudo da composição ideal de partida para o máximo aproveitamento do lingote. A caracterização dos reagentes comerciais utilizados e dos produtos obtidos foi feita, a cada etapa do processo, pelas técnicas de termogravimetria, espectrografia de emissão atômica, difração de raios X e espectroscopia de absorção óptica no infravermelho. A partir do material produzido nesse processo, foram crescidos monocristais com boa qualidade óptica.

Abstract

This work studies the synthesis process of pure and Ni²⁺ or Co²⁺ doped BaLiF₃, aiming the obtention of good quality single crystals for laser applications. The optimum conditions for the synthesis of the basic fluoride and the pure and doped compounds were determined. The zone refining method was used for compound purification. The optimum starting composition for maximum ingot utilization was also evaluated. The characterization of the reagents and of the products has been done, in each step of the process, by thermogravimetry, atomic emission spectrography, X-ray diffraction and infrared optical absorption spectroscopy techniques. Good optical quality crystals were grown using the synthesized material.

1. Introdução

A busca de novas matrizes para lasers de estado sólido, sintonizáveis na região espectral do infravermelho, tem demonstrado a potencialidade de cristais isolantes dopados com íons de metais de transição^{#1}. O BaLiF₃ possui estrutura de perovskita cúbica invertida^{#2} e é um forte candidato a meio laser ativo quando dopado com Ni²⁺, Co²⁺ e Pb²⁺. Para o estudo das propriedades ópticas e possível ação laser desses materiais, são necessários monocristais de alta pureza e com diferentes concentrações de dopante. Os fluoretos possuem alta susceptibilidade à hidrólise e normalmente apresentam, associadas à água, impurezas que, mesmo em baixas concentrações, podem levar a uma degradação das propriedades ópticas e mecânicas dos cristais, bem como alterar seu comportamento na fusão. Neste trabalho, estudamos o processo de preparação e purificação do composto BaLiF₃, puro e dopado com Ni²⁺ ou Co²⁺, visando à sua utilização no crescimento de cristais para estudos espectroscópicos e testes de ação laser. Este estudo é importante não apenas para controle da pureza do material, mas também para determinar a estequiometria da composição de partida que permitirá otimizar o crescimento do monocristal, pois o BaLiF₃ apresenta fusão incongruente^{#3}.

2. Procedimento experimental

2.1. Síntese

Para a obtenção de condições estritamente anídras na preparação de fluoretos, utilizam-se, normalmente, métodos de síntese a partir de reações gás-sólido. O método de síntese utilizado foi a hidrofluorinação, que consiste no tratamento do reagente em altas temperaturas, sob fluxo de uma mistura de HF gasoso e um gás inerte de arraste. O fluoreto-base BaF₂ foi sintetizado a partir do BaCO₃ (Aldrich 99.8% e Johnson & Mathey 99.997%) pelo processamento do material numa faixa de temperatura de 600 °C a 900 °C, através da reação: BaCO₃ + 2 HF ⇒ BaF₂ + CO₂ + H₂O. O LiF (Aldrich 99.99+%) foi previamente purificado através de refino por zona. Para a dopagem, foram utilizados NiF₂ e CoF₂ (Aldrich 99.99%). O fluoreto ternário BaLiF₃, puro ou dopado, foi obtido a partir da fusão dos componentes, em estequiometria adequada, sob atmosfera dinâmica hidrofúorinante. Para a fusão dos materiais, utilizaram-se barquinhas de platina. O sistema de síntese utilizado, *Figura 1(a)*, é composto basicamente de um forno resistivo com larga região isotérmica e um tubo flangeado de níquel.

Empregou-se a análise espectrográfica de emissão

^{#1} J. F. Johnson-H. J. Guggenheim-D. Bank: *Phonon-terminated laser emission from Ni²⁺ ions in KMgF₃*, Opt Lett 8, 371-373 (1983).

^{#2} A. Baumruche-J. Y. Gesland-A. Bulou-M. Rousseau: *Structure and dynamics of the inverted perovskite BaLiF₃*, Sol Stat Comm 91, 125-128 (1994).

^{#3} S. L. Baldochi-I. M. Ranieri-A. M. F. Santo-S. P. Morato: *Síntese e purificação de fluoretos para o crescimento de cristais laser ativos*, in: M. M. F. Vieira-N. D. Vieira Júnior (ed): *V Simposio Estadual de Lasers e Aplicações* (284-287), São Paulo-SP: IPEN-CNEN, 1992.

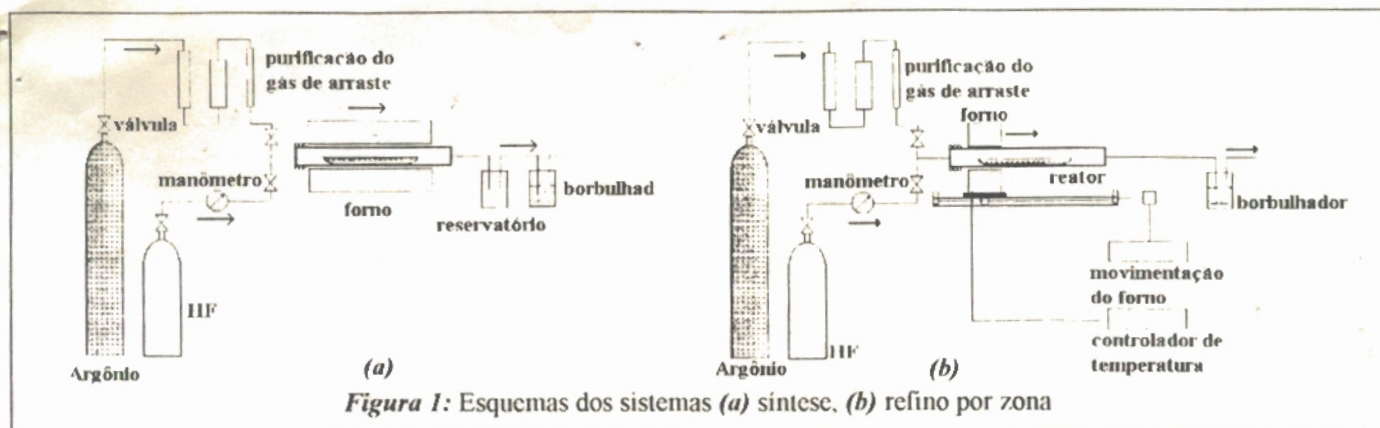


Figura 1: Esquemas dos sistemas (a) síntese, (b) refino por zona

atômica dos materiais de partida e dos materiais sintetizados para monitorar o grau de pureza dos produtos obtidos no decorrer dos processos. A pureza do BaCO_3 comercial foi também verificada através de análise termogravimétrica e de difração de raios X.

2.2. Refino por zona

A técnica de refino por zona é muito empregada devido a sua eficácia para a purificação de materiais^{#4}. Essa técnica pode também ser utilizada para determinar o coeficiente de segregação efetivo K de uma impureza através do perfil de concentração do dopante ao longo do lingote. O BaLiF_3 apresenta fusão incongruente e observam-se, em seu diagrama de fases^{#5}, um ponto peritético e ainda um ponto eutético. Do processo de refino por zona deste material, resulta a separação da carga inicial em três regiões distintas, permitindo a separação da fase estequiométrica BaLiF_3 .

Para a determinação da composição ideal do material de partida, visando ao máximo aproveitamento do lingote (separação da fase estequiométrica), partiu-se das seguintes proporções em mol: $\text{BaF}_2(43\%):\text{LiF}(57\%)$; $\text{BaF}_2(44\%):\text{LiF}(56\%)$; $\text{BaF}_2(46\%):\text{LiF}(54\%)$ e $\text{BaF}_2(48\%):\text{LiF}(52\%)$. O material foi colocado em barquinhas de grafite vitrificado com 300 mm de comprimento, sendo utilizada uma velocidade de 2.5 mm/h para a passagem da zona de fusão.

O sistema de refino por zona utilizado Figura 1(b), construído no IPEN, consiste de um forno global com movimento eletromecânico e um tubo flangeado de níquel (ou de platina).

3. Resultados e conclusões

Através da curva termogravimétrica, foi observada a temperatura inicial da termodecomposição do BaCO_3 (aproximadamente 950 °C), não tendo sido encontrada qualquer contaminação espúria do material de partida. Após a hidrofluorinação, foi identificada a presença da fase única BaF_2 por meio de difração de raios X, e o balanço de massa da reação de conversão $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaF}_2$ apresentou uma eficiência média de 97%. Na pré-purificação do LiF através do refino por zona, utilizou-se uma velocidade média de 6 mm/h, sendo realizadas 6 voltas completas.

O lingote de BaLiF_3 obtido no sistema de refino por zona apresentou três fases distintas, permitindo a separação da fase estequiométrica (Figura 2). O maior aproveitamento desta fase foi obtido utilizando-se a composição de partida $\text{BaF}_2(44\%):\text{LiF}(56\%)$, resultando em um rendimento de 76% do lingote. O espectro de absorção óptica no infravermelho do material refinado não apresentou qualquer banda de absorção relativa ao complexo OH^- . A síntese dos materiais dopados em atmosfera de HF não apresentou camadas de Ni^0 ou Co^0 , normalmente observados na fusão destes materiais em atmosfera inerte. Experiências de refino por zona do material dopado, para determinação do coeficiente de segregação destas impurezas no BaLiF_3 , constituem a próxima etapa deste estudo.

Os resultados obtidos até o momento demonstram a eficiência dos procedimentos desenvolvidos para a síntese e purificação do BaLiF_3 . Foram crescidos diversos cristais puros e dopados, de boa qualidade óptica e cristalina, os quais estão sendo utilizados para estudos das respectivas propriedades espectroscópicas.

Agradecimentos

Ao Prof. Jivaldo do Rosário Matos, do Instituto de Química da USP, pelas medidas de termogravimetria; ao Laboratório de Caracterização Tecnológica, da Escola Politécnica da USP, pelas medidas de difração de raios X; e à FAPESP pelo apoio financeiro.

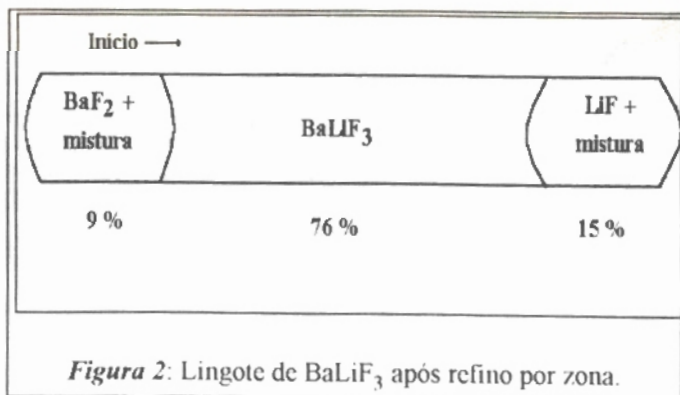


Figura 2: Lingote de BaLiF_3 após refino por zona.

^{#4}J S Shash in: B R Pamplim (ed): *Crystal Growth* (cap 4). Pergamon, 1975

^{#5}A Nehaus-H G Holz-H D Klein: *Zur Einkristallzüchtung von kongruent und inkongruent schmelzenden K-Mg-Li-Ba und K-Na-Al fluoriden*. Z. Physik Chem 53, 163-194 (1967).