

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

SÍNTESE E CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE PrCl_2

PEI JEN SHIEH

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica".**

ORIENTADORA: DRA. ARLETE CASSANHO

SÃO PAULO

1984

AGRADECIMENTOS

- Ao Pronuclear e ao IPEN pelo auxílio financeiro e ao ME pelas condições oferecidas para a realização do trabalho.
- À Dra. Arlete Cassanho pela indispensável orientação deste trabalho.
- Ao Dr. Spero Penha Morato pela colaboração, apoio e incentivo.
- À Martha pela intensa participação nas medidas de fluorescência.
- À Maria Sílvia pela colaboração e utilização da linha para destilação a vácuo.
- Ao Nelson pelas medidas de difração de raios-X, valiosas discussões e incentivo.
- Ao Oscar pela análise dos gases, incentivo e apoio.
- À Yvone pela datilografia do trabalho.
- Ao Fernando, Ianai, Rosana, Rubens e Sonia pela amizade, incentivo e apoio constantes.
- A todos os colegas e amigos que contribuíram para a realização deste trabalho, a

MINHA ETERNA GRATIDÃO.

SÍNTESE E CRESCIMENTO DE
MONOCRISTAIS DE PrCl_3 ,

Pei Jen Shieh

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método eficiente para o crescimento de monocristais de PrCl_3 , de boa qualidade óptica. O método consiste na desidratação cuidadosa do cloreto hidratado, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sob uma atmosfera protetora de HCl anidro e Ar, e no subsequente crescimento pela técnica de fusão por zona. O cloreto hidratado foi preparado a partir do óxido, Pr_6O_{11} , pela sua dissolução em ácido clorídrico. O cristal crescido foi caracterizado através de medidas de fluorescência e de difração de raios-X.

SYNTHESIS AND GROWTH OF
SINGLE CRYSTALS OF PrCl_3

Pei Jen Shieh

ABSTRACT

In this work, an efficient method for growing high optical quality single crystals of PrCl_3 has been developed. The method involves careful drying of the hydrated chloride, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, with a protective atmosphere of anhydrous HCl and Ar . A subsequent growth was done by the zone melting technique. The hydrated chloride has been prepared from dissolution of the oxide Pr_6O_{11} in hydrochloric acid. The grown crystal has been characterized by X-ray diffraction and fluorescence measurements.

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1 - Considerações gerais	1
I.2 - Síntese de cloretos anidros de terras-raras ...	4
I.3 - Crescimento de monocristais de LnCl_3	9
I.4 - Objetivos deste Trabalho	10

CAPÍTULO II: CRESCIMENTO DE CRISTAIS A PARTIR DO MATERIAL FUNDIDO

II.1 - Introdução	11
II.2 - Condensação do vapor	12
II.3 - Nucleação a partir do vapor	13
II.4 - Nucleação a partir do material fundido	14
II.5 - Crescimento dos núcleos	16
II.6 - Fusão por zona	17
II.6.1 - O coeficiente de segregação k	18
II.6.2 - Distribuição da impureza ao longo do lingote	21
II.6.2.1 - Após solidificação normal.	21
II.6.2.2 - Após fusão por zona	24
II.6.2.2.1 - Depois de uma única passagem	24
II.6.2.2.2 - Depois de n passagens	26
II.6.3 - Equipamento e arranjo experimental ..	30

CAPÍTULO III: EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
III.1 - Descrição do equipamento	34
III.2 - Procedimento experimental	38
III.2.1 - Síntese de $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	38
III.2.2 - Tratamento da barquinha e do tubo de quartzo	38
III.2.3 - Desidratação de $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	39
III.2.4 - Refino por zona e crescimento do cristal	42
III.2.5 - Destilação a vácuo de PrCl_3	43
 CAPÍTULO IV: CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL CRESCIDO	
IV.1 - Difração de raios-X: técnica de Debye-Scherrer	45
IV.1.1 - Considerações gerais	45
IV.1.2 - Procedimento experimental	48
IV.1.3 - Cálculo dos parâmetros da rede	48
IV.2 - Medidas de luminescência	52
IV.2.1 - Considerações gerais	52
IV.2.2 - Fluorescência do íon Pr^{3+} em matrizes de tricloreto lantanídeos	55
IV.2.3 - Arranjo experimental	64
IV.2.4 - Espectros de emissão fluorescente do PrCl_3	67
 CAPÍTULO V: CONCLUSÃO	 72
BIBLIOGRAFIA	74

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os avanços na tecnologia e disponibilidade de lantanídeos têm levado a um interesse crescente entre os técnicos nucleares nestes materiais, resultando num número elevado de pesquisas sobre as suas possíveis aplicações nucleares (1). Os lasers de terras-raras também vêm despertando interesse, devido ao seu potencial para a utilização na fusão nuclear. Neste trabalho, foi desenvolvido um método para a obtenção de monocristais de PrCl_3 para lasers, visando o estabelecimento da técnica de fusão por zona.

O grande interesse existente na utilização dos trihaletos de terras-raras como dopantes e matrizes para aplicações ópticas recentes envolvendo a conversão eficiente de fótons infravermelhos (46-48) e lasers superficiais (49, 50), enfatiza a necessidade de encontrar um método conveniente para a preparação destes compostos. Em 1971, VARSANYI (49) descreveu um novo tipo de laser de estado sólido. Bombeando um cristal de PrCl_3 com um laser de corante, ele observou ação laser à temperatura ambiente. Essa emissão foi obtida, populando-se o nível 3P_0 ($20447,1 \text{ cm}^{-1}$) a partir do estado fundamental 3H_4 , correspondendo a um comprimento de onda de excitação de 4880 Å. Ação laser ocorre do nível 3P_0 para

o 3F_2 , resultando numa radiação de 6452 Å. Emissão estimulada é obtida primeiramente na direção transversal, com um limite de 1 μ J e, para densidades de energia de excitação maiores, um segundo limiar é alcançado, observando-se, então, uma emissão estimulada longitudinal. Os resultados de Varsanyi foram confirmados por outros investigadores (50), que além da linha observada por Varsanyi, observaram 3 novas linhas de emissão estimulada a baixas temperaturas.

Deve-se enfatizar que, na maioria dos lasers de terras-raras, os íons estão presentes na forma de dopantes. O íon Pr^{3+} tem, no entanto, a propriedade de mostrar ação laser na forma concentrada do cristal $PrCl_3$. Isto resulta numa alta densidade de íons ativos, que, juntamente com a alta eficiência quântica de aproximadamente 100%, possibilita a construção de lasers muito pequenos.

Devido à importância dos tricloreto de terras-raras em trabalhos metalúrgicos e pesquisa química básica, há uma grande quantidade de trabalhos relacionados com a sua preparação. Eles são largamente usados para a produção dos metais lantanídeos, tanto por métodos eletrolíticos como metalotérmicos, servindo também de material inicial para a síntese de muitos outros compostos anidros. Além disso, são utilizados para o estudo das propriedades termoquímicas e físico-químicas dos compostos lantanídeos, principalmente em soluções não-aquosas.

Apesar de suas largas aplicações, os cloretos anidros de terras-raras são de difícil obtenção, além de serem muito higroscópicos. Embora a maior parte dos métodos para a sua preparação seja conhecida desde o começo do século, ainda existe muita dificuldade no preparo de amostras de alta pureza.

I.2 SÍNTESE DE CLORETOS ANIDROS DE TERRAS-RARAS

Existem diversos métodos para a preparação de tricloreto de terras-raras, LnCl_3 , puros, anidros, tanto por alguma forma de halogenação (1-6) como pela desidratação cuidadosa dos cloretos hidratados (1, 4, 5-22, 37).

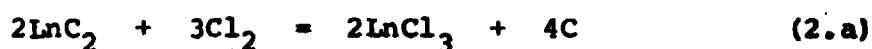
Os primeiros métodos usados na preparação de haletos anidros consistiam na reação do metal com o halogênio ou haleto de hidrogênio, a temperaturas elevadas (2, 5, 6). No entanto estes métodos são limitados pela falta de disponibilidade de metais na forma pura. Na realidade, o material inicial para a preparação dos metais são, na maioria das vezes, os cloretos.

Além dos metais, os materiais mais prováveis para a preparação dos haletos anidros são os óxidos, pois de todos os compostos de terras-raras, estes são os mais fáceis de se encontrar no estado puro. Alguns investigadores conseguiram obter cloretos anidros pela reação direta dos óxidos com o cloreto de hidrogênio, mas outros já não obtiveram o mesmo resultado. Como os óxidos estão entre os compostos mais estáveis termodinamicamente, não é provável que Cl_2 ou HCl reaja diretamente com o óxido, produzindo cloretos anidros. Para fornecer a energia necessária para preparar o cloreto a partir do óxido, um agente redutor deve ser adicionado ao agente clorador (5,6). Um dos primeiros agentes redutores usados foi o carbono, que em combinação com Cl_2 ou HCl , converte óxido em cloreto ani-

dro, de acordo com as equações:



Carbetos metálicos também podem ser convertidos diretamente em haletos, pela sua reação com halogênios ou haletos de hidrogênio a temperaturas elevadas (6):



No entanto não é fácil encontrar carbeto puro, de modo que os halétos obtidos por este método geralmente são de pureza bem menor que 100%.

Outros compostos binários, tal como sulfetos, nitretos e hidretos, usados para preparar haletos anidros, não oferecem vantagem especial, pois também não são facilmente encontrados na forma pura.

Um método geral para a síntese de haletos anidros a partir dos óxidos foi desenvolvido por OERSTED em 1824. Este consiste em passar um fluxo de Cl_2 sobre uma mistura quente de óxido e carbono. Observou-se que nenhum óxido resiste a este método de cloração. O método tem sido usado com sucesso por vários investigadores. Embora o método seja útil para os haletos relativamente voláteis, ele não é conveniente para os não-voláteis, pois

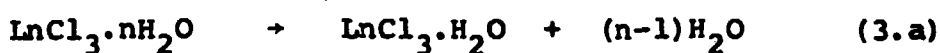
estes permanecem contaminados com o excesso de carbono necessário para garantir a reação completa. Além disso, o método demanda muito tempo e não é conveniente para preparar pequenas quantidades de haleto, em escala de laboratório. Para evitar a contaminação por carbono, monóxido de carbono foi introduzido como agente redutor. Embora alguns investigadores tenham obtido cloretos puros com este método, ele não é muito utilizado (6).

O método mais popular envolve a utilização de compostos voláteis que possuem tanto o agente redutor como o agente clorador numa mesma molécula. Entre os primeiros compostos usados estão os haletos de carbono CCl_4 , HCCl_3 e COCl_2 . Posteriormente, utilizou-se haletos de enxofre tais como SCl_2 , $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$, S_2Cl_2 e SOCl_2 e também cloreto de amônio, NH_4Cl . A maior parte destes reagentes produziram cloretos anidros, puros (3-6).

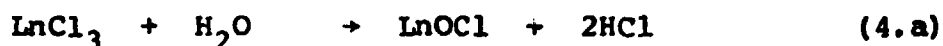
Ao invés de clorar o óxido diretamente, muitos métodos envolvendo a desidratação dos haletos hidratados foram desenvolvidos. Soluções aquosas, puras dos cloretos lantanídeos são facilmente preparadas. Os cloretos que se separam destas soluções, geralmente retêm 6 ou 7 moles de água, após a água não ligada ser removida. La, Ce e Pr formam heptahidratos, enquanto os outros elementos lantanídeos formam hexahidratos (6, 11).

A maioria das moléculas de água podem ser removidas pela desidratação cuidadosa, a temperaturas abaixo de 100°C , mas é difícil remover o último mol de

água sem decompor o haleto. A impureza mais provável é o oxigênio, pois oxicloretos são facilmente formados através de reações de hidrólise ou decomposição. Quando o cloreto anidro é obtido pela cloração direta de algum composto lantanídeo, os oxicloretos são geralmente um produto da reação. Se o cloreto for obtido pela desidratação dos sais hidratados, $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, oxicloretos são formados pelas reações



Uma vez obtido LnCl_3 anidro, deve-se ainda tomar cuidado com a ocorrência das seguintes reações:



Destas reações, a (4.a) ocorre mesmo à temperatura ambiente. Para evitar a hidrólise, diversos reagentes desidratantes, tais como haletos de hidrogênio, haletos de amônio, S_2Cl_2 e SOCl_2 são utilizados.

A desidratação dos sais hidratados com atmosfera de HCl (1, 5, 6, 13, 37) é um dos métodos mais antigos para a preparação dos cloretos lantanídeos anidros. O método consiste basicamente no aquecimento do

cloreto hidratado a aproximadamente 90°C , sob um fluxo de HCl até que uma quantidade suficiente de água tenha sido retirada, formando-se cloreto monohidratado. A temperatura é, então, elevada lentamente até aproximadamente 190°C quando o sal é totalmente desidratado. Todos os cloretos lantanídeos podem ser preparados por este método, embora a síntese de cloretos de maior peso atômico seja mais difícil. Os gases HCl e N_2 (geralmente usado para transportar o HCl) devem ser completamente livres de impurezas, especialmente H_2O e O_2 , que convertem os cloretos em oxicloretos. Deve-se ainda, evitar a fusão do sal antes de sua desidratação completa, pois neste caso os oxicloretos ficariam inclusos no material fundido, ficando assim protegidos contra um ataque adicional do HCl.

Embora alguns investigadores ainda tenham dificuldade em obter haletos anidros por este método, a sua validade foi bem estabelecida. Este é o método mais utilizado na preparação de haletos anidros, usados na determinação química dos pesos atômicos dos lantanídeos.

Cloreto de amônio, NH_4Cl , também foi largamente utilizado como um reagente adicional na desidratação de haletos hidratados com HCl (6). Outros, no entanto, utilizaram-no como o único reagente desidratante (7 - 12), obtendo cloretos anidros puros, pela desidratação a vácuo de uma mistura de NH_4Cl e do cloreto hidratado. Provavelmente uma das principais objeções a este método é a redução de rendimento, devido à sublimação de uma certa quantidade de cloreto junto com o NH_4Cl .

I.3 CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE LnCl_3

O maior problema encontrado no crescimento de monocristais de cloretos lantanídeos anidros é a sua contaminação pelo oxigênio. Partículas estranhas distorcem o campo cristalino e interferem no crescimento normal. Por isso, além dos processos técnicos e mecânicos envolvidos, é preciso desenvolver um procedimento de purificação química rigorosa (8).

O método mais utilizado para o crescimento de monocristais de cloretos lantanídeos anidros consiste na desidratação a vácuo do sal hidratado com NH_4Cl , purificação por destilação a vácuo e subsequente crescimento pelo método de BRIDGMAN (8-10). O tricloreto anidro obtido é destilado diretamente num cadinho de quartzo e selado a vácuo (9, 10) ou com gás N_2 (8) e o cristal crescido, passando-se o cadinho com o material através de um forno com gradiente de temperatura adequado.

SAYRE et al (37) obtiveram monocristais de cloretos lantanídeos a partir da desidratação do cloreto hidratado sob um fluxo de HCl e He . Após a desidratação completa do sal, este era fundido e depois de frio, transferido para um cadinho de quartzo. O cadinho ficava suspenso dentro de um tubo de quartzo vertical, através do qual os gases HCl e He passavam. O cloreto era novamente desidratado, fundido e então crescido pelo método de Bridgman.

MROCKOWSKI (13) cresceu monocristais de EuCl_3 pelo método de Bridgman. O tricloreto anidro era obtido pela desidratação do material hidratado sob um fluxo de HCl e depois de completamente desidratado, era selado num cadinho de quartzo, com 2,5 atmosferas de Cl_2 , para o crescimento.

I.4 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é a síntese, purificação e crescimento de monocristais de PrCl_3 , de alta pureza. Para isso, o método usado foi a desidratação cuidadosa do cloreto hidratado, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obtido pela dissolução do óxido de praseodímio em ácido clorídrico. A desidratação era feita, aquecendo-se o material hidratado lentamente, sob uma atmosfera protetora de HCl e Ar. Após a desidratação completa, o material era fundido e cristais de PrCl_3 crescidos pelo método de fusão por zona. Este método, além de requerer equipamento relativamente simples, tem a vantagem de permitir a purificação do cloreto através da segregação de impurezas durante a passagem da zona fundida pelo material.

Para a caracterização do cristal obtido, foram feitas medidas de luminescência e análise por difração de raios-X pelo método de Debye-Scherrer.

CAPÍTULO II

CRESCIMENTO DE CRISTAIS A PARTIR DO MATERIAL FUNDIDO

II.1 INTRODUÇÃO

Em muitos casos, o crescimento pelo equilíbrio líquido-sólido é o método preferido para o crescimento de cristais. Ele consiste basicamente no crescimento por resfriamento controlado. É um método simples em comparação com os outros e é um processo facilmente controlado.

Uma grande variedade de cristais podem ser crescidos por este método. Geralmente esta é a primeira técnica utilizada, a não ser que haja alguma razão que dificulte ou impossibilite a sua utilização, como por exemplo quando:

- a) o material se decompõe antes de se fundir ou se funde incongruentemente,
- b) o material se sublima antes de se fundir ou sua pressão de vapor é muito elevada no ponto de fusão,
- c) a modificação polimórfica desejada não é a estrutura em equilíbrio com a fase líquida e transformação sólido-sólido não resulta em bons cristais da estrutura desejada,
- d) o ponto de fusão é muito alto, tornando o crescimento por esta técnica inviável experimental-

- mente,
- e) as condições de crescimento não são compatíveis com o dopante que se deseja incluir no cristal.

II.2 CONDENSAÇÃO DO VAPOR

Para entender melhor o processo de crescimento de um cristal, considere o processo de condensação de um vapor. A figura II.1 mostra um diagrama de fase P-T (pressão x temperatura) onde AB é a curva da pressão de vapor.

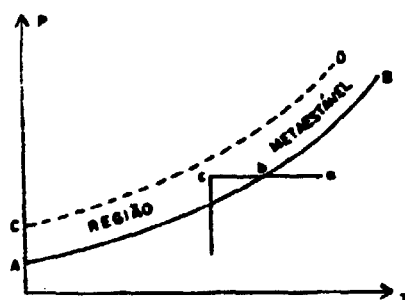


FIGURA II.1 - Diagrama de fase P-T.

De acordo com a termodinâmica, o ponto c da figura corresponde ao estado líquido. No entanto, é possível que, começando com vapor no ponto a e diminuindo

a temperatura, a pressão constante, até chegar em c, não ha ja condensação do vapor neste ponto. Diz-se, neste caso, que o vapor é super-saturado e não ocorrerá condensação, a menos que líquido seja adicionado ao sistema. Somente ocorrerá condensação espontânea, se a temperatura for diminuída ainda mais, até um ponto além da curva CD. A região entre as curvas AB e CD é chamada de região metaestável. A curva CD não é bem delimitada: próximo a AB, a condensação espontânea ocorre num intervalo de tempo infinito; à medida que se afasta dela, a taxa de condensação vai aumentando, até que em CD a condensação ocorrerá numa taxa mensurável. Além disso, a posição de CD depende das condições físicas da experiência, especialmente da presença ou não de partículas de poeira e de outras partículas estranhas.

II.3 NUCLEAÇÃO A PARTIR DO VAPOR

Na ausência de uma fase líquida, a condensação de um vapor super-saturado pode ser dividida em dois estágios distintos:

- a) nucleação, que é a formação de gotas muito pequenas, com um determinado tamanho crítico,
- b) crescimento dos núcleos já formados.

Para ocorrer a nucleação, é necessário uma super-saturação relativamente alta, suficiente para levar o sistema para fora da região metaestável. O crescimento dos núcleos já formados pode ocorrer, no entanto, com uma super-saturação mais baixa, dentro da região metaestável.

Se no início já existir líquido no sistema, pode ocorrer o crescimento sobre este líquido, a baixas super-saturações, sem a formação de novos núcleos.

A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Ela é homogênea, quando os núcleos se formam sem a presença de uma superfície. Quando eles se formam sobre as paredes do recipiente ou sobre partículas de impurezas suspensas, a nucleação é heterogênea.

II.4 NUCLEAÇÃO A PARTIR DO MATERIAL FUNDIDO

Uma substância pura, fundida tenderá a se cristalizar, quando resfriada abaixo do seu ponto de fusão. As características gerais de nucleação e crescimento são muito semelhantes à condensação de um vapor, embora, neste caso, a pressão dificilmente afete a super-saturação. O principal fator a considerar no estudo da formação de um núcleo a partir do material fundido é o calor latente de solidificação.

Um núcleo embrião, na mesma temperatura que a substância fundida, tende a aumentar a sua temperatura pela absorção de calor latente. Isto resulta na fusão deste núcleo, a menos que o calor latente seja dissipado por alguma partícula estranha ou pelas paredes do recipiente ou ainda pelo super-resfriamento da substância fundida. Geralmente algum grau de super-resfriamento sempre é necessário.

Um trabalho pioneiro feito por TAMMANN (16), em 1925, mostra a taxa de nucleação de uma substância orgânica complexa (Figura II.2). Abaixo do ponto de fusão T_F , a taxa de nucleação inicialmente permanece nula (região AB). Esta corresponde à região metaestável e a sua extensão varia de acordo com a complexidade molecular da substância e do seu ponto de fusão. A temperaturas ainda mais baixas, a taxa de nucleação vai aumentando até chegar a um máximo em T_M e então diminui até tornar-se novamente nula em T_N . No caso da substância observada por Tammann, a região metaestável estendia-se até 50°C abaixo de T_F , o máximo ocorria a 90°C e a taxa ficava nula novamente a 160°C abaixo de T_F .

Atualmente, sabe-se que a taxa de nucleação é ainda mais sensível à presença de partículas estranhas do que Tammann supunha e portanto as taxas de nucleação que ele mediu devem ser maiores que as taxas que seriam observadas numa substância completamente pura. Além disso, sabe-se também que substâncias complexas possuem uma taxa de nucleação menor que a das substâncias simples.

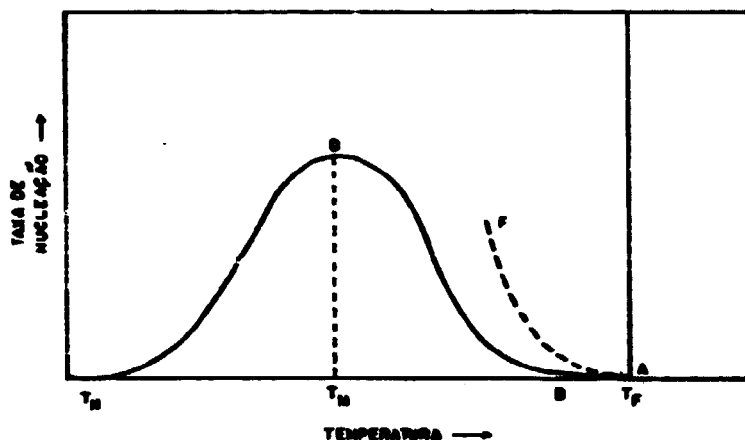


FIGURA II.2 - Taxa de nucleação e de crescimento em função da temperatura.

II.5 CRESCIMENTO DOS NÚCLEOS

Na figura II.2, a curva AP representa a taxa de crescimento da face de um determinado cristal, numa unidade apropriada. A figura ilustra o fato de a curva AP aumentar mais rapidamente que a curva da taxa de nucleação, quando se diminui a temperatura. Devido a isto, normalmente há um pequeno intervalo de temperatura um pouco abaixo de T_F , onde o cristal cresce a uma taxa apreciável, sem a formação de novos núcleos. Isto possibilita o crescimento de cristais grandes, dependendo da extensão do intervalo. A taxa de crescimento aumenta com a dimi-

nuição da temperatura. A temperaturas bem baixas, ela fica nula, de maneira semelhante àquela observada no processo de nucleação. A temperaturas intermediárias, geralmente é impossível medir a taxa de crescimento, devido ao crescimento de policristais.

II.6 FUSÃO POR ZONA

Fusão por zona é uma técnica que permite a purificação de uma grande variedade de materiais, e se baseia na segregação de impurezas devido a diferença em solubilidade da impureza no sólido e no líquido, sendo usada também para o crescimento de monocristais. A segregação de impurezas foi demonstrada em 1926, quando Bridgman mostrou que durante a solidificação de um lingote de material, as impurezas são rejeitadas pelo sólido em crescimento e acumuladas no líquido. A solidificação completa resulta numa distribuição de impurezas ao longo do lingote, o que permite considerável purificação do material, pela seleção de partes do lingote. Este método de solidificação foi chamado de solidificação normal.

Houve um grande avanço em 1952, quando PFANN (23) observou que fundindo-se uma pequena porção do lingote de cada vez, a zona fundida pode ser passada repetidamente pelo material, ocorrendo a rejeição de impurezas a cada passagem. Após um certo número de passagens este método é mais eficiente para purificação que o de solidificação normal. A eficiência do processo depende de

vários fatores, como o coeficiente de segregação k da impureza, o comprimento do lingote, a largura e o número de passagens da zona, a velocidade da passagem e a agitação do material fundido.

II.6.1 - O coeficiente de segregação k

O processo de purificação baseia-se na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para outra (líquida ou sólida) devido à diferença na solubilidade da impureza nas duas fases. O coeficiente de segregação de equilíbrio k_0 é usado como uma medida da eficiência do processo. Ele é definido por:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (1)$$

onde C_s é a concentração da impureza na região solidificada e C_l é a concentração da impureza na região líquida, quando as duas fases estão em equilíbrio (Figura II.3).

Pela figura II.3, observa-se que k_0 é menor que 1, quando a impureza abaixa o ponto de fusão do material e é maior que 1, quando o ponto de fusão aumenta.

Quando a velocidade de solidificação é diferente de zero e a agitação no líquido é insuficiente, o sólido que avança rejeita impurezas mais rapidamente que a difusão destas impurezas no líquido. Assim ocorre um gra-

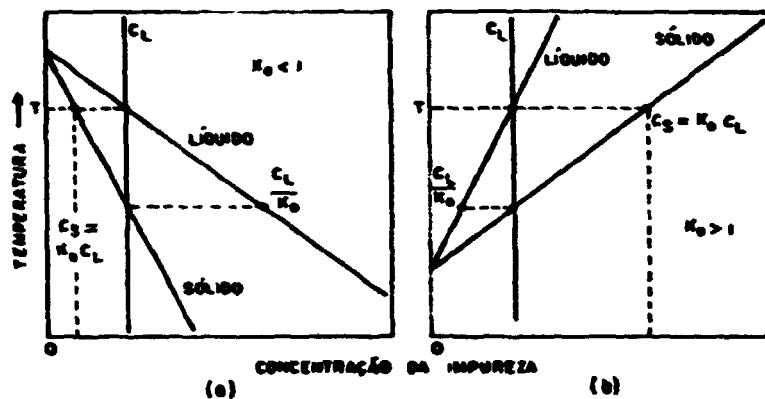


FIGURA II.3 - Diagramas de fase soluto-solvente: (a) $k_0 < 1$,
(b) $k_0 > 1$.

diante de concentração da impureza próximo à interface sólido-líquido, como mostra a figura II.4.

Define-se, portanto, um coeficiente de segregação efetivo k , dado por:

$$k = \frac{C_s \text{ (real)}}{C_l \text{ (real)}} \quad (2)$$

Através da equação da continuidade e de condições de contorno apropriadas, BURTON, PRIM e SLICHTER (27) obtiveram uma fórmula que permite estimar o valor de k , quando as condições de solidificação são conhecidas:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta/D)} \quad (3)$$

- onde k_0 = coeficiente de segregação de equilíbrio
 f = velocidade de avanço da interface de solidificação
 δ = largura da camada, onde o gradiente de concentração da impureza é diferente de zero
 D = coeficiente de difusão da impureza na fase líquida.

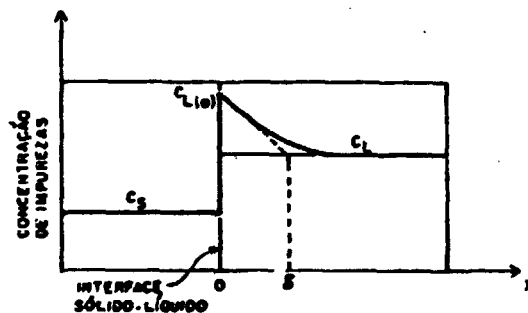


FIGURA II.4 - Concentração da impureza na interface sólido-líquido.

Para muitas soluções líquidas, o coeficiente de difusão geralmente varia de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto δ pode variar de 10^{-3} cm para agitação vigorosa até 10^{-1} cm para uma agitação menos vigorosa. O valor de

depende do coeficiente de difusão D , da viscosidade do líquido e da velocidade de avanço f . Se o coeficiente de segregação k for menor que 1, o sólido que avança rejeita impureza para a fase líquida e a região do material onde se iniciou a solidificação será a mais purificada. Para $k = 1$, a impureza se distribuirá uniformemente ao longo do lingote e para $k > 1$, a região purificada será a região final do lingote.

II.6.2 - Distribuição da impureza ao longo do lingote

II.6.2.1 - Após solidificação normal

O processo de solidificação normal pode ser representado esquematicamente pela figura II.5, onde g é a fração solidificada.

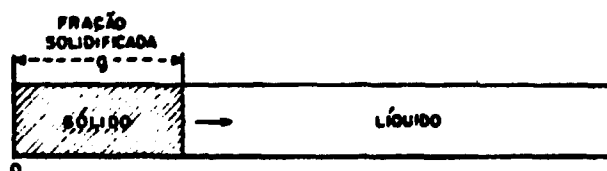


FIGURA II.5 - Solidificação normal

Para a derivação de uma equação de distribuição da impureza, PFANN (23) fez as seguintes suposi-

ções:

- a) difusão da impureza no sólido desprezível;
- b) coeficiente de segregação efetivo k constante;
- c) não há mudança de densidade do material durante a solidificação.

Nestas condições, a concentração da impureza no sólido, próximo à interface sólido-líquido é dada por:

$$C_s = - \frac{ds}{dg} \quad (4)$$

onde s é a quantidade de impureza no líquido e g é a fração solidificada do volume inicial, considerado como sendo igual a 1.

Pela definição do coeficiente de segregação, tem-se:

$$C_s = kC_l \quad (5)$$

Substituindo (5) em (4) e integrando, chega-se a:

$$\frac{ds}{s} = - \frac{k}{1-g} dg \quad (6)$$

$$s = s_0 (1-g)^k$$

onde s_0 é a quantidade total de impureza. A equação (5) pode portanto ser reescrita como:

$$C_s = ks_0 (1-g)^{k-1} \quad (7)$$

Como o volume inicial é igual a 1, s_0 é igual à concentração média da impureza antes da fusão ($s_0 = C_0$). Portanto, a concentração da impureza ao longo do lingote será dado por:

$$C_s = kC_0 (1 - g)^{k-1} \quad (8)$$

Curvas de concentração da impureza em função da fração solidificada, para vários valores diferentes de k , são mostradas na figura II.6.

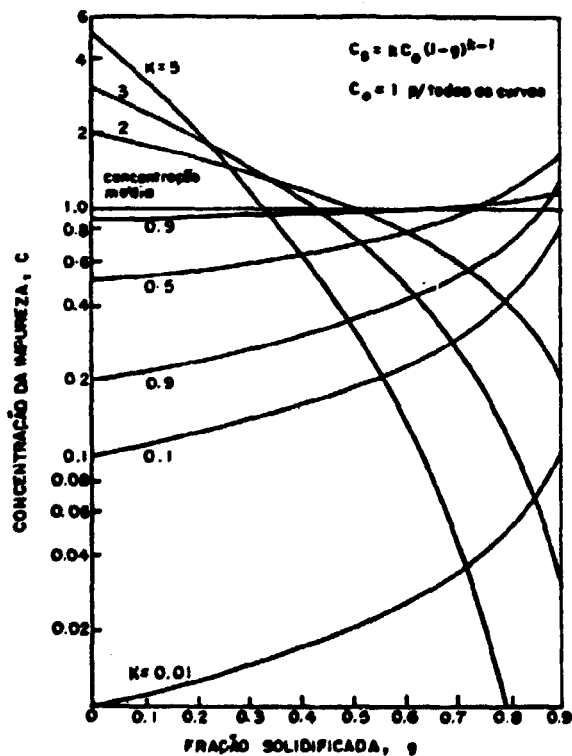


FIGURA II.6 - Curvas de distribuição da impureza após solidificação normal (da ref. 22).

II.6.2.2 - Após fusão por zona

II.6.2.2.1 - Depois de uma única passagem

A equação de distribuição da impureza após uma passagem da zona fundida pode ser obtida, fazendo-se as seguintes suposições:

- coeficiente de segregação k constante;
- largura da zona fundida l_z , constante;
- concentração inicial da impureza C_0 uniforme ao longo do lingote;
- densidade da fase líquida e da sólida iguais;
- difusão da impureza no sólido desprezíveis.

A figura II.7 mostra esquematicamente um processo de fusão por zona. O eixo x é a direção do deslocamento da zona. À medida que a zona fundida avança, uma porção do lingote é resolidificada.

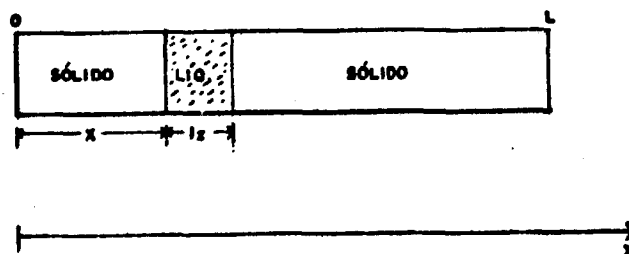


FIGURA II.7 - Fusão por Zona

Sendo C_1 a concentração da impureza no líquido, a quantidade de impureza que deixa a zona fundi-

da devido à solidificação é $kC_1 dx$. A quantidade de impureza que entra na zona devido à fusão de uma carga de volume dx é $C_0 dx$. Portanto a variação na quantidade total de impureza na zona fundida será dada por:

$$ds = (C_0 - kC_1) dx \quad (9)$$

Supondo um lingote de área de secção reta igual a l , a concentração da impureza na zona líquida será dada pela equação:

$$C_1 = \frac{s}{l_z} \quad (10)$$

onde s é a quantidade de impureza na zona, a uma distância x . A equação (9) pode, então, ser reescrita como:

$$d_s = \left(C_0 - \frac{ks}{l_z} \right) dx$$

ou

$$\frac{ds}{dx} + \frac{ks}{l_z} = C_0 \quad (11)$$

A solução da equação (11) é a seguinte:

$$s e^{\frac{kx}{l_z}} - s_0 = \frac{C_0 l_z}{k} \left(e^{\frac{kx}{l_z}} - 1 \right) \quad (12)$$

Como s_0 é a quantidade de impureza na zona para $x=0$, ou seja, $s_0 = C_0 l_z$, tem-se:

$$s = \frac{C_0 l_z}{k} \left| 1 + (k-1) e^{-\frac{kx}{l_z}} \right| \quad (13)$$

Para um determinado valor de x , a concentração da impureza no sólido, C_s , é dada por:

$$C_s = \frac{k s}{l_z} \quad (14)$$

Substituindo (14) em (13), vem:

$$C_s = C_0 \left| 1 - (1 - k) e^{-\frac{kx}{l_z}} \right| \quad (15)$$

A figura II.8 (curva 1) mostra esquematicamente a concentração C_s em função de x , para $k < 1$ e após uma única passagem da zona. A região I vai de $x = 0$ até $x = L - l_z$. Esta é a região onde realmente C_s é dada pela equação (15). Na região II, que corresponde à última zona fundida a solidificar, C_s é dada pela equação (8), de solidificação normal. A figura II.9 mostra algumas curvas de C_s para diferentes valores de k e para um lingote de comprimento $L = 10.l_z$.

É interessante notar que a purificação obtida com uma passagem da zona é menor que a obtida com uma solidificação normal, como mostra a figura II.8.

II.6.2.2.2 - Depois de n passagens

A purificação obtida através de fusão por zona aumenta com o número de passagens da zona fundida através do lingote de material. Qualitativamente, a eficiência do processo pode ser expressa pelo coeficiente de segregação efetivo k . Com sucessivas passa

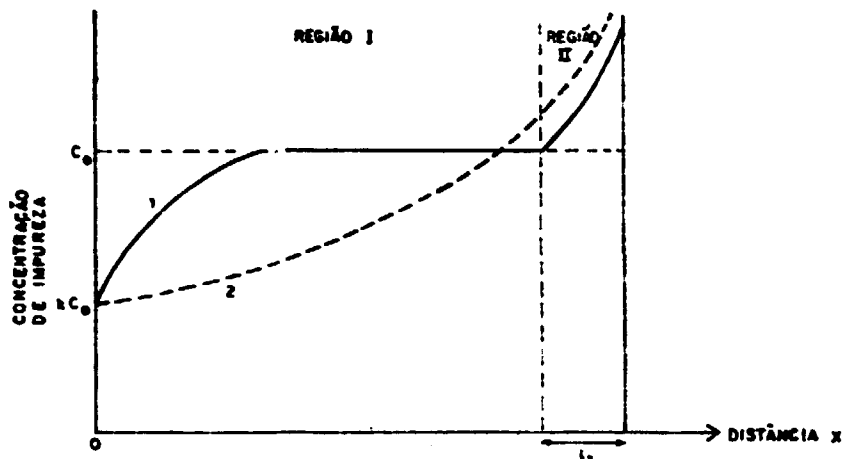


Fig. 11.8 (1) distribuição de impureza após uma passagem da zona fundida,
(2) distribuição de impureza após solidificação normal.

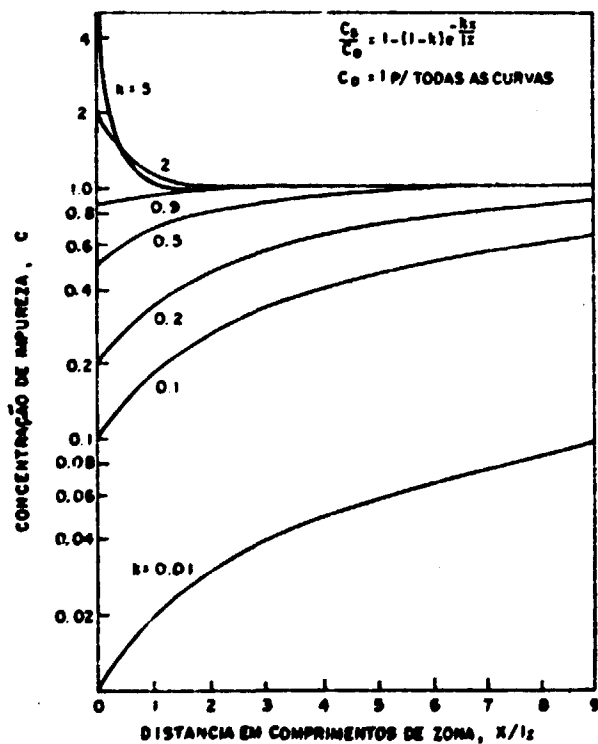


Fig. 11.9-Curvas de distribuição de impureza após uma passagem de zona fundida (ref.22)

gens da zona, a concentração da impureza na região I vai diminuindo (para o caso de $k < 1$), enquanto a impureza vai-se concentrando na região II.

A descrição matemática deste processo é muito difícil, envolvendo cálculos numéricos e computacionais. Todos os métodos relatados envolvem basicamente a resolução de uma equação diferencial do tipo da equação derivada independentemente por LORD (24) e REISS (25), para um caso simples, em que as suposições (a-e) do item anterior são válidas:

$$\frac{1}{k} \frac{d C_n(x)}{dx} = \left| C_{n-1}(x + l_z) - C_n(x) \right| \quad (16)$$

onde $C_n(x)$ é a concentração da impureza no sólido resolidificado, a uma distância x , após n passagens da zona.

A figura II.10 mostra alguns exemplos de curvas de concentração C_s em função da distância x , obtidas por métodos computacionais.

Pela figura II.10, observa-se que, embora a purificação obtida com uma solidificação normal seja maior em relação à obtida com uma passagem da zona, consegue-se uma purificação muito maior repetindo-se o processo de fusão por zonas várias vezes, enquanto a repetição da solidificação normal não alteraria a distribuição da impureza. No caso de solidificação normal, teoricamente a parte do lingote em que a impureza se concentrou poderia ser retirada e repetir-se-ia, então, o processo para a parte puri

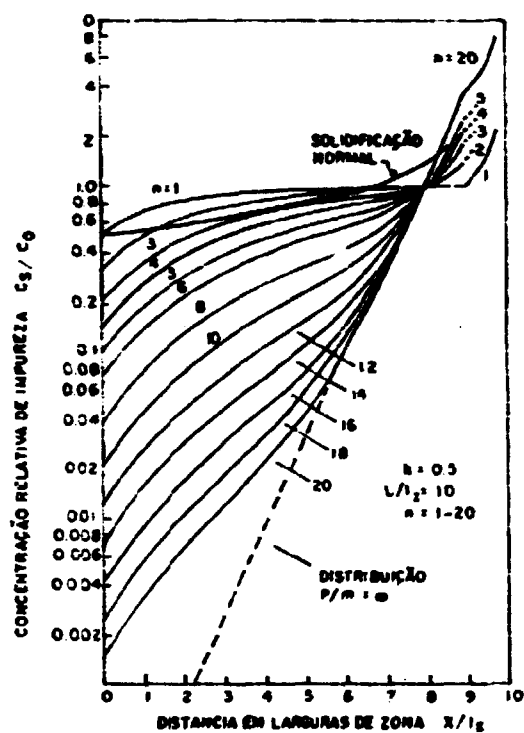


Fig. III.10-Distribuição de impureza após n passagens da zona fundida ($n=1-20$).

ficada. Na prática, isto não é viável, pois envolve o manuseio do material e muito provavelmente a introdução de eventuais impurezas.

Observando as curvas de Cs, pode-se ainda concluir que a fusão por zona para $n = 1$, é um bom método para a obtenção de cristais dopados, quando se deseja uma distribuição homogênea do dopante numa região apreciável do cristal.

O efeito da largura da zona sobre a distribuição final ($n = \infty$) da impureza é mostrada na figura II.11.

II.6.3 - Equipamento e Arranjo Experimental

O equipamento necessário para a fusão por zona consiste basicamente de:

- 1) um sistema de aquecimento que possibilite a produção de uma zona fundida,
- 2) um mecanismo para o deslocamento da zona fundida,
- 3) um meio de suporte para o cadinho e um ambiente fechado com atmosfera controlável,
- 4) equipamentos para controle e medida da temperatura na zona fundida.

Os sistemas de aquecimento geralmente empregados são fornos resistivos ou aquecimento por indu-

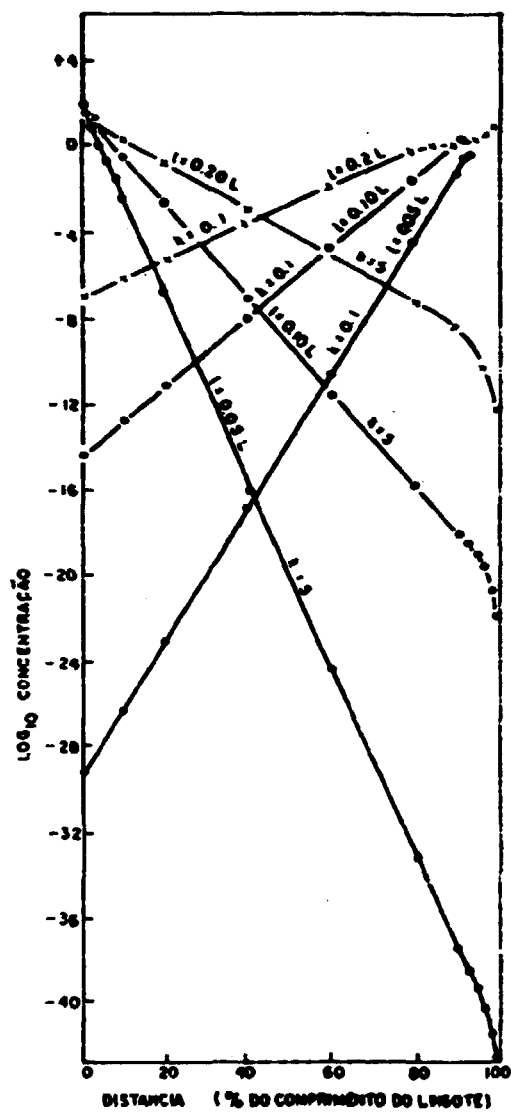


Fig.11.11-Efeito da largura da zona 1 sobre a distribuição de impureza 2 (ref.26)

ção de rádio-frequência (r.f.) Laser e feixe de elétrons também têm sido usados para essa finalidade. A utilização de fornos resistivos oferece a vantagem destes serem de baixo custo e necessitarem de fontes de baixa tensão e corrente alta. O aquecimento por indução de r.f. possibilita, no entanto, a produção de zonas de aquecimento muito estreitas as quais podem ser controladas com muita precisão. Porém este tipo de aquecimento exige um custo inicial e de manutenção muito grandes.

Para o crescimento de cristais de grande perfeição, uma grande estabilidade térmica e mecânica são indispensáveis. Flutuações térmicas ou mecânicas podem produzir super-resfriamentos localizados, levando a um crescimento irregular do cristal. Tensões mecânicas devido a contrações e expansões térmicas podem ser reduzidas, escolhendo-se um cadinho adequado e garantindo uma interface de crescimento plana ou ligeiramente convexa. O material no estado líquido não deve molhar o cadinho, pois isso geralmente resulta na aderência do cristal ao cadinho, introduzindo tensões no cristal, durante o seu resfriamento. O cadinho deve ser resistente a choques térmicos e o seu coeficiente de expansão térmica deve ser menor que o do material a ser crescido. Além disso, o cadinho não deve reagir com o material nem com a atmosfera de crescimento, pois caso contrário haveria a introdução de impurezas no cristal.

A área da seção reta do cadinho deve ser grande o suficiente para minimizar efeitos de borda,

mas não tão grande que torne difícil a estabilização térmica na interface de crescimento.

Na medida do possível, o cristal em crescimento deve ser mantido numa temperatura em que a concentração de equilíbrio dos defeitos seja mínima e ao mesmo tempo a mobilidade dos defeitos existentes seja grande o suficiente para estes se difundirem até a interface ou até superfícies livres.

CAPÍTULO III

EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado para a desidratação, purificação e crescimento de PrCl_3 é mostrado esquematicamente na figura III.1. Eles consiste de:

- 1) Forno resistivo MARSHALL 1023, temperatura máxima nominal igual a 1100°C ,
- 2) Controlador de temperatura EUROCONTROL,
- 3) Suporte do forno,
- 4) Fuso sem fim, cujo movimento desloca o forno na direção horizontal,
- 5) Barras lisas para guia do forno,
- 6) Sistema de controle da velocidade, consistindo de:
 - Motor lento BOSCH, 2 - 25 rpm,
 - Motor rápido BODINE ELECTRIC COMPANY, 1800 rpm, com taxa de redução de 6:1,
 - Caixa diferencial com engrenagem que acopla o fuso sem fim alternadamente aos motores rápido e lento, permitindo também a redução da velocidade do motor lento de 1:30,
 - Chave de duas posições que seleciona o sen-

- tido da passagem lenta (ou rápida) do forno,
- Chave de duas posições, uma posição determinando uma única passagem lenta e a outra passagens lentas sucessivas, com passagens rápidas alternadas,
 - Potenciômetro que permite variar a velocidade de deslocamento do forno numa faixa de 3 a 17 mm/h,
 - Chaves reversoras do sentido do movimento, móveis ao longo da barra lisa d'anteira. Estas chaves determinam a distância a ser percorrida pelo forno,
 - Chave liga-desliga para o sistema.
- 7) Câmara de crescimento, consistindo de um tubo de quartzo, com entrada e saída para gases; confeccionado pela ULTRA-VIDROS,
- 8) Barquinha de quartzo para conter o material, de dimensões 12cm x 1,5cm x 1,0cm,
- 9) Sistema de gases: HCl grau eletrônico da "M G Scientific Gases" e Argônio ultra-puro da "Oxigênio do Brasil S.A.",
- 10) Sistema de exaustão dos gases.

A figura III.2 mostra um esquema do arranjo experimental relacionado à parte de vidraria do sistema.

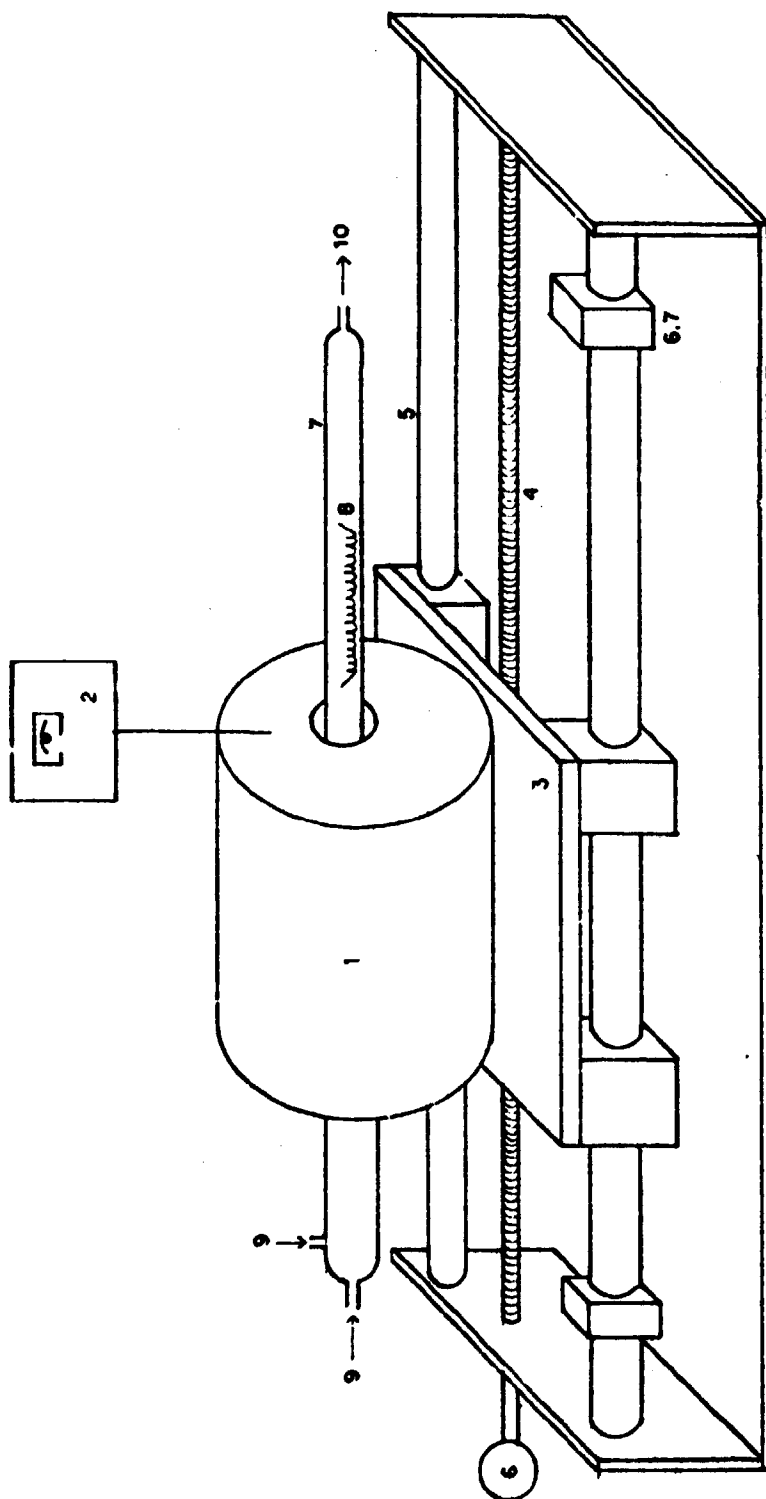
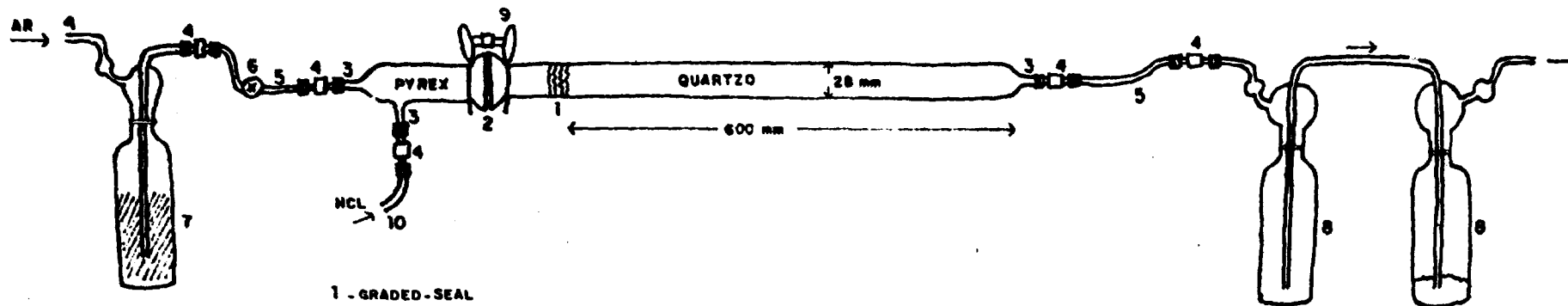


Fig. III.1.-Esquema do arranjo experimental utilizado.

Fig.III.2-Arranjo experimental relacionado à parte de vidraria do sistema.



- 1 - GRADED-SEAL
- 2 - JUNTA DE PYREX COM CANAL PARA O RING
- 3 - ESTRANGULAMENTOS PARA ENTRADA E SAÍDA DE GÁS
- 4 - CONEXÕES TEFLON-ALUMÍNIO, FEITOS NA OFICINA DO "IPEN"
- 5 - TUBOS POLYFLUÓ TRANSPARENTES
- 6 - VÁLVULA- AGULNA DE LATÃO
- 7 - BORBULHADOR COM PENEIRA MOLECULAR
- 8 - BORBULHADORES, SENDO O 2º COM ÓLEO HALOCARBON
- 9 - PRESILHA PARA A JUNTA, FEITA NA OFICINA DO "IPEN"
- 10 - TUBO DE TEFLON IMPERIAL EASTMAN

III.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.2.1 - Síntese de $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tricloreto hidratado de praseodímio $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi preparado a partir do óxido de praseodímio Pr_6O_{11} , com 99,9% de pureza, dissolvendo-o numa solução 1:2 de ácido clorídrico concentrado, grau analítico e água destilada, sob aquecimento. O aquecimento era mantido até a solução tomar-se viscosa. Depois de fria, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ resultante da reação era recolhido pela precipitação com acetona P.A.

III.2.2 - Tratamento da barquinha e do tubo de quartzo

Depois de fartamente lavado com água e sabão, o tubo de quartzo era lavado repetidamente com água destilada e então deixada de molho numa mistura 1:1 de HCl e água destilada, por 12 horas. Após esse período, era novamente lavado com água destilada e acetona P.A. O tubo era, então, aquecido a 300°C , passando-se o forno através dele.

A barquinha de quartzo, após ser bem lavada para retirar a sujeira grosseira era fervida durante 1 hora numa mistura 1:1 de HCl e água destilada. A seguir era lavada com água destilada e acetona P.A. Depois de ter sido secada, era colocada dentro do tubo de quartzo e aquecida a 800°C , sob um fluxo de Argônio e cloreto de hidrogênio.

III.2.3 - Desidratação de $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

A preparação do tricloreto anidro através da desidratação do cloreto hidratado requer cuidados especiais, para evitar a contaminação do material, principalmente por oxicloreto.

A desidratação foi feita com o aquecimento lento do material, sob uma atmosfera protetora de cloreto de hidrogênio e argônio. O argônio era pré-desidratado, passando-o através de peneira molecular, antes de sua introdução no tubo de quartzo. A peneira molecular era ativada numa temperatura de 300°C , durante 8 horas, sob um fluxo de argônio ultra-puro.

O material era colocado na barquinha e deixado à temperatura ambiente, sob um fluxo de argônio, durante aproximadamente 24 horas, antes do aquecimento.

As condições adequadas para a desidratação do cloreto foram encontradas empiricamente, tendo sido, inclusive, feito testes preliminares com PbCl_2 , já que a quantidade de Pr_6O_{11} disponível não permitia muitas tentativas. As etapas de desidratação foram basicamente as seguintes:

- 1) Aquecimento lento do material até 90°C , permanecendo nesta temperatura até não se observar mais saída de água;
- 2) Aquecimento lento até 200°C , permanecendo nesta temperatura por 12 horas;

- 3) Passagem do forno pelo material com velocidade de 17 mm/h, até chegar à temperatura de fusão do material. Foram feitas: 1 passagem do forno à temperatura de 300, 400, 500, 600, 700°C e 2 passagens a 750°C.

O aquecimento do material nas etapas 1 e 2 foi feito com uma fita aquecedora, alimentada por um VARIAC. O arranjo utilizado nestas etapas é mostrada na figura III.3. A região aquecida pelo forno correspondia a uma temperatura de 100°C, de maneira que não houvesse a condensação de vapor de água nesta região. Ao término da etapa 2, a fita aquecedora era retirada e o aquecimento do material era, então, feito através de passagens do forno pelo material.

Além do termopar usado no controlador de temperatura, a monitoração da temperatura era feita também com um outro termopar cromel-alumel, posicionado próximo ao material.

A duração da desidratação dependia da quantidade de material colocado. A etapa 1 era a mais crítica, pois a 90°C a maior parte da água era liberada.

Durante a desidratação observou-se que o material ficava um pouco enegrecido a 300°C, mas a 600°C ele começava a clarear e a 700°C tornava-se totalmente claro, de cor verde-pálida.

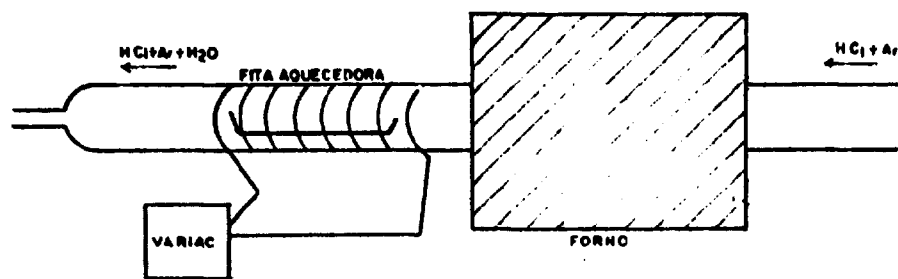


Fig. III.3-Arranjo experimental utilizado nas etapas (1) e (2) .

III.2.4 - Refino por zona e crescimento do cristal

A etapa seguinte consistia em levar o material até a fusão ($T_F = 786^{\circ}\text{C}$) definindo-se a menor largura de zona fundida possível. Se o material se fundia incongruentemente, isto indicava que a desidratação não tinha sido completa, tendo ocorrido a contaminação do material. (Neste caso, a sua recuperação era muito difícil).

Quando o material se fundia e cristalizava normalmente, realizava-se o refino por zona e crescimento do cristal. Este foi crescido à temperatura de 810°C e com uma largura de zona fundida igual a aproximadamente 5 cm. Foram feitas 5 passagens da zona, com velocidade de deslocamento igual a 7 mm/h na 1^a passagem, 6 mm/h na 2^a passagem e 5 mm/h nas outras. A taxa de resfriamento do cristal foi de 30°C/h até 500°C e de 60°C/h até 200°C , desligando-se o forno nesta temperatura.

O cristal obtido tinha aproximadamente 10 cm de comprimento, 1 cm de largura e 0,5 cm de altura. Ele era transparente, de cor verde-clara, mas não em toda a sua extensão. Observou-se a segregação das impurezas para uma das extremidades do cristal, pois na última região a cristalizar, ele apresentava-se policristalino e opaco. O cristal foi retirado facilmente da barquinha não mostrando nenhuma aderência a ela.

III.2.5 - Destilação a vácuo de PrCl_3

Nas primeiras tentativas de desidratar o $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foi obtido PrCl_3 enegrecido, devido à contaminação por oxicloretos. Conseguiu-se purificar este material fazendo-se uma destilação a vácuo, embora posteriormente não tenha sido necessário usar este método de purificação.

O material contaminado foi transferido para uma linha de quartzo (Figura III.4), previamente tratada com uma mistura 1:1 de ácido clorídrico e água destilada, sendo depois aquecida a 900°C sob vácuo. A transferência foi realizada dentro de um "glove-bag", sob um fluxo de Ar. Colocado o material na linha de quartzo, esta era imediatamente conectada a uma bomba de vácuo mecânico e deixada sob vácuo por 24 horas, sem aquecimento. Após este período, o material era posicionado na região mais quente do forno, de modo que o material destilado se depositasse na extremidade fria do tubo de quartzo. O cloreto foi aquecido lentamente até a temperatura em que se verificou depósito de material na extremidade fria do tubo. A temperatura de destilação foi de 900°C , a uma pressão de aproximadamente 50 mTorr. A 800°C observou-se a sublimação de uma substância branca, que foi separada do cloreto destilado, através de uma segunda destilação a 800°C .

Terminada a destilação que durou cerca de 20h, o PrCl_3 obtido foi selado a vácuo e, com um maçarico, aquecido até fundir. O material resultante não aderiu ao tubo de quartzo, sendo policristalino, de cor verde-clara.

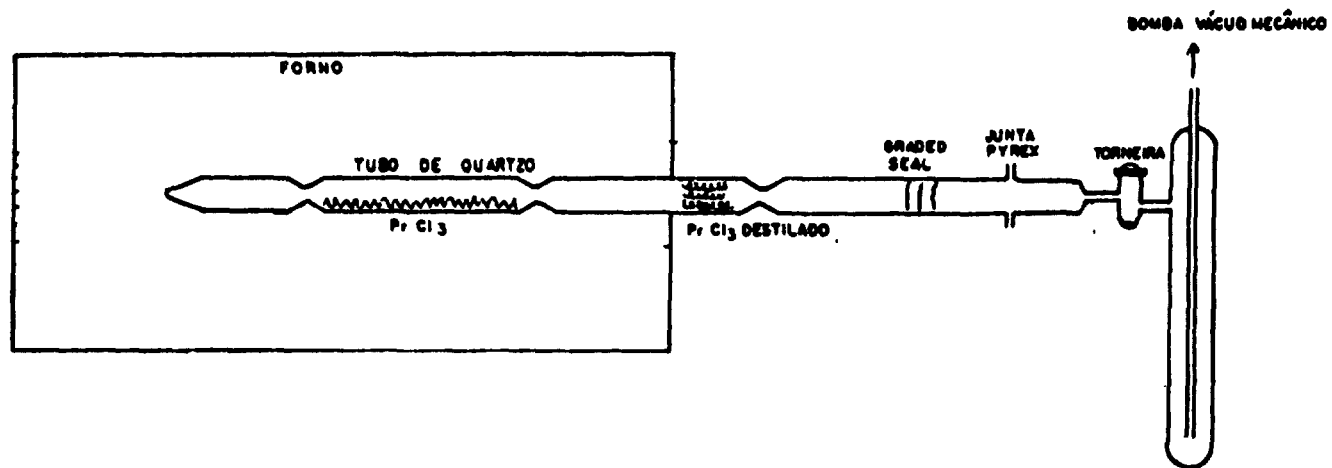


Fig. III.4-Linha utilizada na destilação a vácuo do PrCl₃.

CAPÍTULO IV
CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL CRESCIDO

IV.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: TÉCNICA DE DEBYE-SCHERRER

IV.1.1 - Considerações gerais

O fenômeno da difração de raios-X por cristais resulta de um processo de espalhamento, em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos, sem mudança no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tais espalhamentos, somente quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições são expressas pela lei de Bragg ou pelas equações de Laue. A figura de difração de um cristal é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para a sua identificação, como também para a elucidação completa de sua estrutura cristalina.

Considere um feixe monocromático de raios-X, de comprimento de onda λ , incidindo sobre uma família de planos paralelos (hkl) de uma rede cristalina, separados por uma distância d_{hkl} como mostra a figura (IV.1). A diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes é $2d_{hkl} \sin \theta$, onde θ é o ângulo que o raio incidente forma com os planos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ , ou seja:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Esta é a lei de Bragg. Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de θ , as reflexões provenientes de todos os planos paralelos vão se somar, por elas estarem em fase e fornecer um feixe refletido intenso.

A técnica de Debye-Scherrer permite a determinação da estrutura cristalina e dos parâmetros da rede a, b, e c. (28,29) Nesta técnica, o feixe de raios X incide sobre o pó de um espécime triturado ou sobre grãos finos policristalinos, contidos num tubo capilar com paredes finas. A distribuição das orientações dos cristalitos é aproximadamente contínua, deste modo os raios são difratados pelos cristalitos que estiverem orientados aleatoriamente, formando um ângulo θ com o feixe incidente, e que satisfazem a lei de Bragg. Os raios difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de cones concêntricos com o feixe original. As geratrizes formam um ângulo 2θ com a direção do feixe original, onde θ é o ângulo de Bragg. Os cones interceptam o filme numa série de anéis concêntricos (Figura IV.2). Através das medidas da distância entre dois anéis concêntricos S , obtém-se os valores de θ pela relação:

$$S = 4 R \theta \quad (2)$$

onde R é o raio da câmara e

θ é dado em radianos.

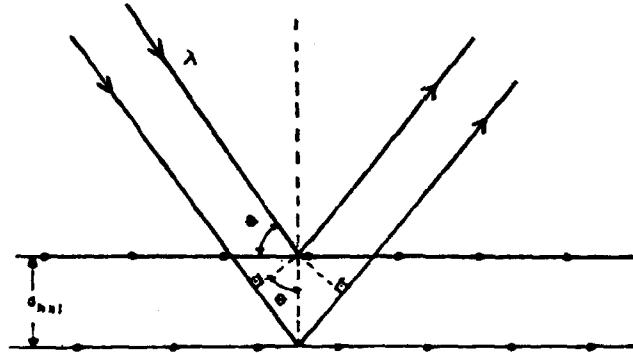


Fig. IV.1. — Feixe monocromático de raios-x incidindo sobre uma família de planos paralelos (hkl).

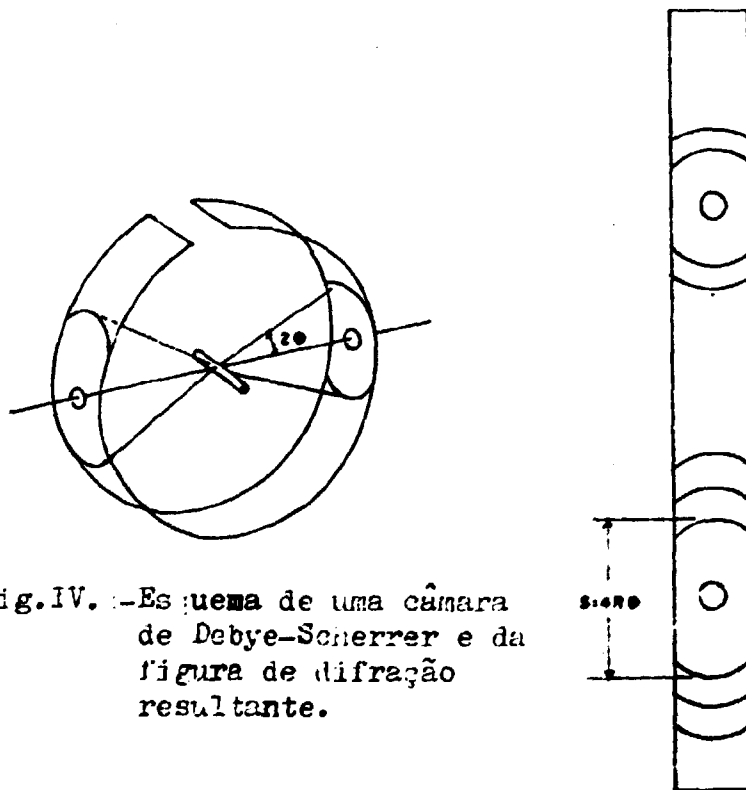


Fig. IV. — Esquema de uma câmara de Debye-Scherrer e da figura de difração resultante.

IV.1.2 - Procedimento experimental

Devido à grande higroscopicidade do PrCl_3 , o cristal foi moído no interior de um "glove-bag", sob um fluxo constante de argônio ultra-puro e selado dentro de um tubo capilar.

A amostra assim preparada foi, então, colocada dentro de uma câmara de Debye-Scherrer, de raio $R = 57,3 \text{ mm}$. A câmara possuía um motor acoplado ao porta-amostra. Este motor mantinha a amostra em movimento de rotação em torno de seu eixo longitudinal, durante todo o tempo da irradiação (18 h). O feixe de raios-X era proveniente de um alvo de cobre, com comprimento de onda $\lambda_{\text{KCu}} = 1,5418 \text{ \AA}$.

IV.1.3 - Cálculo dos parâmetros da rede

PrCl_3 cristaliza-se na estrutura hexagonal, grupo espacial C_{6h}^2 , com duas moléculas por célula unitária (11, 30-32). Para a estrutura hexagonal ($a=b \neq c$), a distância interplanar d_{hkl} é dada pela equação:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Determinando-se os valores de d_{hkl} através da lei de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, onde os valores de θ são obtidos da equação (2), os parâmetros da rede

a e c podem ser calculados.

Como o raio da câmara utilizada é $R = 57,3 \text{ mm} = \frac{180}{\pi}$, a equação (2) fica:

$$\theta = S/4 \quad (4)$$

onde θ é dado em graus. Os resultados obtidos estão na tabela I. A indexação dos planos (hkl) foram feitos analiticamente, pela comparação dos valores de d_{hkl} obtidos, com os valores calculados a partir dos valores de a e c dados na literatura (31).

Para os planos (hk0), a equação (3) torna-se:

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} \quad (5)$$

Portanto o valor de a pode ser calculado pelas linhas 6 e 9:

(hk0)	^o a (Å)
710	7,4188
440	7,4160

Usando o valor médio de a ($\bar{a} = 7,4174\text{Å}$) para o cálculo de c, tem-se os resultados mostrados na tabela II. Os valores de c foram calculados apenas para os planos (hkl) com l relativamente grande, pois nestes casos é menor a dependência de a com o valor de a.

TABELA I. Valores de θ e d_{hkl} obtidos experimentalmente

linha	θ (graus)	d_{hkl}° (Å)	hkl
1	77,588	0,7893	801
2	76,943	0,7914	712
3	73,090	0,8057	613
4	72,582	0,8079	541
5	65,221	0,8491	433
6	64,938	0,8510	710
7	62,064	0,8726	621
8	59,223	0,8973	701
9	56,265	0,9270	440
10	54,117	0,9515	503
11	49,001	1,0214	323
12*	44,111	1,1075	511
13	41,553	1,1622	421
14	39,120	1,2218	213
15	36,629	1,2921	203
16*	33,930	1,3811	321

* - Linhas não consideradas por serem muito fracas.

TABELA II. Valores de \underline{c} calculados a partir do valor médio de \underline{a}

linha	hkl	$\overset{\circ}{c}$ (Å)
3	613	4,2495
5	433	4,2842
10	503	4,2483
11	323	4,2508
14	213	4,2416
15	203	4,2340

Recalculando o valor de \underline{a} , utilizando o valor médio de \underline{c} , e considerando apenas as outras linhas anteriormente não computadas (1 pequenos), tem-se os resultados mostrados na tabela III. O valor médio de \underline{c} é igual a $\bar{c} = (4,25 \pm 0,02)$ Å.

TABELA III. Valores de \underline{a} calculados a partir do valor médio de \underline{c}

linha	hkl	$\overset{\circ}{a}$ (Å)
1	801	7,4201
2	712	7,4314
4	541	7,4211
6	710	7,4188
7	621	7,4236
8	701	7,4198
9	440	7,4160
13	421	7,3850

O valor médio de \bar{a} , para os valores obtidos na tabela III é $\bar{a} = (7,42 \pm 0,01) \text{ \AA}$.

Comparando com os valores dados na literatura, os valores de \underline{a} e \underline{c} encontrados são bastante razoáveis (veja na tabela IV).

TABELA IV. Parâmetros da rede \underline{a} e \underline{c} do PrCl_3

	$\overset{\circ}{a}$ (Å)	$\overset{\circ}{c}$ (Å)
Zachariasen (30)	$7,42 \pm 0,01$	$4,26 \pm 0,01$
J C P D S (31)	7,423	4,272
Templeton (32)	$7,422 \pm 0,005$	$4,275 \pm 0,004$
Sommers (11)	$7,410 \pm 0,006$	$4,276 \pm 0,003$
Experimental	$7,42 \pm 0,01$	$4,25 \pm 0,02$

IV.2 MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA

IV.2.1 - Considerações gerais

Luminescência é um fenômeno de emissão de radiação eletromagnética em excesso à radiação térmica ou incandescente. Geralmente a radiação é na região visível do espectro, mas como os mesmos processos básicos podem resultar em radiação infravermelha ou ultravioleta, tais emissões também são descritas como luminescência.

A emissão luminescente envolve transições ópticas entre estados eletrônicos característicos da substância radiante. Portanto o espectro de emissão geralmente não depende da natureza da excitação. O fenômeno é essencialmente espectroscopia de emissão.

Em alguns casos, a emissão luminescente envolve os estados eletrônicos de cristais ou vidros. Estes estados podem ser localizados, como na luminescência de alguns sais de terras-raras ou, mais frequentemente, bandas, como na recombinação radiativa dos elétrons de condução com buracos de valência em semicondutores. A luminescência da maior parte dos sólidos inorgânicos envolve impurezas ou defeitos estruturais, responsáveis pelas características da emissão luminescente (ativadores). Em alguns casos, outras imperfeições são também essenciais para a luminescência, mas têm pouca influência no espectro de emissão (coativadores). Os estados eletrônicos envolvidos na luminescência devido a impurezas podem ser aproximados, em alguns casos, em termos de níveis de energia dos íons de impureza, perturbado pelo campo cristalino e em outros, em termos da estrutura de bandas do cristal, perturbada pela impureza.

Além dos estados eletrônicos do cristal ou do ativador envolvido na transição de emissão, outros estados eletrônicos do ativador ou de outras impurezas ou imperfeições podem contribuir para a eficiência e as constantes de tempo da emissão luminescente. Desexcitação não-radiativa no ativador ou em outros defeitos pode

competir com a desexcitação radiativa. Estados metaestáveis do ativador ou armadilhas de elétrons e buracos atrasam a emissão luminescente e são responsáveis pela fosforescência. Como a ativação térmica do ativador metaestável ou armadilha é pré-requisito para a ocorrência da emissão, a fosforescência depende fortemente da temperatura e geralmente depende também da intensidade da excitação. Durante a excitação contínua, tanto mecanismos fluorescentes como fosforescentes contribuem para a emissão luminescente, em proporções que dependem da cinética de equilíbrio destes processos.

Ao contrário da incandescência, a emissão luminescente não é um fenômeno de alta temperatura. De fato, com o aumento da temperatura, processos competitivos de decaimento não radiativos tornam-se mais prováveis e a intensidade da emissão luminescente diminui. Se decaimento não-radiativo ocorre a partir do mesmo estado eletrônico que o decaimento radiativo, a constante de tempo da fluorescência diminui.

Assim como a espectroscopia atômica fornece informações básicas sobre a estrutura atômica, as investigações sobre luminescência de sólidos fornece informações sobre a estrutura de bandas e níveis de energia de impurezas e imperfeições. Em muitos casos, através da aplicação da teoria do campo cristalino, o espectro de impurezas dá informações sobre a simetria e intensidade do campo cristalino no sítio da impureza. O espectro de absorção óptica ou de excitação envolve estados eletrôni-

cos do sistema com coordenadas nucleares de equilíbrio, características do estado fundamental. Já o espectro de emissão luminescente envolve estados eletrônicos com coordenadas nucleares de equilíbrio do estado excitado, a partir do qual ocorre a luminescência.

Duas propriedades importantes de um material luminescente são o seu espectro de excitação e o seu espectro de emissão. Portanto é necessário conhecer o esquema dos níveis de energia de um determinado centro luminescente, sendo importante prever como uma mudança na estrutura cristalina ou na composição química do cristal-matriz influencia a luminescência. Devido à complexidade do fenômeno e à diversidade de tipos de materiais luminescentes, não existe uma teoria geral da luminescência de sólidos. O entendimento teórico da luminescência está intimamente relacionado com as bases teóricas de outras áreas correlatas da física do estado sólido. As características gerais da luminescência podem ser derivadas através de considerações teóricas, utilizando-se métodos de aproximação. No entanto, raramente consegue-se prever propriedades quantitativas de materiais específicos, usando apenas a teoria existente.

IV.2.2 - Fluorescência do íon Pr^{3+} em matrizes de tricloreto lantanídeos

O esquema dos níveis de energia do íon Pr^{3+} diluído num cristal de LaCl_3 é bem conhecido (37-40) e os números quânticos cristalinos destes níveis foram de-

terminados por SARUP e CROZIER (39), através de estudos do efeito Zeeman em campos magnéticos intensos. Os efeitos da rede cristalina nos espectros dos íons de terras-raras e nos seus níveis de energia têm despertado considerável interesse em muitos investigadores (40, 45). Os níveis de energia do Pr^{3+} em várias matrizes de trihaletos lantanídeos são dados na tabela V. Os níveis de energia do Pr^{3+} em função de sua concentração no LaCl_3 são dados na tabela VI.

Um espectro de absorção ou de emissão típico de um íon de terra-rara num cristal tem as seguintes características: ele é composto de grupos de linhas muito finas, que se estendem num intervalo de energia de aproximadamente 300 cm^{-1} e os vários grupos de linhas de absorção são geralmente separados por no mínimo 1000 cm^{-1} (36). Estes espectros sugerem que os vários grupos de linhas são devidos a transições entre os estados $4f$ dos íons livres, deslocados pela interação dos íons de terras-raras com as cargas da rede cristalina. A degenerescência $(2J + 1)$ dos termos destas configurações nos íons livres é reduzida pela ação do campo cristalino. Isto dá uma medida da magnitude da interação dos elétrons $4f$ com o campo cristalino: ela é da ordem da separação dos grupos de linhas, ou seja, algumas centenas de cm^{-1} . As linhas são finas, pois os elétrons são relativamente blindados da influência da rede pelos elétrons mais externos das camadas fechadas $5s^2$ e $5p^6$.

TABELA V. Energias dos níveis multipletos do íon Pr^{3+} em várias matrizes de haletos lantanídeos e do íon livre, em unidades de cm^{-1} .

$2S+1L_J$	Pr^{3+} (livre) ^(a)	LaF_e ^(b)	PrCl_3 ^(b)	LaCl_3 ^(b)	LaBr_3 ^(b)
3H_4	0	0	0	0	0
3H_5	2152,2	2163	2112	2118,7	2086,7
3H_6	4389,1	4287	4295	4307,3	4174,1
3F_2	4996,7	5015	4823	4848,1	4816,7
3F_3	6415,4	6368	6220	6248,1	6202,9
3F_4	6854,9	6831	6670	6684,2	6659,7
1G_4	9921,4	9801	9773	9703,7	9669,4
1D_2	17334,5	16847	16640	16640,6	16579,8
3P_0	21390,1	20727	20373	20385,4	20287,4
3P_1	22007,7	21314	20924	20987,0	20889,1
1I_6	22211,6	21314	21395	21327,1	21269,0
3P_2	23160,9	22546	22130	22142,1	22045,2
1S_0	-	46786	-	48710	-

(a) referência 36;

(b) referência 40.

TABELA VI. Níveis de energia do Pr:LaCl₃, em diferentes concentrações. (Referência 45)

$2S+1L_J(\mu)$	0,26 %	2 %	15 %	50 %	85 %	100 %
3P_2 (2)	22247,32	22247,07	22244,4	-	-	22218,1
(1)	26,37	26,17	24,5	-	-	198,9
(0)	07,48	07,17	05,3	22194	22184	178,8
1I_6 (1')	21420,97	21417,88	21408,4	-	21386	21382,0
(0'')	-	395,92	394,9	21383	370	-
(0')	301,42	301,19	295	286	279	272
(0)	299,36	299,33	295	286	279	272
3P_1 (0)	21096,99	21096,58	21093,6	21083	21073	21067,3
(1)	66,90	66,70	64,5	55	44	39,1
3P_0 (0)	20475,33	20475,18	20472,4	20463	20452	20447,1
1D_2 (1)	16778,91	16779,68	16780,7	-	-	-
(2)	31,74	30,62	29,4	16723	16716	16712,0
(0)	631,02	630,76	629,0	620	610	609,0
3F_4 (2')	6804,29	6804,3	6804,7	6804	6804	6802,9
(1)	785,86	786,0	787,3	-	-	785,0
(2)	72,14	72,4	72,3	771	771	69,1
(3')	51,57	51,9	51,5	50	49	47,4
(3)	00,50	00,9	-	-	-	-
3F_3 (3')	6367,21	6367,4	6368,4	-	-	6367,0
(1)	52,13	52,4	53,2	-	-	51,0
(3)	08,58	08,7	09,8	-	6308	07,0
(2)	03,64	03,8	04,7	-	-	01,0
3F_2 (2)	4950,69	4950,8	4951,1	4951	4951	4949,2
(1)	22,70	23,0	-	-	-	-

Continua

Continuação da Tabela VI

$2S+1L_J (\mu)$	0,26 %	2 %	15 %	50 %	85 %	100 %
3H_6 (2)	4295,52	4295,72	4295,6	4295	4293	4290,8
(3)	30,97	31,1	31,0	29	27	24,8
3H_5 (3')	2202,18	2202,3	2202,9	2204	2204	2202,9
(1)	188,48	189,1	-	-	-	-
(2)	69,70	69,9	170,2	170	170	169,2
(3)	-	36,3	-	-	-	-
3H_4 (2')	95,90	96,5	97,9	100	99	99,5
(3)	33,30	33,6	33,4	33	33	31,8

O espectro do Pr^{3+} em sais de praseodímio é um dos espectros cristalinos mais estudados e melhor entendidos. Antigamente a informação sobre os níveis de energia provinha exclusivamente dos espectros de absorção, pois sais de praseodímio puros não fluorescem. Uma exceção é o PrCl_3 , que como todos os cloretos anidros de terras-raras mostra forte fluorescência com linhas finas.

O espectro de absorção do $\text{LaCl}_3:\text{Pr}$ foi obtido e interpretado por SAYRE et al (37) e os seus resultados concordam com o que foi previamente encontrado para os outros sais de Pr. Sayre et al mostraram que todas as transições observadas se comportam como transições de dipolo elétrico. A tabela VII mostra propriedades destas transições.

TABELA VII. Regras de seleção e de polarização para transições de dipolo elétrico num campo de simetria C_{3h}

μ	0	1	2	3
0	-	-	σ	π
1	-	σ	π	σ
2	σ	π	σ	-
3	π	σ	-	-

No $\text{LaCl}_3:\text{Pr}$, a 4K, observou-se fluorescência a partir dos estados $^3P_0(0)$, $^3P_1(1)$ e $^1D_2(0)$ (Ref. 41, 42, 50-52). O número quântico cristalino é dado entre

parênteses. A 77 K, ocorre fluorescência também do nível $^3P_1(0)$, que está a $30,3 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível $^3P_1(1)$. Não se observou fluorescência a partir de 3P_2 nem dos níveis superiores. Os estados finais da emissão fluorescente são os componentes multipletos dos níveis 3H , 3F e 1G_4 . A fluorescência a partir do estado 1D_2 é muito fraca.

Ocorre fluorescência a partir do nível 3P_0 , quando ele é excitado diretamente. GERMAN e KIEL (51,52) determinaram o tempo de decaimento deste estado, em função da temperatura. Eles observaram uma diminuição monotônica da taxa de decaimento com a temperatura. Este fato é consistente, pois a taxa total de decaimento é a soma das taxas de decaimento radiativo com o não-radiativo. A componente radiativa não depende da temperatura, mas a componente não-radiativa diminui com a diminuição da temperatura. Embora a taxa de decaimento não-radiativa não seja nula a 0 K, no cristal diluído, ela é desprezível em relação à taxa de decaimento radiativo. Por isso, German e Kiel consideraram um tempo de decaimento radiativo do estado 3P_0 igual a $(14,7 \pm 1,0) \mu\text{s}$, que é o valor extrapolado da curva de decaimento para 0 K. A pequena variação do tempo de decaimento, de $13 \mu\text{s}$ à temperatura ambiente para $14,7 \mu\text{s}$ a baixas temperaturas, mostra que o decaimento não-radiativo à temperatura ambiente não deve ser menor que $110 \mu\text{s}$.

O estado 3P_1 está a cerca de 600 cm^{-1} acima de 3P_0 . Quando este estado é excitado seletivamente, observa-se fluorescência tanto do nível 3P_0 como de 3P_1 . A

emissão a partir de 3P_0 é atribuída à relaxação, via fônons, do estado 3P_1 para o 3P_0 .

O estado 3P_2 está a aproximadamente 1200 cm^{-1} acima do estado 3P_1 . Quando se excita este estado, a única fluorescência observada é a do 3P_1 ou de 3P_0 . A relaxação do estado 3P_2 para o estado 3P_1 faz-se através de um processo de multifônons, a partir de 3P_2 para 1I_6 e transição de 1 único fônons de estado 1I_6 para o 3P_1 .

VARSAANYI e DIEKE (43) observaram a excitação simultânea de dois íons. Eles observaram fluorescência a partir de 3P_0 , com frequência de excitação maiores que a frequência necessária para excitar o nível 3P_2 , numa região onde não há linhas de absorção. As frequências onde a fluorescência foi observada concordam aproximadamente com as frequências necessárias para excitar simultaneamente um íon Pr^{3+} para o estado 3P_0 e um segundo íon para estados excitados de menor energia.

Segundo GERMAN e KIEL (51,52), no cristal concentrado, PrCl_3 100% puro, apenas o estado 3P_0 fluoresce. O tempo de vida do estado 3P_0 à temperatura ambiente ($\sim 0,4 \mu\text{s}$) é muito menor que o tempo de vida no cristal diluído. O tempo de decaimento é uma função monotônica da temperatura, o que contradiz os resultados de BARASCH e DIEKE (44). O aumento dramático do tempo de vida com a diminuição de temperatura não pode ser explicado por um processo de um único íon e n fônons, pois este comportamento não ocorre no cristal diluído. Ao invés disso, ele deve ser uma transição simultânea de dois íons e n

fônons ou de três íons e n fônons (51, 52).

O fato de ocorrer fluorescência apenas a partir do estado 3P_0 e quando este é diretamente excitado, está em marcante contraste com a situação no cristal diluído, onde ambos os estados 3P_0 e 3P_1 fluorescem. GERMAN e KIEL (50, 51) observaram que, a baixas temperaturas (<50K) e com um fluxo de bombeamento suficientemente alto ($\geq 10^5$ W/cm²), o limiar para a emissão estimulada é alcançado e o estado 3P_1 emite a 530 nm $|^3P_1(1) \rightarrow ^3H_5(2)|$. Contudo não há fluorescência espontânea a partir de 3P_1 . O estado é "quenched" não radiativamente, com um tempo muito menor que o tempo de vida radiativo. Deve-se notar, ainda, que o estado 3P_1 não relaxa para o estado 3P_0 , 590 cm⁻¹ abaixo, pois não se observou emissão a partir de 3P_0 , quando o estado 3P_1 era excitado, nem qualquer emissão óptica com comprimento de onda menor que 1 μ . O mecanismo exato do decaimento ainda é obscuro e quase certamente envolve trocas de energia entre íons de Pr vizinhos.

Ainda segundo GERMAN e KIEL (50), para o estado 3P_0 (a 20449 cm⁻¹), a 295K o cristal absorve numa banda centrada em 489,5 nm, com uma largura de aproximadamente 1,3 nm. Ocorre fluorescência deste nível para 4 níveis multipletos mais baixos, num total de 6 linhas. As 3 linhas mais intensas são as seguintes:

linha	λ (nm)	estado final	polarização
1	645,2	3F_2 (2)	π
2	618,8	3H_6 (2)	π
3	616,4	3H_6 (3)	σ

As intensidades integradas destas 3 linhas eram aproximadamente iguais e elas tinham largura de linha, à temperatura ambiente, de 110, 840 e 1100 GHz respectivamente. As outras linhas, terminando no nível 3F_4 , eram muito fracas.

IV.2.3 - Arranjo experimental

$PrCl_3$ cliva-se facilmente num plano paralelo ao eixo cristalográfico \vec{c} . Para as medidas de luminescência, o cristal foi clivado com dimensões de aproximadamente 1,0 x 0,5 x 0,3 cm e selado dentro de uma cubeta de quartzo, com atmosfera de Ar ultra-puro, para evitar a deterioração do cristal pela umidade do ar. As operações de clivagem e selagem foram realizadas dentro de uma "glove-bag", com fluxo constante de Ar.

A figura IV.3 mostra o esquema do arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros de fluorescência. O cristal foi excitado com uma lâmpada de xenônio da BAUSCH & LOMB, de 150 w de potência, acoplada a um monocromador para a seleção do comprimento de onda de excitação. A emissão fluorescente era dispersada por um monocromador JARREL-ASH 25 cm, equipado com um motor de varredura de velocidade variável e detectada por uma fotomultiplicadora EMI-9684QB. A fotomultiplicadora era acoplada a um amplificador Lock-in e a um registrador Xt. As figuras IV.4 e IV.5 mostram a eficiência da fotomultiplicadora e do monocromador JARREL-ASH respecti-

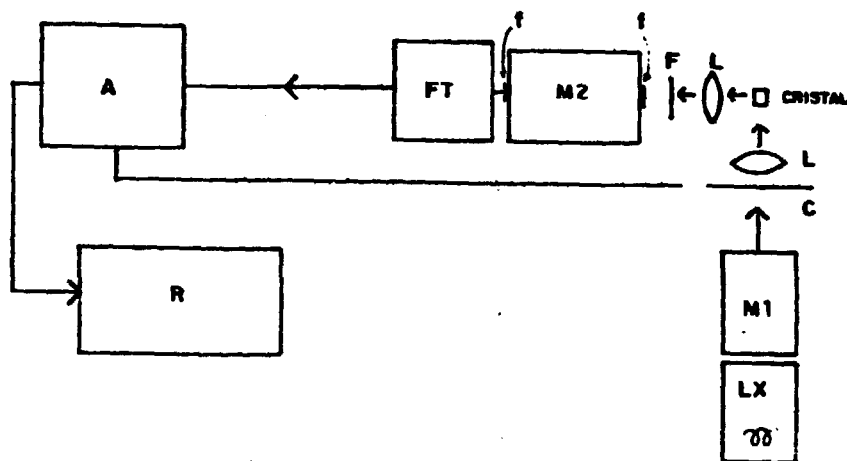


Fig. IV.3.-Esquema do arranjo experimental utilizado para as medidas de fluorescência.

LX: Lâmpada xenônio 150W, BAUSCH & LOMB: 33-86-20; M1: Monocromador BAUSCH & LOMB: 33-86-02; (1350 fendas/mm - 350 a 850 nm); C: Chopper: frequência até 120 Hz; L: Lentes; F: Filtro banda passante G-570 (2 mm), 540 nm em diante; M2: Monocromador JARREL-ASH 82-410, 25 cm, $f/3,5 = 2360$ fendas/mm (0 - 450 nm) ou 1180 fendas/mm (0 - 900 nm) acoplado a um motor de varredura OMNI-DRIVE 82-462 com velocidade = 200 nm/min e reduções de 1, 5, 10, 20 e 40 vezes; f: Fendas (250, 500 e 1000 μ); FT: Fotomultiplicadora EMI-9684 QB, série 3164 - Superfície S-1 - Tensão aplicada = 1300V - Equipada com unidade de resfriamento EMI-GENCOM ZD-50, S/N 307, MAX 20°C abaixo da temperatura ambiente; A: Amplificador Lock-in SYNCHRO-HET modelo 186A - 5Hz-100 KHZ (freq. de referência usada = 115 Hz); R: Registrador ECB-RB 102 de 2 canais.

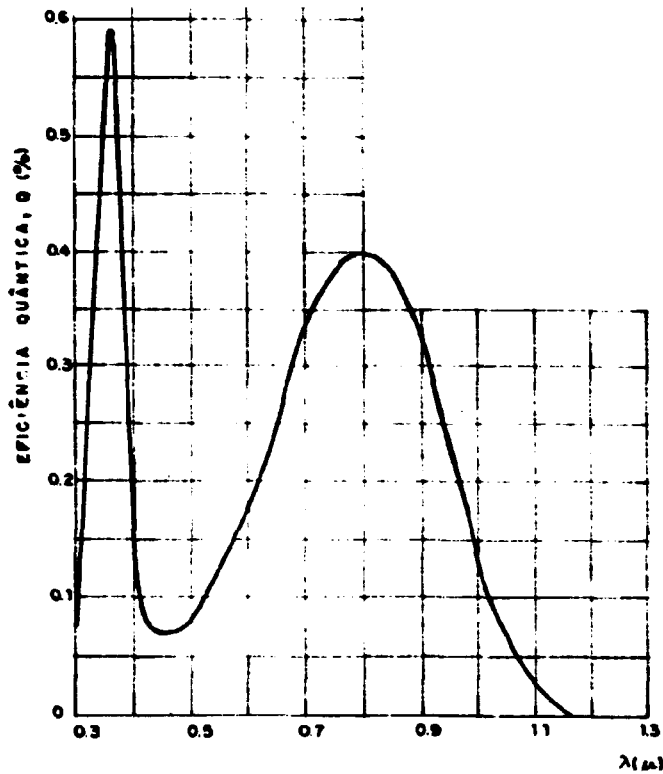


Fig. IV.4-Eficiência quântica Q da fotomultiplicadora EMI-9544QB, em função do comprimento de onda λ .

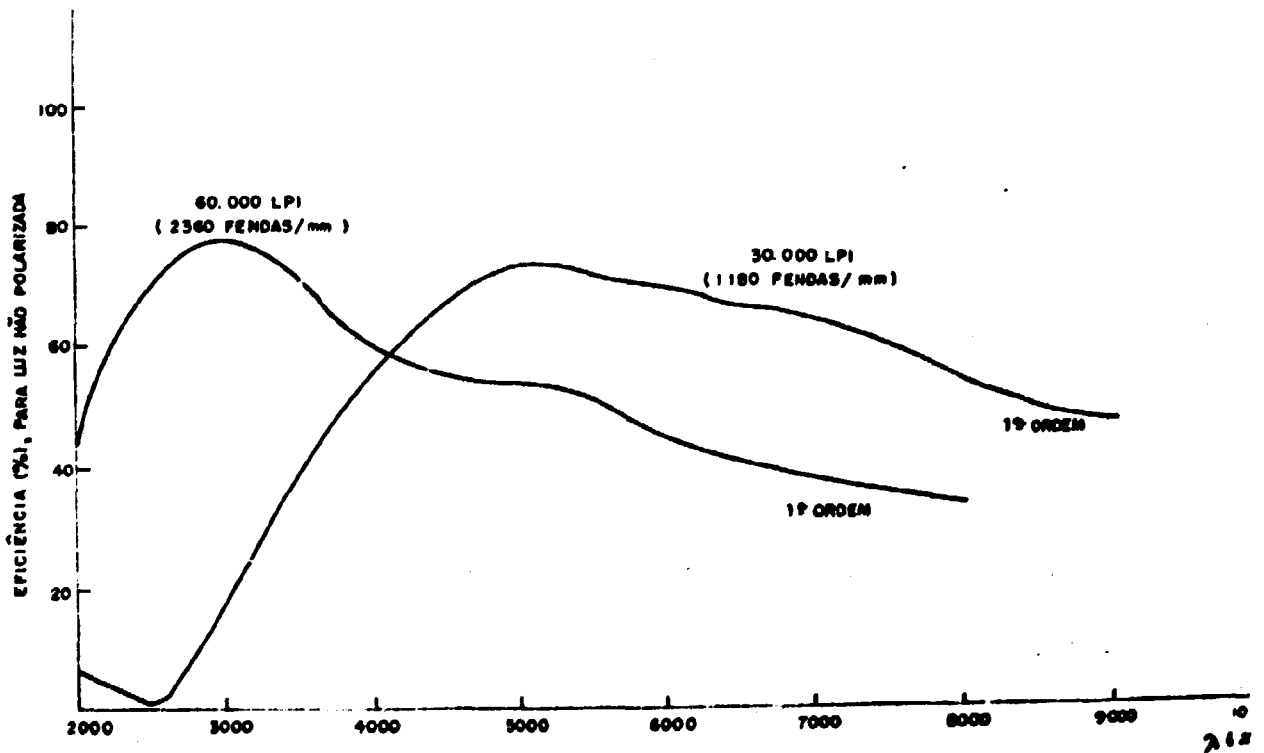


Fig. IV.5-Eficiência do monocromador JARREL-ASH em função do comprimento de onda λ .

vamente, em função do comprimento de onda. Como a fotomultiplicadora não é a ideal para a detecção de sinais na região onde PrCl_3 fluoresce ($\lambda = 0,25\mu$), a resolução dos espectros obtidos não foi muito boa, pois foi necessário utilizar fendas relativamente largas para conseguir sinais de intensidade razoável. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

IV.2.4 - Espectros de emissão fluorescente do PrCl_3

Quando PrCl_3 era excitado com luz monocromática de comprimento de onda em torno de 490 nm (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$), observa-se forte fluorescência na região do visível, correspondendo a 3 linhas de emissão com comprimentos de onda iguais a 617, 620 e 646 nm. Não havia emissão fluorescente, quando o cristal era excitado com luz de comprimento de onda diferente.

A linha de 646 nm é relativamente fina, sendo a mais intensa. As outras 2 linhas são menos intensas e têm uma largura de linha maior, aparecendo como uma única banda, quando fendas de 1000μ e de 500μ eram usadas. As 2 linhas são separadas, quando fendas menores (250μ) eram usadas, embora não totalmente. Fendas menores que 250μ não foram usadas devido à baixa intensidade de emissão que chega na fotomultiplicadora, quando as fendas são muito estreitas. Os espectros de fluorescência obtidos com fendas de 1000μ e 250μ são mostrados nas figuras IV.6 e IV.7.

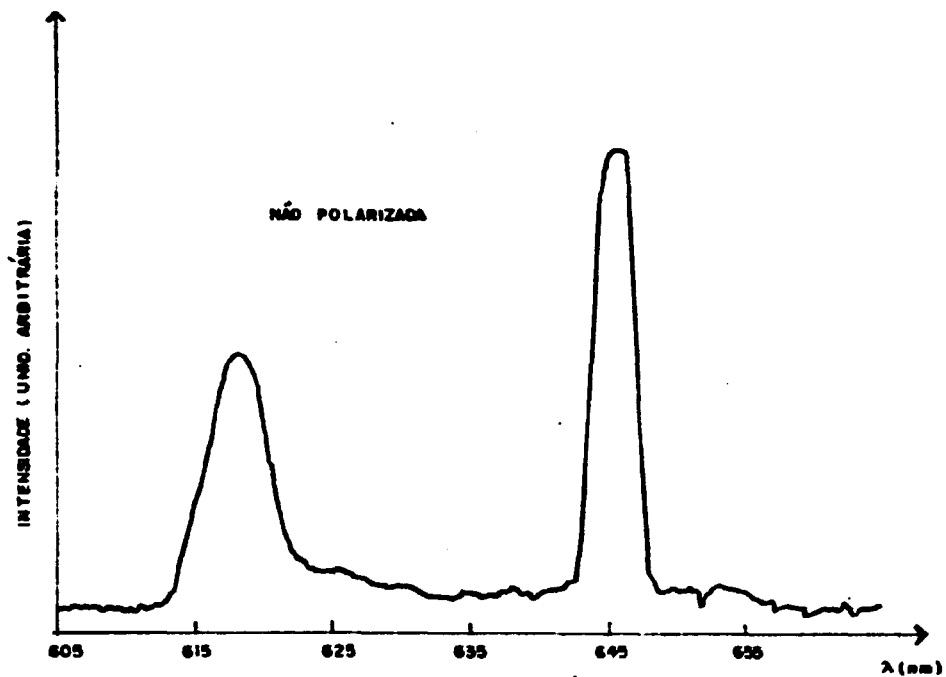


Fig. IV.6-Espectro de fluorescência do PrCl_3 com fendas de 1000 μ .

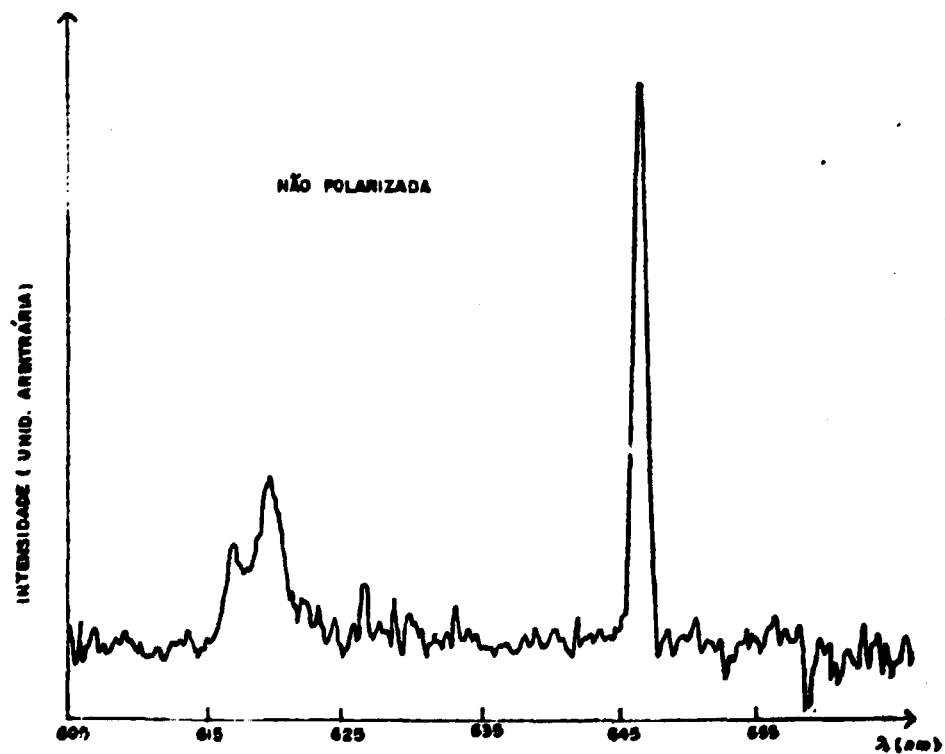


Fig. IV.7-Espectro de fluorescência do PrCl_3 com fendas de 250 μ .

As 3 linhas de emissão observadas (646, 620 e 617 nm) correspondem às transições do estado $^3P_0(0)$ para os estados $^3F_2(2)$, $^3H_6(2)$ e $^3H_6(3)$ respectivamente. As larguras de linha medidas para estas transições estão basicamente de acordo com aquelas de German e Kiel (110, 840 e 1100 GHz), com as transições terminando no dubleto 3H_6 significativamente mais largas que a linha singlete.

Para se observar a polarização da emissão fluorescente, foi colocado um filme polarizador entre o cristal e o monocromador JARREL-ASH. Com isto, foi possível concluir que as 2 linhas de 646 e 620 nm têm a mesma polarização (π), enquanto a de 617 nm tem polarização contrária (σ). A emissão não era totalmente polarizada, devido, talvez, às condições experimentais como imperfeições na cubeta de quartzo ou na superfície do cristal. As figuras IV.8, IV.9 e IV.10 mostram os espectros obtidos com o filme polarizador.

Observou-se também 3 linhas de emissão, muito menos intensas, provenientes da transição do nível $^3P_0(0)$ para os níveis multipletos $^3F_4(3')$ ($6747,4 \text{ cm}^{-1}$), $^3F_4(2)$ ($6769,1 \text{ cm}^{-1}$) e $^3F_4(2')$ ($6802,9 \text{ cm}^{-1}$), com comprimentos de onda iguais a 730, 731 e 733 nm respectivamente. As suas larguras de linha são aproximadamente iguais à largura de linha da emissão de 646 nm (Figura IV.11).

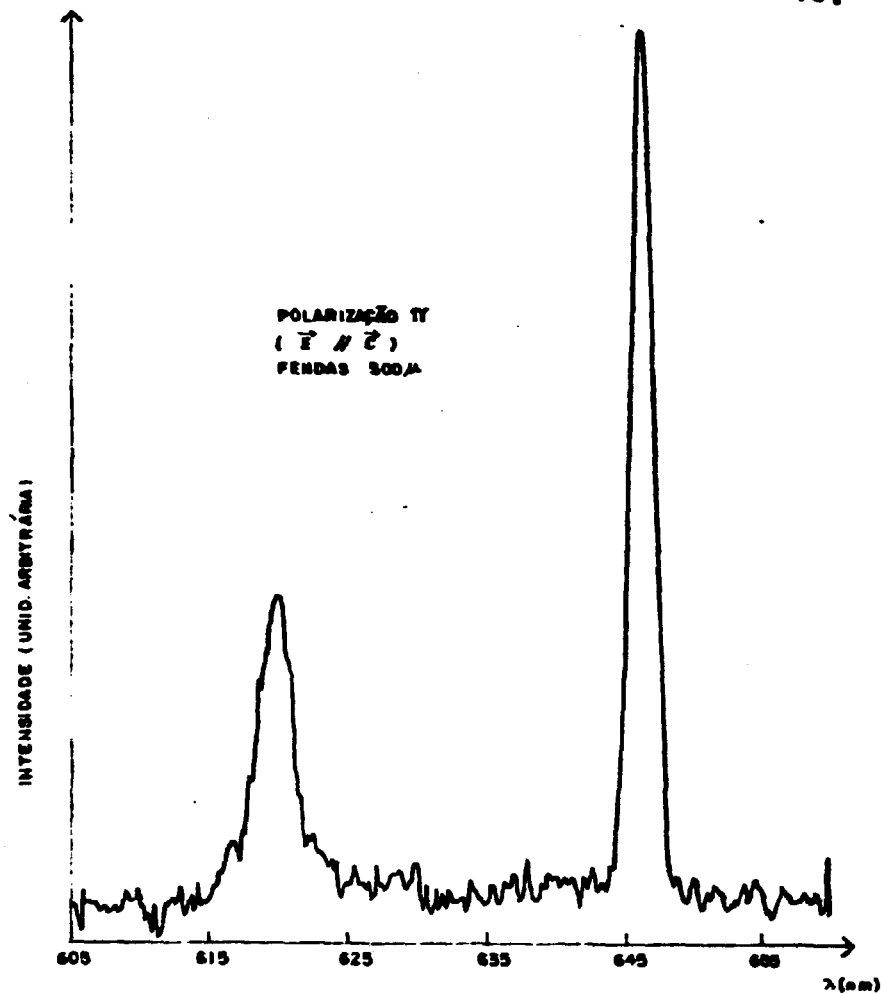


Fig. IV.8 - Espectro de fluorescência do PrCl_3 com polarização π e fendas de 500 μ .

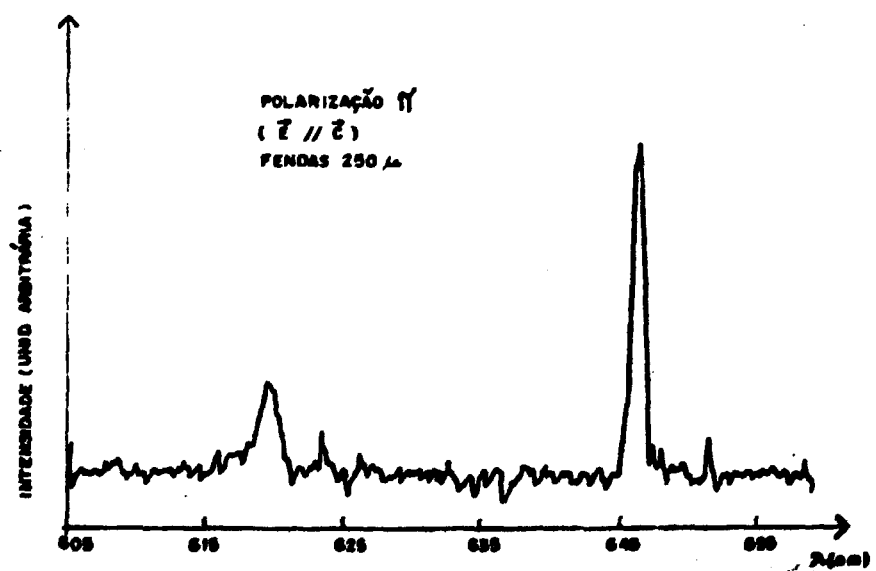


Fig. IV.9 - Espectro de fluorescência do PrCl_3 com polarização π e fendas de 250 μ .

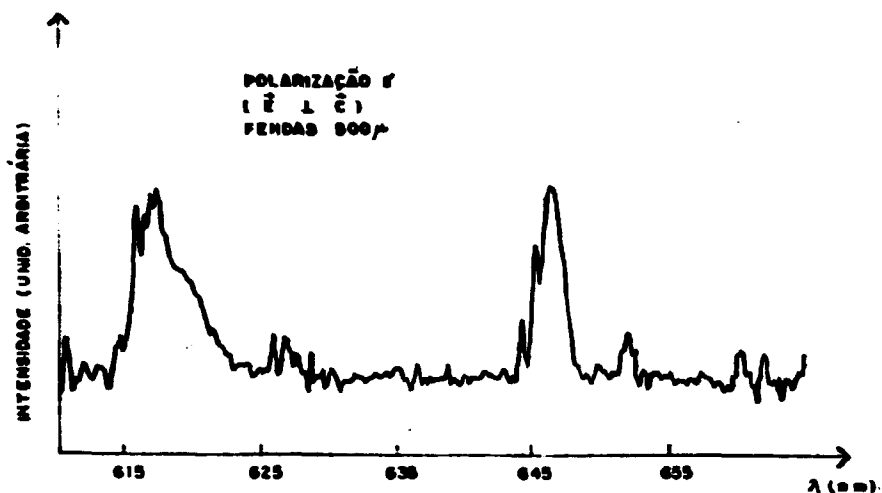


Fig. IV.10 - Espectro de fluorescência do PrCl_3 com polarização σ e fendas de 500 μ .

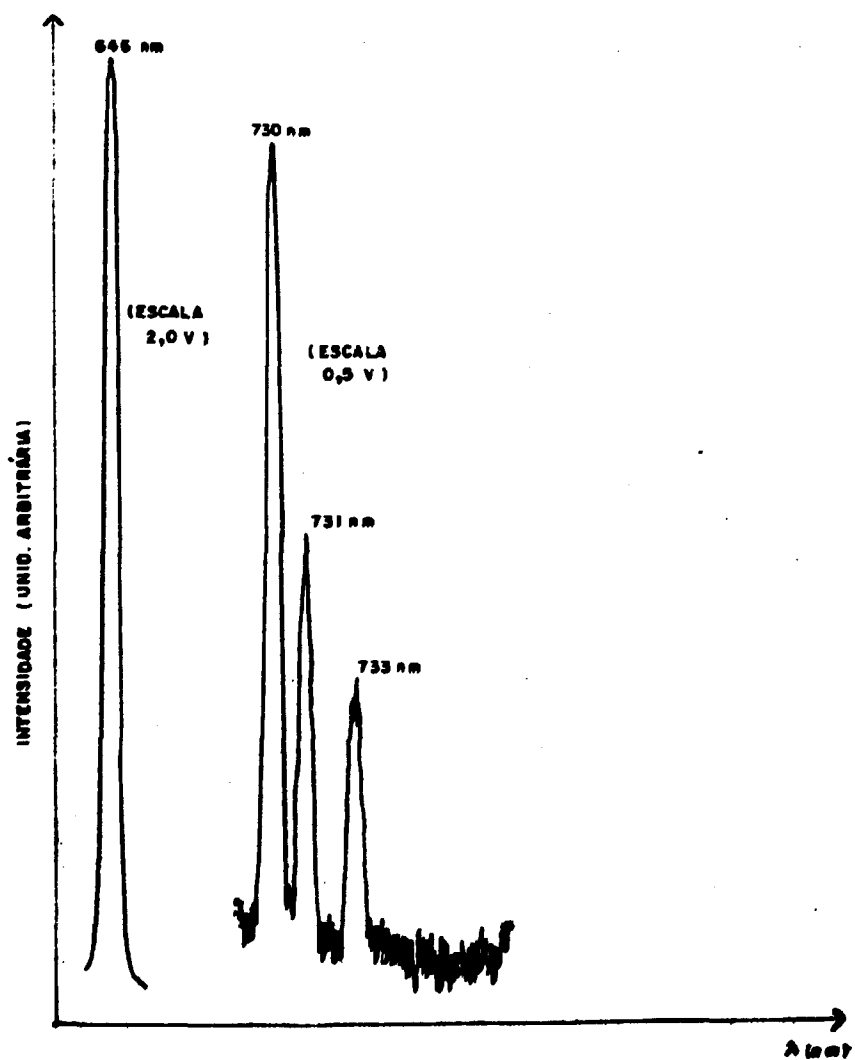


Fig. IV.11 - Linhas de fluorescência da transição $3P_0$ para os níveis múltiplos $3F_4$.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um método eficiente para a síntese e o crescimento de monocristais de PrCl_3 de alta pureza, sem a necessidade de se fazer destilação a vácuo do material ou de equipamentos sofisticados. Este método serve também para o crescimento de outros tricloreto anidros de terras-raras, embora a dificuldade seja maior para as terras-raras de maior peso atômico, pois estes são mais difíceis de serem desidratados.

Uma desvantagem de se utilizar o método de fusão por zona horizontal para o crescimento do cristal é a limitação no tamanho do cristal obtido, pois o volume do material diminui muito após a desidratação. Inicialmente, tentou-se resolver este problema, realizando-se a desidratação e fusão do material diversas vezes, até conseguir um volume de material policristalino suficiente para o crescimento de um cristal de dimensões maiores. Mas o manuseio e a estocagem introduziam impurezas no cristal, sendo muito difícil a sua purificação.

O cristal crescido é de boa qualidade óptica e foi perfeitamente caracterizado pela difração de raios-X e pelas medidas de fluorescência. Os resultados da difração de raios-X são bastante coerentes com

os dados obtidos por Zachariassen e outros. Linhas de fluorescência provenientes da transição a partir do estado $^3P_0(0)$ para os estados de menor energia 3H_6 , 3F_2 e 3F_4 foram observadas. Dentro dos erros experimentais, a posição dessas linhas no espectro coincidem com os resultados obtidos por GERMAN e KIEL (51,52), para um cristal de $PrCl_3$ puro, à temperatura ambiente. Verificou-se também que não ocorre fluorescência a partir de outros níveis de energia, quando estes níveis eram excitados, o que concorda com os resultados de German e Kiel, sendo possível, ainda, observar a polarização da emissão fluorescente.

Um trabalho futuro interessante seria tentar otimizar as condições de desidratação e crescimento e obter ação laser, que, segundo VARSANYI (49) é muito fácil de se observar neste cristal.

BIBLIOGRAFIA

1. SPEDDING, F.H. & DAANE, A.H. The rare earths. New York, N.Y., John Wiley, 1961.
2. CARTER, F.L. & MURRAY, J.F. Preparation of the anhydrous rare earth trichlorides, tribromides and triiodides. Mat. Res. Bull., 7:519-24, 1972.
3. MEYER, G. & AX, P. An analysis of the ammonium chloride route to anhydrous rare-earth metal chlorides. Mat. Res. Bull., 17(11):1447-55, 1982.
4. FREEMAN, J.H. & SMITH, M.L. The preparation of anhydrous inorganic chlorides by dehydration with thionyl chloride. J. Inorg. Nucl. Chem., 7:224-27, 1958.
5. JOHNSON, K.E. & MACKENZIE, J.R. Anhydrous chlorides of some rare earths. J. Inorg. Nucl. Chem., 32:43-48, 1970.
6. TAYLOR, M.D. Preparation of anhydrous lanthanon halides. Chem. Rev., 62:503-10, 1962.
7. TAYLOR, M.D. & CARTER, C.P. Preparation of anhydrous lanthanide halides, especially iodides. J. Inorg. Nucl. Chem., 24:387-91, 1962.
8. COX, D.E. & FONG, F.K. Growth of single crystals of anhydrous lanthanide halides. J. Crystal. Growth, 20:233-38, 1973.

9. GARTON, G. & WALKER, P.J. Polymorphism in the rare-earth trichlorides: phase equilibria and crystal growth measurements. Mat. Res. Bull., 17:1227-34, 1982.
10. GARTON, G.; HUTCHINGS, M.T.; SHORE, R.; WOLF, W.P. Paramagnetic resonance of rare-earth ions in YCl_3 and LuCl_3 . J. Chem. Phys., 41(7):1970-74, 1964.
11. SOMMERS, J.A. & WESTRUM JR., E.F. Thermodynamics of the lanthanide halides. 1. Heat capacities and Schottky anomalies of LaCl_3 , PrCl_3 and NdCl_3 from 5 to 350 K. J. Chem. Thermodyn., 8(12):1115-36, 1976.
12. BASILE, L.J.; FERRARO, J.R.; GRONERT, D.; QUATTROCHI, A. Infrared-active optical phonon vibrations in anhydrous lanthanide chlorides and bromides. J. Chem. Phys., 55(8):3729-33, 1971.
13. MKROCZKOWSKI, S. Preparation of single crystals of EuCl_3 and related polivalent halides. J. Crystal Growth, 6:147-50, 1970.
14. EISENSTEIN, J.C.; HUDSON, R.P.; MANGUM, B.W. Low-temperature magnetic transitions in some rare-earth trichlorides. Phys. Rev. A, 137(6):1886-95, 1965.
15. STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. Kinetics and mechanism of crystallization. London, Academic, 1968.
16. TAMMANN, G. States of aggregation. New York, N.Y. Van Nostrand, D., 1952 apud STRICKLAND-CONSTABLE, R. F.

Kinetics and mechanism of crystallization, London,
Academic, 1968.

17. LAWSON, W.D. & NIELSEN, S. Preparation of single crystals. London, Butterworths, 1958.
18. BRICE, J.C. The growth of crystals from the melt. Amsterdam, North-Holland, 1965.
19. PAMPLIN, B.R. editor. Crystal growth. 1.ed., London, Pergamon, 1975.
20. GILMAN, J.J. editor. The art and science of growing crystals. New York, N.Y., John Wiley, 1963.
21. LAUDISE, R.A. The growth of single crystals. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1970.
22. PFANN, W.G. Zone melting. New York, N.Y., John Wiley, 1958.
23. PFANN, W.G. J. Metals, 4:747, 1952 apud LAWSON, W.D. & NIELSEN, S. Preparation of single crystals. London, Butterworths, 1958.
24. LORD, N.W. Trans. A.I.M.E., 197:1531, 1953 apud PAMPLIN, B.R. editor. Crystal growth. 1.ed., London, Pergamon, 1975.
25. REISS, H. Trans. A.I.M.E., 197:1054, 1954 apud PAMPLIN, B.R. editor. Crystal growth. 1.ed., London, Pergamon, 1975.

26. BURRIS, L.; STOCKMAN, C.J.; DILLON, I.G. J. Metals, 7: 1017, 1955 apud LAWSON, W.D. & NIELSEN, S. Preparation of single crystals. London, Butterworths, 1958.
27. BUFTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. J. Chem. Phys. 21:1987, 1953 apud PAMPLIN, B.R. editor. Crystal growth. 1.ed., London, Pergamon, 1975.
28. AZÁROFF, L.V. & BUERGER, M.J. The powder method in X-ray crystallography. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1958.
29. KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York N.Y., John Wiley, 1954.
30. ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types. Acta Cryst., 1:265-68, 1948.
31. JCPDS. Compostos inorgânicos. Cartão de padrão de difração nº 12-787, 1978.
32. TEMPLETON, D.H. & DAUBEN, C.H. J. Am. Chem. Soc., 76: 5237, 1954 apud SOMMERS, J.A. & WESTRUM JR., E.F. Thermodynamics of the lanthanide halides. I. Heat capacities and Schottky anomalies of LaCl_3 , PrCl_3 and NdCl_3 from 5 to 350 K. J. Chem. Thermodyn., 8 (12):1115-36, 1976.
33. DI BARTOLO, B. editor. Luminescence of inorganic solids. New York, N.Y., Plenum, 1978.

34. PRINGSHEM, P. Fluorescence and phosphorescence. New York, N.Y., Interscience, 1949.
35. GOLDBERG, P. Luminescence of inorganic solids. New York, N.Y., Academic, 1966.
36. HUFNER, S. Optical spectra of transparent rare earth compounds. New York, N.Y., Academic, 1978.
37. SAYRE, E.V.; SANCIER, K.M.; FREED, S. Absorption spectrum and quantum states of the praseodymium ion. I. Single crystals of praseodymium chloride. J. Chem. Phys., 23(11):2060-65, 1955.
38. MARGOLIS; J.S. Energy levels of PrCl_3 . J. Chem. Phys. 35(4):1367-73, 1961.
39. SARUP, R. & CROZIER, M.H. Analysis of the eigenstates of Pr^{3+} in LaCl_3 using the Zuman effect in high fields. J. Chem. Phys., 42(1):371-76, 1965.
40. WENSKY, D.A. & MOULTON, W.G. Energy levels of Pr^{3+} in various crystals hosts. J. Chem. Phys., 53(10): 3957-68, 1970.
41. DIEKE, G.H. & SARUP, R. Fluorescence spectrum of PrCl_3 and the levels of the Pr^{+++} ion. J. Chem. Phys., 29(4):741-45, 1958.
42. VARSANYI, F. & DIEKE, G.H. Monochromatically excited fluorescence in rare earth salts. J. Chem. Phys., 31(4):1066-70, 1959.

43. VARSANYI, F. & DIEKE, G.H. Ion-pair resonance mechanism of energy transfer in rare earth crystal fluorescence. Phys. Rev. Lett., 7(12):442-43, 1961.
44. BARASCH, G.E. & DIEKE, G.H. Fluorescence decay of rare-earth ions in crystals. J. Chem. Phys., 43(3):988-94, 1965.
45. DORMAN, E. Concentration broadening and oscillator strengths in Pr:LaCl₃. J. Chem. Phys., 44(8):2910-16, 1966.
46. WRIGHT, J.C. & FONG, F.K. Multiphonon orbit-lattice relaxation and quantum efficiency of 10- μ infrared quantum-counter upconversion in rare-earth doped crystals. J. Appl. Phys., 42(10):3806-11, 1971.
47. WRIGHT, J.C.; ZALUCHA, D.J.; LAUER, H.V.; COX, D.E.; FONG, F.K. Laser optical double resonance and efficient infrared quantum-counter upconversion in LaCl₃:Pr³⁺ and LaF₃:Pr³⁺. J. Appl. Phys., 44(2):781-86, 1973.
48. FONG, F.K.; NABERHUIS, S.L.; MILLER, M.M. Theory of radiationless relaxation of rare-earth ions in crystals. J. Chem. Phys., 56(8):4020-7, 1972.
49. VARSANYI, F. Surface lasers. Appl. Phys. Lett., 19(6):169-71, 1971.
50. GERMAN, K.R.; KIEL, A.; GUGGEINHEIN, H. Stimulated emission from PrCl₃. Appl. Phys. Lett., 22(3):87-89, 1973.

51. GERMAN, K.R. & KIEL, A. Radiative and nonradiative transition in $\text{LaCl}_3:\text{Pr}$ and PrCl_3 . Phys. Rev. B, 8(5):1846-53, 1973.
52. GERMAN, K.R.; KIEL, A.; GUGGEINHEIN, H. Radiative and nonradiative transitions of Pr^{3+} in trichloride and tribromide hosts. Phys. Rev. B, 11(7): 2436-42, 1975.