

# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FUSÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$

André Vida Pinheiro de Castro e Izilda Márcia Ranieri

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

## INTRODUÇÃO

Monocristais de fluoretos duplos de lítio e de terras raras com a fórmula geral  $\text{LiTRF}_4:\text{TR}$  (TR = terras raras), são utilizados como matrizes lasers de estado sólido e após dopados com neodímio, originam lasers de altíssima potência pico, aplicáveis no processo de ablação não térmica de materiais inorgânicos e biológicos, na geração de raios-X coerentes e no estudo de novos regimes de interação entre laser e matéria.

Estudos preliminares dos sistemas  $\text{LiF} - \text{GdF}_3$  e  $\text{LiF} - \text{LuF}_3$  mostraram a formação de compostos estequiométricos intermediários em ambos os sistemas e isoestruturais ao  $\text{LiTRF}_4$  ( $\text{LiLuF}_4$  e  $\text{LiGdF}_4$ ) [1, 2]. O comportamento térmico destes compostos durante o seu processo de fusão ocorre de forma congruente e incongruente respectivamente.

O interesse em se reunir as propriedades óticas destes dois compostos associado à obtenção de uma solução sólida de fusão congruente, resultou na construção do diagrama de fases do sistema  $\text{LiF}-\text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ .

## OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver uma nova matriz laser de estado sólido com a estrutura  $\text{LiTRF}_4$  e verificar o seu comportamento termodinâmico. A partir dos resultados da difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), pretende-se avaliar o caráter congruente da solução sólida  $\text{LiFGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ .

## METODOLOGIA

### 1. Preparação de amostras:

No estudo do diagrama  $\text{LiF} - \text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ , foram preparados três grupos de amostras conforme as seguintes composições em mol%:

#### GRUPO 1:

- **Gd50CF4:** 50mol%LiF:50 mol%Gd<sub>0,5</sub> Lu<sub>0,5</sub> F<sub>3</sub>, m=5g.

- **Gd50Ar:** 50 mol% LiF:50 mol% Gd<sub>0,5</sub> Lu<sub>0,5</sub> F<sub>3</sub>, m=10g.

#### GRUPO 2:

- **Gd40CF4:** 60 mol%LiF:40 mol%Gd<sub>0,5</sub> Lu<sub>0,5</sub> F<sub>3</sub>, m=10g.

- **Gd40Ar:** 60 mol%LiF:40 mol%Gd<sub>0,5</sub> Lu<sub>0,5</sub> F<sub>3</sub>, m=10g.

#### GRUPO 3:

- **Gd25HF:** 75 mol%LiF:25 mol% Gd<sub>0,5</sub> Lu<sub>0,5</sub> F<sub>3</sub>
- **Gd26,5HF:**73,5mol%LiF:26,5mol%Gd<sub>0,5</sub>Lu<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>

### 2. Síntese das amostras dos grupos 1 e 2:

As amostras foram acondicionadas em um cadinho de platina e em seguida, fundidas no sistema Czochralski. O aquecimento destas amostras até a temperatura de 600°C foi estabelecido em regime de vácuo ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  mbar) e por uma rampa de 100°C/h. Alcançada esta temperatura, a câmara foi preenchida com as atmosferas de argônio (amostras Gd50Ar e Gd40Ar) ou de  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  (amostras Gd50CF4 e Gd40CF4), mantendo-se um regime de pressão positiva de 1,4 bar até a fusão completa dos componentes. As amostras obtidas neste processo foram divididas em duas partes, sendo uma utilizada para a microscopia eletrônica e a outra para as análises de difração de raios-X.

### 3. Síntese das amostras do grupo 3:

Foi realizada em um sistema de síntese de fluoretos que permitiu fundir as amostras sob uma atmosfera constituída de HF e argônio. Após a fusão, as amostras foram resfriadas a 10°C/h.

### 4. Caracterização estrutural das fases presentes:

A investigação das fases cristalinas formadas neste sistema, das suas respectivas composições e microestruturas foi realizada por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva. Na difração de raios-X foi utilizado um difratômetro modelo D8 Advance da marca Bruker AXS, operando sob as condições de 30 mA e 40 kV, 0,02°/passo e 5s/passos, numa faixa de 17-70°. Os parâmetros de rede das fases formadas, foram calculados pela

indexação dos planos atômicos, através da método de mínimos quadrados.

## RESULTADOS

### GRUPO 3:

Na amostra Gd25HF (FIG.1a), o LiF se apresenta como fase primária (hipo-eutético), enquanto que na amostra Gd26,5HF (FIG.1b), a fase primária consiste no composto  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  (hiper-eutético).

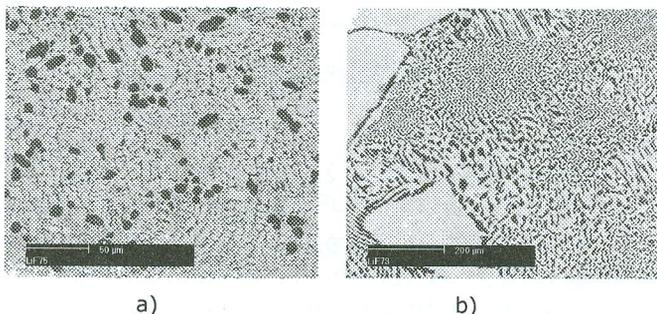


FIGURA 1 - a) Amostra Gd25HF.  
b) Amostra Gd26,5HF. Fases: LiF (escuro) e  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  (claro)

A passagem através da composição eutética provoca a alteração da fase primária, podendo-se inferir uma composição intermediária para o ponto eutético, situada entre 25 e 26,5 mol% de  $\text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ .

**GRUPO 2:** As amostras do GRUPO 2, apresentam grandes quantidades, do composto estequiométrico e uma pequena fração do eutético resultante da fase LiF em excesso (FIG.2).

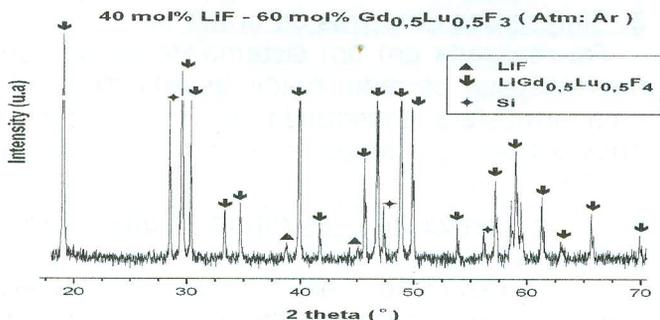


FIGURA 2 - Difratoograma da amostra Gd40Ar.

**GRUPO 1:** Nas amostras do GRUPO 1 verifica-se a formação da solução sólida de  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  em quase toda a área inspecionada. A partir dos dados da EDS foi verificado que sua composição está muito próxima à nominal de  $x = 0,5$ , resultado da distribuição uniforme dos  $\text{TRF}_3$  (TR = Gd e Lu) ao longo da solução sólida.

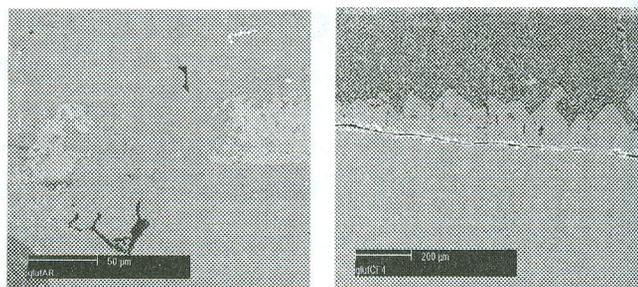


FIGURA 3 - Amostra Gd50CF4.  
Fases: LiF (escuro) e  $\text{LiGd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$  (cinza)

No entanto, foi observada a precipitação do  $\text{TRF}_3$  (fase primária) em pequenas regiões das amostras (FIG.3), indicando a presença de uma ligeira incongruência ou de uma síntese incompleta entre os componentes durante a sua fusão (FIG.4).

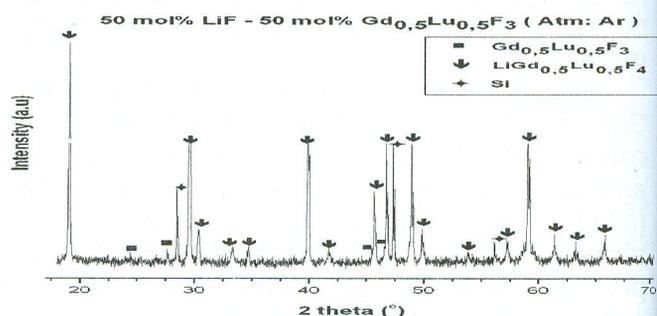


FIGURA 4 - Difratoograma da amostra Gd50Ar.

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que é possível obter grandes quantidades do composto estequiométrico a partir da composição de 50 mol% LiF:50 mol%  $\text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_3$ . Porém, o sistema apresentou um comportamento de não-equilíbrio, característico de reações peritéticas e observadas em compostos de fusão ligeiramente incongruente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] I.M.Ranieri, Journal of Alloys and Compounds 379,(2004) 95-98
- [2] R.E. Thoma, "Progress in the Science and Technology of Rare Earths", vol.2, Leryng Ed., Pergamon Press, Oxford, 1966, pp.90 – 120.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC