

UNESP
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**ESTUDO ESTRUTURAL E CRISTALIZAÇÃO
EM VIDROS FLUOROGERMANATOS**

LUCIANO AVALONE BUENO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Co-ORIENTADOR: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Araraquara - SP
1999

COMISSÃO EXAMINADORA

≡ Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química - UNESP/Araraquara

≡ Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro
Instituto de Química - UNESP/Araraquara

≡ Prof. Dr. Edgar Dutra Zanoto
Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCAR/São Carlos

DADOS CURRICULARES

LUCIANO AVALLONE BUENO

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 24 de julho de 1973

1.2. Nacionalidade: Brasileira

1.3. Naturalidade: Sorocaba

1.4. Estado Civil: Solteiro

1.5. Filiação: Pai: Antônio Carlos Santos Bueno

Mãe: Carmen Leda Avallone Bueno

1.6. Profissão: Químico

1.7. Endereço: R. Comendador Pedro Morganti, 1334

1.8. Endereço Profissional: Av. Prof. Francisco Degni, s/nº - Araraquara/SP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Bacharel em Química com atribuições tecnológicas

Curso de Química concluído em 17 de dezembro de 1995
no Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

2.2. Mestrado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química

Área de Concentração: Inorgânica

concluído em 10 de maio de 1999

no Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

- ⌘ L.A. Bueno, Y. Messaddeq, P. Melnikov and S.J.L. Ribeiro, “Er³⁺ and Eu³⁺ Containing Transparent Glass Ceramics in the System PbGeO₃-PbF₂-CdF₂”, J. Non-Cryst. Sol., **247**, 87-91 (1999).
- ⌘ L.A. Bueno, Y. Messaddeq, L.F.C. de Oliveira, P. Melnikov and S.J.L. Ribeiro, “Glass and Glass Ceramics in the GeO₂-PbO-PbF₂-CdF₂ System”, Proceeding of XVIII International Congress on Glass, C 2, p.63, São Francisco - CA, USA, 1998.
- ⌘ L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, C. Molina, L.A. Bueno and S.J.L. Ribeiro, “White Light Emission of Eu (III)-Based Hybrid Xerogels”, Phys. Rev. B, 1999, aceito para publicação.

AGRADECIMENTOS

- ≡ Ao Orientador Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Sidão) pela oportunidade da realização de mais uma etapa da minha vida, pela amizade e por toda a experiência profissional compartilhada.
- ≡ Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq pela Co-orientação mais do que efetiva, pela amizade e pelos ensinamentos profissionais proporcionados.
- ≡ Ao Prof. Dr. Petr Melnikov pela ajuda no esclarecimento da síntese do metagermanato de chumbo, pelas informações extra curriculares e culturais e principalmente pela amizade.
- ≡ Ao Prof. Dr. Norberto Aranha pelos conselhos pela amizade, pelas conversas e principalmente pelos conselhos e sugestões.
- ≡ Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira pelos espectros de espalhamento Raman.
- ≡ Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro pelas horas dispensadas na obtenção e entendimento dos espectros de absorção de raios X (EXAFS) e pela amizade sobretudo.
- ≡ Ao grupo de ressonância magnética nuclear (RMN) do Instituto de Física-USP-São Carlos, especialmente ao Roberto W.A. Franco pelos tempos de relaxação de flúor.
- ≡ Ao Dr. Joaquim Torriolo pelas medidas de microscopia de transmissão eletrônica.
- ≡ Ao grupo de Físico Química dos Materiais pela disponibilidade do picnômetro de hélio.
- ≡ Ao grupo de Materiais Fotônicos pelo aprendizado em conjunto nas reuniões e fora delas, principalmente às alunas de iniciação científica Patrícia e Jacy pelas difíceis análises de flúor. Também a minha vizinha “red foot” vulgo Daniela Grando pelas companhias nas viagens rumo a terrinha.
- ≡ À FAPESP pela bolsa concedida.
- ≡ Ao CNPq, PRONEX e PADCT pelo auxílio financeiro.
- ≡ Aos Professores do Departamento de Química Geral e Inorgânica que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

✎ À todos os companheiros graduandos e pós-graduandos do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

✎ Aos pós-graduandos de todo o Instituto de Química, principalmente àqueles que me ajudaram mais diretamente: Mi e Zé.

✎ Aos funcionários do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

✎ À Fernanda pelos espectros absorção no infravermelho.

✎ À Dona Ione, que com o “jeitinho” brasileiro, obteve os difratogramas de raios X apresentados neste trabalho.

✎ Aos funcionários da sessão de Pós-Graduação pelas incansáveis lembranças.

✎ Aos funcionários da biblioteca pela paciência.

✎ Aos meus eternos amigos “**Juquirianos**” sejam eles quem forem.....Dú, Dengue, Canoa, Meyer, Audízio (Valeu primo), Bozo, Babu, Presunto, Cabelo, Frango, Feijão, Lurdes,.....Espero que nunca acabe.

✎ Aos meus companheiros de morada Jataí (pelas conversas diurnas, noturnas, diurnas, pelos conselhos.....) e Celsinho por ter me suportado nesses últimos dias. Valeu!!!

✎ Aos meus amigos de Tatuí Caio, Boca, Guí e Dricú pelas horas de cuba nas noites.....

✎ À Emília por estar comigo nos momentos difíceis deste trabalho e suportar meus momentos de crise. Valeu!!!!!!!

✎ À minha amiga e “madrinha” Renata Rueda vulgo Torinho

✎ E a todos àqueles que contribuíram para esse trabalho direta ou indiretamente.

✎ Já no final desta sessão nostálgica gostaria de agradecer do fundo do meu coração a duas pessoas que me acompanham desde o tempo de cabeça raspada (Bicho). Primeiramente, o meu irmão Juquiriano, que apesar de algumas batidas de cabeça, me ajudou e espero continue me ajudando com seu gênio um tanto quanto “difícil” por muito tempo. Obrigado Prê (Marcelo). E para finalizar, agradeço a uma grande amiga, retirando minha mãe, minha única **amiga**, por todo esse tempo de convívio, pelas brigas, felizmente findáveis, e principalmente por existir. Te adoro Fá.

Este trabalho é dedicado principalmente
àquele que com certeza está torcendo
e sempre torcerá pelos seus filhos
esteja onde estiver.
Ofereço a você meu pai, Antônio Carlos Santos Bueno.

À minha Mãe e em certas situações também um PAI,
pelo apoio e carinho nunca negados durante minha vida
e principalmente pelos exemplos. **Te amo**

Carmen Leda Avallone Bueno

À minha irmã Iramaia Avallone Bueno
continue sempre com esse jeito carinhoso
Te adoro muito

“Ainda há pouco era apenas uma estrela

Uma imensa tocha antes do mergulho

Agora vem à tona.....”.

(Zé Ramalho)

“O passo mais importante para chegar a concentrar-se

é aprender a estar sozinho consigo mesmo”.

(Erich Fromm)

“O que mais desespera não é o impossível,

porém o possível não alcançado”.

(Robert Mallet)

Aos meus Tios e primo
Amaurí, Maria Luiza e Bruno
pelo grande incentivo e carinho durante todos esses anos

ESPERANÇA

“Todos àqueles que tem medo de amar um dia acabam descobrindo que o amor é essencial a vida. Mas não devem se desesperar pois algum dia aparece alguém que lhe mostra que o amor é uma das maiores maravilhas do mundo e não pode ser desperdiçado.

Quando menos esperamos deparamo-nos com uma borboleta que nos deixa querendo alcança-la pois sua beleza, interior e exterior, sua leveza em relação ao meio circundante e seu jeito despretensioso são hipnotizantes. Mesmo o coração mais duro e fechado cede aos encantos desta criatura da natureza. Utilizando a razão encaro estes sentimentos como passageiros mas emocionalmente digo que você é uma maravilhosa borboleta que apareceu na minha vida!!!!!!!”

Luciano Avallone Bueno

ÍNDICE

I- Resumo	i
II- Abstract	ii
III- Apresentação e Objetivos	1
III.1- Referências Bibliográficas	3
Capítulo 1- Introdução	
1.1- Histórico dos Vidros	5
1.2- Definição dos Vidros	7
1.3- Critérios para a Formação Vítreas	9
1.3.1- Considerações Cinética	9
1.3.2- Considerações Estruturais	10
1.4- Transição Vítreas (T_g)	13
1.5- Cristalização em Vidros	14
1.6- Vitrocerâmicas	15
1.7- Vidros à Base de Óxido de Germânio (GeO_2)	19
1.8- Referências Bibliográficas	21
Capítulo 2- Resultados e Discussão	
2.1- Preparação das Amostras	24
2.1.1- Metagermanato de Chumbo ($PbGeO_3$)	24
2.1.2- Vidros	28
2.1.2.1- Domínio Vítreas no Sistema $PbGeO_3$-PbF_2-CdF_2	28
2.1.2.2- Densidades	31
2.1.2.3- Análise de Íons Fluoreto	32
2.1.2.4- Processamento	35
2.2- Análise Térmica	41
2.3- Estrutura Local dos Vidros	44
2.3.1- Espectros Vibracionais	46
2.3.1.1- Absorção no Infravermelho (IV)	46
2.3.1.2- Espalhamento Raman	48
2.3.2- Espectros de Absorção de raios X (EXAFS)	52
2.3.2.1- Preparação das Amostras e Coletas de Dados	52
2.3.2.2- Tratamento dos Dados	54

2.4- Cristalização dos Vidros	68
2.4.1- Introdução	68
2.4.2- Difração de Raios X	68
2.4.2.1- Vidros no Sistema PbGeO₃-PbF₂	68
2.4.2.2- Vidros no Sistema PbGeO₃-CdF₂	69
2.4.2.3- Vidros no Sistema PbGeO₃-PbF₂-CdF₂	70
2.4.3- Espectros Vibracionais	73
2.4.4- Cristalização da Composição 60PbGeO₃-20PbF₂-20CdF₂ (T3)	82
2.4.5- Vitrocerâmicas Transparentes Contendo Íons Lantanídios	
(Eu ³⁺ e Er ³⁺)	93
2.5- Referências Bibliográficas	100
Capítulo 3- Conclusões	103
Anexo- Técnicas de Caracterização	
A.1-Análise Térmica - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	
A.2- Espectroscopia Vibracional	
A.2.1- Introdução	
A.2.2- Absorção no Infravermelho	
A.2.3- Espalhamento Raman	
A.3- Espectroscopia Eletrônica - Luminescência de Íons Lantanídios	
A.4- Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS)	
A.4.1- Introdução	
A.4.2- Radiação Síncrotron	
A.5- Ressonância Magnética Nuclear de Flúor (RMN-¹⁹F)	
A.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	
A.7- Análise de Íons Fluoretos	
A.8- Referências Bibliográficas	

I- RESUMO

Este trabalho teve por objetivo principal a preparação de vitrocerâmicas transparentes no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ e a determinação do domínio vítreo no diagrama de composições para este sistema. Observou-se que a introdução dos óxidos de germânio e chumbo na forma de metagermanato de chumbo (PbGeO_3) propiciou a diminuição da perda de íons fluoreto durante a síntese das amostras. Foram obtidos vidros bastante estáveis frente a cristalização, com boa qualidade óptica contendo alta concentração de metais pesados.

A estrutura local nos vidros foi determinada utilizando-se as técnicas espectroscópicas vibracionais (IV e Raman) e absorção de raios X (EXAFS). Foi possível observar que os vidros possuem unidades estruturais formadas por tetraedros $[\text{GeO}_4]$ semelhantes àsquelas presentes no composto cristalino PbGeO_3 .

Para identificar as fases cristalinas e acompanhar o processo de cristalização em diferentes temperaturas definidas acima da temperatura de transição vítrea, T_g , nas amostras vítreas, foram utilizadas as técnicas de difração raios X, ressonância magnética nuclear de flúor ($\text{RMN-}^{19}\text{F}$) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Observou-se que para todas as amostras a primeira fase a cristalizar é o $\beta\text{-PbF}_2$.

Tratamentos térmicos realizados em temperaturas relacionadas ao processo exotérmico denominado pico de “ceramização” possibilitaram a obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo 0,5% em mol de íons Er^{3+} ou Eu^{3+} . Através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia eletrônica de emissão dos íons lantanídeos foi possível a identificação de cristais de $\beta\text{-PbF}_2\text{:Er}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ da ordem de 6 nm.

II- ABSTRACT

In the present study the glass domain in the $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ system is reported. Volatile fluoride loss may be diminished by usage of stoichiometric germanate glass, PbGeO_3 , instead of introducing individual oxides. Homogeneous glasses with good optical quality were obtained.

The structural features in these glasses have been determined by vibrational spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy (EXAFS). Tetrahedral structural units $[\text{GeO}_4]$ similar to those found in PbGeO_3 crystal were identified.

Crystallization process have been studied at different temperatures above glass transition temperature, T_g , using X ray diffraction, nuclear magnetic resonance (NMR- ^{19}F) and vibrational spectroscopy (IR and Raman) techniques to identify the crystalline phases. Crystalline $\beta\text{-PbF}_2$ phase have been observed in all glass samples.

Transparent glass ceramics were obtained by appropriate heat treatments above glass transition temperature (T_g). Glass composition $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ doped with lanthanide ions Er^{3+} or Eu^{3+} are suggest as new infrared emitting devices. By using transmission electronic microscopy (TEM) and X-ray diffraction was possible to identified $\beta\text{-PbF}_2$ crystals size around 6 nm. Spectroscopy measurements suggest that lanthanide ions concentrate in the crystalline domain.

III- Apresentação e Objetivos

A atividade de pesquisa em materiais vítreos para fotônica no próximo século parece estar se voltando com grande atenção para algumas aplicações específicas bastante interessantes entre as quais podem-se citar como exemplos redes de Bragg obtidas em materiais (vidros ou polímeros) fotorefrativos, materiais com elevados índice de refração não-linear obtidos pela ação de campos elétricos (“poling”) e ainda fibras ópticas possuindo mais de um núcleo (fibras multi-núcleo). De uma maneira geral todos esses materiais vêm sendo desenvolvidos em guias de onda à base de sílica, obtidos pelos chamados métodos CVD (“Chemical Vapor Deposition”) em procedimentos experimentais bem conhecidos e controlados.

Parece difícil neste momento supor que outro material possa apresentar alguma vantagem sobre a sílica. Para que isto aconteça é necessário que o novo material proposto possa se encaixar num campo onde a sílica não possa ser aplicada, e neste sentido muito trabalho tem sido feito envolvendo novas composições vítreas como vidros de fluoretos de metais pesados e vidros de calcogenetos, entre outros. A motivação para esse desenvolvimento tem sido em grande parte baseada em propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos e propriedades não lineares que nesses chamados vidros exóticos podem ser superiores àquelas observadas em sistemas à base de óxido de silício [1].

No que se refere a construção de guias de onda, entretanto, a situação ainda é complicada. As dificuldades encontradas na fabricação, por exemplo, de fibras ópticas à base de calcogenetos ou fluoretos ainda são enormes. Os materiais obtidos ainda apresentam coeficientes de atenuação e propriedades mecânicas bastante distantes daqueles previstos teoricamente [2,3] e isto se deve basicamente à necessidade de se trabalhar com controle de atmosfera e com técnicas diferentes daquelas já bem estabelecidas e consideradas clássicas de preparação de sistemas à base de sílica.

A praticidade na preparação do material deve portanto ser levada em conta e este é na verdade um obstáculo grande na concepção de novos dispositivos fotônicos [2]. Recentemente, entretanto, tem-se desenvolvido neste sentido materiais que podem ser bastante interessantes do ponto de vista das possibilidades de aplicações: as vitrocerâmicas ultratransparentes [5].

Neste trabalho, a motivação para o estudo do sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ está relacionada a possibilidade de preparação de vitrocerâmicas ultratransparentes contendo íons lantanídios, localizado preferencialmente na fase cristalina. Estes compósitos podem ser utilizados como materiais ativos para lasers, amplificadores ópticos, fósforos comerciais, etc, quer seja na forma de corpos massivos (bulk) quer seja na forma de fibras ópticas [4]. Em particular os vidros à base de fluoretos de metais pesados são interessantes uma vez que propiciam o aumento da eficiência de emissão radiativa de íons lantanídios na região do infravermelho (1-3 μm), importante do ponto de vista tecnológico. Devido principalmente à energia dos modos vibracionais do retículo vítreo, tais emissões dificilmente são observadas em vidros de óxidos [1].

O sistema estudado por Arutunyan et al [6], $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, demonstrou que a região de formação de vidros é grande dentro do diagrama de composições. Vidros contendo metagermanto de chumbo possuem boas qualidades ópticas e ótima resistência frente a cristalização.

Por outro lado sistemas envolvendo também os fluoretos de chumbo e cádmio podem ser interessantes uma vez que as propriedades formadoras de vidro do CdF_2 são bem conhecidas na literatura [3]. Além disso no estado cristalino solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ apresentam propriedades mais interessantes que os fluoretos isolados. Isto indica a possibilidade de obter vitrocerâmicas à partir de vidros que apresentem tais fluoretos, onde os cristais são formados destes fluoretos mistos. Tais materiais compósitos podem ser utilizados como eletrólitos em microbaterias [7].

Outra aplicação de vidros contendo cádmio está ligada as propriedades fotocromicas destes materiais [8]. Mas, o maior interesse neste materiais é a utilização de vidros à base de haletos de cádmio em fibras para telecomunicação, devido a sua alta região de transmissão na região do infravermelho incluindo o espectro visível, superando outros vidros como os fluoretos de zircônio, háfnio, urânio, índio e alumínio [9].

Os objetivos gerais deste trabalho podem ser resumidos da seguinte forma:

(a)- Determinação do domínio vítreo dentro do diagrama de composição para o sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$.

(b)- Estudo da cristalização das amostras vítreas.

(c)- Determinação de aspectos estruturais dos vidros.

- (d)- Obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo íons lantanídios.
- (e)- Caracterização das amostras utilizando-se as técnicas de difração de raios X, análise térmica (DSC), espectroscopia vibracional (transmissão no infravermelho e espalhamento Raman), espectroscopia eletrônica, espectroscopia de absorção de raios X, análise de íons fluoretos, ressonância magnética nuclear de ^{19}F , microscopia eletrônica de transmissão.

O trabalho é dividido em 6 capítulos os quais explanam desde aspectos teóricos envolvidos no estudo dos vidros, técnicas envolvidas na caracterização e resultados obtidos.

No primeiro capítulo são fornecidas informações gerais sobre a história e definições de vidros e vitrocerâmicas juntamente com vidros nos sistemas contendo GeO_2 .

A preparação das amostras, análise térmica, estrutura local dos vidros e estudo da cristalização dos mesmos estão apresentados no capítulo 2.

O capítulo 3 aborda as conclusões que puderam ser obtidas após análise dos resultados.

Em anexo estão apresentadas, de forma bem sucinta, as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

As referencias bibliográficas se encontram no final de cada capítulo, separadamente.

III.1- Referencias Bibliográficas

- [1]- T. Miyashita and T. Manabe, IEEE Journal of Quantum Eletronics, Vol QE-**18**(10), 1432-1450 (1982).
- [2]- P.Klocek and G.Siegel Jr. "Infrared Fiber Optics"- Spie Optical Engineering Press, 1989.
- [3]- M. Poulain, Proceedings of the "XVIII International Congress on Glass", - July 5-10/1998. D2 p. 1.
- [4]- S.J.L.Ribeiro, Tese de Doutorado, IQ-UNESP, Araraquara, 1992.
- [5]- P.Tick and M.Dejneka, Proceedings of the "XVIII International Congress on Glass"- July 5-10/1998. C2 p. 1.
- [6]- N.M. Aratunyan, R.M. Organessyan and V.D. Chalilev, J. Phys. Chem. Glasses, **12**(5), 579-82 (1986).

- [7]- T.T. Netshisaulu, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves and P.E. Ngoepe, Radiation effects and Defects in Solids, **137**, 159-163 (1995).
- [8]- Y. Miura, F. Jie, A. Osaka and T. Nanba, J. Non-Cryst. Sol., **178**, 64-68 (1994).
- [9]- B.G. Aiteken, R. F. Bartholomew, M.A. Newhouse, M.L. Powley, A.L. Sadd, Patente Européia, nº 93112903.5, 12-08-1993.

CAPÍTULO – 1

1.1- Histórico dos Vidros [1-4]

A palavra vidro é derivada do latim “vitrum” utilizado para designar um material lustroso e transparente. Contas de pedra vitrificada datam do Egito antigo por volta de 12.000 anos antes da era cristã [1].

Os vidros em conjunto com as cerâmicas e o bronze foram os materiais mais antigos utilizados pelo homem. Na crosta terrestre há uma distribuição muito grande de vidros, como por exemplo rochas que possuem uma variedade enorme de silicatos vítreos na sua composição ou vidros naturais completamente amorfos, assim como a obsidiana e o âmbar. Vidros naturais são comuns não somente na crosta terrestre como também na Lua [2].

Os primeiros registros de preparação de vidros aparecem em algumas lápides de argila datadas de aproximadamente 650 anos A.C. A preparação de vidros contendo chumbo é tida como sendo o primeiro desenvolvimento na preparação destes materiais, realizado por Ravenscroft no século 17. Já na segunda metade do século 18 a grande obra de Diderot e D'Alembert, intitulada “Encyclopédie (1765-1772)”, descrevia a preparação de vidros.

No século 19 Joseph Fraunhofer desenvolveu um teste para determinar a durabilidade de vidros utilizando ácido sulfúrico. Também foi o descobridor de que misturas de álcalis mudavam as propriedades dos vidros iniciais.

Já neste século a grande preocupação era a preparação de vidros que pudessem melhorar o desempenho dos microscópicos. Com esse objetivo um clérigo inglês chamado Vernon Harcourt produziu vidros de titanato, borato e fosfatos (Infelizmente seu trabalho não rendeu aplicações práticas). Abbe e Schott iniciaram estudos que envolviam a relação de propriedades com composição.

O primeiro departamento universitário a possuir a tecnologia de vidros como campo principal no ensino e pesquisa foi criado na Universidade de Sheffield.

Com a tentativa de se obter uma teoria para descrever a cinética das reações no estado sólido, Jander em 1927 proporcionou um grande avanço no estudo de preparação de vidros. Como consequência muitos elementos foram incorporados nos vidros afim de se investigar suas possíveis utilidades tecnológicas.

Nesta mesma época, o estudo de difração de raios X de estruturas cristalinas teve um grande impacto no estudo de vidros. A hipótese de rede randômica na estrutura de vidros óxidos proposta por Zachariasen foi um grande resultado desta influência.

Neste século, novas famílias de vidros foram descobertas podendo-se citar os calcogenetos, haletos, vidros metálicos e orgânicos.

O desenvolvimento industrial esteve principalmente voltado à fabricação de vidros planos (indústria automobilística) e à preparação de fibras de vidro isolantes. Outros avanços foram em relação à fabricação de telas de televisão, lentes de faróis de carros e alguns componentes ópticos.

Os laboratórios da empresa Corning deram uma grande contribuição desenvolvendo alguns produtos como o vidro boro - silicato para laboratórios (PIREX) que possui boa resistência térmica e química.

Abrangendo um nível tecnológico mais elevado pode-se citar a preparação de guias de ondas ópticos pelos laboratórios Corning nos USA e STL na Inglaterra, os vidros fotossensíveis por S.D. Stookey que levou ao desenvolvimento das vitrocerâmicas, os vidros fotocromicos e mais recentemente os policromáticos os quais podem produzir imagens coloridas.

Com o avanço do sistema de telecomunicações, nas ultimas duas décadas, a atenção está voltada na preparação de vidros que possuam baixa perda de transmissão. Dispositivos como amplificadores ópticos e materiais que possam ser aplicados em óptica não-linear também estão sendo estudados.

Com o aumento de substâncias, que podem ser obtidas no estado vítreo, há um aumento na variedade das propriedades e nas possíveis aplicações destes materiais. Materiais vítreos podem, por exemplo, ser utilizados como substituto de organismos biológicos ou tecidos, como próteses [2].

Materiais que não se imaginava que poderiam ser preparados utilizando vidros (materiais vítreos contendo cristais supercondutores) já estão sendo incorporados na vasta lista de produtos contendo materiais vítreos, como exemplo os supercondutores. Tais materiais podem ser obtidos utilizando-se da técnica de preparação de vitrocerâmicas, que podem ser mais simples que as técnicas clássicas de preparação de cerâmicas como veremos adiante.

1.2- Definição de Vidros

Para um leigo vidro é um material transparente e facilmente quebradiço. Há entretanto uma grande variedade de vidros que são opacos no espectro visível, tais como os calcogenetos e metálicos [1].

Existe uma quantidade razoável de definições para vidros como: “líquidos super resfriados”, “sólidos não cristalinos ou amorfos”, “produtos completamente vitrificados”. A ASTM (do inglês, The American Society for Testing Materials) define vidros como “um produto inorgânico sólido, obtido do resfriamento drástico de uma massa fundida, sem que ocorra a cristalização”. A definição da ASTM é muito restrita já que a existência de vidros orgânicos por exemplo é bem conhecida e que a fusão não é o único método de preparação destes materiais.

Os vidros possuem algumas propriedades semelhantes às dos sólidos cristalinos como propriedades mecânicas e térmicas além da densidade. Quando um material vítreo é fragmentado ele não o faz em direções preferenciais como nos cristais. Na ausência de forças aplicadas e tensões internas, os vidros são essencialmente isotrópicos [1].

A semelhança com os líquidos está presente na distribuição atômica que caracteriza a desordem a longo alcance da estrutura. Esta característica pode ser evidenciada pela análise de difração de raios X, onde não aparecem reflexões que obedeçam a Lei de Bragg, relativas a espaçamentos interplanares bem definidos, características de materiais cristalinos. O que se observa no caso de vidros e líquidos é um halo que representa a não periodicidade estrutural do material (Figura 1.1). O grau de ordem presente nos vidros também pode ser determinado pela transformação da intensidade de difração como função do ângulo em uma função de distribuição radial de pares [3] (Figura 1.2).

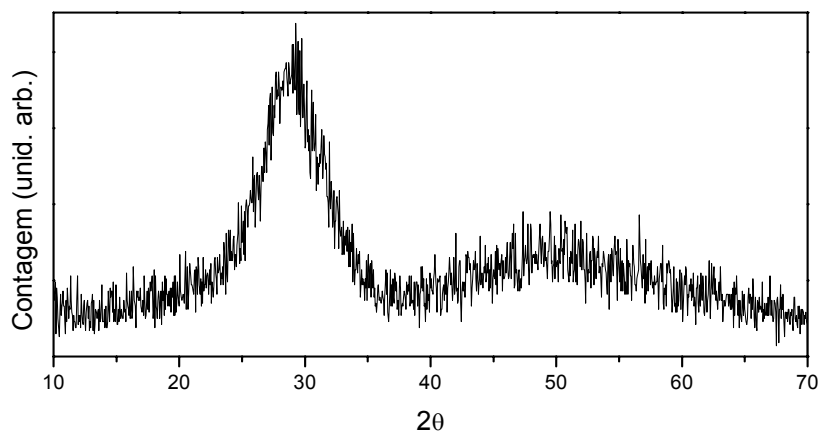


Figura 1.1- Difratograma de raios X característico de um material vítreo

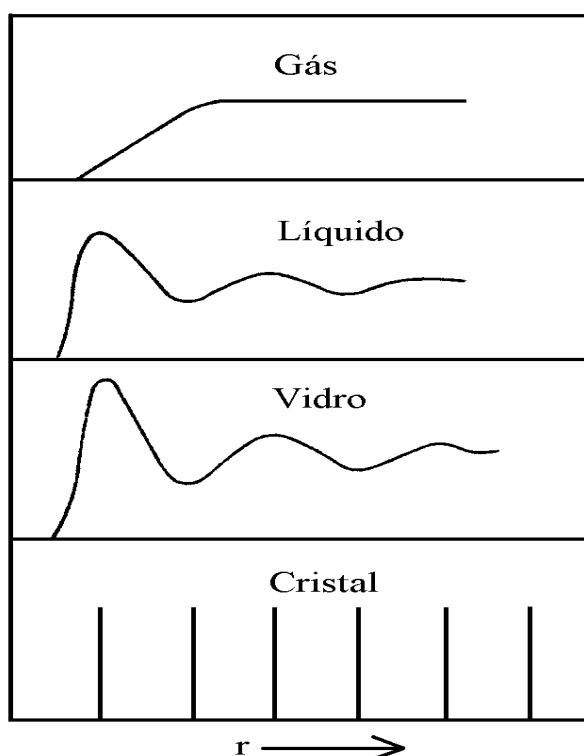


Figura 1.2- Curvas de distribuição radial para os diferentes estados de agregação, adaptada de [5].

Observa-se pela Figura 1.2 que para um cristal o arranjo regular permanece indefinidamente, correspondendo a ordem a longa distância existente neste compostos cristalinos. Nota-se também a semelhança entre as curvas dos vidros com a dos líquidos.

Quando um vidro é aquecido ocorre, em uma temperatura característica, o fenômeno de transição vítrea, transição do sólido para o líquido super-resfriado. Tal temperatura é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g). Este comportamento proporcionou uma definição, feita por Zarzycki [4], na qual um

vidro é considerado como “um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea”. Este fenômeno é que diferencia os materiais vítreos de outros materiais também amorfos.

1.3-Critérios para a Formação Vítrea

Uma necessidade que pesquisadores na área de materiais vítreos tem, é entender quais os critérios que levam uma substância a formar vidros. Sabe-se que, de um modo geral, qualquer substância pode se transformar em vidro desde que a taxa de resfriamento seja alta o suficiente para se evitar a cristalização. Analisando por este ponto pode-se caracterizar o fenômeno de formação vítrea como cinético. No entanto, alguns critérios estruturais foram desenvolvidos com o intuito de classificar as possíveis substâncias como formadoras de vidro.

Os vidros são formados, de um modo geral, de duas substâncias básicas: formador e modificador (cátions como o Pb, metais alcalinos e as terras raras). Os formadores são, geralmente, constituídos de óxidos como o GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 que são capazes de formar estruturas tridimensionais a partir de unidades básicas cuja característica é a de apresentarem baixo número de coordenação para o cátion. Quando se faz o resfriamento de um líquido ocorre um aumento de viscosidade. Este aumento está relacionado ao acomodamento destas estruturas tridimensionais na matriz vítrea. A título de exemplo, a viscosidade no ponto de fusão do GeO_2 e SiO_2 é de 10^7 poise e da água é de 0,02 poise [5]. Os modificadores são cátions como o Pb, metais alcalinos e as terras raras. As suas propriedades serão descritas no item 1.3.2.

1.3.1- Considerações Cinéticas

A caracterização da formação do vidro como um fenômeno cinético está relacionada à tendência do líquido super-resfriado cristalizar ou vitrificar, ligado ao aumento da viscosidade, com a diminuição da temperatura. Portanto, qual deve ser a taxa de resfriamento para que não ocorra a cristalização?

Objetivando responder tal pergunta Uhlmann [6] propôs a construção de diagramas TTT (curvas de Transformação Temperatura Tempo) os quais

proporcionam uma avaliação da probabilidade de formação de vidros para um dado composto.

As curvas TTT (Figura 1.3) mostram o tempo requerido (t_y) para se obter uma determinada fração cristalizada (y) como função do resfriamento (ΔT). Calcula-se por essas curvas a taxa de resfriamento crítica ($R_c = \Delta T / t_y$), que é a taxa mínima que resulta em um vidro. Uhlmann também estima a espessura crítica para o material ser classificado como formador vítreo.

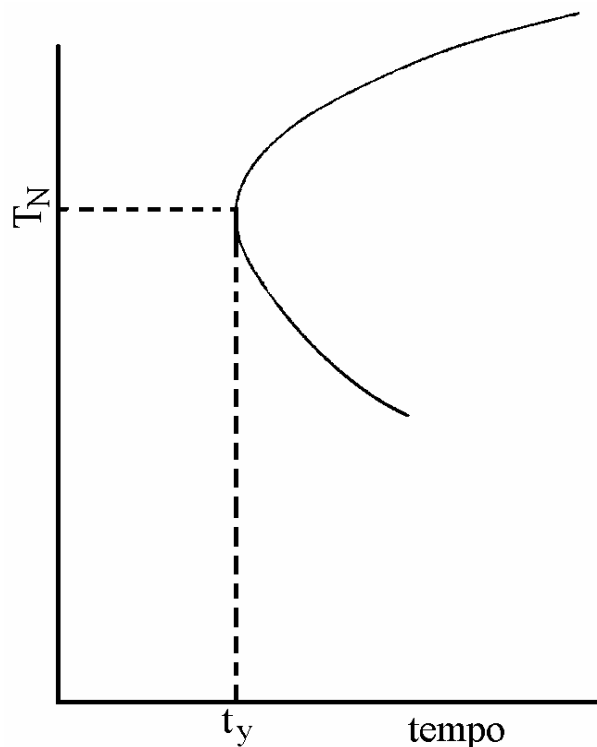


Figura 1.3- Curva de transformação-temperatura-tempo para um material hipotético.

1.3.2- Considerações Estruturais [4]

A hipótese estrutural de Zachariasen, o “retículo contínuo aleatório”, é baseada na estrutura tridimensional que os formadores são capazes de formar. A teoria se detém na ordem a curto alcance que é mantida quando uma substância cristalina torna-se vítrea. Portanto, as unidades básicas da estrutura são as mesmas para o material vítreo e cristalino. Tal unidade para o SiO_2 é o tetraedro $[\text{SiO}_4]$ tanto para o cristal como para o vidro. O que torna a estrutura vítrea “desordenada”, isto é, com falta de periodicidade determinando seu caráter

amorfo são as distorções nos ângulos e comprimentos de ligações entre estas unidades.

Zachariasen propôs alguns critérios para que substâncias sejam classificadas como formadoras de vidros. Algumas destas substâncias, como As_2O_5 e BeF_2 , satisfazem tais critérios e realmente são capazes de formarem vidros. Os critérios são:

- Para um composto ser formador vítreo ele deve ser capaz de formar poliedros de baixo número de coordenação para os cátions;
- Tais poliedros devem estar conectados pelos vértices;
- Ânions como O^{2-} , S^{2-} e F^- não devem estar ligados a mais do que dois átomos centrais do poliedro;
- Deve ser menor que seis o número de vértices do poliedro;
- No mínimo três vértices de um poliedro devem estar ligados a outro poliedro;

Existem ainda os cátions que são denominados modificadores da estrutura vítrea. Tais cátions diminuem a temperatura de fusão e facilitam a obtenção de vidros, pois proporcionam a ruptura das ligações entre os poliedros. Os cátions como o Pb, metais alcalinos e as terras raras são considerados pertencentes a esta classe.

A Figura 1.4 apresenta a estrutura básica para o SiO_2 cristalino e amorfo e para um vidro de silicato de sódio.

Além dos critérios propostos por Zachariasen, o primeiro a sugerir uma análise estrutural para a classificação dos vidros foi o geoquímico Goldschmit. Ele propôs que a razão entre os raios aniônicos e catiônicos (R_A e R_C , respectivamente) situados num certo intervalo ($0,2 < \frac{R_C}{R_A} < 0,4$) determinaria se a substância é ou não formadora de vidro.

O critério adotado por Sun está relacionado com a força de ligação do cátion (E_b). Quanto maior esta força maior a tendência de formar vidros. O parâmetro utilizado está relacionado à energia de dissociação química (E_d) e pelo número de coordenação do cátion (NC) ($E_b = \frac{E_d}{NC}$). Para formadores de vidro o valor de E_b deve ser maior que 80 Kcal/mol, para os modificadores esse valor deve ser menor que 60 Kcal/mol e para os intermediários o valor de E_b deve estar entre 60 e 80 Kcal/mol. A grande contribuição de Sun foi a introdução da classe

dos intermediários. Os íons desta classe não são capazes de formarem vidros mas podem substituir o cátion formador na estrutura vítrea.

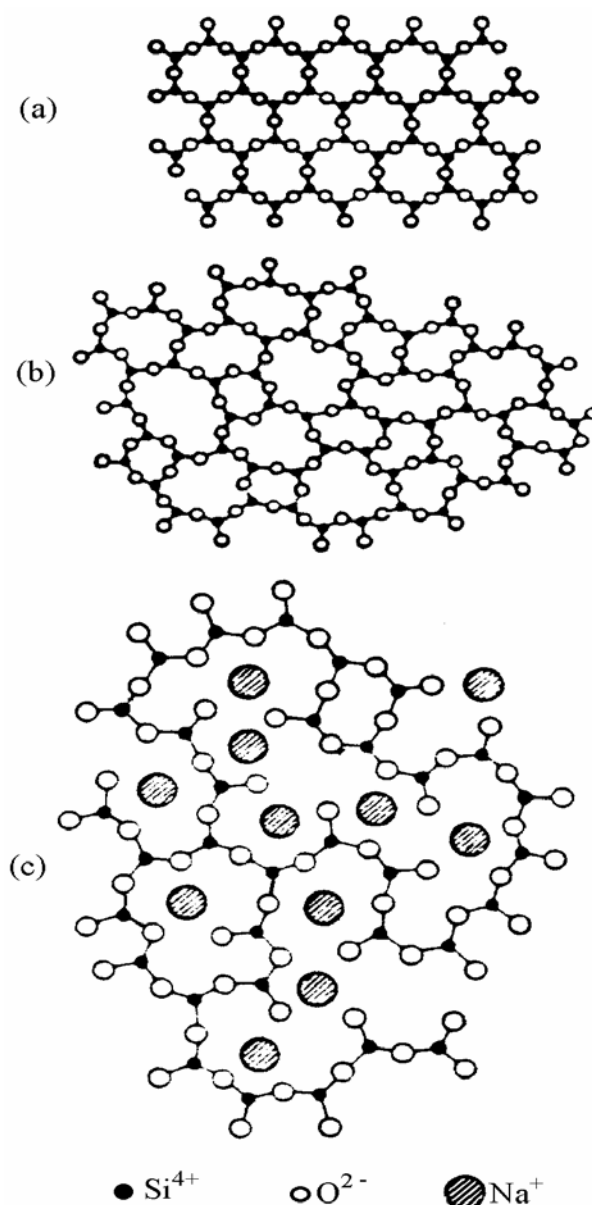


Figura 1.4- Representação bidimensional dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ no espaço: (a) SiO_2 "quartzo", (b) SiO_2 "vítreo" e (c) vidro de silicato de sódio

O parâmetro de força de campo de Dietzel é definido como: $F = \frac{Z}{r^2}$, onde Z é a valência do cátion e r o seu raio iônico. De acordo com Dietzel para um cátion ser formador de vidro (Si^{4+} , Ge^{4+} , B^{3+} , etc) ele deve possuir um parâmetro de força de campo alto (1,3 a 2), para cátions modificadores (Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , etc) este parâmetro deve ser baixo (0,1 a 0,4) enquanto aqueles cátions que possuírem força de campo entre 0,5 e 1,1 são classificados como intermediários.

A diferença de eletronegatividade ($\Delta X = X_{\text{ânion}} - X_{\text{cátion}}$, onde X é a eletronegatividade de Pauling) das ligações de um composto pode ser utilizado como indicador de formação de vidros. De acordo com Leede e de Wall [7] os vidros formadores à base de óxidos ($1,15 < \Delta X < 1,85$) possuem caráter covalente de ligações enquanto os formadores à base de fluoretos ($2,20 < \Delta X < 2,80$) possuem caráter iônico.

1.4- Transição Vítreia (T_g)

Como definido anteriormente o vidro é diferenciado de outros materiais amorfos por apresentar o fenômeno da transição vítrea. Tal fenômeno pode ser entendido observando o comportamento de um líquido em alta temperatura sendo resfriado. O diagrama $V-T$ (Figura 1.5) ilustra este comportamento.

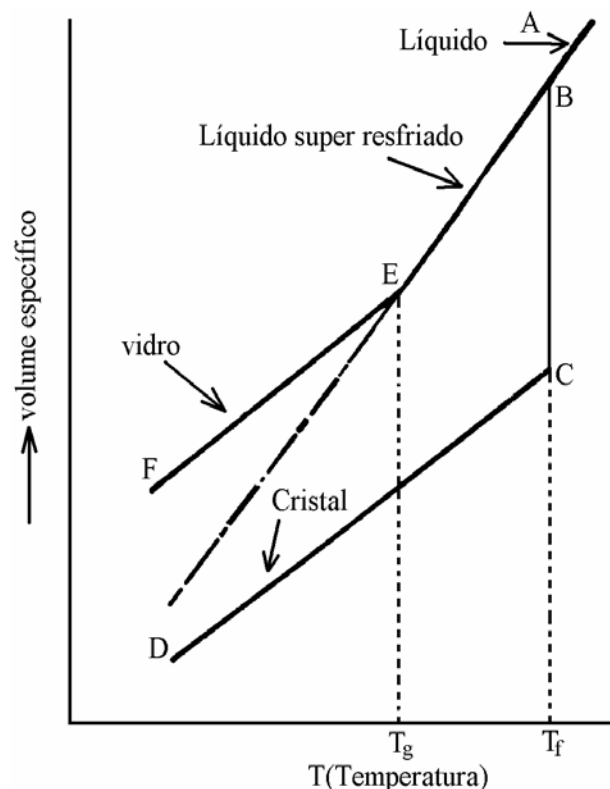


Figura 1.5- Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura

Considerando um material na forma líquida a uma alta temperatura (ponto A do diagrama). Sob ação de um resfriamento tal material sofre uma diminuição gradativa do volume. Se a taxa de resfriamento for lenta e núcleos estiverem

presentes numa quantidade suficientemente grande na massa líquida, ocorre a cristalização do material em T_f seguida de uma enorme contração no volume (segmento BC do diagrama). No entanto, se a taxa de resfriamento for rápida não haverá tempo suficiente para que núcleos se formem e a cristalização não ocorre. O material se torna um líquido super resfriado (linha BE do diagrama). Neste estado o material segue com diminuição contínua do volume e nenhuma descontinuidade no diagrama $V-T$ é observada. Com a diminuição constante da temperatura as moléculas e átomos tornam-se cada vez menos móveis devido ao rápido aumento da viscosidade, diminuindo assim a intensidade da vibração dos mesmos e tornando as relaxações estruturais mais restritas. Numa certa temperatura observa-se uma descontinuidade no diagrama $V-T$ devido a uma variação abrupta no coeficiente de expansão térmica e da finalização do processo de relaxação estrutural do material. Nesta temperatura a viscosidade é de aproximadamente de 10^{13} poise. Após esta temperatura (segmento EF), denominada de temperatura de transição ou transformação vítrea (T_g), a variação do volume no material se torna semelhante ao de sólidos cristalinos (segmento CD) [8].

Abaixo da T_g o material se comporta como um vidro, ou seja, ele deixa a forma plástica-viscosa do estado líquido e adquire a rigidez do estado sólido.

Como a T_g varia com a taxa de resfriamento é mais apropriado se falar em uma faixa de transição vítrea do que um ponto fixo. Quanto mais lento for o resfriamento maior o tempo para que ocorram as reacomodações estruturais e menor a T_g .

1.5- Cristalização em Vidros

No processo de cristalização de um material vítreo dois processos estão relacionados: nucleação e crescimento de cristais. Dentro destes dois processos o rearranjo e a difusão atômica estão presentes.

A nucleação envolve a formação de uma fase mais ordenada, denominada de embrião. Os embriões que possuírem um tamanho crítico são capazes de se desenvolver espontaneamente em uma partícula maior, estável, e são chamados de núcleos. A velocidade com que ocorre a nucleação é denominada taxa de nucleação.

A nucleação pode ser classificada como superficial e volumétrica (interna) dependendo da origem dos primeiros núcleos formados. Na nucleação superficial os embriões formam-se na superfície do material com direção ao volume, enquanto na volumétrica eles se formam no volume. A nucleação superficial, sempre heterogênea, ocorre devido a presença de defeitos ou trincas na superfície dos vidros.

Há dois tipos de nucleação volumétrica: homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea ocorre quando os núcleos formados possuem a mesma natureza constitucional dos cristais que crescem sobre eles. Portanto, não há nenhum local preferencial para que ocorra tal nucleação. No entanto, a nucleação homogênea necessita que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea.

A nucleação heterogênea ocorre com maior frequência que a homogênea, pois a formação de núcleos inicia-se em sítios preferenciais como partículas de impureza ou defeitos existentes no vidro. Estas diferenças entre os dois processos de nucleação são o que determinam a maior facilidade em se obter uma a outra, já que na realidade todo material possui algum tipo de defeito e impurezas.

O processo de crescimento de cristais está intimamente relacionado a formação de núcleos. Após estes se formarem, o material pode sofrer um tratamento térmico onde cristais crescerão. Uma das razões que deixam tal processo complexo é a possível formação de varias fases cristalinas simultaneamente. Geralmente, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea. Isto indica que a composição da interface cristal - vidro está constantemente variando [9].

Não é fácil decidir qual dos dois processos envolvidos na cristalização de vidros é o mais significativo. Um pode ser mais importante para alguns vidros enquanto outro pode ser mais importante em outros casos [1].

1.6- Vitrocerâmicas [10]

Vitrocerâmicas são definidas como “sólidos policristalinos produzidos à partir da devitrificação controlada de vidros” [11]. Um tratamento térmico

controlado do vidro resulta na nucleação e crescimento de fases cristalinas dentro da matriz vítrea.

Nas vitrocerâmicas as fases cristalinas são inteiramente produzidas à partir de uma fase vítrea homogênea o que distingue estes materiais das cerâmicas tradicionais. As vitrocerâmicas são distinguidas dos vidros pela presença de microcristais, já que o vidro é um material amorfo ou não-cristalino.

O desenvolvimento da primeira vitrocerâmica, como conhecida atualmente, foi a descoberta dos vidros fotossensíveis por Stookey na companhia Corning Glass Works. Estes vidros possuem pequena quantidade de cobre, prata ou ouro, os quais podem ser precipitados na forma metálica durante tratamento térmico dos vidros. Os agregados metálicos agem como sítios de nucleação para o crescimento de fases cristalinas dentro da matriz vítrea.

Estes pequenos agregados metálicos são conhecidos como agentes nucleadores. Outros compostos posteriormente também foram utilizados com este propósito, tais como TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 . Tais nucleadores promovem uma separação de fases amorfas e a partir de uma delas ocorre a formação de núcleos.

O método de preparação de um material cerâmico à partir da cristalização controlada de vidros tem merecido destaque, pois este método permite a obtenção de um material mais homogêneo, com distribuição de tamanhos de grãos mais uniforme e livre de porosidades. Estas vantagens favorecem o desenvolvimento de um material com alta resistência mecânica e térmica além de ser um bom isolante elétrico.

Uma característica importante das vitrocerâmicas é a possibilidade de controlar o tamanho dos microcristais formados dentro da matriz vítrea e obter vitrocerâmicas transparentes. Para que isto ocorra é necessário que a diferença de índices de refração entre os microcristais e a fase vítrea e a anisotropia óptica dentro dos microcristais sejam pequenas [12]. O produto, talvez, mais conhecido envolvendo este fenômeno são as painéis conhecidos pelo nome "Vision" confeccionadas e patenteadas pela companhia "Corning" dos Estados Unidos. Neste material é realizado um tratamento térmico no vidro de composição $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ contendo pequenas quantidades de TiO_2 e ZrO_2 . Pequenos cristais de titanato de zircônio formam-se dentro da matriz vítrea promovendo sítios de nucleação para o crescimento de cristais de aluminossilicato de lítio.

Do ponto de vista espectroscópico existem possibilidades de aplicações muito interessantes quando as fases cristalinas obtidas apresentam um íon opticamente ativo. Os vidros e vitrocerâmicas contendo o íon Cr^{3+} são um dos primeiros materiais estudados neste sentido. Neste caso, a eficiência quântica de emissão do íon Cr^{3+} é superior na fase cristalina comparada com a mesma emissão no vidro original, mantendo-se as qualidades ópticas das amostras. A utilização destes materiais como lasers e concentradores de energia foi proposta por Reisfeld e Jorgensen [13].

Muita atenção tem sido concentrada atualmente neste tipo de material contendo íons lantanídios. Vidros tradicionais são muito utilizados como materiais ativos para lasers, amplificadores ópticos, fósforos comerciais, etc, quer seja na forma de corpos massivos (bulk) quer seja na forma de fibras ópticas [5]. Em particular os vidros à base de fluoretos de metais pesados são interessantes uma vez que propiciam o aumento da eficiência de emissão radiativa de íons lantanídios na região do infravermelho (1-3 μm), importante do ponto de vista tecnológico. Devido principalmente à energia dos modos vibracionais do retículo vítreo tais emissões dificilmente são observadas em vidros óxidos.

A Tabela I.1 adaptada de [14] e atualizada mostra alguns sistemas estudados na literatura envolvendo vitrocerâmicas transparentes.

Tabela I.1 - As diferentes Vitrocerâmicas transparentes citadas na literatura (adaptada de [14] e atualizada)

Fase Cristalina	Matriz Vítre	Referência
mulita	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	12
Espinélio	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	12,13,14
	$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	
	$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	
Quartzo- β	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	12,17,16
	$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	
	$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	
NaNbO_3	$\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	18,19,20
PbTiO_3	$\text{PbO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	21,22
LiTaO_3	$\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	23,24

Ganita:Cr ³⁺	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
	MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
	ZnO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	25,26,17
Beta-eucryptita	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO	18
Alexandrita:Cr ³⁺	BeO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	13
MgAl ₂ O ₄ .MgTiO ₄ :Cr ³⁺	MgO-TiO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	27
Petalita:Cr ³⁺	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
	MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
	ZnO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	26,17
BPO ₄	B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -SiO ₂	28
LiNbO ₃	Li ₂ O-Nb ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ -SiO ₂	20,29
Beta-espodumeno	LiAlSi ₂ O ₆ -Li ₂ ZnSiO ₄	30
ZnAl ₂ O ₄ :Co ²⁺	ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	31,32
LiGa ₅ O ₈ :Cr ³⁺	Li ₂ O-Ga ₂ O ₃ -SiO ₂	32,33,34
ZnGa ₂ O ₄	Na ₂ O-ZnO-Ga ₂ O ₃ -SiO ₂	35
Beta-BaBO ₄	B ₂ O ₃ -Ba ₂ O	36
TeO ₂	M ₂ O-Nb ₂ O ₅ -TeO ₂ (M=Li,Na,K)	37
ZrF ₄	ZrF ₄ -CdF ₂ -LiF-AlF ₃ -PbF ₂	39
β-PbF ₂ :Tm ³⁺	GeO ₂ -PbO-PbF ₂	40
β-PbF ₂	SiO ₂ -PbF ₂ -ZnF ₂ -EuF ₃	41
LaF ₃ :Eu ³⁺	LaF ₃ -Na ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	42,43,44
β-PbF ₂ :Eu ³⁺ ,Er ³⁺	PbGeO ₃ -CdF ₂ -PbF ₂	45
β-PbF ₂ :Er ³⁺	GeO ₂ -PbO-PbF ₂	46
β-PbF ₂ :REF ₃	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ - CdF ₂ -PbF ₂ -REF ₃	47,48,49
REZr ₃ F ₁₅	LaF ₃ -ZrF ₄ -AlF ₃ -REF ₃	50,51,52

Vitrocerâmicas transparentes contendo íons terras raras na fase cristalina tem sido obtidas, em alguns sistemas vítreos de oxifluoretos, após tratamentos térmicos de vidros [14, 40, 47]. O interesse nestes materiais está relacionado ao fato de que os íons terras raras podem se concentrar na fase cristalina. Se esta fase é composta por fluoreto de metal pesado, o material terá propriedades ópticas desta classe de cristais. Espectros eletrônicos semelhante aqueles observados quando o íon lantanídeo está contido em cristais são obtidos. Menores

taxas de decaimento multifonon e uma maior eficiência podem ser obtidas para alguns estados excitados das terras raras nestes materiais compósitos do que em materiais amorfos de mesma composição [14].

Wang e Ohwaki [47] relataram a obtenção de vitrocerâmicas transparentes, identificando na matriz vítrea a fase cristalina $(\text{Pb,Cd})\text{F}_2$ contendo íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Em um estudo envolvendo o sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-TmF}_3$, Hirao et al [40] prepararam vitrocerâmicas as quais continham cristais de $\beta\text{-PbF}_2$.

Recentemente Tick e Dejneka [14] apresentaram uma revisão e alguns novos resultados para esta classe de materiais preparados nas formas de “bulk” ou fibras ópticas. Devido ao reduzido nível de espalhamento de luz, tais materiais tem sido classificados como “Vitrocerâmicas Ultra-Transparentes”.

1.7- Vidros à base de Óxido de Germânio (GeO_2)

Para se estudar os vidros à base de óxido de germânio é interessante entender as formas cristalinas que este composto pode apresentar. O GeO_2 cristalino possui duas formas polimórficas conhecidas como: tetragonal (isomorfo ao TiO_2 “rutilo”) e a hexagonal (isomorfo ao SiO_2 “quartzo”). A temperatura ambiente estas formas possuem densidades diferentes, sendo que para o polimorfo tetragonal e para o hexagonal os valores são de 6,277 e 4,280 g/cm^3 , respectivamente. Para o GeO_2 no estado vítreo a densidade é de 3,667 g/cm^3 .

O GeO_2 é um forte candidato a formar novas matrizes vítreas. O primeiro estudo que reconheceu a habilidade de formador de vidros do GeO_2 foi realizado por Dennis e Laubengayer em 1926 seguido de Krakau em 1939. Contudo, estudos mais sistemáticos envolvendo o GeO_2 como formador de vidros só ocorreram nos últimos anos.

A propriedade do GeO_2 de transmitir a luz no infravermelho numa região maior que o SiO_2 , faz dele um excelente material a ser utilizado em aplicações nesta região.

Zarzycki utilizando a técnica de difração de raios X mostrou que, o GeO_2 na forma vítrea possui uma unidade estrutural composta por tetraedros $[\text{GeO}_4]$ e um número igual a 4 de oxigênios circundando cada átomo de germânio. Esta unidade estrutural e o número de coordenação encontrados para a forma vítrea

são os mesmos existentes no GeO_2 hexagonal. Estudos de absorção de raios X realizados por Nelson et al indicaram que há uma ordem a curta distância no GeO_2 vítreo idêntica ao do polimorfo hexagonal, isto é, a mesma unidade estrutural encontrada por Zarzycki.

Os sistemas contendo grupos germanatos, obtidos com uma pequena adição de óxidos de metais pesados (PbO , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5), possuem um maior índice de refração (maior que 1,80), quando comparados com sistemas silicatos e boratos. Como mencionado anteriormente a transparência do vidro GeO_2 (0,280-5 μm) é superior ao SiO_2 na região do infravermelho. Esta característica importante dos vidros germanatos permite a possibilidade de utilização destes materiais como fibras ópticas operando na região do infravermelho a serem aplicadas em cabos de televisão e em comunicações transoceânicas [1].

Uma discussão na literatura está relacionada com a conhecida “anomalia do germanato” que envolve a mudança do número de coordenação dos átomos de germânio de 4 para 6 quando se adiciona um cátion modificador, geralmente um metal alcalino, na matriz do GeO_2 .

Com a adição de alcali no sistema $\text{R}_2\text{O-GeO}_2$ ($\text{R} = \text{Li}$, Na e K), Sakka et al [53], demonstraram que a quantidade de átomos de Ge com número de coordenação igual a 6 também aumenta seguindo uma equação empírica dada por: $[\text{GeO}_6] = X/(100-X)$, onde X é a concentração, em % em mol, de R_2O . Para uma concentração de 20% em mol de R_2O no vidro, encontra-se o máximo valor de $[\text{GeO}_6]$.

Murthy e Kirby [54], estudando os espectros vibracionais dos sistemas $\text{R}_2\text{O-GeO}_2$ ($\text{R} = \text{Li}$, Na , K , Rb e Cs) mostraram que com a adição de álcali a banda de absorção característica do estiramento assimétrico da ligação Ge-O-Ge desloca-se para menores frequências. Quando a concentração de álcali é de aproximadamente 20 a 30 % em mol esta banda se desdobra em duas. Esta observação é atribuída à mudança no número de coordenação dos átomos de Ge, que passam de 4 para 6 ($\text{GeO}_4\text{-GeO}_6$).

Fluorgermanatos são também vidros muito interessantes uma vez que podem ser obtidos materiais apresentando propriedades intermediárias entre aquelas apresentadas pelos sistemas de fluoretos e germanatos [55].

Devido a formação de fluoretos de germânio (GeF , GeF_2 e GeF_4), durante a preparação de vidros em sistemas binários do tipo $\text{GeO}_2\text{-RF}_x$, que são altamente voláteis e portanto variando a estequiometria do sistema, a introdução do GeO_2 na forma de germanatos pode ser muito útil para reduzir este efeito [55].

No estudo realizado por Arutunyan et al [56] os autores determinaram que para o sistema pseudobinário $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2$ o limite da formação vítrea é dependente da quantidade de fluoreto introduzida, a qual é 40 % em mol. Acima deste valor não há formação de vidros. Os coeficientes de expansão térmica e a temperatura de transição vítrea (T_g) foram medidas em função da concentração de PbF_2 . Com o aumento de PbF_2 , na matriz metagermanato, há um aumento linear do coeficiente de expansão térmica e uma diminuição na T_g . Os espectros vibracionais na região do infravermelho mostraram que ocorrem deslocamentos, para menores frequências, nas bandas quando se aumenta o conteúdo de PbF_2 .

Recentemente, Arutunyan [57] analisou a estrutura de vidros nos sistemas $\text{PbGeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{PbGeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$, mostrando que com o aumento de PbF_2 as estruturas formadas são: $[\text{PbF}_4]^{2-}$; $[\text{Pb}(\text{OF})]^-$ e $[\text{Bi}(\text{OF})_2]^{3-}$, agindo como formadores vítreos e aumentando com isso a região onde formam vidros.

1.8- Referencias Bibliograficas

- [1]- A.K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic Glasses", New York State College of Ceramics, Alfred University, Alfred, New York, Academic Press, INC, 1993.
- [2]- I. Gutzow, J. Schmelzer, "The Vitreous States", Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
- [3]- A.Feltz, "Amorphous Inorganic Materials and Glasses", 1993.
- [4]- J.Zarzycki, "Les Verres et L'état Vitreux", Masson, 1982.
- [5]- S.J.L.Ribeiro, Tese de Doutorado, IQ-UNESP, Araraquara, 1992.
- [6]- D.R. Uhlman, J. Non-Cryst. Sol., **7**, 337 (1972).
- [7]- G. de Leed and H. Waal, J. Non-Cryst. Sol., **104**, 45-51 (1988).
- [8]- E.D. Zanoto, Comunicação Pessoal na Escola de Vidros, Instituto de Química de Araraquara - UNESP, 1998.
- [9]- D.E. Stewart, "Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", American Ceramic Society, 237-69 (1971).
- [10]- P.W. McMillan, "Glass - Ceramics", Academic Press, 1979.

- [11]- G.H. Beall, D.C. Boyd and J.F. MacDowell, "Comercial Glasses", Ed. Am. Ceram. Soc, Columbus, 157-73 (1986).
- [12]- G.H. Beall and D.A. Duke, J. Mater. Sci, **4**, 340 (1969).
- [13]- R. Reisfeld, Dep.Inorg.Anal.Chem., Hebrew Univ., Mater. Sci. Eng., **71**, 375-82. (1985).
- [14]- P.A. Tick and M. Dejneka, Proceedings of the "XVIII International Congress on Glass"- July 5-10/1998. C2 p. 1.
- [15]- A.J. Strujak, P.C. MacMillan, J. Mater. Sci., **13**(8), 1794-804 (1978).
- [16]- A. Buch, Isr. Mater. Eng., Conf. 5th, 197-203(1991).
- [17]- M.L. Wang, R. Stevens, P. Knott, Houlsworth Sch. Appl. Sci., Univ. Lee Glass Technol., **23**(5), 238-43 (1982).
- [18]- A. Herczog, J. Am. Ceram. Soc., **73**(9), 2743-46 (1991).
- [19]- M.M. Layton, J.W. Smith, J. Am. Ceram. Soc., **58**(9-10), 435-7 (1975).
- [20]- M. Todorovic, L. Radonjic, Mater. Sci. Monogr., 38C (High Tech Ceram., Pt.C) 2105-12 (1987).
- [21]- S.D. Stookey, Glastechn. Ber. (V International Glass Congress), 32K, V (1959).
- [22]- T. Kokubo, M. Tashiro, Bull.Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **54**(5), 301-6 (1976).
- [23]- S. Ito, T. Kokubo, M. Tashiro, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **54**(5), 307-11 (1976).
- [24]- S. Ito, T. Kokubo, M. Tashiro, J. Mater. Sci., **13**(5), 930-8 (1978).
- [25]- A.J. Stryjak, P.W. MacMillan, J. Mater. Sci., **13**(6), 1275-81 (1978).
- [26]- A. Kisilev, R. Reisfeld, A. Buch, M. Ish-Shalom, Chem. Phys. Lett., **129**(5), 450-7 (1986).
- [27]- M. Bouderbala, G. Boulon, A. Lejus, A. Kisilev, R. Reisfeld, A. Buch, M. Ish-shalom, Chem. Phys. Lett., **130**(5), 438-43(1986).
- [28]- J.F. MacDowell, Corning Res., 115-20 (1989)
- [29]- M. Todorovic, L. Radonjic, Fac. Technology Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia Ceram. Int., **23**(1), 55-60 (1997).
- [30]- A.A. Omar, A.W.A. El-Shennawi, A.R. El-Ghannam, J. Mater. Sci., **26**(12), 3366-73 (1991).
- [31]- K. Tanaka, K. Hirao, T. Ishhara, N. Soga, J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 102-4 (1993).

- [32]- K. Tanaka, T. Mukai, T. Ishihara, K. Hirao, N. Soga, S. Soga, M. Ashida, R. Kato, J. Am. Ceram. Soc., **76**(11), 2839-45 (1993).
- [33]- T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**(4), 994-8 (1994).
- [34]- I. Yamagushi, K. Tanka, K. Hirao, N. Soga, J. Mater. Sci., **31**(13), 3541-47 (1996).
- [35]- K. Tanaka, I. Yamagushi, K. Hirao, N. Soga, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **72**(2), 124-33 (1994).
- [36]- Y. Kao, Y. Hu, H. Zheg, J.D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, J.W. Perry, J. Non-Cryst. Sol., **167**(3), 247-54 (1994).
- [37]- K. Shioya, T. Komatsu, H. Kim, R. Sato, K. Matusita, J. Non-Cryst. Sol., **189**(1,2), 16-24 (1995).
- [38]- H. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, K. Hirao, J. Non-Crystl. Sol., **208**(3), 303-307(1996).
- [39]- J.M. Jewell, E.J. Friebele, I.D. Aggarwal, J. Non-Cryst. Sol., **188**(3), 285-8 (1995).
- [40]- K. Hirao, K. Tanaka, M. Hakita, N. Soga, J. Appl. Phys., **78**(5), 3445-50 (1995).
- [41]- J. Qui and N. Sugimoto, J. Mater. Sci. Lett., **15**, 1641-45 (1996).
- [42]- M.J. Dejneka, American Ceramic Society Annual Meeting, Cincinnati, Ohio, 1997.
- [43]- M.J. Dejneka, Proceedings Glass Division of the American Ceramic Society, Williamsburg, VA, October 25-27, 1997.
- [44]- R.D. Mauer, J. Chem. Phys, 25,6, December 1956, 1206-1209.
- [45]- L.A. Bueno, P. Melnikov, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, J. Non-Cryst. Sol., Aceito para publicação, 1998.
- [46]- M. Mortier and F. Auzel, Proceedings of the 11th International Symposium on Non-Oxide & New Optical Glasses, 6-10 September 1998 - Sheffield, UK.
- [47]- Y. Wang and J. Ohwaki, Appl. Phys. Letters, **63**, 3268 (1993).
- [48]- P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, J. Appl. Phys., **78**(11), 6367-74 (1995)
- [49]- M.J. Dejneka, J. Non-Cryst. Sol., **239**(1/3), 149 (1998).
- [50]- P.A. Santa-Cruz- Tese de Doutorado, Orsay- França- 1995.

- [51]- S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant and J. Dexpert-Ghys, J. Non. Cryst. Sol., **197**, 8-18 (1996)
- [52]- S.J.L. Ribeiro, P. Goldner and F. Auzel, J. Non-Cryst. Sol., **219**, 176 (1997).
- [53]- S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Sol., **49**, 103-116 (1982).
- [54]- M.K. Murthy and E.M. Kirby, Phys. Chem. Glasses, **5**(5), 144 (1964).
- [55]- A. Margaryan and M.A. Piliavin, "Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy, and Properties", Artech House, Boston-London, 1993.
- [56]- N.M. Arutunyan, R.M. Organessyan and V.D. Chalilev, J. Phys. Chem. Glasses, **12**(5), 579-82 (1986).
- [57]- N.M. Arutunyan, Proceedings of the "XVIII International Congress on Glass"- July 5-10/1998. D1 p. 91.

CAPÍTULO – 2

2.1- Preparação das Amostras

2.1.1- Metagermanato de Chumbo (PbGeO_3)

A preparação do metagermanato de chumbo, PbGeO_3 , a partir de reação de estado sólido entre PbO e GeO_2 é dificultada devido a uma conjunta, e as vezes preferencial, formação de poligermanatos de fórmula geral $x\text{GeO}_2-y\text{PbO}$. As diferentes temperaturas de síntese mencionadas na literatura [1-3] indicam que o equilíbrio neste sistema não é estabelecido facilmente.

A Figura 2.1 apresenta 3 diagramas de fases no sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ diferentes, adaptados de [1,3], mostrando que existe controvérsias quanto aos possíveis compostos estequiométricos que podem ser obtidos.

Dois fatores principais podem ser responsáveis pela formação conjunta de vários poligermanatos diferentes.

O primeiro fator está relacionado diretamente com a disponibilidade e posterior arranjo dos tetraedros $[\text{GeO}_4]$ num certo ponto do espaço. Durante a reação química o fluxo dos componentes de partida deve ser facilitado pelas condições da difusão. A estrutura dos poligermanatos inclui o compartilhamento de tetraedros $[\text{GeO}_4]$ por faces e arestas e é relativamente fácil de se formar preferencialmente ao metagermanato. Para o caso do metagermanato precisa-se que sejam compartilhados apenas os vértices (a estrutura do PbGeO_3 é melhor descrita no item 2.3) dos poliedros o que requer um arranjo mais livre destes no espaço reacional. Essa acomodação da estrutura é cinética e são necessários maiores tempos de aquecimento para formar o metagermanato.

O segundo fator está relacionado com o aspecto termodinâmico da formação de metagermanato. Assim, com o intuito de direcionar o processo evitando a orientação aleatória, pode ser utilizado o germe do composto isoestrutural ao PbGeO_3 . Em outras palavras, trata-se da orientação do processo para um arranjo desejável. Com esta finalidade é empregada a alamosita (PbSiO_3), um metasilicato de estrutura bem próxima. Neste caso, o crescimento epitaxial sobre o germe fornece um núcleo reacional dominante.

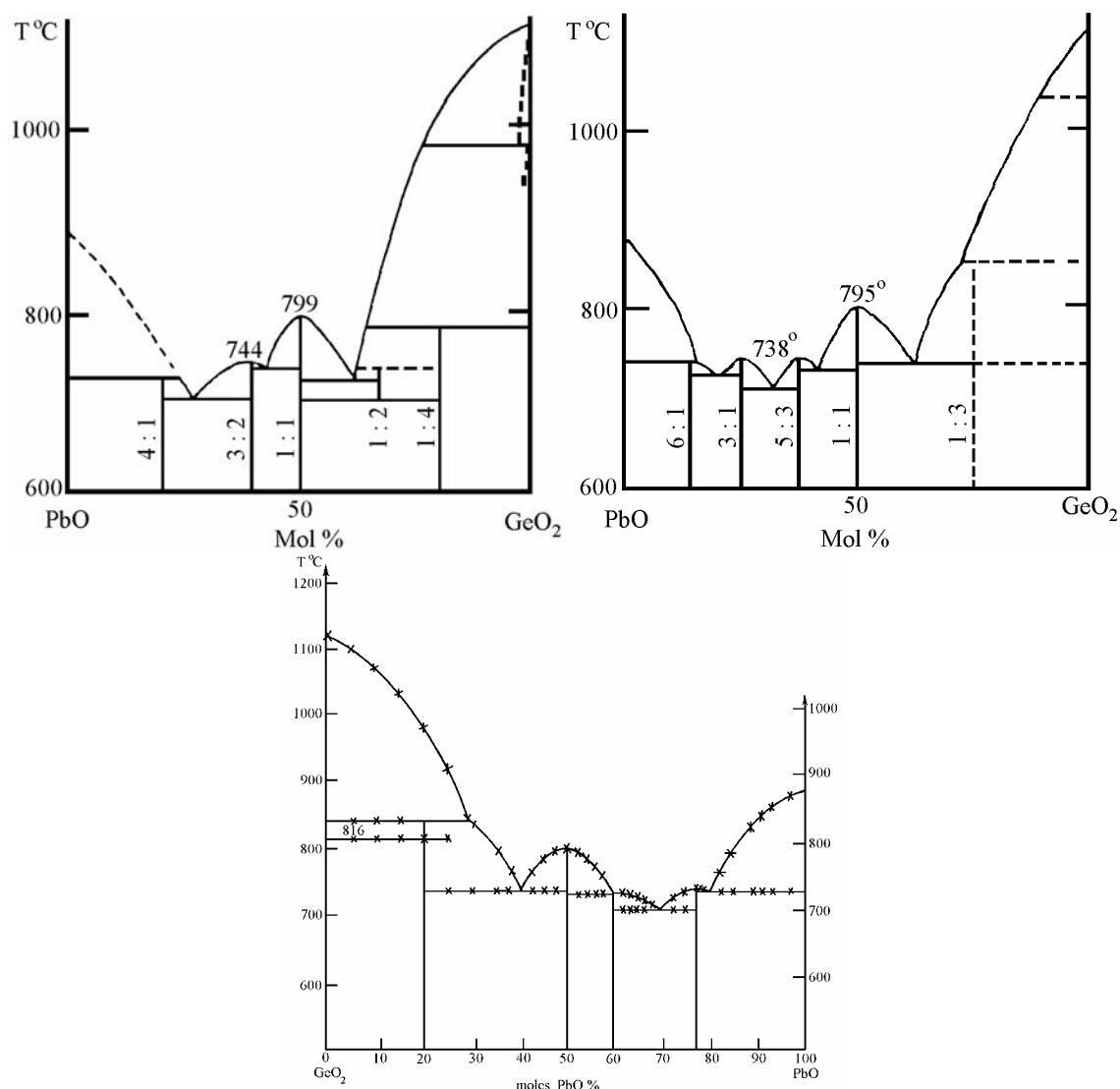


Figura 2.1- Diagramas de Fases para o sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO}$. Os superiores foram adaptados de [1] e o inferior de [3].

Baseando-se nestas considerações foram realizados alguns experimentos com o objetivo de se obter o metagermanato de chumbo. Primeiramente, fez-se uma pastilha da mistura de $\text{GeO}_2\text{:PbO}$ na relação estequiométrica 1:1, previamente homogeneizada em meio de *n*-heptano, e variou-se o tempo de sinterização a temperatura de 600 °C [4]. Um outro caminho de se obter o PbGeO_3 se deu com a adição do germe de PbSiO_3 no meio reacional, devido a semelhança estrutural.

Os resultados mostraram que o uso do germe não influi na formação do germanato desejado, ocorrendo assim a formação de uma mistura de poligermanatos de fórmula geral $x\text{GeO}_2\text{-yPbO}$ juntamente com o metagermanato. No entanto, o tempo de aquecimento acima de 82 horas seguido de várias reomogeneizações permitiu se obter a fase PbGeO_3 .

monoclínica sem ser contaminada com poligermanatos. O difratograma de pó de raios X do produto final concorda com o conjunto de intensidades e distâncias interplanares publicadas na literatura [5].

O fluxograma da Figura 2.2 apresenta as etapas de preparação do PbGeO_3 .

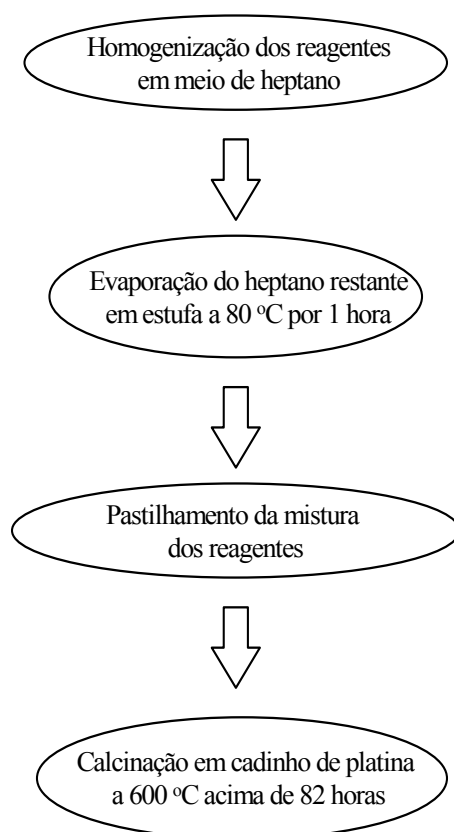


Figura 2.2- Fluxograma das etapas de preparação do PbGeO_3

Contudo, as dificuldades enfrentadas na preparação do PbGeO_3 cristalino incentivaram a busca de um método alternativo mais rápido e com pouca ou nenhuma contaminação com poligermanatos. Com esse objetivo, preparou-se o metagermanato de chumbo vítreo pelo método convencional de preparação de vidros óxidos, como já proposto na literatura por Yamaguchi et al [6]. A preparação foi realizada através da fusão dos reagentes em cadinho de platina a 850 °C por um período de 30 minutos.

O PbGeO_3 na forma vítrea apresenta apenas uma transformação exotérmica na temperatura de 442 °C (T_p) relacionada a formação apenas do metagermanato cristalino, observado pela curva de DSC apresentada na Figura

2.3. Além do pico exotérmico as temperaturas de transição vítrea (T_g) e início de cristalização (T_x) também podem ser observados nas temperaturas de 370 e 420 °C, respectivamente. As temperaturas características (T_g e T_x) foram obtidas através da intersecção da linha base com a tangente da curva, como indicado na Figura 2.3.

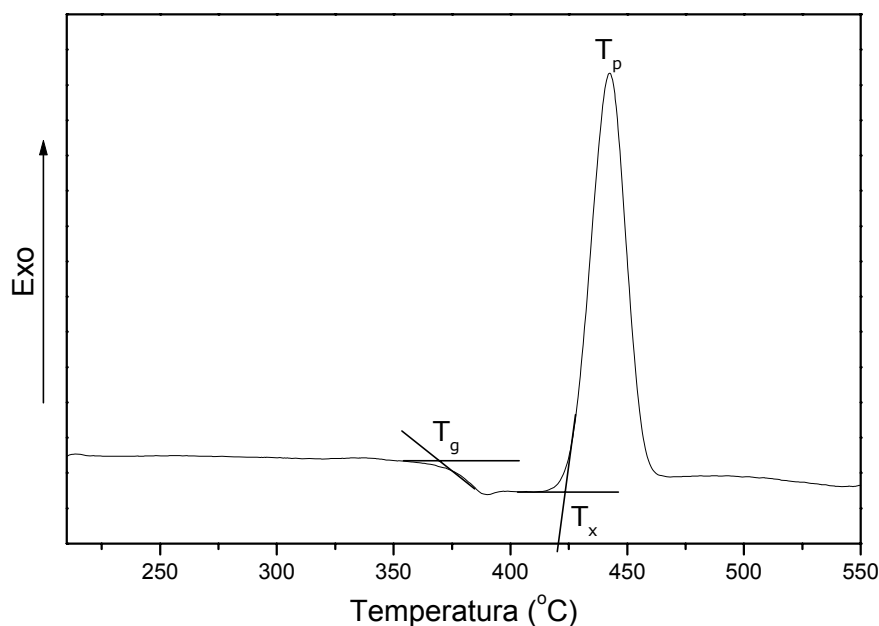


Figura 2.3- Curva de análise térmica exploratória diferencial do PbGeO_3 vítreo

Foi realizado um tratamento térmico por um período de 24 horas na temperatura de cristalização utilizando-se da técnica de difração de raios X para identificação da fase cristalina formada.

A Figura 2.4 apresenta o difratograma do produto de cristalização do PbGeO_3 vítreo.

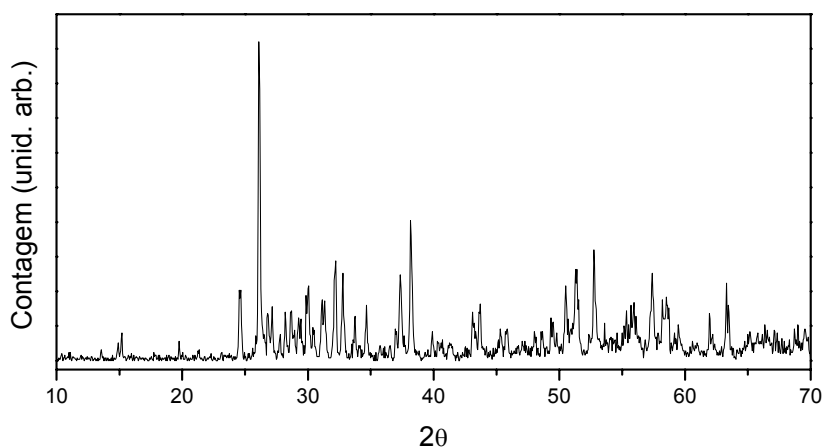


Figura 2.4- Difractograma do PbGeO_3 cristalino obtido após cristalização do PbGeO_3 vítreo

Observa-se que da cristalização de um vidro com composição estequiométrica $1\text{PbO}-1\text{GeO}_2$ obtém-se a fase PbGeO_3 sem contaminação pela presença de outros germanatos.

2.1.2- Vidros

2.1.2.1- Domínio Vítreo no Sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$

Na síntese das amostras, foram utilizados reagentes de alta pureza (PbF_2 - 99,99% e CdF_2 - 99,99% da Aldrich) e o PbGeO_3 vítreo preparado com descrito no item 2.1. Os reagentes de partida foram primeiramente pesados e bem homogeneizados em almofariz de ágata utilizando *n*-heptano como meio homogenizante por um tempo de aproximadamente 20 minutos. A mistura dos reagentes, após a homogenização, foi colocada em estufa a 80 °C por um período de 1 hora com o objetivo de se eliminar o *n*-heptano restante. Os pós, então, foram levados em cadinho de Pt/Au para forno a 800 °C por 30 minutos. Após este tempo as amostras foram rapidamente vertidas e prensadas entre duas placas de cobre. Dessa maneira os vidros são obtidos na forma de placas finas. **Para as amostras cuja composição se localiza no centro do domínio vítreo, vidros bastante estáveis podem ser obtidos com dimensões de 20 x 10 x 5 mm em molde de grafite ou latão.** Não foram realizados recozimentos nesta primeira etapa de preparação pois a finalidade era a determinação do domínio vítreo no diagrama de composições para o sistema em estudo. Íons terras raras (Eu^{3+} e Er^{3+}), quando utilizados, foram introduzidos na forma dos óxidos na concentração de 0,5 % em mol.

O fluxograma da Figura 2.5 apresenta as etapas de preparação das amostras.

Amostras vítreas e homogêneas foram obtidas no sistema $x\text{PbGeO}_3\text{-}y\text{PbF}_2\text{-}z\text{CdF}_2$ dentro do limite de composições $40 < x < 100$, $0 < y < 50$ e $0 < z < 60$ em mol %. Todas as amostras foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios X, análise química de íons fluoretos e medidas de densidade.

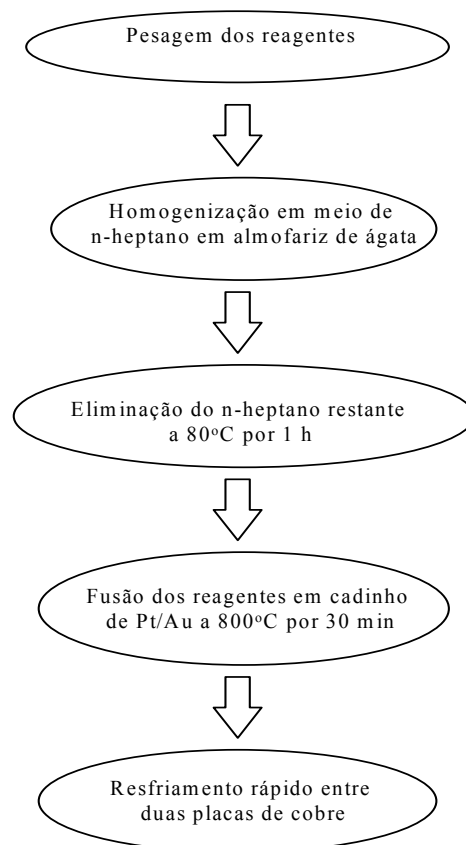


Figura 2.5- Fluxograma ilustrando as etapas da preparação das amostras

A Figura 2.6 apresenta o domínio vítreo dentro do diagrama de composições para o sistema em estudo. Como é possível observar os pontos no diagrama indicam amostras vítreas, vitrocerâmicas e cerâmicas. As amostras consideradas vidros apresentaram temperatura de transição vítrea (T_g) nas curvas DSC e nenhuma reflexão característica de material cristalino nos difratogramas de raios X. As vitrocerâmicas opacas foram caracterizadas por apresentarem T_g e reflexões nos difratogramas de raios X, enquanto as amostras que apresentaram reflexões características de material cristalino e ausência de T_g foram denominadas cerâmicas.

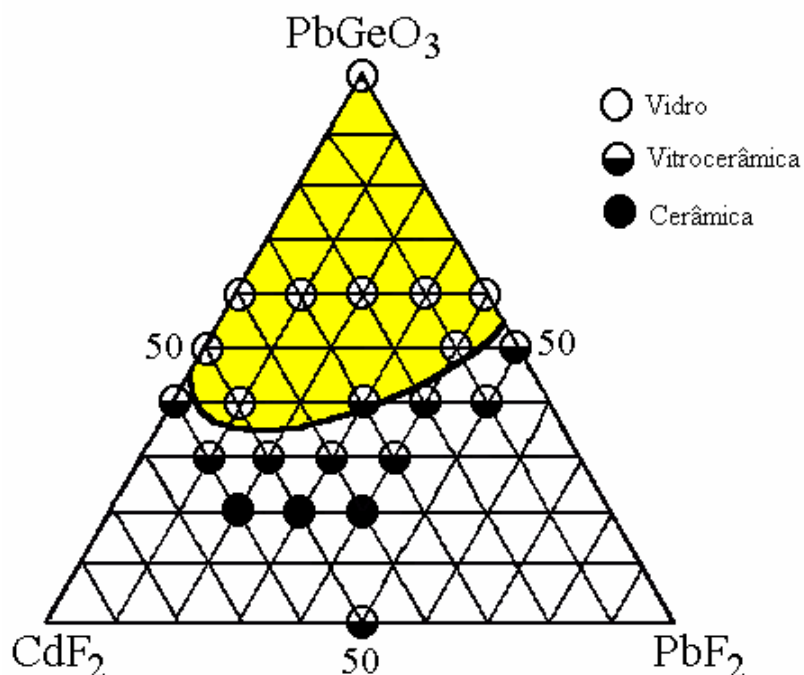


Figura 2.6- Diagrama de composições para o sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$, ilustrando a região onde há formação de vidros

Na tabela II.1 estão apresentadas as amostras estudadas juntamente com suas composições (em mol%) e suas características de acordo com os critérios acima citados.

A coloração das amostras vítreas varia de marrom-claro a amarelo-claro dependendo das concentrações de cádmio e chumbo nas composições de partida. Observa-se também que a viscosidade do material fundido, para todas as composições, é muito baixa.

É possível observar pelo diagrama da Figura 2.6 que o limite de formação vítrea para o sistema pseudobinário $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2$ está localizado na razão 1:1, concordando com resultados da literatura [7]. Com a adição de CdF_2 ao sistema tem-se um aumento na região que limita a formação dos vidros. É interessante notar a possibilidade de formação da vitrocerâmica translúcida de composição $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{CdF}_2$ que possui temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 273°C . Pela técnica de difração de raios X pôde-se identificar a cristalização de uma solução sólida de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$.

As amostras T3 e T3-1 se diferenciam na forma de introdução dos óxidos de chumbo e germânio. Na amostra T3 chumbo e germânio estão na forma do vidro PbGeO_3 enquanto que na amostra T3-1 os óxidos foram introduzidos separadamente. Isto foi realizado para estudar a retenção de íons fluoretos, pois

de acordo com a literatura [8,9] vidros nos sistemas fluorossilicatos e fluoroboratos apresentam, durante a sua preparação, liberação de um gás. Este assunto será melhor discutido em item posterior.

Tabela II.1- Composições das amostras estudadas (em mol %)

Amostras	PbGeO ₃	PbF ₂	CdF ₂	GeO ₂	PbO	Características
T1	60	40				vidro transparente
T2	60	30	10			vidro transparente
T3	60	20	20			vidro transparente
T3-1		20	20	30	30	vidro transparente
T4	60	10	30			vidro transparente
T5	60		40			vidro transparente
T6	50		50			vidro transparente
T7	40	10	50			vidro transparente
T8	50	40	10			vidro transparente
T9				50	50	vidro transparente
T10	50	50				vitrocerâmica opaca
T11	40	50	10			vitrocerâmica opaca
T12	40	40	20			vitrocerâmica opaca
T13	40	30	30			vitrocerâmica opaca
T14	30	40	30			vitrocerâmica opaca
T15	30	30	40			vitrocerâmica opaca
T16	30	20	50			vitrocerâmica opaca
T17	30	10	60			vitrocerâmica opaca
T18	20	20	60			cerâmica
T19	20	30	50			cerâmica
T20	20	40	40			cerâmica
T21	40		60			vitrocerâmica opaca
T22		50	50			vitrocerâmica translúcida

2.1.2.2- Densidades

Os valores de densidade foram obtidos das amostras pulverizadas e na forma de “bulk” utilizando um picnômetro de hélio (AccuPyc 1330 V2.02).

A tabela II.2 apresenta os resultados de densidades obtidas para algumas amostras do sistema em estudo.

Tabela II.2- Densidade das amostras e padrões

Amostras	Densidades (g/cm ³)
GeO ₂ hexagonal	4,09
GeO ₂ tetragonal	6,16
PbGeO ₃ vítreo	6,84
T1	7,66
T2	7,40
T3	7,17
T3-1	7,16
T4	6,92
T5	6,83
T6	6,75
T7	6,68
T8	7,53

Observa-se pelos resultados descritos na tabela acima que com o aumento da quantidade de chumbo na matriz vítrea a densidade também aumenta.

Vidros apresentando densidades de até 7,60 g/cm³ podem ser obtidos.

2.1.2.3- Análises de Íons Fluoreto

Como mencionado na literatura, a preparação de amostras vítreas em sistemas fluorossilicatos [8] e fluoroboratos [9] ocorre a liberação de um gás, o qual os autores relacionam com a evaporação de gás flúor. Para o sistema em estudo neste trabalho, como já descrito anteriormente, observa-se a liberação de um gás de coloração branca. Como sugerido por alguns autores [10,11] que estudaram vidros em sistemas binários de fluorogermanatos (GeO₂-RF_x) o gás liberado pode estar relacionado a evaporação de fluoretos de germânio (GeF, GeF₂ e GeF₄) os quais são altamente voláteis [10]. Com o objetivo de diminuir esta perda na

estequiometria do sistema os mesmos autores sugerem a utilização do óxido de germânio na forma de metagermanatos, tetragermanatos ou na forma de complexos de algum outro elemento.

Dentre vários métodos para a determinação de íons fluoretos, tais como gravimétricos, titulométricos, colorimétricos, potenciométricos, condutimétricos e cromatográficos, foi escolhido a técnica do eletrodo íon seletivo para flúor, que se enquadra dentro dos métodos potenciométricos. A característica de possuir uma maior seletividade e fácil operação predominou sobre os outros métodos. Os resultados observados nas análises podem ser afetados pela força iônica da solução e a presença de compostos que agem como agentes complexantes de fluoreto, por exemplo, íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} . Estes efeitos, na prática são minimizados pela adição de uma solução estabilizadora que ajusta o pH do meio, a força iônica devido a presença de alguns eletrólitos adicionais além de possuir agentes descomplexantes de íons fluoretos [11].

Esta técnica necessita a utilização de soluções padrão de concentrações diferentes de íons fluoretos objetivando a obtenção de uma curva de calibração.

Para se obter a curva de calibração de íons fluoretos foram preparadas algumas soluções de NaF, PbF_2 , CdF_2 e a mistura estequiométrica PbF_2 - CdF_2 em meio de ácido nítrico com concentração molar de 2×10^{-1} , 2×10^{-2} , 2×10^{-3} e 2×10^{-4} . As amostras foram pesadas, solubilizadas e colocadas em balões volumétricos de polietileno (50 mL) na concentração aproximada de 2×10^{-3} molar. Valor este, considerado pelo manual do eletrodo, como sendo o que promove a melhor resposta. A solução escolhida para se obter a curva de calibração foi a de PbF_2 - CdF_2 , por possuir os fluoretos que faziam parte das amostras.

Utilizou-se a solução TISAB III (do inglês Total Ionic Strength Adjustment Buffer) como estabilizadora. Tal solução foi preparada por adição de 57 mL de ácido acético glacial (Merck P.A.), 58,0g de cloreto de sódio (Merck P.A.) e 4,0g de ácido 1,2-ciclohexadiaminotetraacético (CDTA) em 500 mL de água destilada sob agitação constante. Em seguida o pH da solução foi ajustado para valores entre 5,3 e 5,5 com adição de NaOH 6M, e o volume completado para 1 L. A força iônica da solução é 2 M. A solução foi armazenada em frasco de polietileno na geladeira.

As leituras potenciométricas para a determinação de íons fluoretos foram realizadas utilizando-se um eletrodo íon seletivo de fluoreto e eletrodo de

calomelano saturado como referência. A solução para a leitura foi preparada adicionando-se 10 mL de solução contendo amostra ou padrão e 10 mL de solução TISAB III, em copinhos de plástico descartáveis. Os eletrodos foram lavados com água destilada após cada leitura.

A Tabela II.3 apresenta os resultados das concentrações de íons fluoretos para as amostras estudadas.

Tabela II.3- Resultados de análises de íons F^- nos vidros identificados na Tabela II.1.

Amostra	[F] molar teórica ($\times 10^{-3}$)	[F] molar experimental ($\times 10^{-3}$)	% de fluoreto em relação amostra inicial
T1	2,00	1,70	85
T2	2,00	1,56	78
T3	2,00	1,44	72
T3-1	2,00	1,00	50
T4	2,00	1,44	72
T5	2,00	1,70	87
T6	2,00	1,70	85
T7	2,00	1,70	85
T8	2,01	1,50	75
T10	2,00	1,63	82
T11	2,00	1,70	85
T12	2,01	1,56	78
T13	2,00	1,70	85
T14	2,00	1,84	92
T15	2,02	1,50	74
T16	2,00	1,70	85
T17	2,02	1,70	84
T18	2,00	1,77	89
T19	2,00	1,84	92
T20	2,00	1,84	92
T21	2,01	1,77	88

Dependendo da composição das amostras observa-se uma perda de íons fluoretos entre 28 e 8 %. A suposição relatada na literatura [10,11] de que a utilização de GeO_2 na forma de germanatos ao contrário do uso do óxido separadamente pode ser comprovada observando os resultados obtidos para as amostras T3 e T3-1 que diferem somente na natureza do precursor para os átomos de germânio.

Observando os resultados obtidos para as amostras T1, T2, T3, T4 e T5 nota-se que com a introdução simultânea de PbF_2 e CdF_2 (amostras T2, T3 e T4) ocorre uma maior perda de íons fluoretos ao contrário do que se observa quando apenas um fluoreto faz parte da composição (amostras T1 e T5). Isto pode ser observado na Figura 2.8.

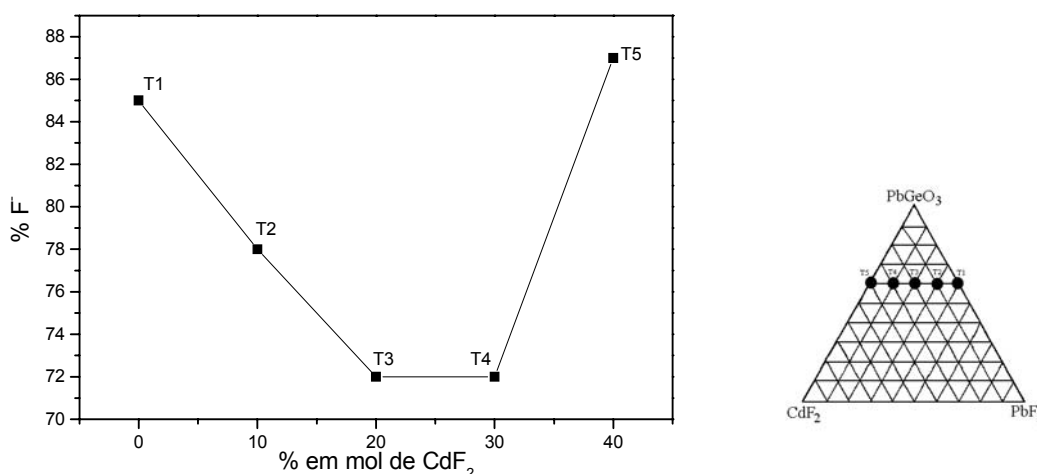


Figura 2.8- Variação da % de íons F^- em função da concentração de CdF_2

Outra observação importante a ressaltar é que a concentração de íons fluoretos que permanecem no material após a fusão aumenta quando se diminui a quantidade de PbGeO_3 . Esta característica está ilustrada nos resultados obtidos para as amostras T3, T13 e T20, as quais possuem composições 60PbGeO_3 - 20PbF_2 - 20CdF_2 , 40PbGeO_3 - 30PbF_2 - 30CdF_2 e 20PbGeO_3 - 40PbF_2 - 40CdF_2 , respectivamente.

2.1.2.4- Processamento

Shelby et al [13] discutiram o problema da perda de íons fluoretos dependendo do tempo de fusão utilizado na preparação de vidros no sistema

GeO₂-PbO-PbF₂. Para isto estudaram a evolução de alguns parâmetros em função de tempos de fusão, tais como temperatura de transição vítrea (T_g), densidade, condutividade iônica e o parâmetro (T_x-T_g), concluindo que a evaporação de fluoretos afeta drasticamente tais parâmetros.

Neste trabalho, com o objetivo de se avaliar a perda de íons fluoretos em função do tempo de fusão, a amostra de composição 60PbGeO₃-20PbF₂-20CdF₂ (T3) foi escolhida e fundida a 800 °C retirando material em 5, 10, 15 e 30 minutos. As soluções preparadas para análise seguiram as mesmas etapas descritas no item análise de íons fluoretos por eletrodo íon seletivo. A Tabela II.4 apresenta os resultados obtidos na análise. As amostras foram caracterizadas também pelas técnicas de análise térmica (DSC) e espectroscopia vibracional (IV e Raman).

As amostras preparadas apresentaram temperaturas de transição vítrea (T_g) que poderemos observar mais adiante pelas curvas DSC. Contudo, a amostra preparada num período de 5 minutos de fusão não permaneceu transparente possuindo coloração esbranquiçada em contraste com as outras que permaneceram transparentes com coloração levemente amarelada.

Tabela II.4- Resultados da análise de íons F⁻ variando o tempo de fusão da amostra T3

Tempos de fusão (minutos)	[F] molar teórica (x10 ⁻³)	[F] molar exp. (x10 ⁻³)	% de fluoreto retida
5	2,02	1,92	95
10	2,00	1,84	92
15	2,04	1,63	80
30	2,00	1,44	72

A retenção de íons fluoretos dentro da matriz vítrea é muito dependente do tempo de fusão que se utilizou para a preparação dos vidros. Observa-se, pela Figura 2.9 e Tabela II.4, a drástica evaporação de fluoretos à medida que o tempo de fusão se eleva. Estes resultados indicam a grande dificuldade de se manter a estequiometria do sistema e as condições mais favoráveis na preparação no sistema fluorogermanatos.

Deve-se utilizar os menores tempos possíveis na preparação destes materiais em conjunto com as menores temperaturas, para minimizar tal problema.

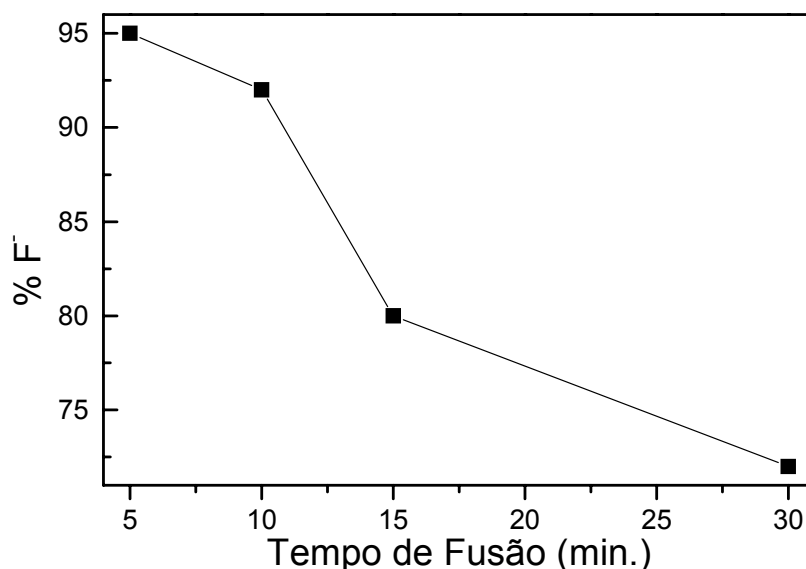


Figura 2.9- Dependência da % de íons F^- com o tempo de fusão da amostra T3

Na Figura 2.10 estão ilustradas as curvas DSC para a amostra T4 fundida em diferentes tempos, juntamente com a curva do $PbGeO_3$ vítreo. As temperaturas características T_g e T_x foram obtidas como indicado no item 2.1.1. No tempo de 5 minutos (curva (a)) observa-se uma transformação endotérmica na região de 320 a 365 °C determinando a T_g do material em 334 °C. Entre 366 e 410 °C há um pico exotérmico pouco intenso e largo com máximo de 382 °C. Na região de maiores temperaturas entre 325 e 500 °C forma-se um pico exotérmico bem definido, caracterizando uma temperatura de cristalização, o qual possui um máximo em 469 °C. Com o aumento de tempo de fusão para 10 minutos o primeiro e segundo picos exotérmicos tornam-se mais intensos porém com seus máximos localizados em menores temperaturas, 309 e 459 °C. A T_g se encontra em 273 °C.

Para um tempo de fusão de 15 minutos a transformação endotérmica (T_g) localiza-se em 275 °C e o primeiro pico exotérmico se torna mais definido e localizado a temperaturas mais elevadas possuindo máximo em 338 °C. Entretanto, juntamente com a segunda transformação exotérmica localizada na região de 400 a 480 °C, a qual se tornou mais alargada em relação aos tempos anteriores, possui um ombro em 430 °C e um desdobramento iniciando a formação de um terceiro pico. Com 30 minutos de fusão a T_g (transformação endotérmica) continua a se deslocar para regiões de maiores temperaturas (279

°C) juntamente com um aumento e alargamento do primeiro pico exotérmico, o qual possui máximo em 338 °C. O desdobramento que ocorreu no segundo pico exotérmico para o tempo de fusão de 15 minutos se torna mais visível com o tempo de 30 minutos.

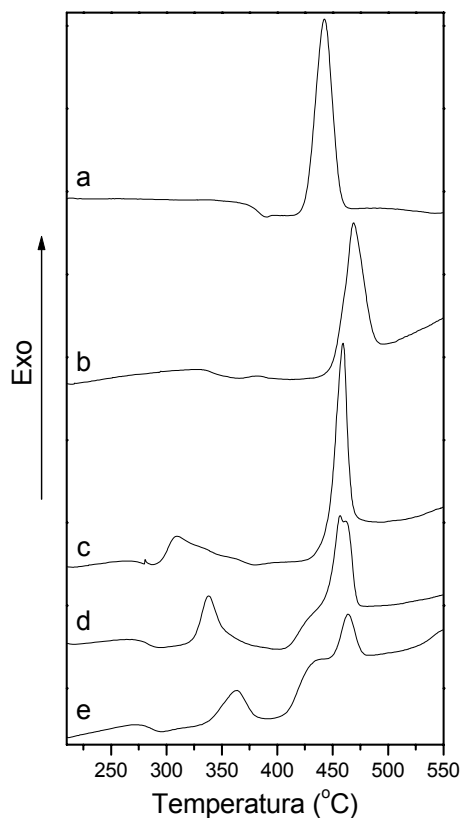


Figura 2.10- Curvas de análise térmica exploratória diferencial para: (a) vidro PbGeO₃ e amostra T3 com diferentes tempos de fusão a 800 °C: (b) 5, (c) 10, (d) 15 e (e) 30 minutos

A Figura 2.11 apresenta os espectros de absorção no IV dos diferentes tempos de fusão da amostra T3. Observa-se que na região onde ocorre o estiramento assimétrico das ligações Ge-O-Ge, entre 1000 e 590 cm⁻¹, presentes na matriz vítrea se desloca para menores frequências quando o tempo de fusão se eleva. No entanto, a região que apresenta os estiramentos assimétricos das ligações Ge-O-Ge, localizada em menores energias, não sofre variações significativas em relação ao seu máximo.

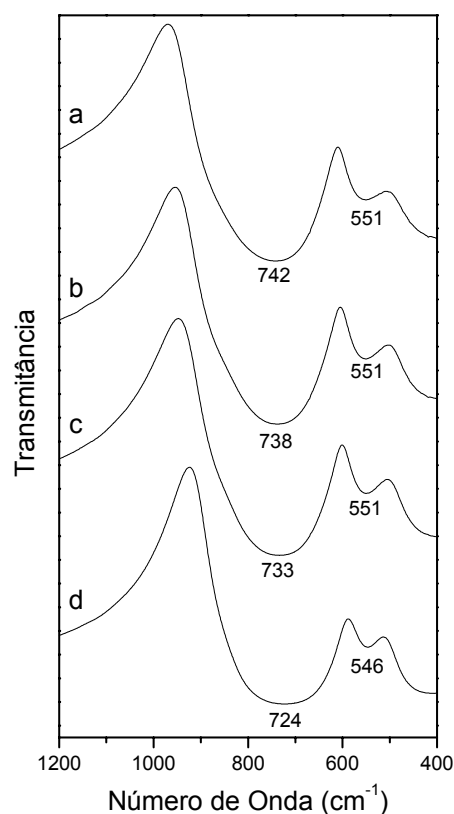


Figura 2.11- Espectros de absorção no IV para a amostra T3 com diferentes tempos de fusão a 800 °C: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 30 minutos

Os espectros Raman estão ilustrados na Figura 2.12. Observa-se que para o espectro relacionado ao tempo de fusão de 5 minutos há uma linha bem definida com máximo em 252 cm^{-1} e duas bandas alargadas localizadas na região de 400 a 900 cm^{-1} . Com o aumento do tempo de fusão a banda em 252 cm^{-1} desaparece e ocorre um deslocamento das primeiras bandas em direção a frequências maiores. Ao contrario, a banda localizada entre 600 e 900 cm^{-1} desloca-se para menores energias.

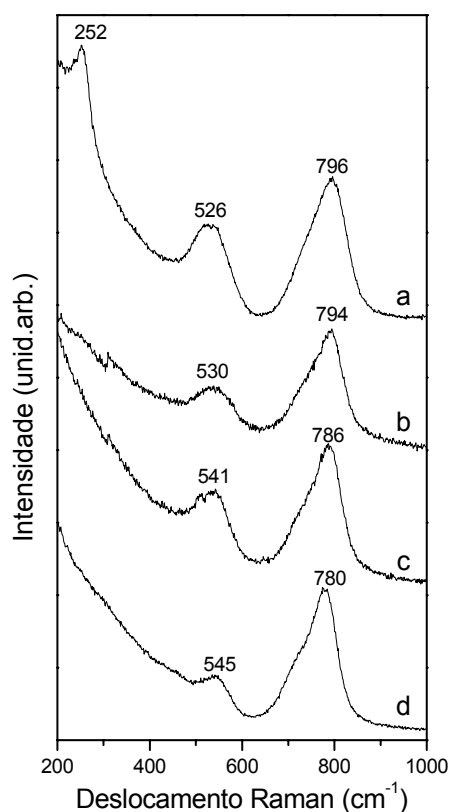


Figura 2.12- Espectros Raman para a amostra T3 com diferentes tempos de fusão a 800 °C: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 30 minutos

De acordo com os resultados obtidos das curvas DSC observa-se que a temperatura de transição vítrea (T_g), para a amostra fundida durante 5 minutos, possui um valor maior em relação às T_g dos outros tempos de fusão (10, 15 e 30 minutos). **Este valor de T_g mais elevado indica que a matriz vítrea pode estar sendo constituída principalmente por germanatos de chumbo, pois o tempo de fusão não foi suficiente para que ocorra a dissolução dos fluoretos na matriz vítrea. Isto comprova a opacidade da amostra e sua coloração branca. A presença de uma linha bem definida no espectro Raman a 252 cm^{-1} relacionada à ligação Pb-F do $\beta\text{-PbF}_2$ indica que este é o único fluoreto não dissolvido na matriz.**

Os deslocamentos observados nas bandas mais intensas localizadas em regiões de maiores frequência nos espectros de transmissão no IV podem estar relacionados a uma crescente despolimerização da matriz vítrea, causando assim um aumento na formação de oxigênios terminais (Ge-O-).

Com o aumento do tempo de fusão a formação de uma transformação exotérmica, próxima a T_g , observada na curva DSC, a qual está vinculada à

cristalização do β -PbF₂ segundo estudos realizados por Hirao et al [14], e o desaparecimento da banda relacionada a ligação Pb-F no espectro Raman indicam que o fluoreto de chumbo foi dissolvido pela matriz vítrea. A transparência das amostras é mais uma constatação deste efeito.

2.2- Análise Térmica

Com o objetivo de se obter as temperaturas características de um material vítreo, como as temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e de máximo de cristalização (T_p), utilizou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) com equipamento da Thermal Analyst modelo 3100. As temperaturas de T_g e T_x foram obtidas como descrito no item 2.1.1.

As amostras foram pulverizadas e peneiradas com granulometria inferior a 37 μ m, pesadas (~10 mg) e colocadas em porta amostra de alumínio fechados, com objetivo de evitar o desgaste do aparelho devido a liberação de gases da amostra. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto em atmosfera de N₂ varrendo uma faixa de 200 a 550 °C.

Na Tabela II.5 estão apresentadas as temperaturas características das amostras vítreas estudadas e suas faixas de temperatura (T_x - T_g). Tal intervalo determina o quanto pode-se trabalhar a amostra sem que ocorra a cristalização. Portanto, quanto maior este valor mais estável o vidro frente a cristalização.

Tabela II.5- Temperaturas Características e Parâmetro de Estabilidade (T_x - T_g); T_g - temperatura de transição vítrea; T_x - temperatura de início de cristalização; T_p - máximo do pico de cristalização

Amostra	T_g	T_x	T_p	T_x - T_g
T1	227	270	296	43
T2	256	307	331	51
T3	279	338	363	59
T4	301	442	477	141
T5	321	451	474	130
T6	316	389	412	73
T7	272	295	304	23
T8	233	277	299	44
T9	370	420	442	50

A Figura 2.13(I) apresenta as curvas de DSC dos vidros de composição $60\text{PbGeO}_3-(40-x)\text{PbF}_2-x\text{CdF}_2$, onde $x = 0, 10, 20, 30$ e 40 % em mol. Na Figura 2.13(II) está representada a variação da T_g em função do aumento da concentração de CdF_2 .

Observa-se para a amostra T1 que há uma transformação endotérmica a 227°C relacionada a transformação do material vítreo para um estado metaestável denominado líquido super resfriado. Esta temperatura é a de transição vítrea (T_g). Para esta amostra também é possível notar a existência de duas transformações exotérmicas. A primeira se localiza entre 260 e 320°C com máximo em 296°C . Este pico caracteriza-se por possuir um formato largo. Outra região que possui outra transformação compreende a faixa de temperatura de 320 a 365°C . Tal transformação apresenta máximo em 340°C e formato mais definido com relação ao primeiro pico. Entre 490 e 550°C aparece um pico endotérmico bem pronunciado a 512°C relativo a fusão do material, que se cristalizou durante as transformações exotérmicas anteriores.

A amostra T2, onde 10 mol% de PbF_2 do vidro anterior são substituídos por 10 mol% de CdF_2 , ocorrem transformações semelhantes àsquelas presentes na amostra T1. A temperatura de transição vítrea pode ser observada em 256°C . A existência de duas transformações exotérmicas também é possível de ser observada. A primeira, com máximo em 331°C apresenta um formato alargado. A segunda, entre 360 e 426°C com máximo em 392°C é mais definida que a primeira.

A curva que apresenta a evolução térmica da amostra T3 apresenta diferenças, com as anteriores, com relação a quantidade de picos exotérmicos presentes. A evolução da curva com a temperatura apresenta, primeiramente, uma transformação endotérmica em 279°C determinando a T_g da amostra. Com a diferença de 30°C do final da T_g , inicia-se um pico exotérmico largo que possui um máximo em 363°C . Entre 400 e 485°C pode-se observar mais uma transformação exotérmica com máximo em 463°C . Um ombro bem definido a 439°C aparece juntamente com esta última transformação.

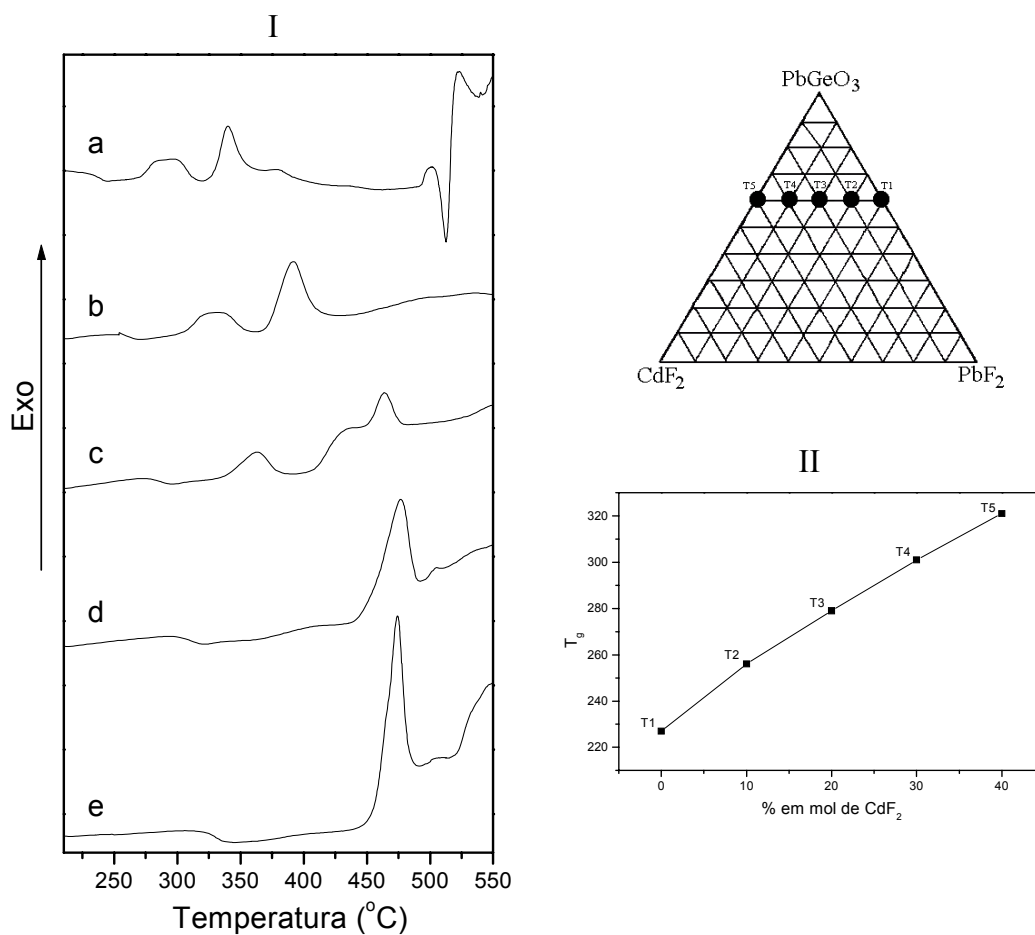


Figura 2.13-(I)- Curvas de análise térmica exploratória diferencial dos vidros: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4 e (e) T5
(II)- Evolução da T_g com aumento gradual da concentração de CdF_2 .

Na temperatura de 301 °C a amostra T4 apresenta a temperatura de transição vítrea. A mais de 100 °C após a T_g o primeiro pico exotérmico se inicia, terminando a 493 °C e passando por um máximo a 477 °C.

A amostra T5 possui uma curva de DSC similar à amostra anterior. A T_g , neste caso, se localiza em 321 °C. Uma transformação exotérmica pode ser observada como um pico bem definido entre 450 e 500 °C passando por um máximo a 474 °C.

Baseando-se nos dados coletados das curvas DSC dos vidros acima pode-se apontar algumas evoluções. **Com o aumento da concentração de CdF_2 é possível notar um aumento da temperatura de transição vítrea (Fig 2.13(II)), indicando que a estrutura vítrea torna-se mais rígida.** A primeira transformação exotérmica que observa-se nas amostras T1, T2 e T3 não aparece mais quando a concentração de CdF_2 supera ou se iguala a 30 % em mol. **Outra observação importante relaciona-se ao aumento da diferença de**

temperatura ($T_x - T_g$) que se pronuncia com o aumento da quantidade de CdF_2 (Fig. 2.14) até 30% (valor máximo) indicando uma maior resistência do vidro a devitrificação.. Após esse valor a diferença de ($T_x - T_g$) diminui.

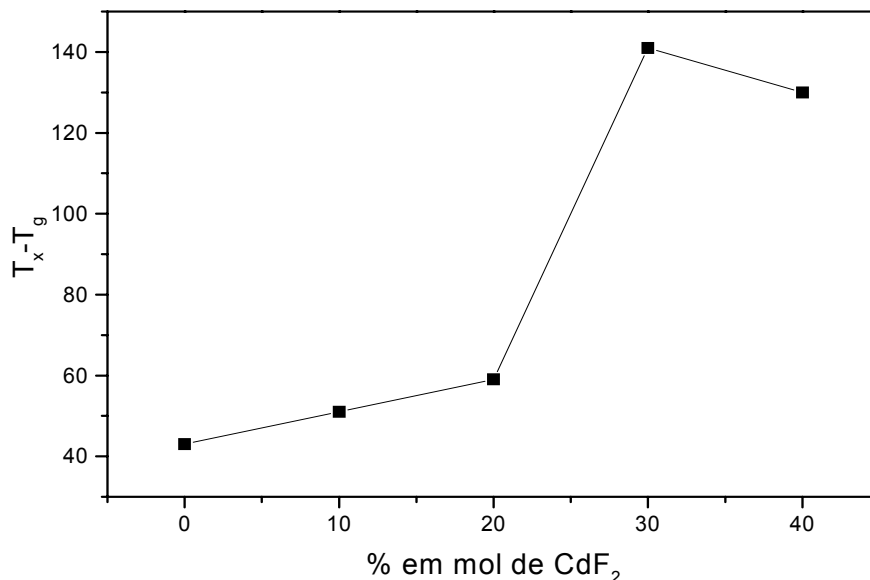


Figura 2.14- Evolução de ($T_x - T_g$) em função da concentração de CdF_2

2.3- Estrutura Local dos Vidros

A estrutura dos vidros foi obtida utilizando-se as técnicas de espectroscopia vibracional (Absorção no infravermelho e Espalhamento Raman) e de absorção de raios X (EXAFS).

Os espectros das amostras foram comparados com espectros de compostos padrões cristalinos que possuem estruturas bem definidas. Foram obtidos espectros para o GeO_2 nas formas tetragonal (estrutura “rutilo”), hexagonal (estrutura “quartzo”) e vítrea, além do composto PbGeO_3 nas formas cristalina (estrutura “alamosita”- PbSiO_3) e vítrea, para serem utilizados como padrões.

No GeO_2 hexagonal, isomorfo ao SiO_2 (quartzo), os átomos de oxigênio estão coordenados tetraédricamente com o metal e os tetraedros, por sua vez, estão ligados pelos vértices num arranjo completamente polimerizado. No polimorfo tetragonal, isomorfo ao TiO_2 (rutilo) os átomos de germânio estão coordenados por 6 átomos de oxigênio formando uma unidade estrutural octaédrica [10].

Para o composto padrão PbGeO_3 , isoestrutural ao PbSiO_3 (alamosita), a estrutura é de um composto monoclinico possuindo parâmetros de rede iguais a: $a = 11,469$, $b = 12,555$, $c = 7,236 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 113,3^\circ$. O grupo espacial para esse composto é $P112/b$. Nesta estrutura pode-se observar a existência de três sítios distintos para os átomos de germânio contendo diferentes distâncias de ligação Ge-O. Os átomos de germânio, no entanto, estão coordenados tetraedricamente com os átomos de oxigênio. Esses tetraedros, como no GeO_2 hexagonal, estão ligados entre si pelos vértices. Nesta estrutura há dois átomos de oxigênio terminais diferentemente do que ocorre com a estrutura do GeO_2 hexagonal onde todos os átomos de oxigênio estão em pontes.

Na Figura 2.15 estão apresentadas as estruturas básicas dos compostos GeO_2 hexagonal, tetragonal e PbGeO_3 monoclinico.

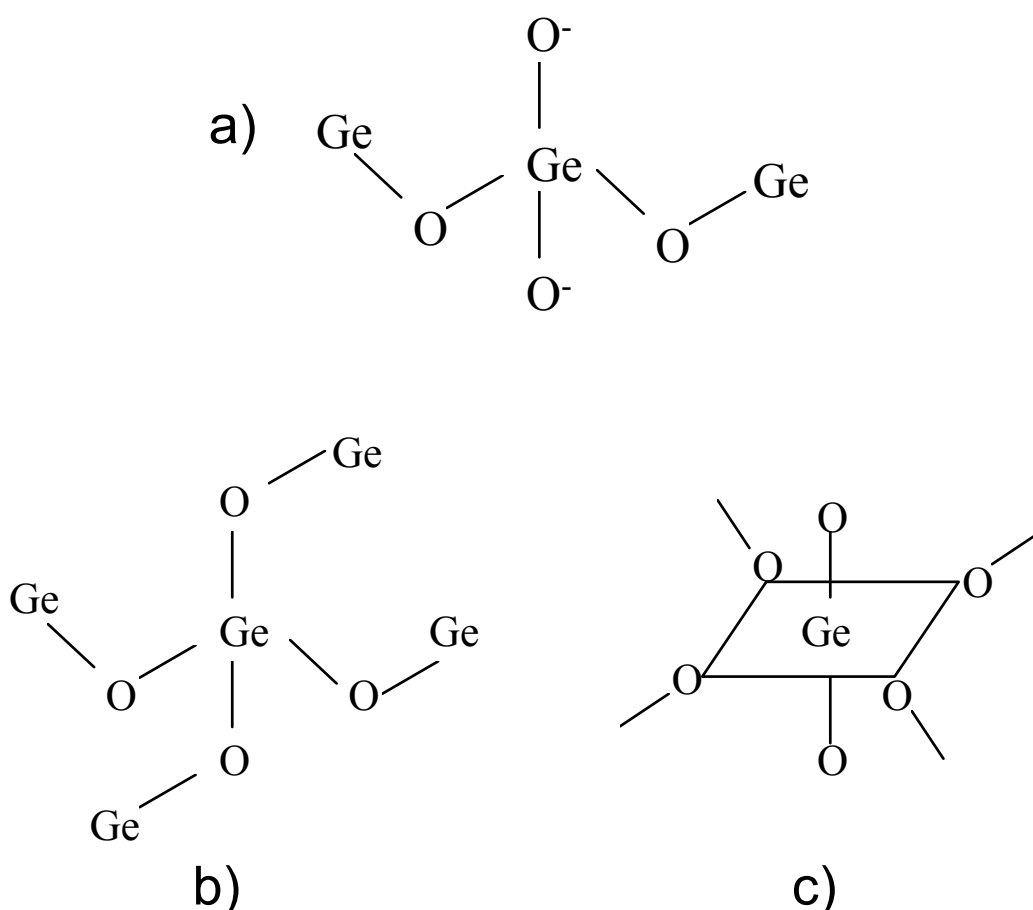


Figura 2.15- Estruturas básicas dos compostos cristalinos (a)- PbGeO_3 monoclinico, (b)- GeO_2 hexagonal e (c)- GeO_2 tetragonal

2.3.1- Espectros Vibracionais

2.3.1.1- Absorção no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético foram obtidos das amostras pulverizadas e dispersas em suporte de KBr, forma de pastilhas, utilizando-se espectrômetro PERKIN ELMER 2000 SERIES FTIR no intervalo de 2000-400 cm^{-1} .

A Figura 2.16 apresenta os espectros obtidos para os padrões cristalinos e vítreos utilizados na comparação das amostras vítreas cristalizadas.

Os espectros no IV dos compostos GeO_2 hexagonal e vítreo são semelhantes apresentando bandas características com máximos aproximadamente em 878 e 553 cm^{-1} e 880 e 554 cm^{-1} , respectivamente. A principal diferença entre os dois compostos está representada pela largura das bandas que é maior para a forma vítrea [10]. Esta comparação também é possível de ser feita para os compostos PbGeO_3 cristalino e vítreo. As bandas que apresentam maior intensidade nestes compostos estão presentes em 749 e 556 cm^{-1} para a forma cristalina e 750 e 546 cm^{-1} para o vidro.

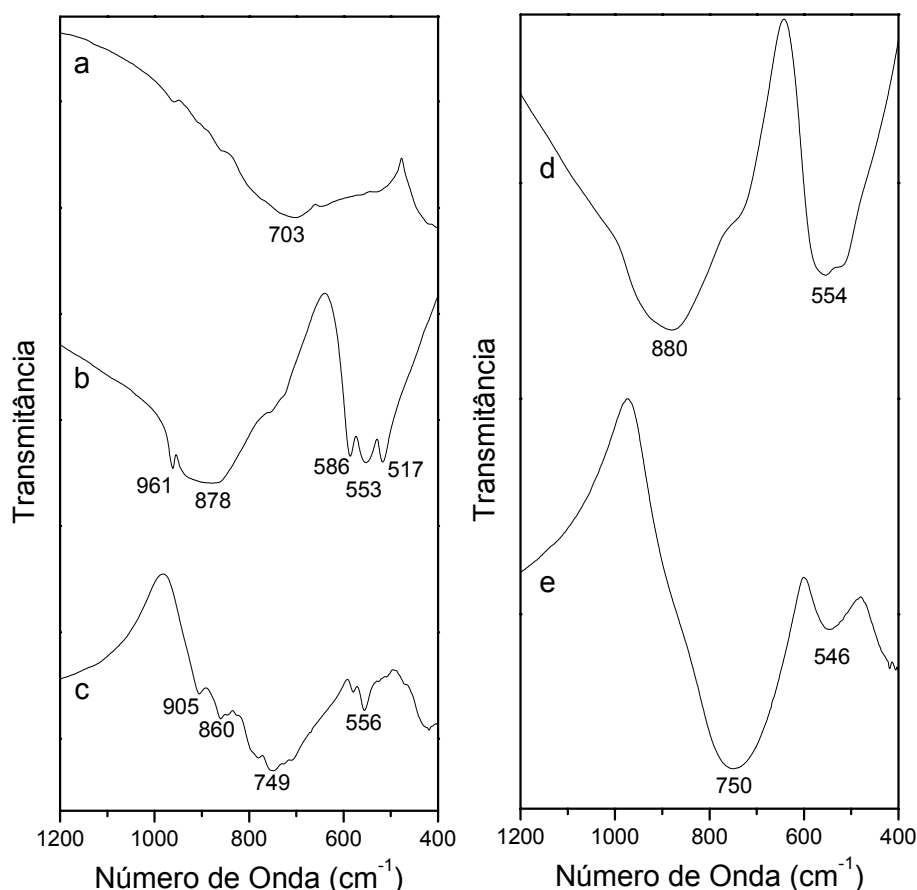


Figura 2.16- Espectros de absorção no IV para o GeO_2 -tetragonal (a), GeO_2 -hexagonal (b), metagermanato de chumbo (PbGeO_3) (c), GeO_2 -vítreo (d), PbGeO_3 vítreo (e)

As bandas localizadas na região de maior frequência estão relacionadas aos estiramentos assimétricos, enquanto as bandas em menores frequências aparecem devido aos estiramentos simétricos das ligações Ge-O-Ge dos tetraedros $[\text{GeO}_4]$ [10].

A Figura 2.17 apresenta os espectros de absorção no IV para as amostras vítreas T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7 e T8.

Para o vidro T1 pode-se observar duas bandas, uma intensa e larga localizada em 730 cm^{-1} e outra menos intensa em 534 cm^{-1} . Com o aumento da concentração de CdF_2 a banda de maior intensidade, relacionada aos estiramentos assimétricos das ligações Ge-O-Ge, permanece praticamente inalterada na amostra T2, com máximo em 733 cm^{-1} , deslocando-se para menores energias na amostra T3 onde seu máximo está localizado em 724 cm^{-1} . Para a amostra T4 esta banda se localiza na mesma frequência da amostra T1, enquanto que para o vidro T5 ela se desloca para maiores energias com máximo

em 740 cm^{-1} . As amostras vítreas T6 e T7 apresentam uma banda larga na região de 950 e 600 cm^{-1} com máximos, respectivos, em 731 e 732 cm^{-1} , respectivamente.

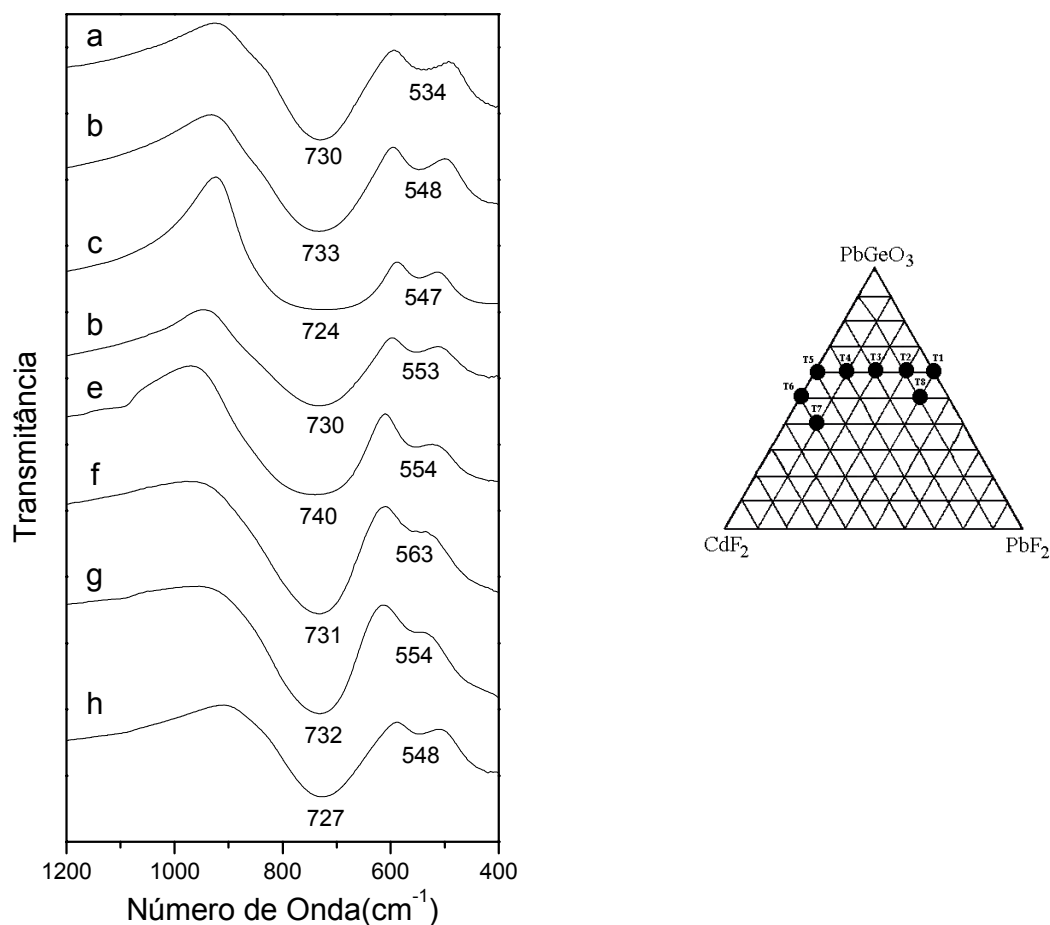


Figura 2.17- Espectros de absorção no IV para as amostras: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5, (f) T6, (g) T7 e (h) T8

As amostras vítreas apresentam também uma banda larga e de menor intensidade em regiões de frequências mais baixas, relacionadas aos estiramentos simétricos das ligações Ge-O-Ge. Para o vidro T1, que não possui fluoreto de cádmio na sua composição, ela está localizada em 534 cm^{-1} . Observa-se que com o aumento da concentração de CdF_2 esta banda se desloca para maiores energias.

2.3.1.2- Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos das amostras pulverizadas utilizando um equipamento Micro-Raman Renishaw com excitação laser de He-Ne (6345Å).

Os espectros dos padrões cristalinos e vítreos estão apresentados na Figura 2.18. Pode-se observar que para o PbGeO_3 cristalino há várias bandas localizadas entre 200 e 900 cm^{-1} , sendo a mais intensa com valor de 811 cm^{-1} . O que se observa para o vidro PbGeO_3 são duas bandas largas situadas em 796 e 510 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações Ge-O-Ge, respectivamente. As bandas largas em comparação com a fase cristalina são resultados das dispersões nas distâncias de ligações existentes nos vidros.

Para o GeO_2 hexagonal observa-se um máximo em 441 cm^{-1} . Esta banda é alargada e se desloca para 443 cm^{-1} para o GeO_2 vítreo. Tal linha está relacionada ao estiramento simétrico das ligações Ge-O-Ge. Também é possível notar a existência de linhas pouco intensas localizadas entre 800 e 1000 cm^{-1} , para as duas formas do GeO_2 (hexagonal e vítreo). Estas bandas estão relacionadas aos estiramentos assimétricos da ligação Ge-O-Ge. Através da observação dos espectros Raman, como realizado nos espectros IV, é possível notar a semelhança entre as formas vítrea e hexagonal.

Os espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7 e T8 estão apresentados na Figura 2.19.

Para a amostra T1 observam-se duas regiões no espectro que apresentam bandas alargadas, a primeira localizada na região de 640 a 854 cm^{-1} possuindo um máximo em 788 cm^{-1} e um ombro em 734 cm^{-1} . A segunda região está compreendida entre 468 e 598 cm^{-1} com dois ombros a 505 e 547 cm^{-1} . Com o aumento da concentração de CdF_2 , mantendo a concentração de PbGeO_3 fixa, a linha localizada em maiores energias apresenta leves variações em relação ao vidro ausente de CdF_2 . Entretanto, a banda localizada em menores frequências se desloca para menores valores, sendo menor para a amostra T5 onde todo o PbF_2 foi substituído por CdF_2 .

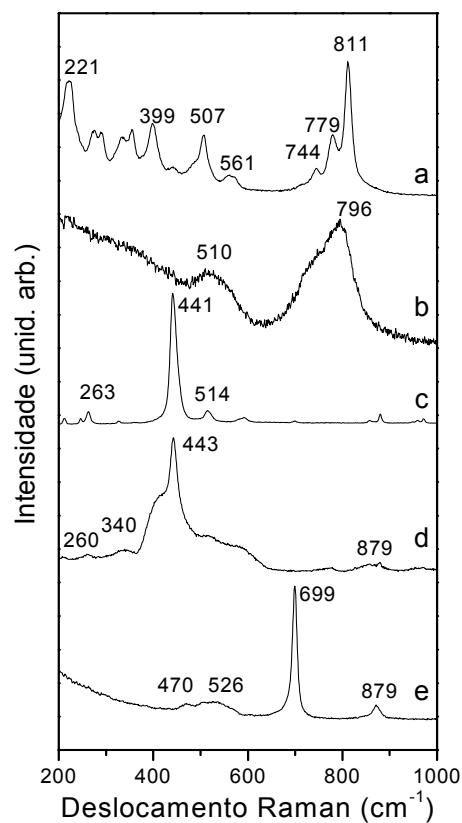


Figura 2.18- Espectros Raman para (a) PbGeO_3 cristalino, (b) PbGeO_3 vítreo, (c) GeO_2 hexagonal, (d) GeO_2 vítreo e (e) GeO_2 tetragonal.

Nas amostras com menor quantidade de metagermanato de chumbo (T6, T7 e T8) pode-se observar que a banda localizada na região entre 400 e 600 cm^{-1} volta a apresentar máximos em 542 , 543 e 540 cm^{-1} , respectivamente. A banda situada em maiores frequências, no entanto, se deslocam para menores valores.

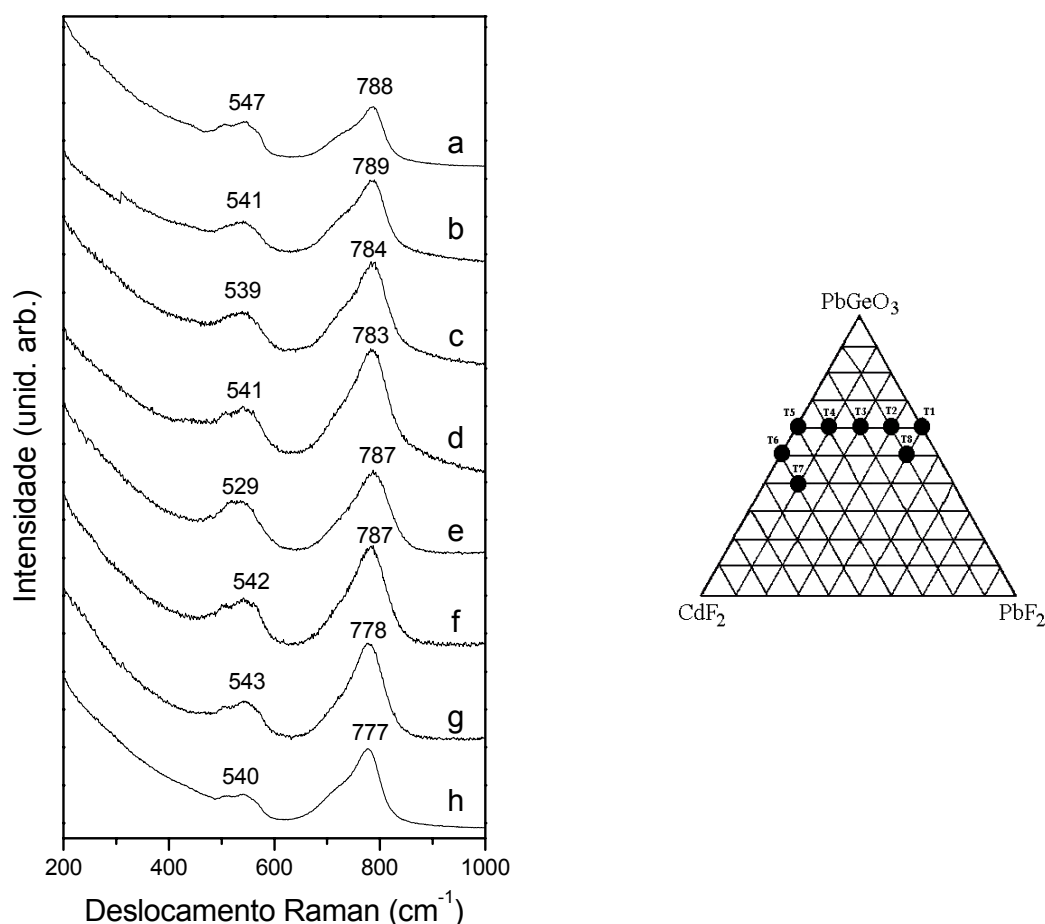


Figura 2.19- Espectros Raman para as amostras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5, (f) T6, (g) T7 e (h) T8.

É possível observar a semelhança dos espectros vibracionais dos vidros com o espectro obtido para o PbGeO₃ vítreo que possui bandas mais intensas em 750 e 796 cm⁻¹ no IV e no Raman, respectivamente, as quais estão relacionadas aos estiramentos assimétricos da ligação Ge-O-Ge. Nos vidros estas linhas se deslocam para menores frequências. Tais deslocamentos podem ser atribuídos, como nos vidros germanatos contendo metais alcalinos, à uma variação no número de coordenação do Ge passando de 4 para 6 [15]. Segundo Ribeiro [4], estudando vidros no sistema GeO₂-PbF₂, os deslocamentos estão relacionados a diminuição do número de oxigênios em ponte ligando dois átomos de Ge devido a presença de chumbo na matriz.

A banda localizada na região de menores frequências, entre 400 e 600 cm⁻¹, nos espectros IV e Raman, para os vidros se desloca para maiores energias quando ocorre aumento na concentração de CdF₂.

2.3.2- Espectros de Absorção de raios X (EXAFS)

2.3.2.1- Preparação das Amostras e Coletas de Dados

Para o sistema vítreo em estudo foram selecionadas algumas amostras localizadas em posições específicas do diagrama de fases. As composições escolhidas foram: $60\text{PbGeO}_3\text{-}40\text{PbF}_2$ (T1), $60\text{PbGeO}_3\text{-}30\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ (T2), $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ (T3), $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ (T4), $50\text{PbGeO}_3\text{-}50\text{CdF}_2$ (T6), $40\text{PbGeO}_3\text{-}30\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ (T13). Também foram obtidos espectros para o GeO_2 nas formas tetragonal (estrutura “rutilo”), hexagonal (estrutura “quartzo”) e vítrea, além do composto PbGeO_3 nas formas cristalina (estrutura “alamosita”- PbSiO_3) e vítrea.

As amostras foram então pulverizadas e passadas em peneira com abertura granulométrica de $20\text{ }\mu\text{m}$. Posteriormente, fez-se uma suspensão dos pós em etanol seguido de deposição sobre membrana Milipore ($2\text{ }\mu\text{m}$) por filtração à vácuo. Com este método de preparação obtivemos espectros com melhor relação sinal/ruído quando comparado ao método de preparo utilizando-se fitas plásticas adesivas, transparentes aos raios X, nas quais as amostras foram dispersas homogeneamente entre as fitas após serem pulverizadas ($20\text{ }\mu\text{m}$).

Foram realizadas medidas à temperatura ambiente para a borda K do Germânio (11104 eV).

Como citado anteriormente, **os espectros Exafs deste trabalho foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que se encontra sediado na cidade de Campinas - SP.** Na estação experimental onde foram coletados os dados, que está disposta na saída da radiação tangente ao anel, o feixe é monocromatizado por reflexões sobre monocristais de Si (111). O monocromador é composto por um monobloco cristalino de Si sulcado. As duas faces internas são automaticamente alinhadas paralelamente. Este tipo de monocromador é conhecido como “channel - cut” e a direção de saída do feixe é ajustada utilizando-se uma mesa de altura variável para manter o feixe sobre a amostra. A Figura 2.20 apresenta o esquema geral de um monocromador com reflexão dupla de Bragg.

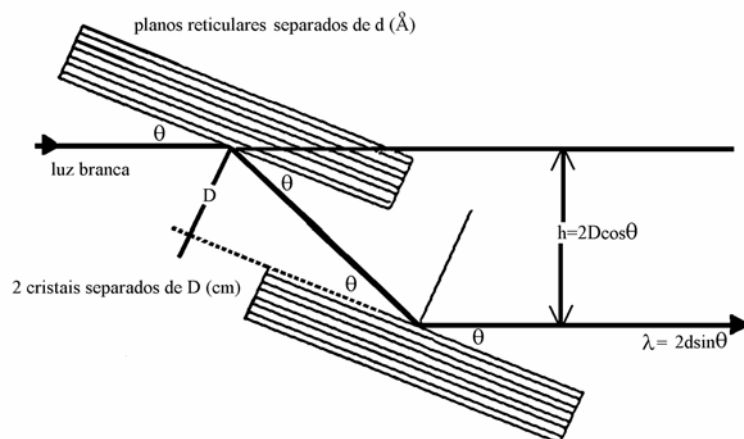


Figura 2.20- Monocromador com reflexão dupla de Bragg, adaptada de [4].

Na detecção dos sinais são utilizadas duas câmaras de ionização dispostas antes (I_0) e após a amostra (I). Nesta segunda foi utilizado o gás Ar como meio ionizante.

Os espectros obtidos para os padrões estão apresentados na Figura 2.21.

Os espectros obtidos para as amostras em estudo estão apresentados na Figura 2.22 e 2.23.

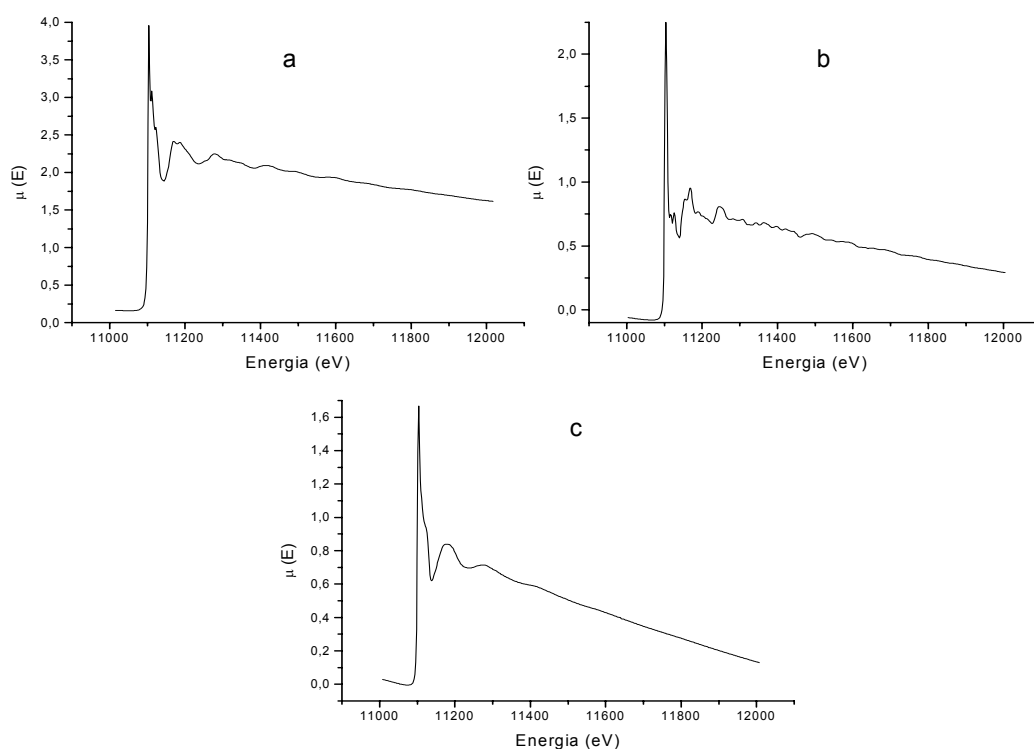


Figura 2.21- Espectros de Absorção de raios X para os compostos utilizados como padrões: (a) GeO_2 hexagonal, (b) GeO_2 tetragonal e (c) PbGeO_3 isoestrutural à alamosita (PbSiO_3)

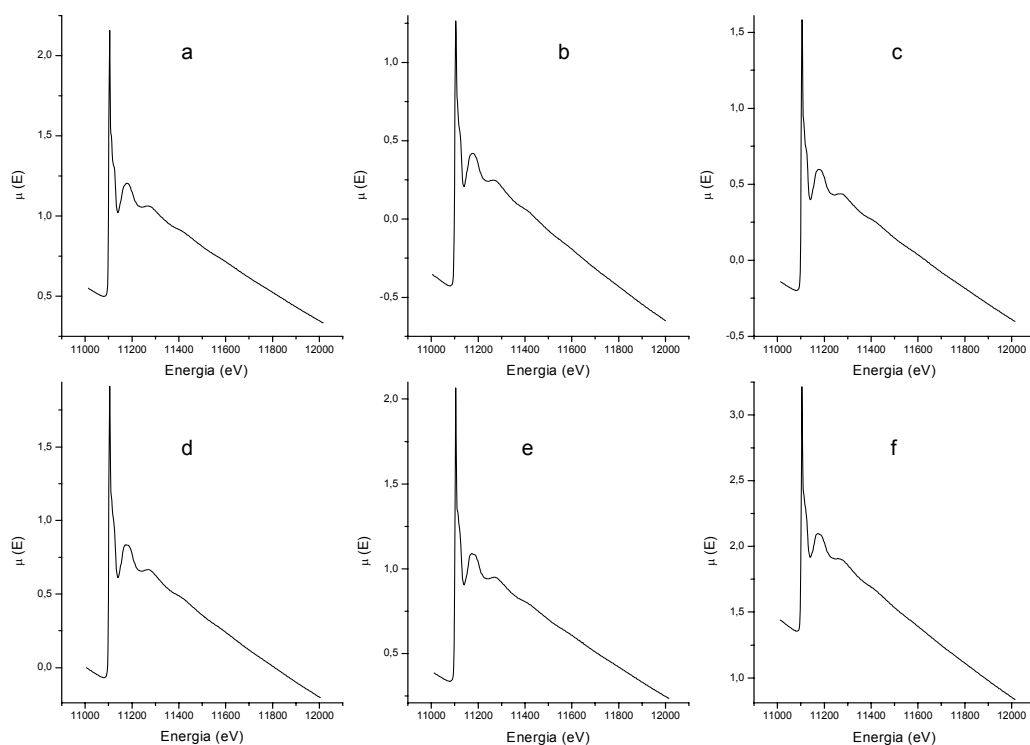


Figura 2.22- Espectros de absorção de raios X das amostras: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T6 e (f) T13

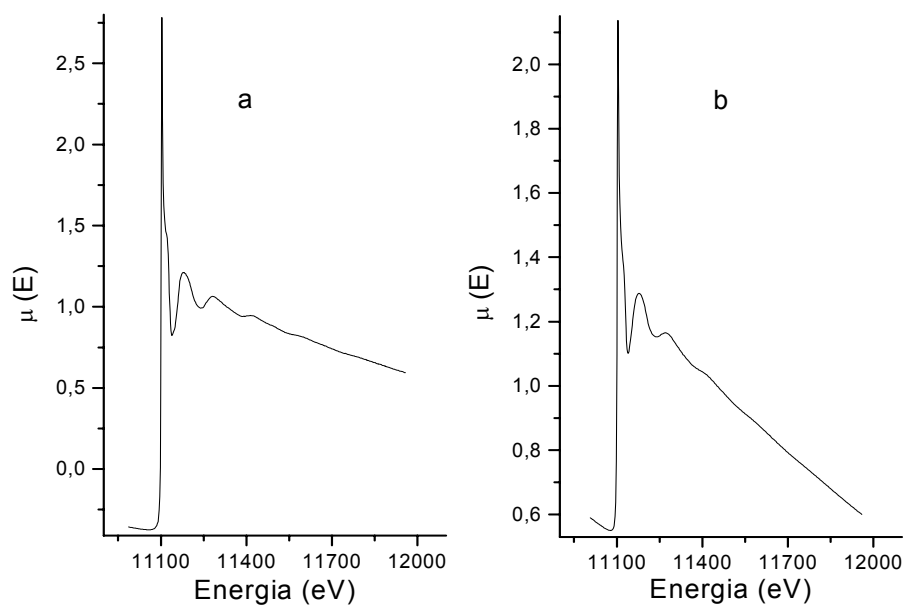


Figura 2.23- Espectros de Absorção das amostras vítreas (a) GeO_2 e (b) PbGeO_3

2.3.2.2- Tratamento dos Dados

No tratamento dos dados experimentais de Exafs utiliza-se a equação geral que descreve as oscilações Exafs. O objetivo central do tratamento é obter as distâncias de ligação e números de coordenação, do átomo em estudo, utilizando-

se as funções defasagem e amplitudes e ajustando a curva teórica à curva experimental. Essas funções de amplitude e fases podem ser calculadas teoricamente [16-18] ou obtidas experimentalmente utilizando-se compostos considerados como padrões. Esses compostos devem possuir estrutura conhecida e o mais semelhante possível do material em estudo. No caso de vidros utiliza-se um composto cristalino de mesma composição estequiométrica como padrão, supondo-se que as estruturas moleculares básicas permaneceram as mesmas. Neste trabalho foram escolhidos 3 compostos como padrões para se obter funções de amplitude e fases: GeO_2 de estrutura hexagonal (isoestrutural ao SiO_2 “quartzo”), GeO_2 de estrutura tetragonal (isoestrutural ao TiO_2 “rutilo”) e o PbGeO_3 com estrutura monoclinica (isoestrutural ao PbSiO_3 “alamosita”).

O objetivo na análise de um espectro de absorção de raios X é a separação das oscilações, que ocorrem após a borda de absorção.

Para se extrair a função Exafs é necessário realizar algumas etapas:

(1)- determinação da linha-base antes da borda de absorção

(2)- determinação da absorção atômica $\mu_1(E)$

(3)- fazer a normalização e extração do espectro Exafs

(4)- escolher um valor para E_0 (energia relativa a borda de absorção)

Ajuste da Região Pré-Borda de Absorção

Um procedimento padrão envolve o ajuste utilizando uma equação polinomial ($\mu_0(E)$), que neste caso pode ser uma equação linear ($\mu_{\text{pre-edge}}(E)=aE+b$) ou uma função do tipo “Victoreen” ($\mu_{\text{pre-edge}}(E)=a\lambda^4+b\lambda^3+c$, com $\lambda = \frac{12398,52}{E_{\text{eV}}}$). Este ajuste é então extrapolado além da borda de absorção e subtraído do espectro total. Este passo remove a absorção relacionada a todos os elétrons isolando apenas a contribuição de uma borda em particular. Neste trabalho utilizou-se uma equação linear.

Ajuste da Região Pós-Borda de Absorção

O próximo passo consiste em ajustar ao espectro experimental a função ($\mu_1(E)$) que está relacionada ao coeficiente de absorção do átomo isolado. O resultado será uma curva extrapolada acima da região da borda de absorção e subtraída dos dados. A função polinomial $\mu_1(E)$ foi obtida segundo o método de Lengeler-Eisenberger [19] com polinômio de ordem 5.

A função Exafs é então obtida como:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

[2.1]

No entanto, o significado físico do fenômeno Exafs é melhor entendido quando o espectro é convertido do espaço de energia para o espaço de vetores de onda $\vec{k}$. Para isso, é necessário converter a função Exafs normalizada utilizando a seguinte equação:

$$\vec{k} = \left[\left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \right) (h\nu - E_0) \right]^{1/2}$$

[2.2]

Onde E_0 é a energia relacionada a borda de absorção, que pode ser escolhida arbitrariamente dependendo do espectro obtido. Após a determinação de E_0 , o sinal Exafs é extraído e plotado como $[k^n \chi(k)]$ em função de k , onde o termo k^n é utilizado quando se deseja ressaltar alguma região do espectro. O valor de E_0 para a normalização foi escolhido como o máximo da borda de absorção, para este trabalho.

Na Figura 2.24 estão apresentados os espectros Exafs obtidos para os padrões, enquanto os espectros Exafs obtidos para as amostras se encontram nas Figuras 2.25 e 2.26.

Numa primeira observação dos espectros mostrados na Figura 2.24 há uma semelhança entre o GeO_2 hexagonal, o qual possui quatro átomos de oxigênio coordenados ao átomo central de germânio ($N=4$) e distância de ligação Ge-O (R) igual a 1,739 Å, e o PbGeO_3 cristalino que possui 3 sítios para o átomo

de germânio com R variando de 1,646 a 1,877 Å, com média de 1,744 Å, e com o mesmo número de coordenação (N=4). A diferença dos espectros desses dois compostos com o espectro do GeO₂ tetragonal está relacionada à grande diferença no número de átomos de oxigênio coordenados ao germânio, o qual para esse composto é 6 (N=6), e a distância de ligação Ge-O que é de 1,889 Å.

Semelhanças também são possíveis de serem notadas comparando as amostras (T1, T2, T3, T4, T6 e T13) com os vidros GeO₂ e PbGeO₃. A semelhança é quase que total nos espectros destes compostos com apenas um detalhe, um ombro que se apresenta no espectro Exafs normalizado do GeO₂ vítreo no valor de k aproximadamente igual a 10 Å⁻¹, que permite sugerir que as amostras (T1, T2, T3, T4, T6 e T13) possuem estrutura com maior semelhança àquela encontrada no PbGeO₃ vítreo.

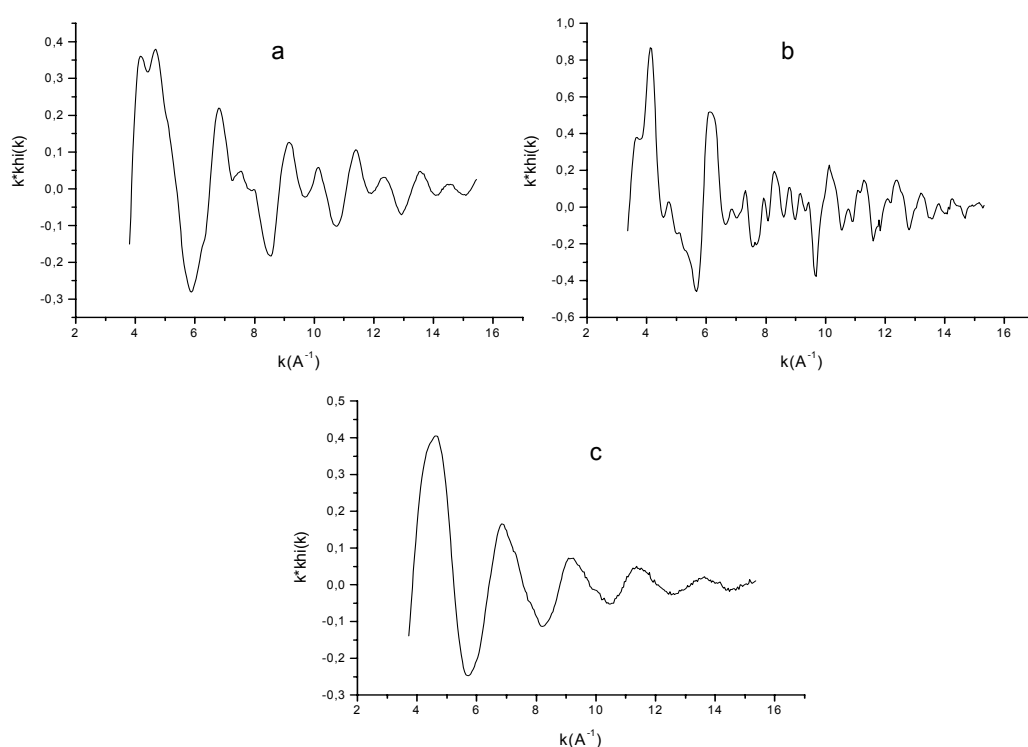


Figura 2.24- Espectros Exafs para os compostos utilizados como padrões: (a) GeO₂ hexagonal, (b) GeO₂ tetragonal e (c) PbGeO₃ isoestrutural à alamosita (PbSiO₃)

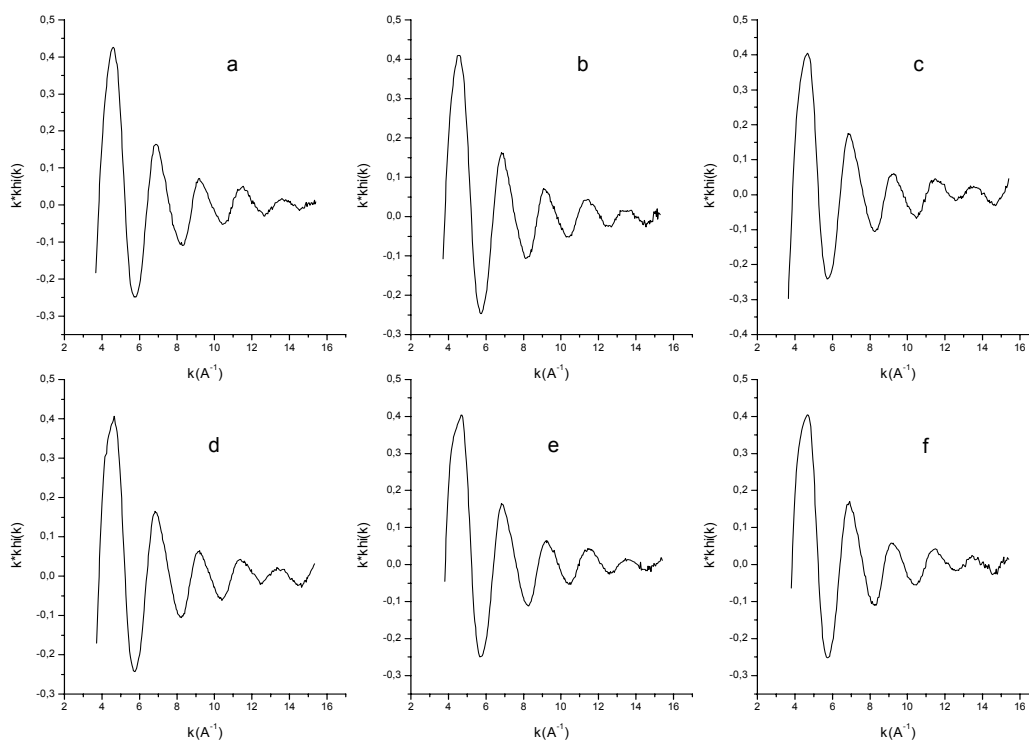


Figura 2.25- Espectros Exafs das amostras: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T6 e (f) T13

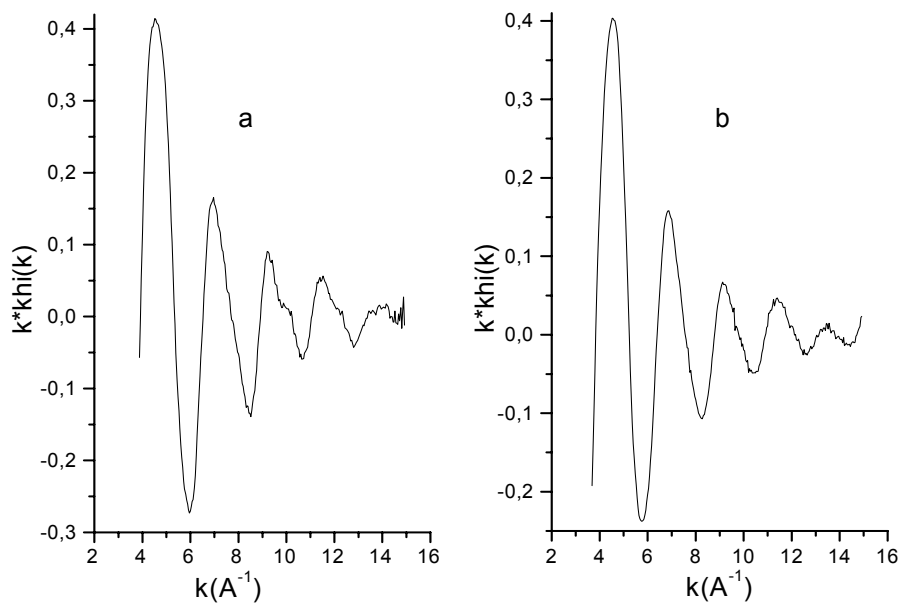


Figura 2.26- Espectros Exafs das amostras vítreas (a) GeO_2 e (b) PbGeO_3

O espectro Exafs é a soma de oscilações senoidais amortecida cada qual correspondendo a uma esfera de coordenação em particular [20]. A utilização de Transformadas de Fourier do espectro Exafs $\chi(\vec{k})$ isola a contribuição de cada esfera de coordenação. A transformada de Fourier com $\vec{k}$ e r como variáveis

recíprocas, promove o aparecimento de picos no espaço em r correspondendo às esferas de coordenação individuais em torno do átomo absorvedor [21]. A equação da transformada de Fourier aplicada à função Exafs está ilustrada na equação 2.3.

$$FT(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) e^{-2ikr} dk$$

[2.3]

Foi tomado no espaço em k a região entre 4 a 12 Å⁻¹, neste trabalho.

O peso do fator k^n (com $n= 1$ a 3) pode ser utilizado para compensar o decaimento na amplitude do espectro com o aumento dos valores de k ou para dar maior ênfase a uma parte do espectro Exafs em particular. Dependendo do átomo espalhador, sugere-se utilizar $n=1$ para átomos com $Z>57$, $n=2$ para $36<Z<57$ e $n=3$ para $Z<36$ (onde Z indica o número atômico do átomo em questão). Os picos aparecem deslocados para menores valores de r em relação às distâncias interatômicas reais devido a influencia da função defasagem. O resultado da Transformada de Fourier é então uma “pseudo” curva de distribuição radial. A área dos picos está relacionada principalmente ao número de coordenação N e ao fator de Debye-Waller σ .

Para a obtenção das funções de distribuição radial, $FT(R)$, neste trabalho utilizou-se Transformadas de Fourier de $k^3 \chi(k)$. Devido ao truncamento no espaço em k , escolhido para a transformada, ocorre a formação de picos secundários os quais são indesejáveis, e a utilização de “janelas” no espaço em k diminui este efeito. A escolha da “janela” nada mais é que uma multiplicação do espectro Exafs $k^n \chi(k)$ por uma função $w(k)$ que é nula nas extremidades deste espaço e evolui progressivamente até 1 na região central. A melhor função é escolhida durante o tratamento procurando-se um resultado com menor números de picos secundários possíveis e a menor largura do pico principal [19]. Utilizou-se neste trabalho “janelas de Kaiser” de fórmula geral:

$$w(k) = \frac{I_0[\tau \sqrt{1 - (\frac{2k - k_2 - k_1}{k_2 - k_1})^2}]}{I_0[\tau]}$$

[2.4]

Onde $I_0(x)$ é uma função de Bessel de ordem 0. Para o parâmetro τ foi utilizado o valor de 4.

A Figura 2.27 apresenta os módulos das Transformadas de Fourier dos padrões utilizados no tratamento dos dados.

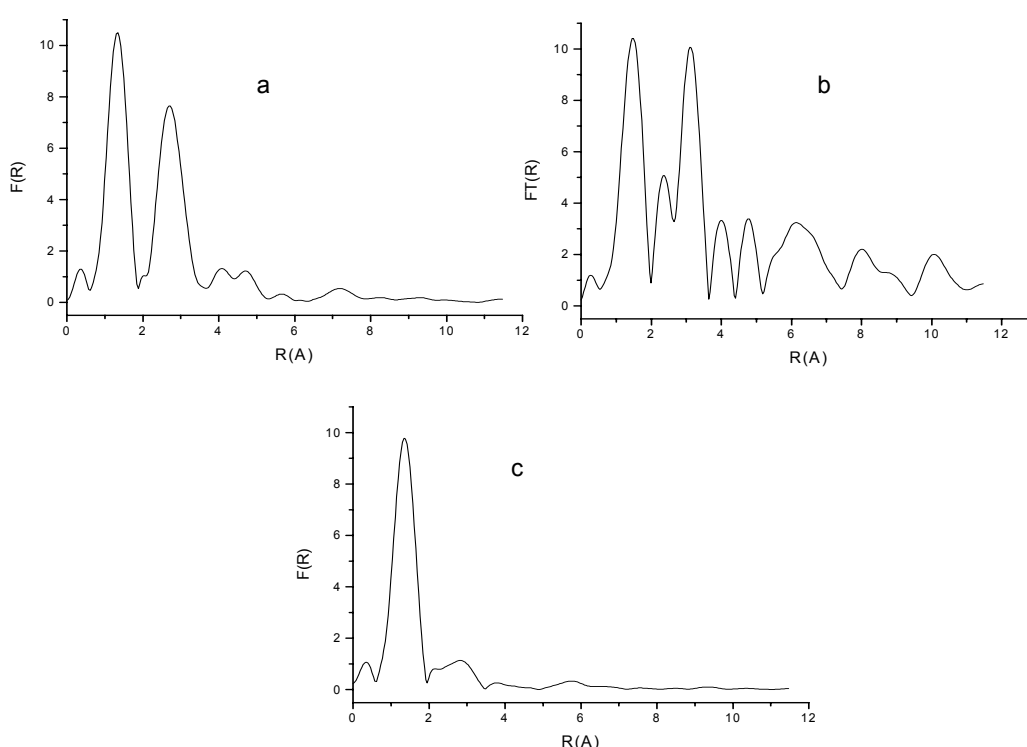


Figura 2.27- Módulos das Transformadas de Fourier dos espectros Exafs para os compostos utilizados como padrões: (a) GeO_2 hexagonal, (b) GeO_2 tetragonal e (c) PbGeO_3 isoestrutural à alamosita (PbSiO_3)

As Figuras 2.28 e 2.29 apresentam os módulos das Transformadas de Fourier das amostras estudadas.

Nota-se a existência de dois picos, o primeiro bem pronunciado relacionado à distância Ge-O e o segundo menos intenso, exceto para os polimorfos do GeO_2 , relativos à segunda esfera de coordenação (Ge-Ge), nos módulos das Transformadas de Fourier.

Observando os módulos das Transformadas de Fourier dos espectros Exafs apresentados nas Figuras 2.27, 2.28 e 2.29 pode-se constatar que a maior semelhança estrutural das amostras (T1, T2, T3, T4, T6 e T13) e do vidro PbGeO_3 , sugerida com a observação dos espectros Exafs normalizados, com a apresentada pelo composto cristalino PbGeO_3 ainda pode ser mantida.

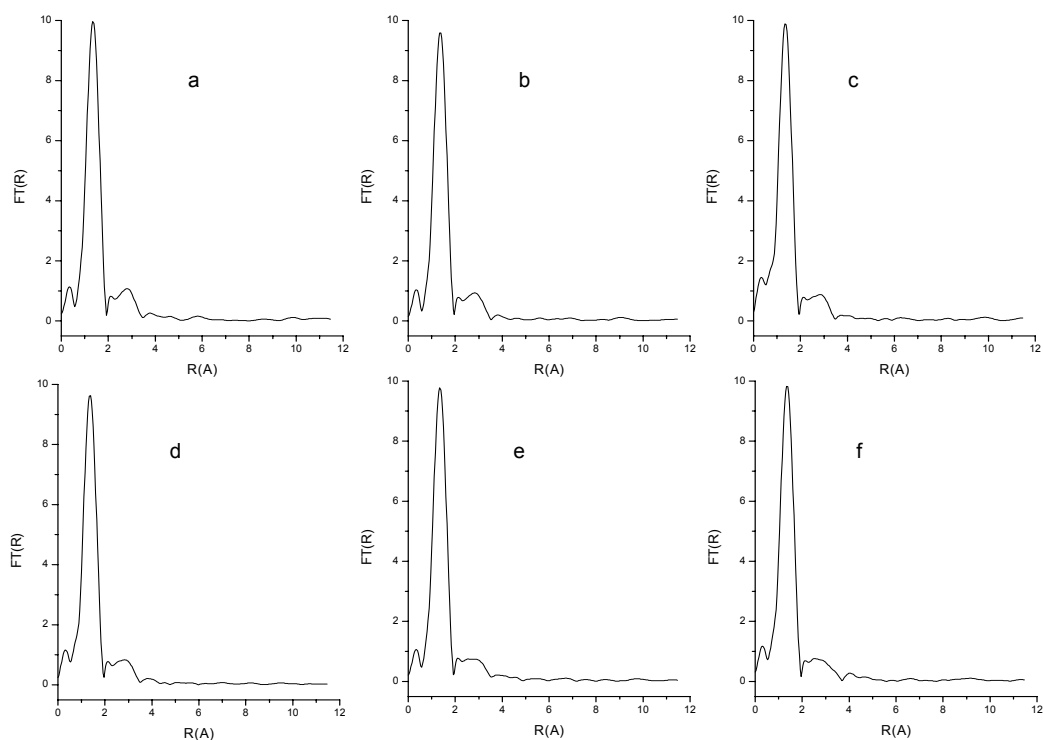


Figura 2.28- Módulos das Transformadas de Fourier dos espectros Exafs das amostras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T6 e (f) T13

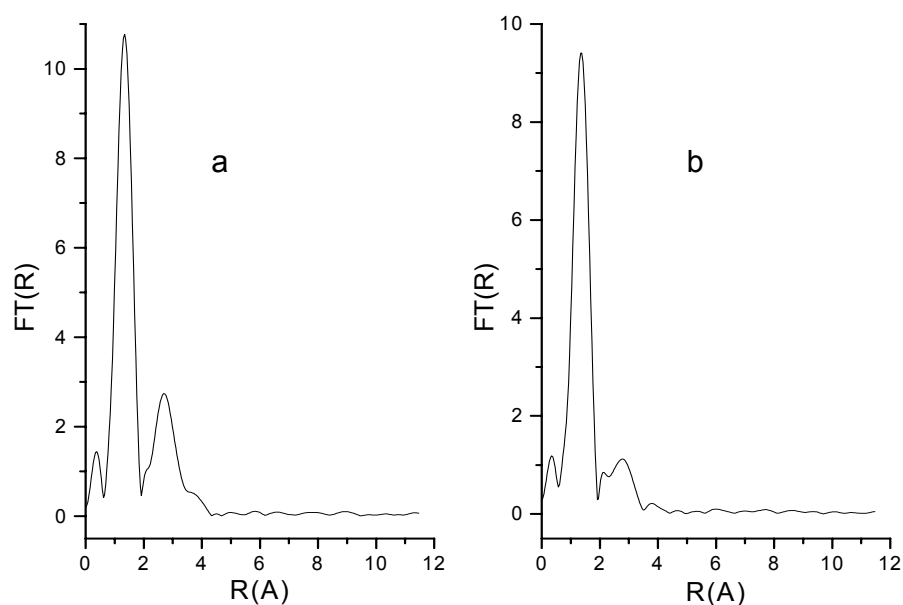


Figura 2.29- Módulos das Transformadas de Fourier para as amostras vítreas (a) GeO_2 e (b) PbGeO_3

A função Exafs de uma esfera de coordenação em particular pode ser isolada utilizando uma janela no espaço em r e aplicando uma transformada de Fourier inversa ao espaço em k :

$$k^n \chi_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} FT(r) e^{-2ikr} dk$$

[2.5]

Desta operação resultam espectros Exafs ditos “filtrados” que tem a contribuição de uma esfera de coordenação em particular. Tais espectros são utilizados na obtenção dos dados estruturais através de ajustes da equação básica de Exafs 2.8.

Quando as funções amplitude e fases são obtidas de dados experimentais de compostos padrões com estruturas conhecidas, a equação geral de Exafs pode ser simplificada para:

$$\chi(k) = -\sum_j B_j(k) \left(\frac{N_j e^{-2\Delta\sigma_j^2 k^2}}{kR_j^2} \right) \sin[2kR_j + \phi_j(k)]$$

[2.6]

Onde $\Delta\sigma^2$ representa a diferença em desordem entre a referência e a amostra, e a função de amplitude $B_j(k)$ engloba os efeitos multi-eletrônicos descritos por $S_0^2(k)$ e o fator de amortecimento devido ao caminho livre médio do elétron $e^{-2R_j/\lambda}$ da equação geral de Exafs.

Os espectros dos compostos padrão foram obtidos nas mesmas condições das amostras e os tratamentos para a obtenção das funções amplitude e defasagem envolveram os mesmos procedimentos e condições de cálculos das amostras.

Utilizou-se para o tratamento de dados o programa desenvolvido pelo Professor Dr. Alain Michalowicz [19], para computadores da linha Apple-Macintosh.

A Figura 2.30 apresenta os ajustes obtidos para as amostras GeO_2 vidro, PbGeO_3 vidro e PbGeO_3 cristalino. Foram utilizados fase e amplitude do GeO_2 hexagonal.

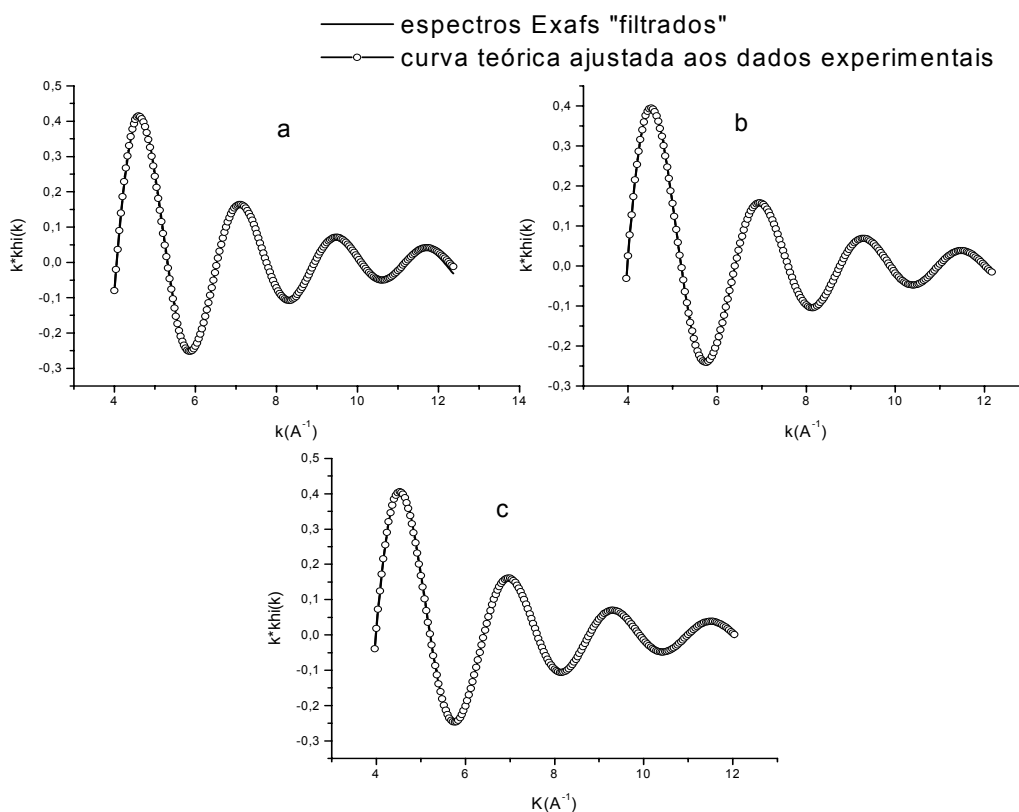


Figura 2.30- Ajustes dos espectros Exafs “filtrados” para as amostras (a) GeO_2 vidro, (b) PbGeO_3 vidro e (c) PbGeO_3 cristalino

Os ajustes dos espectros “filtrados” obtidos para as amostras T1, T2, T3, T4, T6 e T13 utilizando-se fase e amplitude do GeO_2 hexagonal estão apresentados na Figura 2.31.

A Tabela II.6 está apresentado os resultados dos ajustes das amostras utilizando-se os dados estruturais do GeO_2 hexagonal.

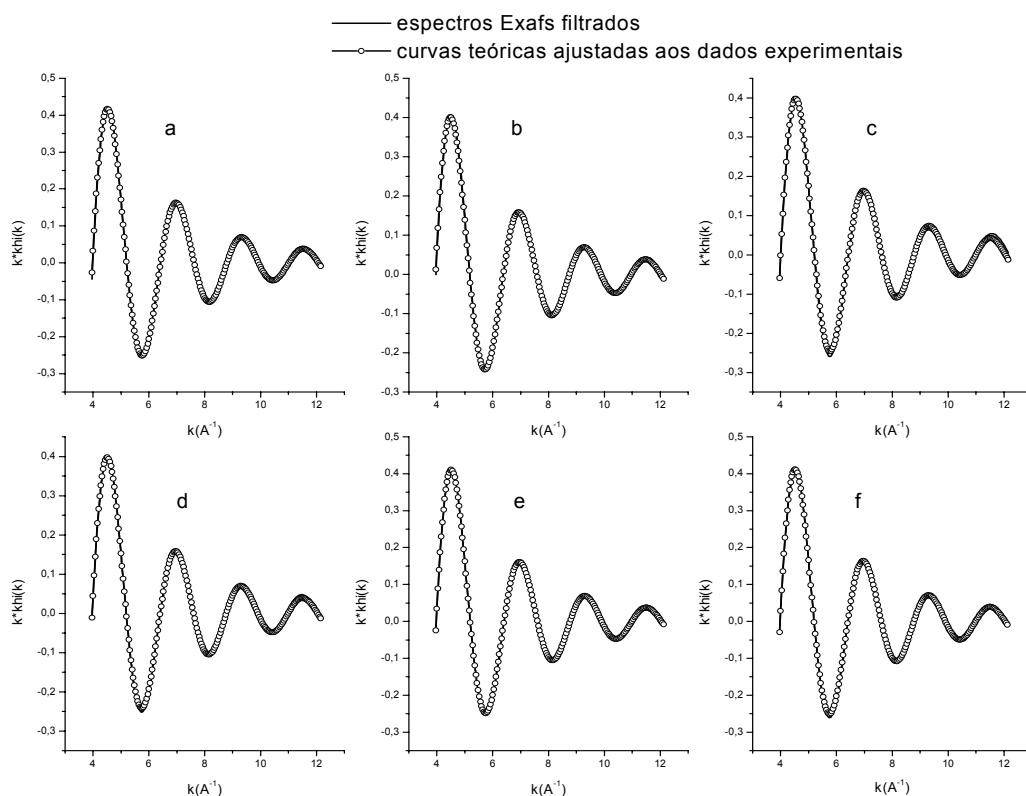


Figura 2.31- Ajustes dos espectros Exafs “filtrados” para as amostras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T6 e (f) T13

Tabela II.6- Dados estruturais obtidos após o ajuste dos espectros “filtrados” das amostras utilizando GeO_2 quartzo

Amostra	N	$\Delta\sigma$ ($\times 10^{-2}$)	R(Å)
GeO_2 vidro	4,4	2,23	1,73
PbGeO_3 cristalino	4,3	2,59	1,76
PbGeO_3 vidro	4,2	2,48	1,76
T1	4,4	2,93	1,76
T2	4,2	2,48	1,76
T3	4,2	1,47	1,76
T4	4,2	2,24	1,76
T6	4,4	2,92	1,76
T13	4,4	2,58	1,76

A Figura 2.32 apresenta os ajustes obtidos para as amostras PbGeO_3 vidro, T1, T2, T3, T4, T6 e T13, utilizando-se fase e amplitude do PbGeO_3 cristalino isoestrutural ao PbSiO_3 .

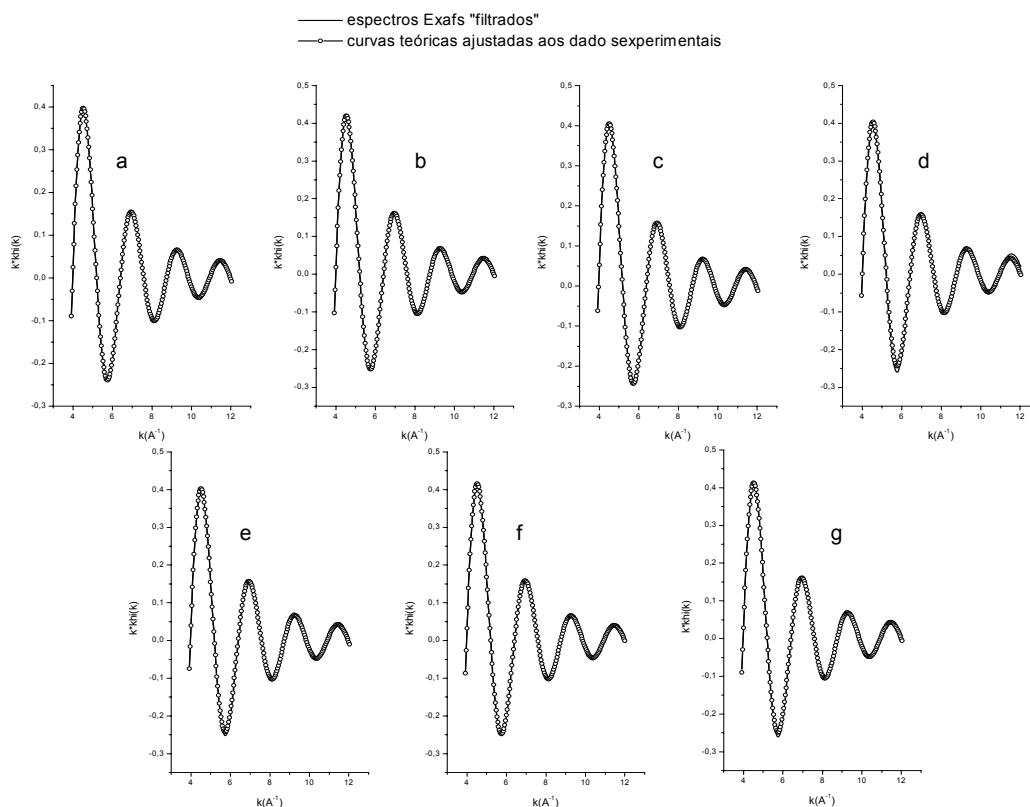


Figura 2.32- Ajustes dos espectros Exafs “filtrados” para as amostras (a) PbGeO₃ vidro, (b) T1, (c) T2, (d) T3, (e) T4, (f) T6 e (g) T13

A Tabela II.7 apresenta os resultados dos ajustes utilizando dados estruturais do PbGeO₃ cristalino.

Tabela II.7- Dados estruturais obtidos após o ajuste dos espectros “filtrados” das amostras utilizando PbGeO₃ cristalino

Amostras	N	$\Delta\sigma$ ($\times 10^{-2}$)	R(Å)
PbGeO ₃ vidro	3,9	1,04	1,74
T1	4,1	1,57	1,74
T2	4,0	1,88	1,74
T3	4,0	1,31	1,74
T4	3,9	1,23	1,74
T6	4,1	1,88	1,74
T13	4,1	1,69	1,74

Os parâmetros estruturais obtidos para as amostras indicam a semelhança com a estrutura que ocorre nos compostos cristalinos GeO₂ e PbGeO₃. Estes compostos possuem tetraedros [GeO₄] ligados pelos vértices. Os maiores valores

nas distâncias de ligação Ge-O que aparecem quando as amostras são ajustadas utilizando fase e amplitude do GeO_2 hexagonal em comparação àquelas apresentadas quando o ajuste é realizado com os dados do PbGeO_3 , indicam a presença de uma dispersão nas distâncias de ligação das amostras. Isto ocorre pois as amostras foram preparadas à partir do vidro PbGeO_3 . Os valores dos números de coordenação para ambos os ajustes estão dentro do erro que é 10% do valor teórico ($N=4$).

Como já citado anteriormente os valores de $\Delta\sigma$ representam a diferença em desordem entre a referência (padrão) e a amostra. Portanto, quando esses valores são menores há uma maior similaridade estrutural entre a amostra e o padrão utilizado no ajuste. Observa-se, então, pelos dados deste trabalho que os vidros do sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ possuem uma semelhança estrutural maior com o metagermanato de chumbo (PbGeO_3) do que com o GeO_2 hexagonal. Esta diferença não se destaca em termos de número de coordenação mas sim em relação a dispersão dos ângulos entre os tetraedros $[\text{GeO}_4]$ ligados pelos vértices e devido às dispersões que ocorrem nas distâncias de ligações Ge-O, que são bem significativas para o metagermanato pois ele possui 3 sítios para o germânio, os quais, por sua vez, possuem diferentes valores de comprimento da ligação Ge-O. Estas dispersões que ocorrem nas amostras caracterizam a estrutura amorfa do sistema vítreo em estudo.

A discussão na literatura sobre a ocorrência ou não da anomalia do germanato, a qual é caracterizada pela mudança do número de coordenação dos átomos de germânio ($4 \rightarrow 6$) quando adiciona-se a matriz vítrea elementos que agem como modificadores, ainda não encontrou unanimidade em vidros germanatos de chumbo.

Um dos primeiros trabalhos a serem publicados enfatizando este fenômeno foi realizado por Murthy et al [2] com estudo envolvendo sistemas binários $\text{R}_2\text{O-GeO}_2$ ($\text{R} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$). Observaram que com o aumento da concentração de álcali ocorre um aumento progressivo nos índices de refração e densidades até o limite de 20 % em mol de R_2O . Isto ocorre devido a mudança no número de coordenação dos átomos de germânio, passando de 4 para 6, segundo os autores. À partir desse trabalho foram muitos os vidros germanatos estudados com o objetivo de se observar a variação do número de coordenação dos átomos de Germânio. Estudos com propriedades físicas, tais como constantes elásticas e

volumes molares, realizados por Osaka et al [22], além de medidas envolvendo deslocamentos químicos estudados por Yin et al [23] e Exafs [24], indicam a presença de grupos $[\text{GeO}_6]$ em tais sistemas. A espectroscopia vibracional também é uma técnica muito utilizada na identificação desses grupos, os quais são identificados através dos deslocamentos para menores frequências observados na banda relativa ao estiramento assimétrico da ligação Ge-O-Ge [25]. Para vidros germanatos de chumbo, Ribeiro [4] não atribui os deslocamentos à presença dos grupos $[\text{GeO}_6]$ no sistema, e sim a formação de oxigênios terminais devido a quebra da rede polimerizada do vidro com a adição de cátions modificadores.

No sistema vítreo em estudo quando os dados são tratados utilizando-se os parâmetros estruturais do GeO_2 hexagonal observa-se que os resultados das distâncias de ligação para as amostras são maiores que a distância do padrão. Este fato juntamente com os deslocamentos que ocorrem nas bandas relacionadas ao estiramento assimétrico da ligação Ge-O presentes nos espectros vibracionais no IV, indicariam a existência de átomos de germânio hexacoordenado. Mas, quando se utiliza as funções fase e amplitude do PbGeO_3 cristalino para realizar os ajustes dos espectros “filtrados” das amostras, observa-se que a distância de ligação Ge-O permanece 1,74 Å, bem próxima da média das distâncias do padrão utilizado, indicando assim que o aumento nas distâncias, com ajustes utilizando GeO_2 hexagonal com padrão, são reflexos simplesmente das dispersões estruturais que ocorrem na matriz vítrea, corroborando com as comparações dos fatores de Debye-Waller (σ).

Alguns trabalhos da literatura estudando vidros fluorogermanatos, como os publicados por Shuping et al [26], Shelby et al [13] e Gopalakrishnan et al [27] utilizando-se de diferentes técnicas, sugerem que os íons fluoretos substituem os íons oxigênio na primeira esfera de coordenação do germânio. Entretanto, em vidros fluorossilicatos de chumbo os autores [28] propõem a associação dos íons fluoretos preferencialmente aos íons chumbo.

Devido a proximidade dos números atômicos entre átomos de flúor e oxigênio, a amplitude de retroespalhamento é praticamente a mesma para ambos os átomos, não sendo possível a identificação de sinais diferenciados nas análises de Exafs. Sendo assim, a estrutura básica para

vidros no sistema estudado deva ser semelhante ao do PbGeO_3 como já citado anteriormente.

2.4- Cristalização dos Vidros

2.4.1- Introdução

Efetuada tratamentos térmicos adequados nas temperaturas de máximo de cristalização (T_p), obtidas das curvas de DSC, pode-se conseguir a cristalização dos vidros.

Foram realizados tratamentos térmicos nas amostras pulverizadas por um período de 1 hora. Após esta etapa as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente para estudo das fases cristalinas formadas. As técnicas utilizadas para a caracterização dos produtos de cristalização foram a difração de raios X e espectroscopia vibracional (transmissão no infravermelho e espalhamento Raman). As fases cristalinas formadas foram comparadas com padrões cristalinos conhecidos. O estudo de cristalização envolveu todas as amostras vítreas. Entretanto, não serão apresentados neste item os estudos realizados com a amostra de composição $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ apresentados em item posterior.

2.4.2- Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método convencional de pó em difratômetro D5000 Siemens Kristalloflex. As amostras pulverizadas foram depositadas em porta - amostras de vidro, utilizando-se radiação K_α de tubo de Cu com varredura de $0,02^\circ/\text{segundo}$. As fases cristalinas formadas foram comparadas com os difratogramas publicados no banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

2.4.2.1- Vidros no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2$

A Figura 2.33 apresenta os difratogramas de raios X para a amostra vítrea $60\text{PbGeO}_3\text{-}40\text{PbF}_2$ (T1) e para a mesma amostra após tratamentos térmicos a 296 e 340 °C por um período de 1 hora.

A amostra inicial era transparente e apresentava uma coloração levemente amarelada. Após o tratamento térmico a 296 °C observa-se a formação da fase cristalina $\beta\text{-PbF}_2$ (Fig. 2.33(b)). Na cristalização a 340 °C (Fig. 2.33(c)) forma-se uma mistura de fases de germanatos de chumbo, adicional ao $\beta\text{-PbF}_2$ [29]. De acordo com o banco de dados do JCPDS as fases formadas são: PbGeO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ e $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ [30-33].

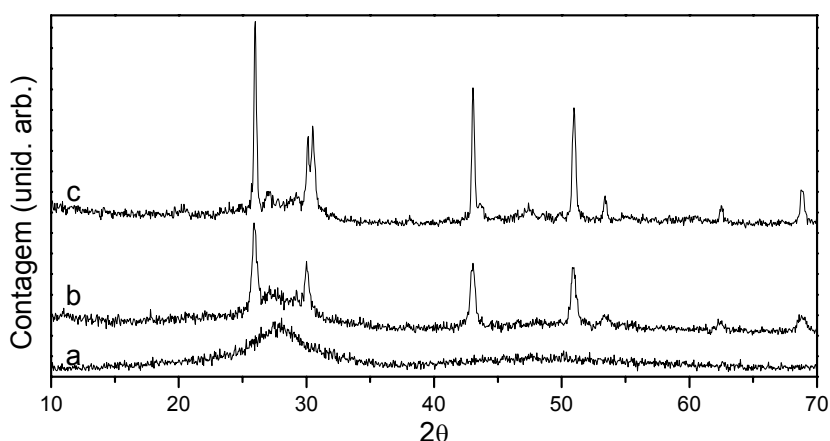


Figura 2.33- Difratogramas de raios X para (a) vidro T1 e de seus produtos de tratamento térmico (b) 296 e (c) 340 °C

2.4.2.2- Vidros no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-CdF}_2$

Neste sistema estudou-se a cristalização dos vidros de composição $60\text{PbGeO}_3\text{-}40\text{CdF}_2$ (T5) e $50\text{PbGeO}_3\text{-}50\text{CdF}_2$ (T6). Não há na literatura nenhum estudo envolvendo o acompanhamento da cristalização de vidros neste sistema.

Na amostra vítrea T5 (Fig 2.34(a)) pode-se observar o halo característico de materiais amorfos. Na temperatura de 474 °C (Fig 2.34(b)), como foi determinado na amostra no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2$, ocorre uma mistura de fases cristalinas. Pela comparação com o banco de dados do JCPDS pode-se observar a formação das fases $\beta\text{-PbF}_2$, Cd_2GeO_4 , CdGeO_3 , PbGeO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, PbGe_4O_9 e $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ [29-35]. A amostra após a cristalização ficou com coloração avermelhada.

A Figura 2.35(a) ilustra o difratograma de raios X para o vidro T6 onde a presença do halo de difração, como na amostra T5, indica a estrutura desordenada do material. Para esta amostra foram realizados dois tratamentos térmicos nas temperaturas de 411 e 483 °C, onde ocorreu a cristalização de algumas fases, indicadas pelos difratogramas (b) e (c) da Figura 2.35.

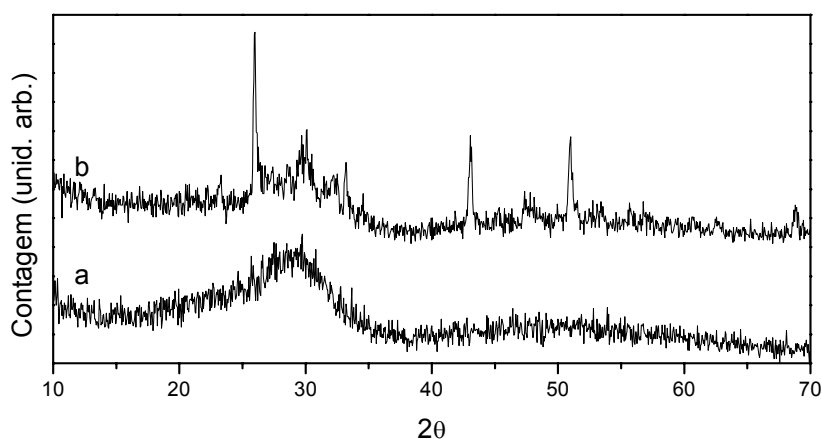


Figura 2.34- Difratogramas de raios X para (a) vidro T5 e de seu produto de tratamento térmico: (b) 474 °C.

As fases cristalizadas nas duas temperaturas são idênticas, e compostas por β -PbF₂, Cd₂GeO₄, CdGeO₃, Cd₅Ge₂O₉ e Cd₂Ge₇O₁₆ [29, 33, 34, 36, 37]. Após a cristalização correspondente a primeira temperatura a amostra apresentou coloração amarelada, enquanto que na cristalização correspondente à temperatura de 483 °C a amostra ficou amarelada com partes vermelhas.

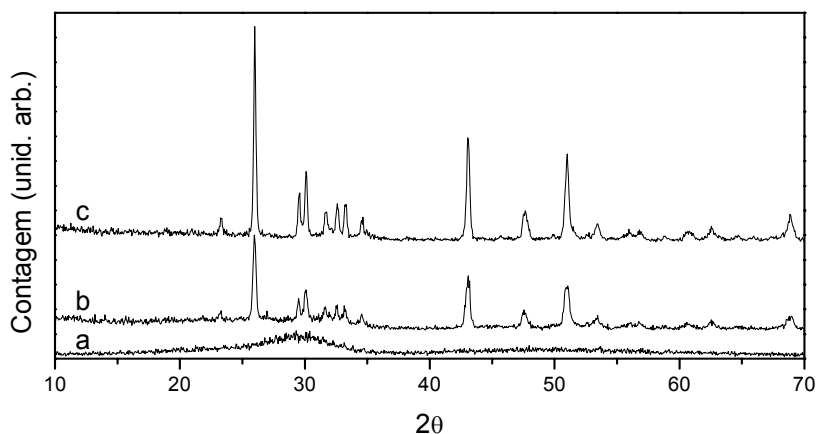


Figura 2.35- Difratogramas de raios X para (a) vidro T6 e de seus produtos de tratamento térmico: (b) 411 e (c) 483 °C.

2.4.2.3- Vidros no sistema PbGeO₃-PbF₂-CdF₂

O estudo de cristalização, neste sistema, envolveu a influência dos fluoretos (PbF_2 e CdF_2) nas fases cristalizadas. Para isso, os vidros com composição de $60\text{PbGeO}_3\text{-}30\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ (T2) e $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ (T4) foram estudados além da composição $40\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}60\text{CdF}_2$ (T7).

Os difratogramas do vidro T2 e dos seus produtos de tratamentos térmicos nas temperaturas de 331 e 391 °C estão apresentados na Figura 2.36 (a), (b) e (c), respectivamente.

Para a temperatura de 331 °C pode-se observar o início de formação da fase cúbica $\beta\text{-PbF}_2$, enquanto que para a temperatura de 391 °C ocorre a formação de uma mistura de fases compostas pelas substâncias $\beta\text{-PbF}_2$, PbGeO_3 , $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [29-32]. A amostra ficou translúcida esbranquiçada após o primeiro tratamento e totalmente branca na cristalização a 391 °C.

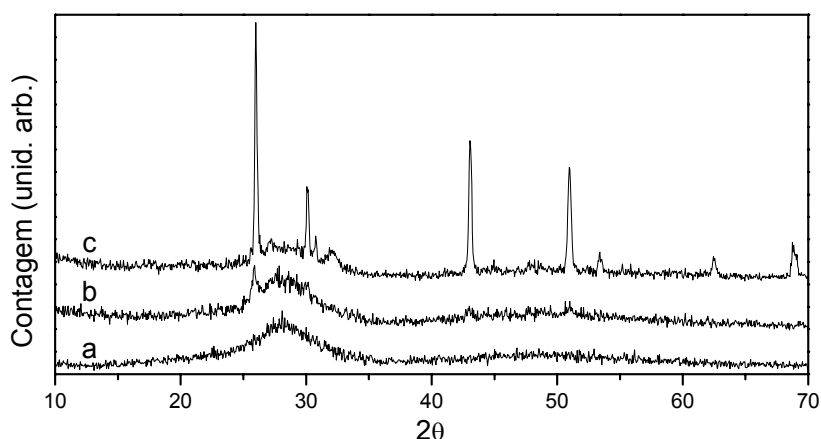


Figura 2.36- Difratogramas de raios X para (a) vidro T2 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 331 e (c) 391 °C

A Figura 2.37 ((a) e (b)) apresenta os difratogramas da amostra vítrea T4 e do seu produto de cristalização realizada na temperatura de 476 °C, respectivamente. Pelo difratograma (a) o caráter amorfo da amostra está enfocado devido a presença do halo de difração. A cristalização das fases $\beta\text{-PbF}_2$, PbGeO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, PbGe_4O_9 , $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$, CdGeO_3 e Cd_2GeO_4 são também observadas [29-35]. A amostra ficou avermelhada após o tratamento.

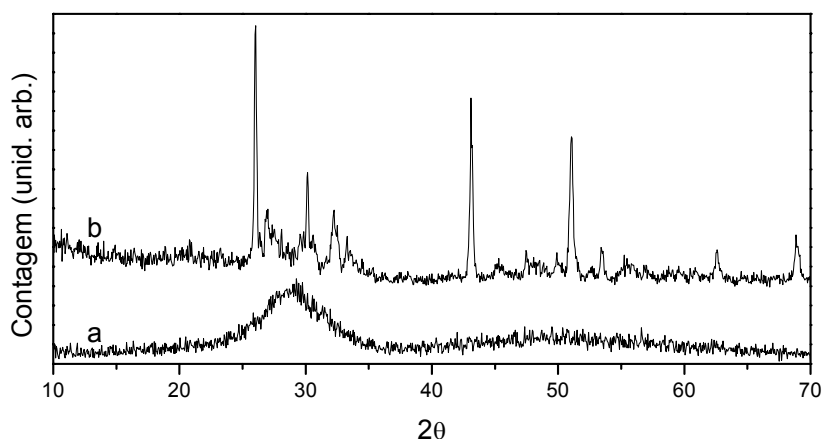


Figura 2.37- Difratomogramas de raios X para (a) vidro T4 e de seu produto de tratamento térmico: (b) 476 °C.

Na Figura 2.38 estão apresentados os difratogramas da amostra T7 (a) e de seus produtos de cristalização a 305 (b), 408 (c) e 464 °C (d). Pode-se observar pelo difratograma (b), devido ao halo de difração apresentado, que o tratamento nesta temperatura num período de 1 hora não há formação de fases cristalizadas permanecendo a transparência da amostra sem tratamento. Entretanto, quando o tratamento térmico é realizado na temperatura de 408 °C é possível detectar a presença das fases β -PbF₂, Cd₂GeO₄, CdGeO₃, Cd₅Ge₂O₉ e Pb₅Ge₃O₁₁ [29, 31, 33, 34, 38] e a opacidade da amostra possuindo coloração avermelhada.

Enquanto na temperatura de 408 °C as fases cristalinas de germanatos de cádmio são mais evidentes de acordo com o banco de dados do JCPDS (β -PbF₂, Cd₂GeO₄, CdGeO₃, Cd₅Ge₂O₉, Cd₂Ge₇O₁₆ e Pb₅Ge₃O₁₁ [29, 33, 34, 38, 37, 31], para a temperatura de 464 °C os germanatos de chumbo são mais relevantes, como Pb₅Ge₃O₁₁, PbGeO₃ e PbGe₄O₉ [31, 30, 35] não deixando de formar o germanato de cádmio com fórmula Cd₂GeO₄, CdGeO₃, Cd₅Ge₂O₉ e Cd₂Ge₇O₁₆ [33, 34, 38, 37]. A amostra após esse tratamento térmico ficou avermelhada.

Com os resultados obtidos analisando os difratogramas de raios X das amostras após tratamentos térmicos pode-se notar que os vidros que possuem altas concentrações de chumbo cristalizam as fases de germanatos de chumbo (amostras T1, T2 e T3 (como veremos mais adiante)). Entretanto, quando a concentração de cádmio aumenta (amostras T4, T5, T6 e T7) os germanatos de cádmio formam-se juntamente com os de chumbo.

A identificação das fases cristalinas é complicada devido a existência de vários compostos cristalinos no diagrama de fases para os sistemas PbO-GeO₂.

Através dos espectros vibracionais que serão discutidos à seguir as amostras cristalizadas poderão ser melhor caracterizadas.

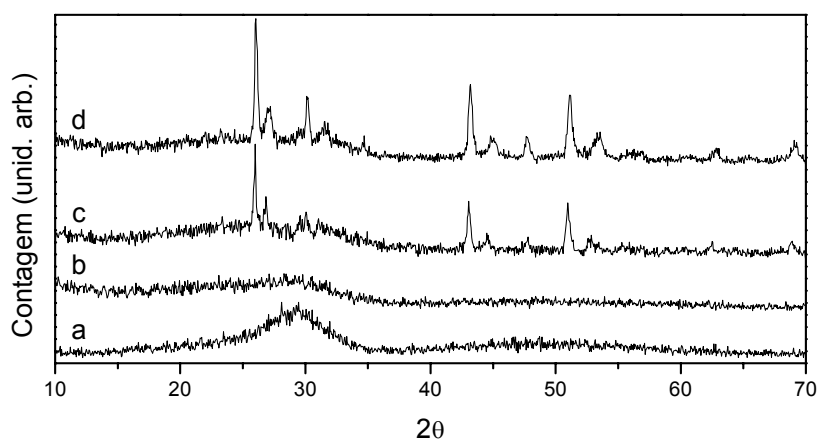


Figura 2.38- Difratomogramas de raios X para (a) vidro T7 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 305, (c) 408 e (d) 464 °C.

2.4.3- Espectros Vibracionais

Os espectros vibracionais em conjunto com a difração de raios X também podem ser utilizados para acompanhar a evolução na cristalização dos vidros. A característica dos espectros vibracionais para os vidros, como as bandas largas em regiões de alta frequência ($\nu > 700 \text{ cm}^{-1}$), em relação a faixa de trabalho, em consequência dos movimentos acoplados de estiramentos simétricos e assimétricos das redes polimerizadas do tipo dos silicatos e germanatos são substituídas, durante o processo de cristalização, por bandas mais finas e melhor definidas referentes às fases cristalinas que vão se formando. Como foi realizado para os difratogramas de raios X, a utilização de padrões cristalinos também será usada para a identificação das fases cristalinas formadas.

A Figura 2.39 apresenta os espectros de absorção no IV das amostras T1 e T2 e de seus produtos de cristalização.

Para o vidro T1 pode-se observar duas bandas, como já discutido em item anterior, uma intensa e larga localizada em 730 cm^{-1} e outra menos intensa em 534 cm^{-1} . Após o primeiro tratamento térmico realizado a 296 °C , a banda mais

forte começa a se desdobrar em bandas localizadas em 841 (fraca e fina), 762 (forte e larga), 689 (fraca e fina) e 668 cm^{-1} (fraca e fina), enquanto a banda localizada em menores frequências se desdobra em duas linhas situadas em 535 e 473 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ a região de maior frequência não sofre deslocamento de bandas em relação ao tratamento térmico anterior, apenas mudança na intensidade das linhas. No entanto, as linhas localizadas em menores frequências se coalescem em uma linha fraca com valor de 531 cm^{-1} .

O vidro T2 apresenta duas bandas de absorção uma forte e larga em 733 cm^{-1} e outra fraca em 548 cm^{-1} . O produto do tratamento térmico realizado na temperatura de 331°C não promoveu o desdobramento das linhas, apenas um deslocamento para frequências maiores, 753 cm^{-1} , da banda mais intensa e para frequências menores, 539 cm^{-1} , da linha localizada a 548 cm^{-1} do vidro original. O produto de cristalização resultante do tratamento térmico a $391\text{ }^{\circ}\text{C}$, diferentemente do tratamento anterior, promove um pequeno desdobramento, da banda mais intensa localizada a 733 cm^{-1} no vidro original, em três linhas a 815, 771 e 705 cm^{-1} , sendo esta última a mais intensa. O efeito da cristalização também pode ser observado na banda localizada em baixa frequência, a qual sofre uma separação possuindo após o tratamento um máximo em 544 cm^{-1} e três ombros nas frequências de 564, 520 e 509 cm^{-1} .

Os espectros Raman para a amostra T1, T2 e seus respectivos produtos de cristalização estão ilustrados na Figura 2.40.

No vidro T1 observa-se duas regiões no espectro que apresentam bandas alargadas, a primeira localizada na região de 640 a 854 cm^{-1} possuindo um máximo em 788 cm^{-1} e um ombro em 734 cm^{-1} . A segunda região está compreendida entre 468 e 598 cm^{-1} com duas bandas a 505 e 547 cm^{-1} . Após o tratamento térmico realizado à temperatura de $296\text{ }^{\circ}\text{C}$ surge uma linha a 250 cm^{-1} , enquanto que a banda larga correspondente àquela do vidro original (entre 468 e 598 cm^{-1}) possui apenas um máximo em 539 cm^{-1} . A linha mais intensa, na região de alta frequência, sofre um estreitamento e o ombro existente fica menos evidente após o tratamento, possuindo máximo em 787 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode-se observar que a banda de maior intensidade sofre um deslocamento para 776 cm^{-1} . A linha localizada na região de baixa frequência sofre uma pequena alteração para 255 cm^{-1} . Entre 300

e 600 cm^{-1} é que se pode notar a grande variação com surgimento de varias linhas em 338 , 437 e 521 cm^{-1} .

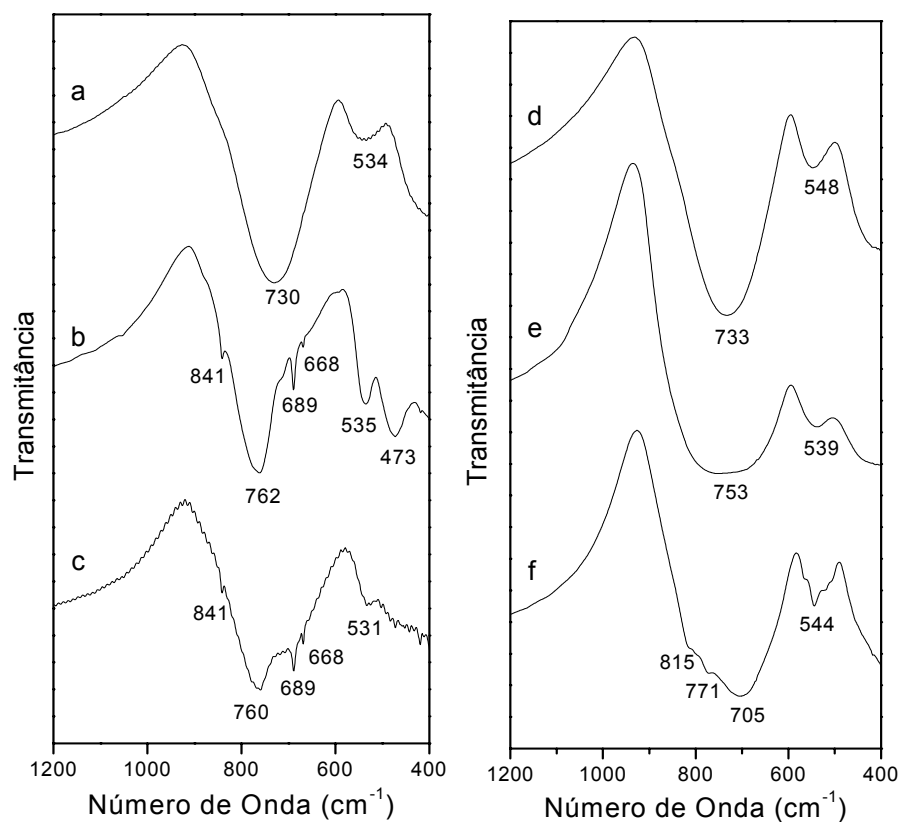


Figura 2.39- Espectros de absorção no IV para (a) vidro T1 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 296 e (c) 340 °C e (d) o vidro T2 e seus produtos de tratamento térmico: (e) 331 e (f) 391 °C.

O espectro Raman indicado pela letra (d) na Figura 2.40 é do vidro T2. Para esta amostra, como observado para a anterior, a presença de duas linhas alargadas é evidente. A linha de maior intensidade está em 789 cm^{-1} , juntamente com um ombro pouco definido a 734 cm^{-1} , e a menos intensa em 541 cm^{-1} . Com a evolução do processo de cristalização em diferentes temperaturas observa-se o deslocamento do máximo nas linhas localizadas em maiores freqüência para valores menores àquele apresentado pelo vidro original. O surgimento de uma banda à baixo de 300 cm^{-1} também é evidenciado pela observação dos espectros. Na região de 300 a 600 cm^{-1} a linha que corresponde à freqüência de 541 cm^{-1} para o vidro original sofre uma diminuição na sua largura em função da cristalinidade da amostra, enquanto que para a última temperatura de tratamento térmico observa-se o surgimento de linhas entre 300 e 500 cm^{-1} .

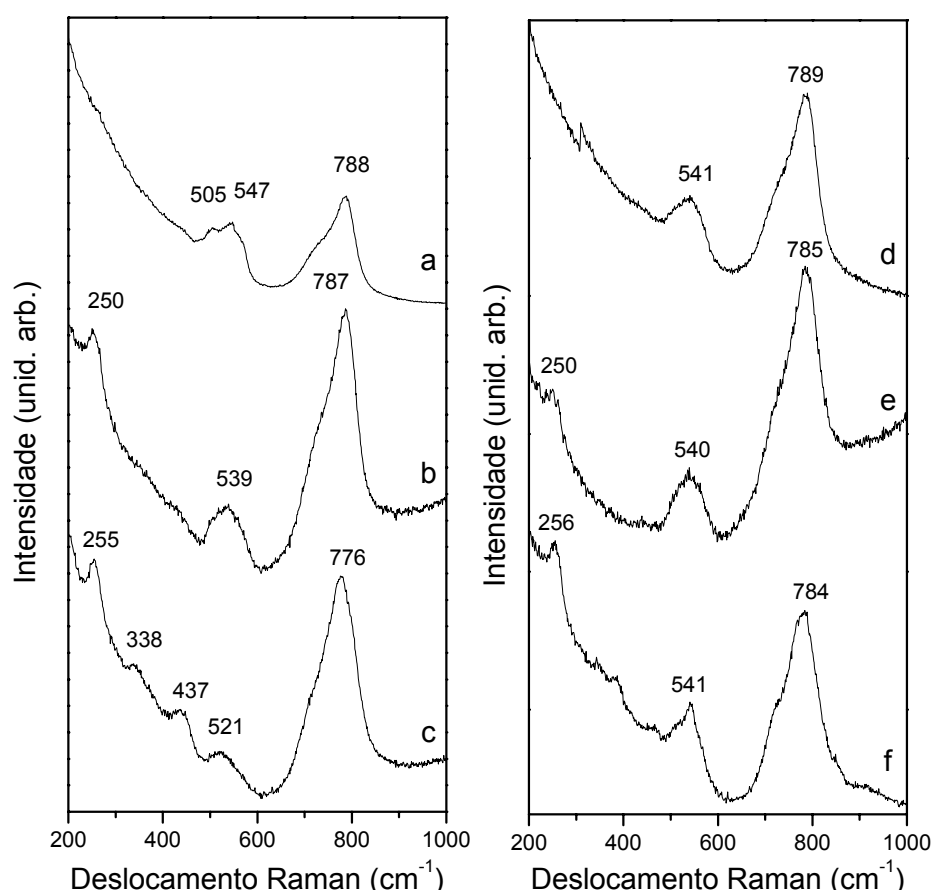


Figura 2.40- Espectros Raman para para (a) vidro T1 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 296 e (c) 340 °C e para (d) vidro T2 e seus produtos de tratamento térmico: (e) 331 e (f) 391 °C.

A Figura 2.41 apresenta os espectros IV das amostras vítreas T4 e T5 e seus respectivos produtos de tratamentos térmicos. No vidro T4 observa-se dois máximos de absorção localizados em 730 e 553 cm^{-1} . Após o tratamento térmico a 476 °C nota-se que as bandas sofrem desdobramentos. As novas linhas possuem frequências em 867, 763, 686, 669, 544 e 518 cm^{-1} . A amostra T5 apresenta máximos de absorção em 740 e 550 cm^{-1} que após sofrer tratamento térmico a 474 °C se desdobram semelhantemente ao ocorrido com o vidro T4. Na região entre 952 e 589 cm^{-1} aparecem linhas em 858, 756, 685 e 669 cm^{-1} . A banda em baixa frequência ao contrário da anterior não se desdobra mas fica mais definida deslocando-se para 545 cm^{-1} .

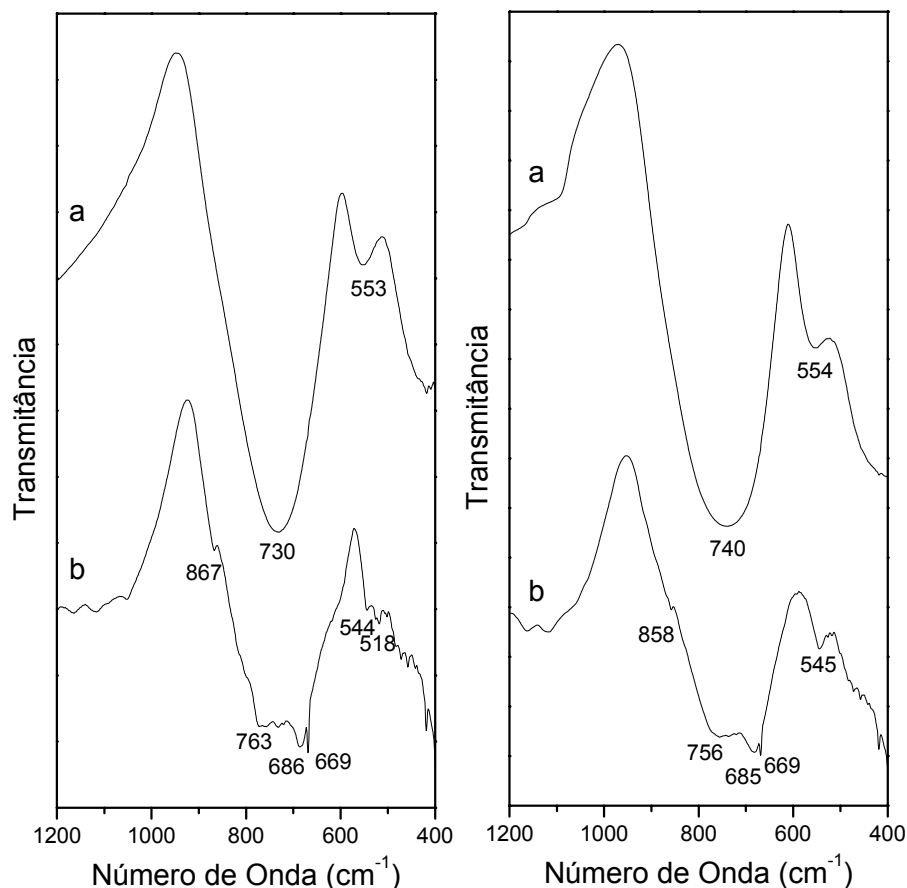


Figura 2.41- Espectros de absorção no IV do (a) vidro T4 e seu produto de tratamento térmico: (b) 476 °C e para (c) vidro T5 e seu produto de tratamento térmico: (d) 474 °C.

Os espectros Raman das amostras T4 e T5 e dos respectivos produtos de tratamentos térmicos estão ilustrados na Figura 2.42. O vidro T4 possui duas linhas largas nas regiões entre 400 e 600 cm^{-1} e 600 e 900 cm^{-1} com máximos em 783 e 541 cm^{-1} , respectivamente. O tratamento térmico realizado a 476 °C promove uma separação da banda entre 600 e 900 cm^{-1} em linhas bem resolvidas correspondendo a 737, 779 e 825 cm^{-1} . Na região entre 200 e 600 cm^{-1} aparecem novas linhas. A banda com máximo em 525 cm^{-1} deve ser desdobramento da banda larga da amostra vítrea localizada entre 400 e 600 cm^{-1} .

Para a amostra T5 as regiões onde aparecem linhas são as mesmas do vidro T4 variando apenas os máximos que estão localizados a 529 e 787 cm^{-1} . Após o tratamento térmico a forma do espectro varia consideravelmente, como o ocorrido na amostra anterior, há formação de novas linhas entre 200 e 500 cm^{-1} e desdobramentos das bandas já existentes na amostra vítrea original, com máximos em 540 e 736 cm^{-1} .

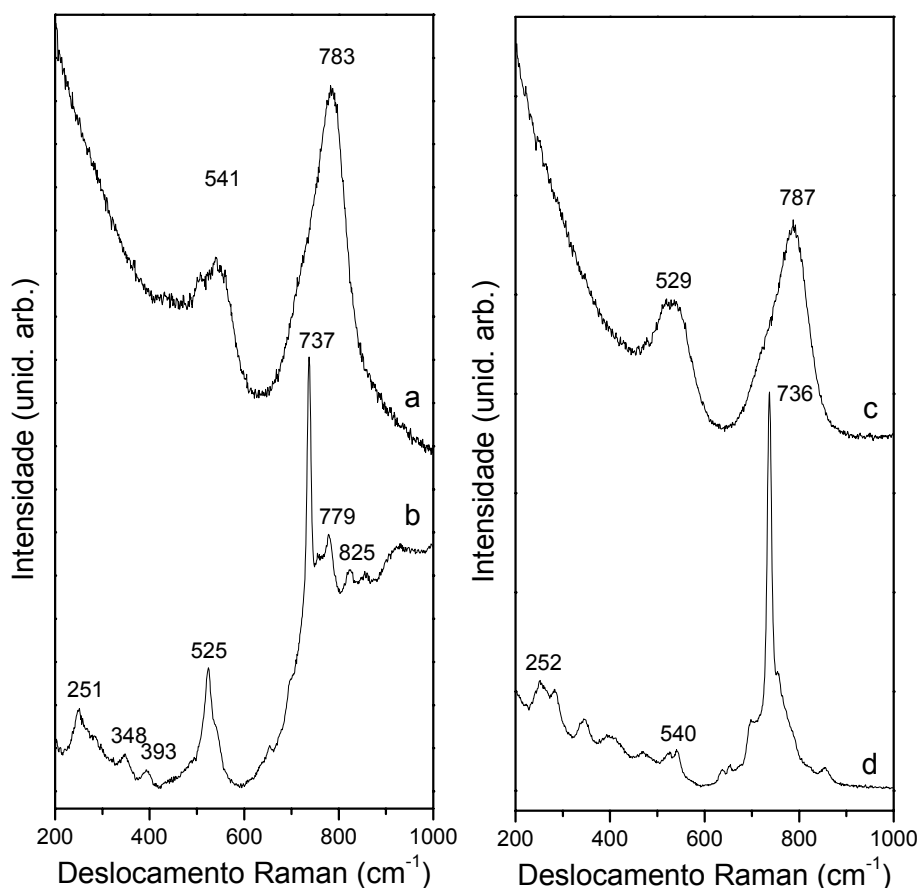


Figura 2.42- Espectros Raman do (a) vidro T4 e seu produto de tratamento térmico: (b) 476 °C e para (c) vidro T5 e seu produto de tratamento térmico: (d) 474 °C.

Na Figura 2.43 estão ilustrados os espectros no IV das amostras T6, T7 e de seus produtos de cristalização. As amostras vítreas apresentam uma banda larga na região de 950 e 600 cm^{-1} com máximos, respectivos, em 731 e 732 cm^{-1} . No entanto, uma banda pouco intensa é observada em 563 e 554 cm^{-1} para as amostras T6 e T7, respectivamente. Os tratamentos térmicos realizados na amostra T6 promovem um desdobramento, da banda mais intensa, em bandas localizadas em 772 e 678 cm^{-1} e 768 e 678 cm^{-1} para os tratamentos a 411 e 483 °C, respectivamente. Neste último tratamento há a formação adicional de um ombro em 886 cm^{-1} . Com relação a banda localizada em baixa frequência, 563 cm^{-1} no vidro original, ocorre um deslocamento para frequências menores e uma intensificação da mesma para valores de 473 e 472 cm^{-1} para os diferentes tratamentos térmicos.

No caso do tratamento térmico realizado no vidro T7 a 305 °C pode-se observar um deslocamento da banda mais intensa localizada na região de 900 a

600 cm^{-1} para menor frequência, 724 cm^{-1} , e uma diminuição na intensidade e deslocamento da fraca banda para 566 cm^{-1} . Aumentando a temperatura para 408 e 464 cm^{-1} ocorre separação das bandas, ficando mais intensas com o aumento da temperatura. Os desdobramentos que podem ser observados na região de 900 a 600 cm^{-1} possuem linhas a 776 e 692 cm^{-1} para o tratamento a 408 °C e 775 e 696 cm^{-1} para 464 °C. Na região de baixa frequência a banda é desdobrada em 561 e 478 cm^{-1} no tratamento a 408 °C e 539 e 473 cm^{-1} a 464 °C.

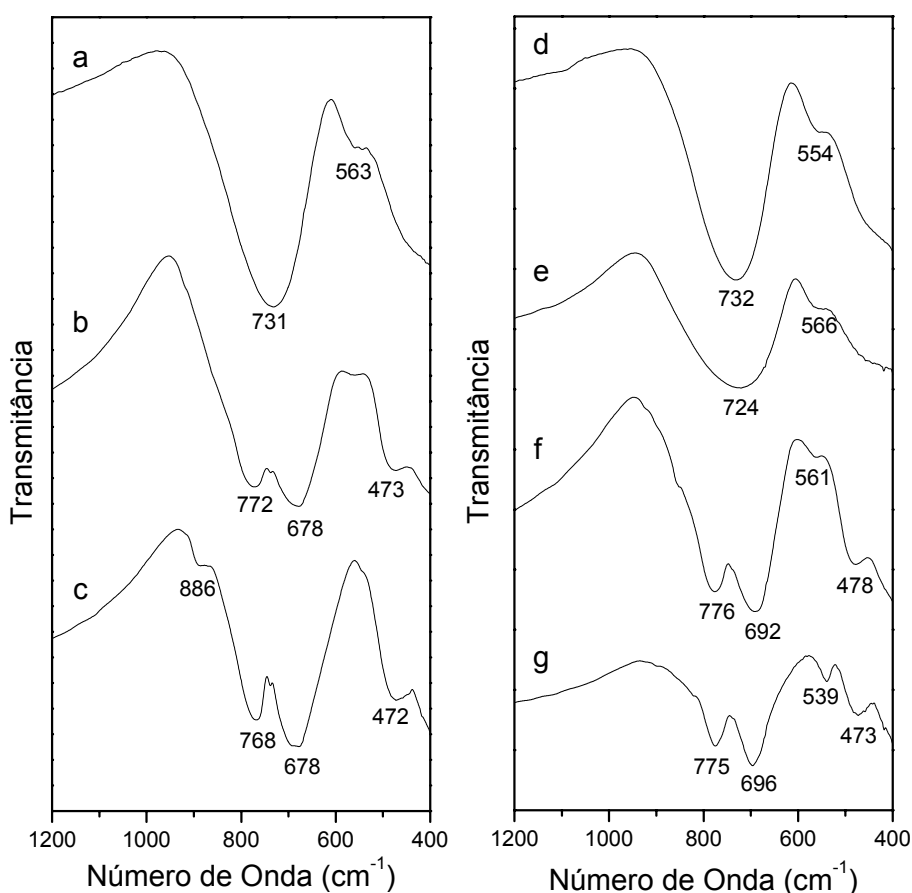


Figura 2.43- Espectros de absorção no IV para (a) vidro T6 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 411 e (c) 483 °C, e para (d) vidro T7 e seus produtos de tratamento térmico: (e) 305, (f) 408 e (g) 464 °C.

Os espectros Raman dos vidros T6 e T7 estão apresentados na Figura 2.44 onde pode-se observar as linhas largas em 542 e 787 cm^{-1} e 543 e 778 cm^{-1} , respectivamente. O tratamento térmico a 411 e 483 °C, do vidro T6, promove a definição da linha presente na região de 600 a 800 cm^{-1} com máximo em 739 cm^{-1} . Tal definição é mais nítida para o produto de cristalização a 483 °C. A presença de linhas abaixo de 600 cm^{-1} também fica evidente.

Para o vidro T7 o tratamento térmico faz com que a banda presente na região de 650 a 850 cm^{-1} desloque-se para frequências menores e ocorra uma definição quando o tratamento acontece a 464 $^{\circ}\text{C}$ onde a linha está em 741 cm^{-1} . Nota-se também que uma banda larga localizada abaixo de 300 cm^{-1} se pronuncia após o tratamento de 408 $^{\circ}\text{C}$ e que o tratamento térmico a 305 $^{\circ}\text{C}$ apenas promove um deslocamento da banda na região de 450 a 610 cm^{-1} .

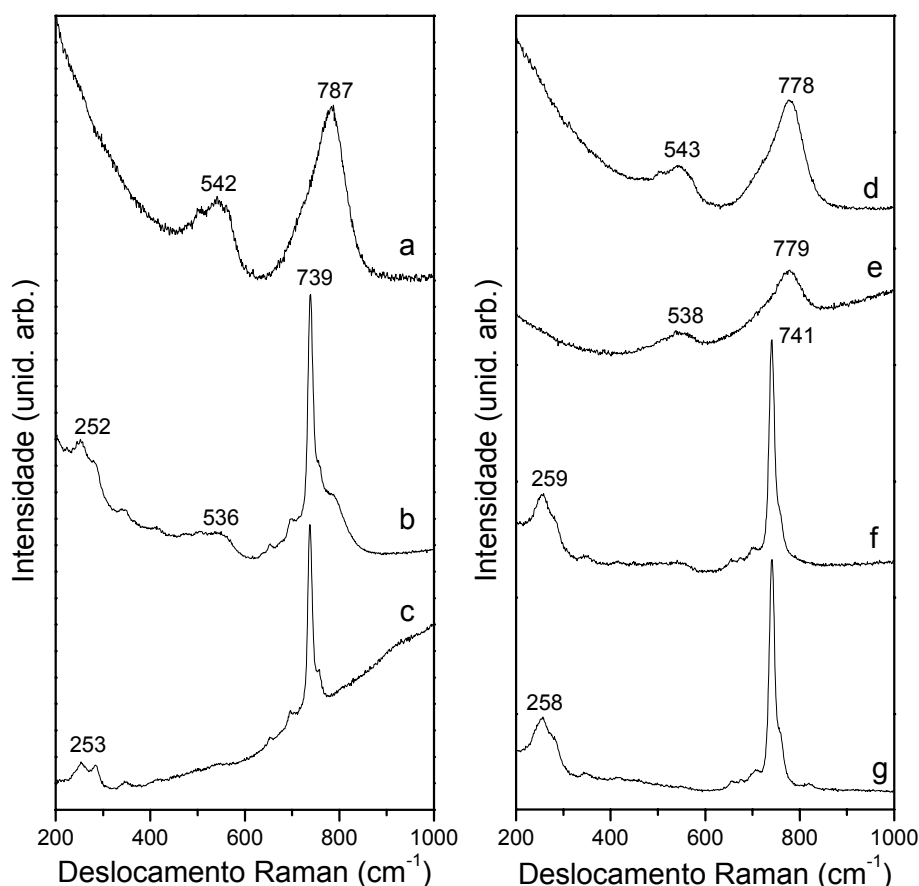


Figura 2.44- Espectros Raman para (a) vidro T6 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 411 e (c) 483 $^{\circ}\text{C}$ e para (d) vidro T7 e seus produtos de tratamento térmico: (e) 305, (f) 408 e (g) 464 $^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 2.45 estão representados os espectros no IV das amostras cujas composições estão fora do domínio vítreo no diagrama de composições. Pode-se observar que com a diminuição de PbF_2 a banda localizada entre 600 e 500 cm^{-1} se intensifica. Com relação a banda mais intensa não se observa grandes mudanças ocorrendo apenas variações que vão de 718 a 733 cm^{-1} .

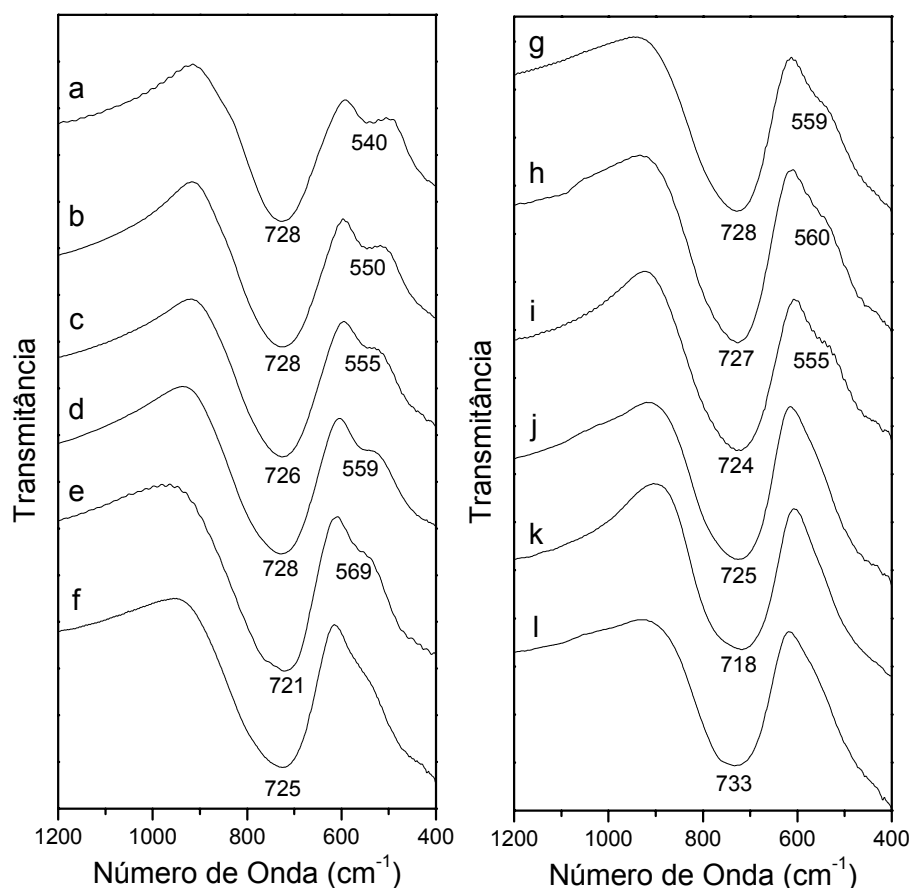


Figura 2.45- Espectros de absorção no IV para as amostras vitrocerâmicas opacas (a) T10; (b) T11; (c) T12; (d) T13; (e) T21; (f) T17; (g) T16; (h) T15; (i) T14; (j) T19; (k) T20; (l) T18

Os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X e pelas espectroscopias vibracionais estão intimamente relacionados. As fases cristalizadas observadas pelos difratogramas durante o processo de cristalização dos vidros são acompanhadas pelos desdobramentos que ocorrem nos espectros vibracionais.

Pode-se observar pelos difratogramas de raios X que com o aumento da concentração de CdF_2 inicia-se a formação de compostos de germanatos de cádmio em conjunto com os germanatos de chumbo. Estas misturas de fases também podem ser checadas observando a diferença nas bandas formadas nos espectros vibracionais.

Durante o processo de cristalização pode-se observar que nos espectros vibracionais aparecem linhas bem resolvidas relacionadas aos compostos que estão se formando. Nos espectros Raman as linhas que aparecem na região de 200 a 300 cm^{-1} nas amostras após tratamento térmico são atribuídas à presença

das ligações Pb-F do composto β -PbF₂. Para os produtos de tratamentos térmicos das amostras T1 e T2 (e como veremos no item seguinte para a amostra T3) os desdobramentos que ocorrem nas bandas localizadas entre 600 e 900 cm⁻¹ são atribuídas aos germanatos de chumbo que se formam, como observado pelos difratogramas de raios X. Contudo, nas amostras que possuem uma concentração maior de CdF₂ (T4, T5, T6 e T7), uma linha bem definida na região de 735 e 743 cm⁻¹ se apresenta após os tratamentos térmicos. Esta linha pode ser atribuída aos germanatos de cádmio que se formam, como observados pelos difratogramas correspondentes. As outras linhas entre 300 e 600 cm⁻¹ são atribuídas as misturas dos germanatos de chumbo e cádmio.

Com relação aos espectros no IV, as diferenças que caracterizam a presença de germanatos de cádmio podem ser observadas para os produtos de cristalização das amostras T6 e T7, as quais cristalizam somente germanatos de cádmio (observados pelos difratogramas de raios X), devido o acentuado desdobramento das bandas entre 950 e 600 cm⁻¹ e 600 e 400 cm⁻¹.

2.4.4- Cristalização da composição 60PbGeO₃-20PbF₂-20CdF₂ (T3)

Somente para a amostra T3 foram realizados tratamentos térmicos em outras temperaturas além daquelas relativas aos picos máximos de cristalização (T_p) por 2 horas. Além da temperatura, variou-se também o tempo de tratamento térmico na temperatura de 363 °C, relacionada à primeira transformação exotérmica observada pela curva de DSC (Fig. 2.46(a)). Após os tratamentos térmicos foram utilizadas as técnicas: análise térmica (DSC), espectroscopia vibracional (IV e Raman), difração de raios X e ressonância magnética nuclear de ¹⁹F (RMN-¹⁹F), na caracterização dos produtos.

É possível notar pelas curvas DSC (Fig. 2.46(a) e 2.51(a)) que a amostra sem tratamento apresenta uma transformação endotérmica na temperatura de 279 °C caracterizando a temperatura de transição vítrea (T_g). Pode-se observar, também, que após esta transformação existem dois picos exotérmicos indicando as temperaturas de cristalização da amostra. A primeira transformação exotérmica caracteriza-se por apresentar um pico largo e pouco intenso com máximo em 363 °C. O segundo pico inicia-se por volta de 400 °C apresentando máximo em 463 °C. Um ombro em 439 °C também é observado na região que

compreende esta última transformação. Após cada tratamento térmico foram obtidos novas curvas que estão apresentadas nas Figuras 2.46 e 2.51.

O tratamento térmico realizado na temperatura de 300 °C (Fig. 2.46(b)) possui uma transformação endotérmica em 284 °C, indicando a temperatura de transição vítrea (T_g). Entre as temperaturas de 325 e 390 °C identifica-se um pico exotérmico com máximo em 363 °C, com formato idêntico àquele apresentado pela amostra livre de tratamento. Um segundo pico exotérmico apresenta-se acima de 400 °C com máximo em 463 °C. Esta transformação caracteriza-se, igualmente ao vidro sem tratamento térmico, por apresentar um ombro deslocado localizado a 422 °C.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 363 °C (Fig. 2.46(c)) os processos envolvidos na análise térmica se localizam nas mesmas regiões de temperatura do tratamento anterior, com a ressalva de que o deslocamento do ombro que acompanha a segunda transformação exotérmica continua ocorrendo para temperaturas menores, neste caso a 417 °C. O máximo do pico exotérmico relacionado à primeira transformação também se desloca, para 356 °C.

A curva DSC da amostra, após tratamento na temperatura de 395 °C (Fig. 2.46(d)), mostra a T_g , localizada em 280 °C. Pode-se observar ainda a existência de um pico exotérmico alargado entre 330 e 445 °C com máximo em 422 °C.

Um deslocamento na região que se localiza a T_g em direção a temperaturas maiores pode ser notado quando a amostra vítrea original sofre tratamento na temperatura de 429 °C (Fig. 2.46(e)). Tal região que nas amostras anteriores se apresentava entre 270 a 300 °C agora está entre 325 e 350 °C, com a T_g em 340 °C. O largo pico exotérmico, igual ao do tratamento a 395 °C, também se desloca para temperaturas maiores com máximo em 435 °C e o ombro, também observado anteriormente, se pronuncia aqui como um segundo pico em 480 °C.

Finalmete, após o tratamento relacionado à temperatura do último pico exotérmico da amostra vítrea T3, não se observa mais nenhuma transformação exotérmica definida na curva DSC, apenas um pico endotérmico determinando a faixa de transição vítrea do material. Tal pico localiza-se em 334 °C (Fig. 2.46(f)).

Os difratogramas obtidos para a amostra vítrea, e para os produtos obtidos pelos tratamentos térmicos realizados nas temperaturas de 300, 363, 395 e 463 °C estão apresentados na Figura 2.47.

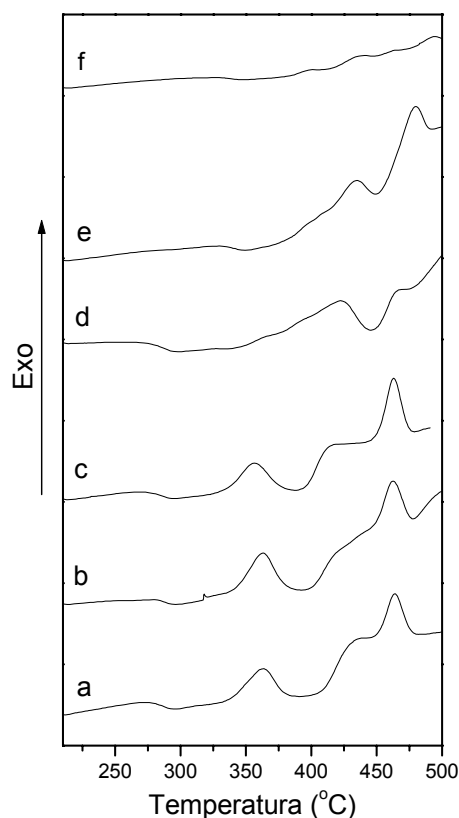


Figura 2.46- Curvas de análise térmica exploratória diferencial da (a) amostra vítrea T3, e dos produtos de tratamento térmico: (b) 300, (c) 363, (d) 395, (e) 429 e (f) 463 °C por 2hora

Para os tratamentos realizados nas temperaturas de 300, 363, 395 (curvas b, c e d, respectivamente) não se observou nenhuma formação cristalina, permanecendo assim a característica amorfa do vidro inicial (halo de difração). À partir da temperatura relacionada com a segunda transformação exotérmica (curva e), 429 °C, observa-se a formação do β -PbF₂ [29]. Quando o tratamento térmico é realizado a 463 °C (curva f) é possível identificar a mistura de fases, já características deste sistema, envolvendo germanatos. As fases formadas nesta temperatura estão concordantes com as fichas do JCPDS dos compostos: β -PbF₂, PbGeO₃, Pb₅Ge₃O₁₁, Pb₃Ge₂O₇ [29-32].

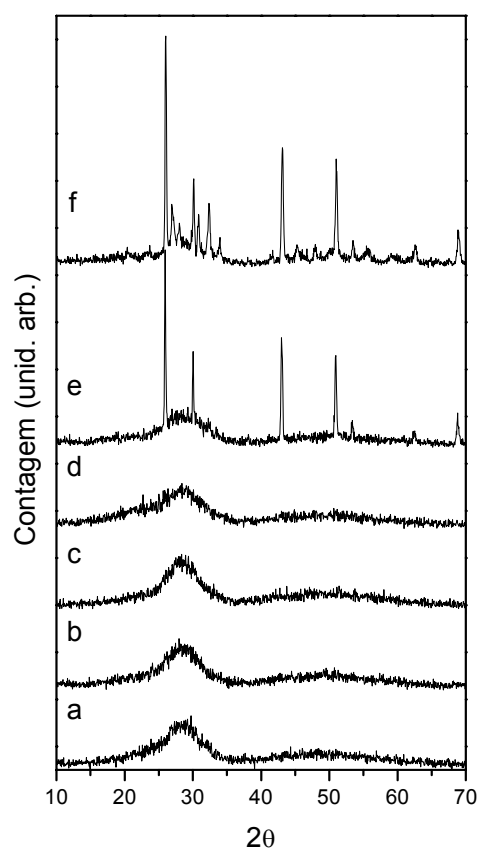


Figura 2.47- Difrátogramas de raios X para (a) vidro T3 e seus produtos após tratamento térmico: (b) 300, (c) 363, (d) 395, (e) 429 e (f) 463 °C.

Os espectros de absorção no IV para a amostra vítrea T3 e seus produtos de tratamento térmico estão apresentados na Figura 2.48. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico não ocorrem variações significativas nas bandas, apenas um deslocamento da banda mais intensa localizada em 724 cm^{-1} para frequências maiores em 733 , 736 , 729 , 729 cm^{-1} para os produtos de tratamentos térmicos a 300 , 362 , 395 , 429 °C , respectivamente. Contudo, quando o tratamento térmico é realizado na temperatura de 463 °C a banda localizada na região entre 900 e 550 cm^{-1} começa a sofrer alguns desdobramentos que são evidentes em 889 , 806 e 774 cm^{-1} permanecendo o máximo da banda em 729 cm^{-1} .

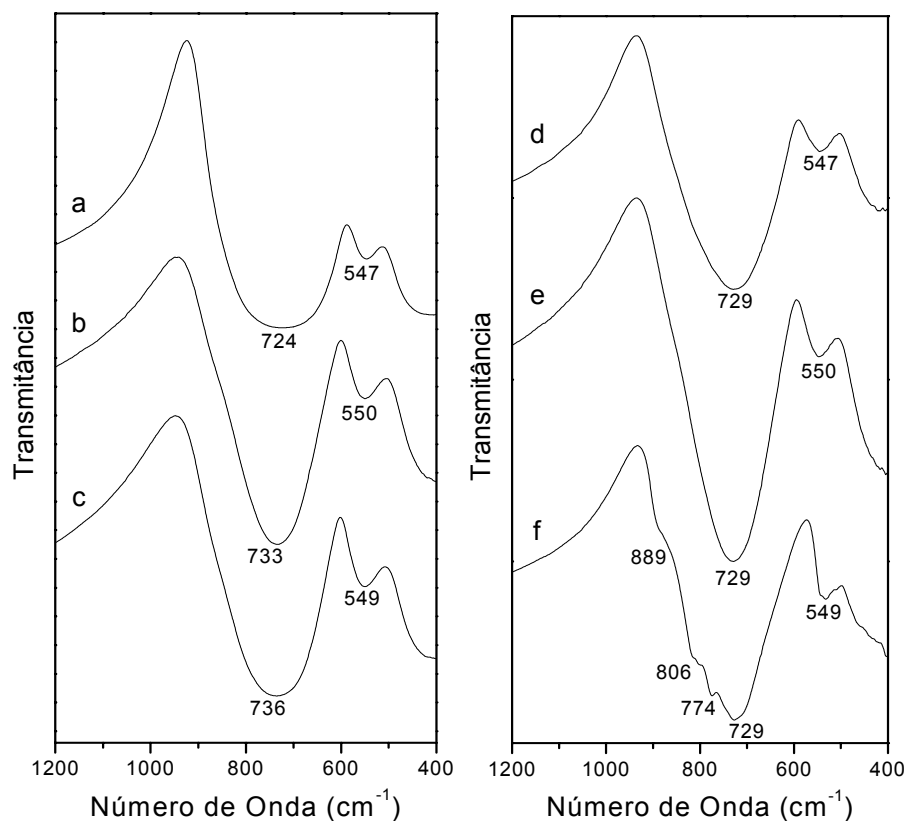


Figura 2.48- Espectros de absorção no IV para (a) vidro T3 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 300, (c) 363, (d) 395, (e) 429 e (f) 463 °C.

Na Figura 2.49 estão representados os espectros Raman da amostra T3 e seus produtos de tratamento térmico. Para a amostra vítrea temos duas bandas largas que possuem máximos localizados em 539 e 784 cm^{-1} . Os tratamentos térmicos realizados nas temperaturas de 300, 363 e 395 °C causaram apenas pequenos deslocamentos nas linhas em relação ao vidro T16, onde as bandas situadas em frequências altas permaneceram com seus máximos praticamente inalterados e as em baixa frequência deslocam-se no máximo de 550 cm^{-1} no caso da amostra que sofreu tratamento a 363 °C.

No entanto, para os produtos dos tratamentos térmicos a 463 e 429 °C podem-se observar algumas diferenças. Para o tratamento realizado na temperatura de 429 °C observa-se a formação de uma linha na região de baixa frequência com máximo em 252 cm^{-1} . A formação de várias bandas entre 200 e 500 cm^{-1} para o produto de tratamento térmico a 463 °C pode ser notado. A banda larga entre 500 e 600 cm^{-1} sofre um desdobramento com um ombro bem pronunciado em 517 cm^{-1} e um máximo em 542 cm^{-1} . Com relação a linha larga

entre 648 e 900 cm^{-1} , o desdobramento ocorre com a formação de um ombro bem definido em 726 cm^{-1} e duas linhas bem resolvidas em 770 e 856 cm^{-1} .

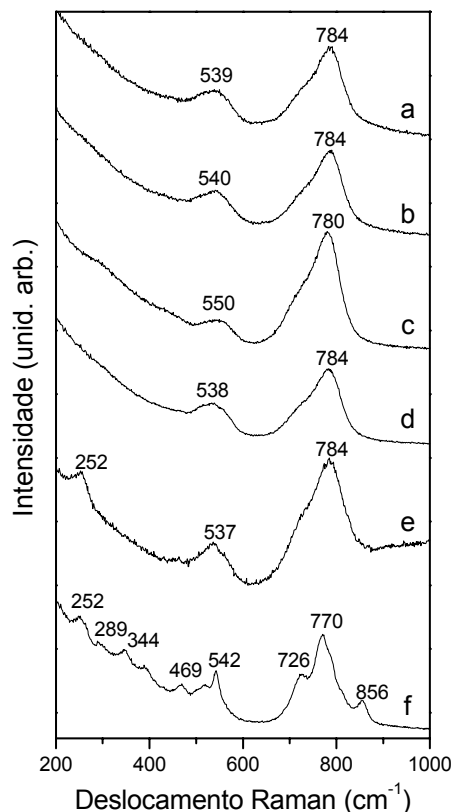


Figura 2.49- Espectros Raman para (a) vidro T3 e seus produtos de tratamento térmico: (b) 300, (c) 363, (d) 395, (e) 429 e (f) 463 °C. Todas amostras pulverizadas

A técnica de ressonância magnética nuclear de flúor (RMN- ^{19}F) é uma ferramenta muito utilizada na investigação estrutural ao redor dos íons fluoretos nas matrizes vítreas que contem estes íons. Na literatura há alguns trabalhos de RMN- ^{19}F em vidros no sistema $\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_2$ [39] em que os autores estudaram o ambiente químico ao redor dos íons fluoretos durante a cristalização dos vidros. Franco et al [40] investigando vidros no sistema $\text{InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ utilizaram a técnica de RMN- ^{19}F , juntamente com as técnicas de análise térmica e difração de raios X, para estudar o processo de cristalização e nucleação.

Com o objetivo complementar à espectroscopia vibracional esta técnica foi utilizada. Realizou-se medidas para o vidro T3 e seus produtos de tratamento térmico em diferentes temperaturas. Os resultados foram comparados com padrão de PbF_2 cristalino. A Tabela II.8 apresenta os tempos de relaxação obtidos para a amostra vítrea e seus produtos de tratamento. Tais medidas foram realizadas no Departamento de Física da USP-São Carlos em cooperação com o

grupo do Prof. Dr. Pedro Donoso. Foi utilizado um espectrômetro pulsado, construído no próprio Departamento, trabalhando na frequência de 36 MHz. As amostras, pulverizadas, foram colocadas em um tubo de 4 mm de diâmetro.

Tabela II.8- Tempos de relaxação T_1 da amostra sem tratamento e após os tratamentos

Amostra	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
s/tratamento	100	
300 °C	108	
363 °C	118	
395 °C	96	280
429 °C	127	448
463 °C	154	709

Na Figura 2.50 está apresentada a variação dos tempos de relaxação dos vários produtos de tratamentos térmicos realizados com a amostra T3.

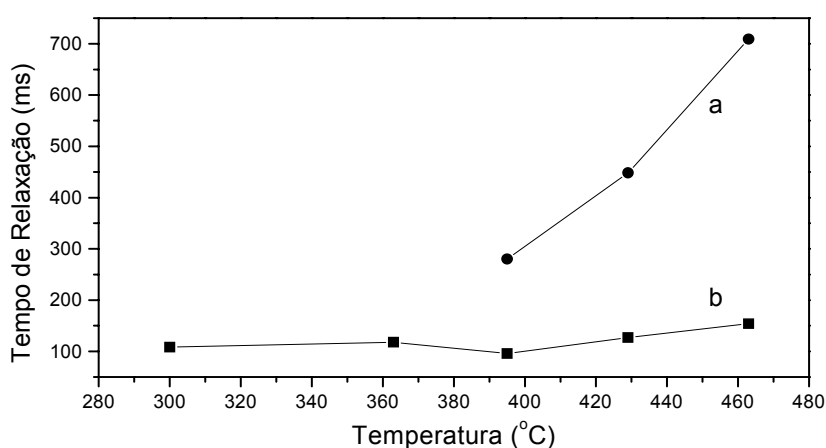


Figura 2.50- Variação dos tempos de relaxação spin-rede dos produtos de tratamento térmico da amostra T3. (a)- cristal e (b)- vidro

Observa-se que para as amostras que sofreram tratamentos térmicos em 300 e 363°C por 2 horas foi possível a identificação de apenas um tempo de relaxação. Este resultado indica que há apenas uma família de átomos de flúor nas amostras, isto é, os átomos de flúor existentes estão localizado exclusivamente na matriz vítrea do material. Entretanto, dois tempos de relaxação foram necessários para o ajuste dos resultados experimentais para os materiais tratados a 395, 429 e 463 °C, indicando que uma parte dos

átomos de flúor estão presentes na matriz vítrea enquanto o restante está numa fase cristalina.

Num segundo experimento realizado com a amostra T3 variou-se o tempo, 2, 8, 20, 22 e acima de 22 horas, de permanência do vidro sob a temperatura de 363 °C (indicado com seta na Fig. 2.51).

Na Figura 2.51 estão apresentadas as curvas de DSC da amostra antes de sofrer ação da temperatura e após o tratamento térmico. Na Tabela II.9 estão indicadas as temperaturas características da amostra sem tratamento térmico e dos produtos após tratamento.

Tabela II.9- Temperaturas características das amostras sem tratamento térmico e dos produtos após tratamento variando a temperatura

Amostra	T _g	T _x	T _p
s/tratamento	279	338	363
2h	276	335	356
8h	271	332	356
20h	281	358	378
22h	280	356	376

Após o tratamento térmico de 2 horas a curva DSC apresenta a T_g em 276 °C. Como observado pela curva da amostra sem tratamento térmico pode-se notar a existência de dois picos exotérmicos após a T_g. O primeiro com máximo localizado em 356 °C caracteriza-se por ser um pico largo iniciando aproximadamente em 325 °C e terminando em 387 °C. Imediatamente após esta transformação exotérmica uma outra se pronuncia com máximo em 463 °C apresentando ainda um ombro em 420 °C.

A curva DSC da amostra tratada a 8 horas indica a existência de uma transformação endotérmica em 271 °C caracterizando a T_g do material. O formato da curva após a T_g indica a existência de três picos exotérmicos, onde o primeiro apresenta formato semelhante aos das amostras anteriores possuindo uma largura mais acentuada. O máximo deste pico se encontra a 356 °C. O ombro existente anteriormente ao tratamento térmico se define em um pico largo com temperatura de máximo igual a 412 °C. Entre as temperaturas de 447 e 486°C a

terceira e última transformação exotérmica se pronuncia deslocando seu máximo para 472 °C.

As curvas DSC para os tratamentos térmicos efetuados nos períodos de 20 e 22 horas indicam uma mudança mais acentuada nas transformações (exotérmicas e endotérmicas) com relação a amostra livre de tratamento. No tratamento de 20 horas a transformação endotérmica que define a temperatura de transição vítrea está localizada em 281 °C. Agora, apenas um pico exotérmico pode ser observado, o qual apresenta um máximo em 378 °C e um ombro em 366 °C.

Após 22 horas de tratamento térmico observa-se a transformação endotérmica situada em 281 °C. A diferença encontrada com relação ao tratamento de 20 horas é o deslocamento do pico exotérmico para temperaturas menores seguido do desaparecimento do ombro. A transformação exotérmica apresenta seu máximo em 276 °C.

A Figura 2.52 apresenta os difratogramas de raios X dos produtos de tratamentos térmicos, do vidro T3, a 363 °C após 2 e 22 horas. Observa-se que após 2 horas de tratamento não há formação de nenhuma fase cristalina. O difratograma apresenta o halo característico de materiais amorfos. No entanto, após 22 horas de tratamento pode-se notar o início de formação da fase cristalina cúbica do β -PbF₂.

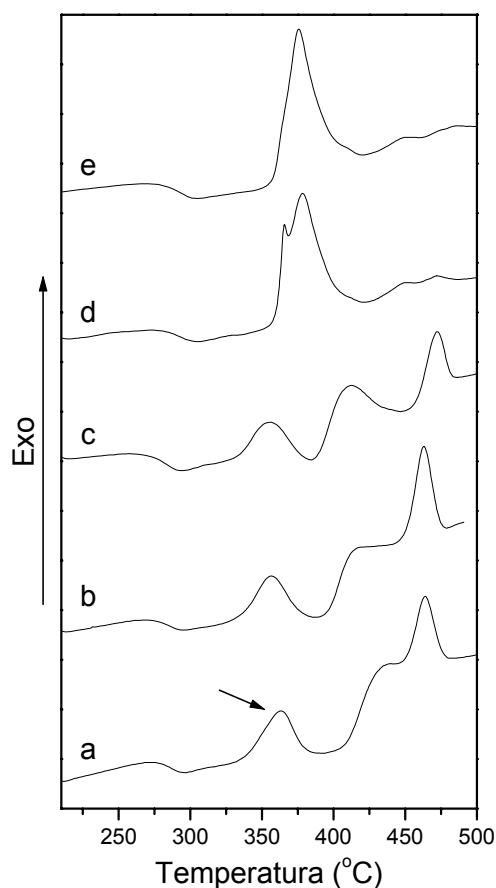


Figura 2.51- Curvas de análise térmica exploratória diferencial da amostra (a) T3 sem tratamento, (b) 2h de tratamento, (c) 8h, (d) 20h e (e) acima de 22 h a 363 °C

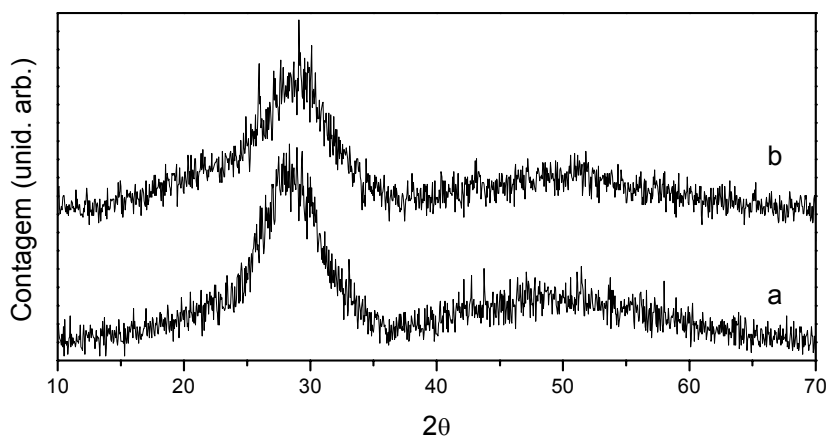


Figura 2.52- Difrátogramas de raios X dos produtos de tratamento térmico da amostra T3 a 362 °C por um período de (a) 2h e (b) acima de 22h

A Figura 2.53 apresenta os espectros Raman dos produtos de tratamentos térmicos, da amostra T3, variando o tempo. Os espectros foram obtidos das amostras em forma de “bulk”.

O espectro da amostra T3 após o tratamento térmico por 2 horas apresenta duas bandas largas localizadas nas regiões de 484 a 616 cm^{-1} e 645 a 863 cm^{-1} . A linha menos intensa, do lado de menor energia do espectro, apresenta um máximo em 545 cm^{-1} enquanto a mais intensa um máximo de 784 cm^{-1} . Os tratamentos térmicos a 8, 20 e 22 horas não apresentam variações significativas no formato e posição das duas bandas. Acima de 22 horas de tratamento térmico obteve-se os espectros de três partes do “bulk”: meio, borda e superfície. O espectro obtido do meio da amostra não indica nenhuma variação acentuada no que diz respeito ao formato das bandas e posição das mesmas.

Entretanto, observa-se pelos espectros obtidos da borda e superfície que surgem novas linhas e ocorre deslocamento das bandas já existentes. No espectro da borda é claro o surgimento de uma linha larga e pouco intensa abaixo de 300 cm^{-1} com máximo em 247 cm^{-1} . A banda localizada entre 400 e 600 cm^{-1} se desloca para menores frequências com relação ao vidro original. A banda mais intensa também sofre deslocamento para regiões de menores energias com máximo em 779 cm^{-1} . Esta última se desdobra em três com máximos em 859, 766 e 736 cm^{-1} . Isto é observado quando o espectro é obtido da superfície da amostra. Novas linhas, bem resolvidas, também são nítidas abaixo de 600 cm^{-1} .

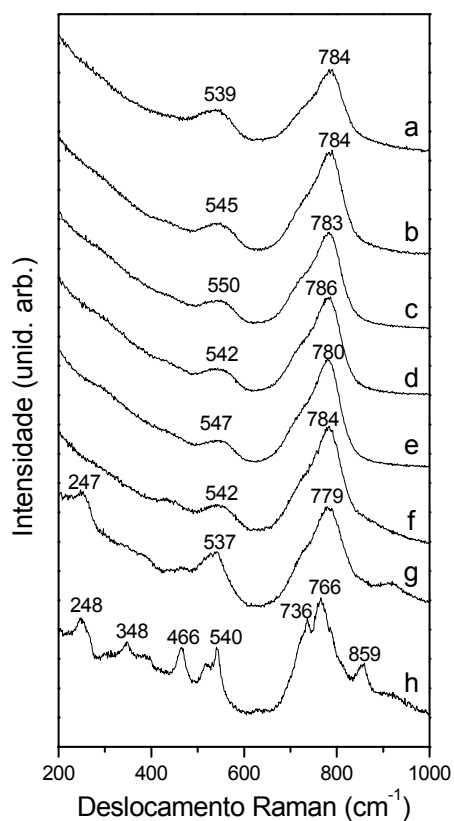


Figura 2.53- Espectros Raman do (a) vidro T3 e dos produtos de tratamento térmico realizado a 362 °C por (b) 2h, (c) 8h, (d) 20h, (e) 22h, (f) acima de 22h no meio do bulk, (g) na borda e (h) na superfície

Baseando-se nos resultados descritos acima com relação aos tratamentos térmicos da amostra vítrea de composição molar de $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ (T3), observa-se que o tratamento térmico realizado na temperatura de 363 °C por duas horas, relacionado ao primeiro pico exotérmico, não promove a cristalização de nenhuma fase cristalina. Este fato é comprovado pela técnica de difração de raios X (Fig 2.52(a)), onde um halo característico de materiais vítreos aparece, e pelos espectros vibracionais (Fig. 2.48(c) e 2.49(c)) onde não há formação de linhas finas que, neste caso, caracterizariam a presença de materiais cristalinos. Realizando tratamentos térmicos nesta temperatura por vários períodos (Fig. 2.51) é possível observar que esta transformação exotérmica permanece praticamente inalterada até o tempo de 8 horas. Contudo, após o período de 20 e 22 horas o pico desaparece sendo possível observar pelo difratograma de raios X (Fig 2.52) que inicia-se a formação da fase cristalina do $\beta\text{-PbF}_2$. O espectro Raman (Fig 4.53) da amostra tratada por um período acima de 22 horas indica uma linha característica da ligação Pb-F localizada na frequência de 247 cm^{-1} .

Segundo Hirao et al [14], que estudaram vidros no sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ e que também se pronuncia um pico exotérmico na mesma região do sistema em estudo, os autores atribuíram-no à cristalização do $\beta\text{-PbF}_2$. Entretanto, **no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ esta transformação pode estar relacionada a uma separação de fases, uma rica em PbF_2 e outra rica em germanato. Esta suposição está relacionada também ao aumento da T_g após a cristalização do $\beta\text{-PbF}_2$ (Fig 2.51(d e e)), pois somente a fase rica em germanato permanece vítrea.**

As técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia Raman não apresentaram nenhuma evidencia da presença de alguma fase cristalina no produto de cristalização obtido após a temperatura de 395 °C. Só foi possível observar após o tratamento em 429 °C. No entanto a utilização de uma técnica mais sensível, como a ressonância magnética nuclear de ^{19}F , possibilitou a obtenção de dois tempos de relaxação após o tratamento em 395 °C indicando a existência de duas famílias de átomos de flúor no

material. Uma relacionada ao flúor contido na matriz vítrea, com tempo de relaxação menor, e outra presente na forma de cristais cúbicos de $\beta\text{-PbF}_2$ (Fig. 2.50), possuindo tempo de relaxação maior.

2.4.5- Vitrocerâmicas Transparentes contendo íons Lantanídios (Eu^{3+} e Er^{3+})

Vitrocerâmicas transparentes, no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ dopadas com íons Eu^{3+} e Er^{3+} , foram obtidas e caracterizadas pelas técnicas de: análise térmica (DSC), difração de raios X, espectroscopia eletrônica dos íons terras raras, microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A micrografia foi obtida das amostras pulverizadas e suspensas em álcool etílico. A suspensão por sua vez foi depositada sobre um porta amostra reticulado. Utilizou-se um microscópio Phillips modelo CM200.

Os espectros eletrônicos de emissão foram obtidos com um espectrofluorímetro SPEX modelo F212I equipado com uma lâmpada de Xe de 450 W para excitação. Uma fotomultiplicadora Hamamatsu 900 e um detetor de Ge North Coast foram utilizados na detecção. Resoluções de 0,5 Å e 2 nm foram usadas para se obter os espectros nas regiões do visível e infravermelho, respectivamente.

Como é comum na ciência dos vidros a magnitude de $T_x\text{-}T_g$ pode ser empregada como um parâmetro de estabilidade vítrea. A composição $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ (em mol %) foi escolhida como matriz de íons terras raras por possuir um dos maiores valores deste parâmetro, sendo igual a: $T_x\text{-}T_g=141\text{ }^\circ\text{C}$. Os vidros contendo íons terras raras foram preparados como descrito pelo item 2.1.2.

A Figura 2.54 apresenta as curvas DSC das amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} e Er^{3+} e sem íons terras raras. Para o vidro não dopado (Fig. 3.54(a)) as temperaturas características são: $T_g= 301\text{ }^\circ\text{C}$, $T_x= 442\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_p= 477\text{ }^\circ\text{C}$. Com a adição de 0,5 % de Eu^{3+} estas temperaturas deslocam-se para $T_g= 300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_x= 458\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_p= 486\text{ }^\circ\text{C}$. Uma transformação exotérmica adicional próxima a T_g , a $331\text{ }^\circ\text{C}$, indicada por uma seta na Figura 2.54(b). A mesma variação é observada para a amostra contendo Er^{3+} e as temperaturas correspondentes são $T_g= 292\text{ }^\circ\text{C}$, $T_x= 470\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_p= 484\text{ }^\circ\text{C}$. Para esta amostra o pico exotérmico adicional é observado a $324\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2.54(c)).

Na Figura 2.55 (a) e (c) observa-se o halo de difração característico de materiais amorfos para os vidros contendo Eu^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas definidas pela transformação exotérmica observada próximo à T_g , retiradas das curvas DSC da Figura 2.54 por períodos de 2, 6 e acima de 60 horas. Para as amostras tratadas acima de 60 horas permanecendo completamente transparentes observa-se pelos difratogramas na Figura 2.55 (b) e (d) reflexões características de materiais cristalinos paralelamente ao halo de difração da matriz vítrea. A Figura 2.56 apresenta a foto da vitrocerâmica transparente contendo Er^{3+} .

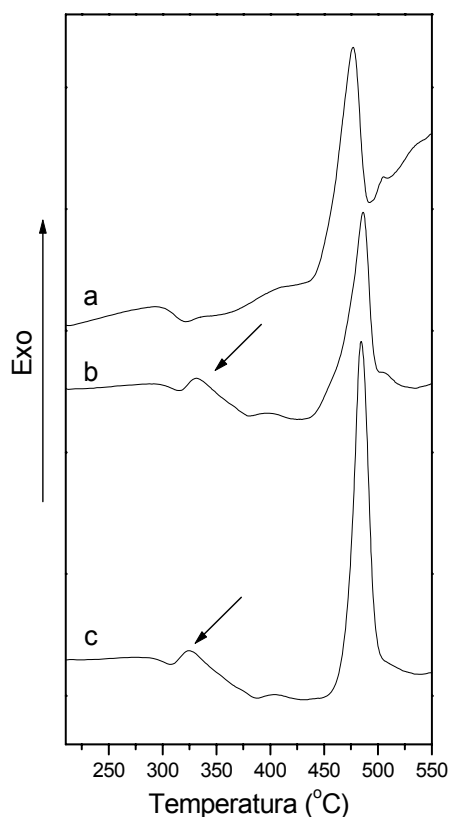


Figura 2.54- Curvas de análise térmica exploratória diferencial (DSC) (a)- vidro T4; (b)- vidro T4 + 0.5 % em mol de Eu^{3+} ; (c)- T4 + 0.5 % em mol de Er^{3+} . As setas indicam os picos de ceramização.

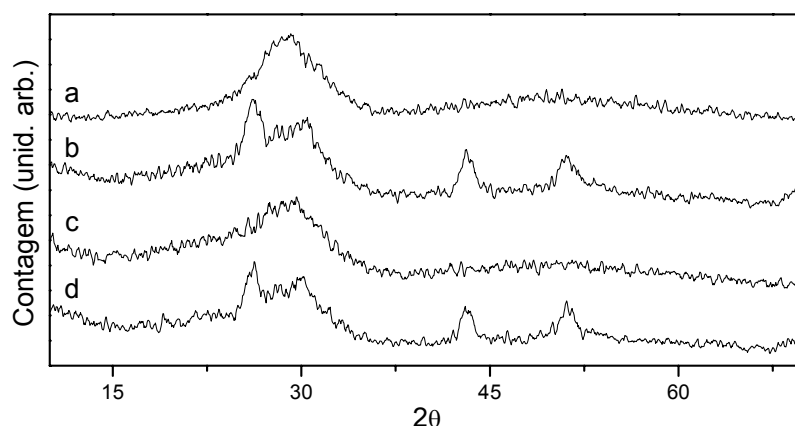


Figura 2.55- Difratomogramas (a)- vidro T4 + 0.5 % em mol de Eu^{3+} ; (b)- mesma amostra de (a) submetida a 60 h de tratamento térmico a 331 °C; (c)- vidro T4 + 0.5 % em mol de Er^{3+} ; (d)- mesma amostra de (c) submetida a 60 h de tratamento térmico a 324 °C;

A Figura 2.57 mostra a micrografia da microscopia eletrônica de transmissão obtida para a amostra dopada com Er^{3+} tratada termicamente a 324 °C por 60 horas. Cristais imersos na matriz amorfa, sem a presença de “clusters” e uma distribuição de tamanho <10 nm são observados.

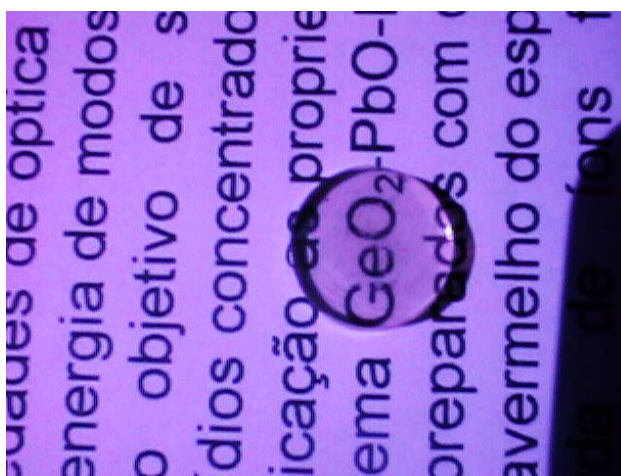


Figura 2.56- Foto da vitrocerâmica transparente dopada com Er^{3+} com 20 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

Na Figura 2.58 está apresentado o espectro de emissão do Er^{3+} obtido com excitação no ultravioleta (UV) a 377 nm. Espectros possuindo alargamento inhomogêneo característico em vidros [43] são observados nas amostras sem tratamentos térmicos. Contudo, o espectro torna-se completamente diferente no caso das amostras transparentes submetidas ao tratamento. As bandas tornam-se mais definidas após 2 horas de tratamento térmico (espectros do meio da Fig.

2.58) sugerindo a presença de íons ópticamente ativos na fase cristalina. Acima de 60 horas uma diminuição na largura à meia altura para algumas transições ainda pode ser observada (espectros superiores da Fig. 2.58). Mesmo após estes tratamentos a transparência das amostras permaneceram inalteradas.

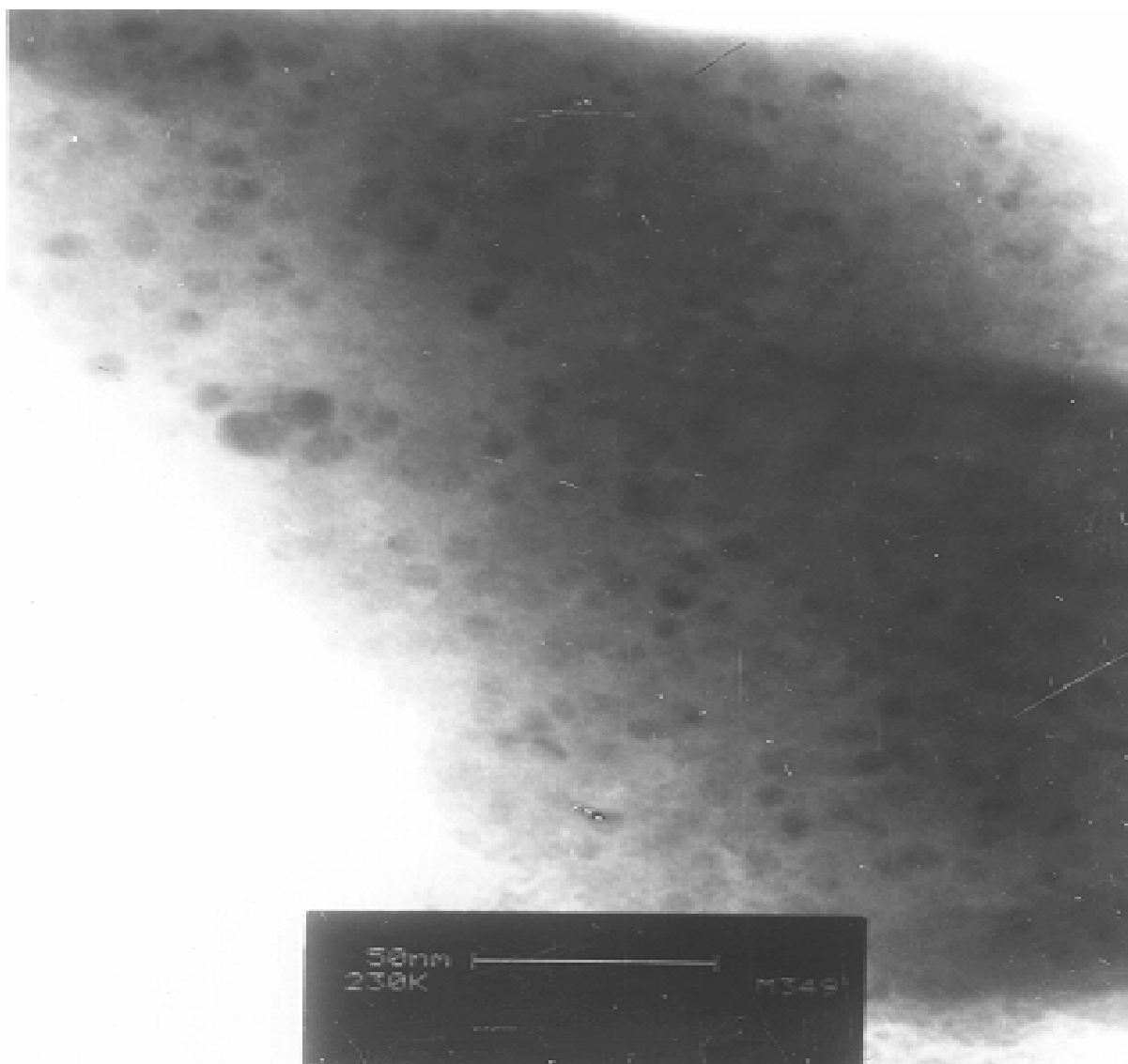


Figura 2.57- Micrografia de MET obtida para a amostra transparente dopada com Er^{3+} submetida a tratamento térmico a 324 °C por 60 h

A Figura 2.59 ilustra os espectro obtido para o íon Eu^{3+} (excitação a 394 nm). O espectro exibe as mesmas propriedades como as que puderam ser observadas para as amostras dopadas com Er^{3+} , com largos picos presentes no espectro do vidro inicial. Desdobramentos para a maioria das transições e diminuição na intensidade da transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ao redor de 613

nm são visíveis para a amostra completamente transparente obtida após tratamento térmico a 331 °C.

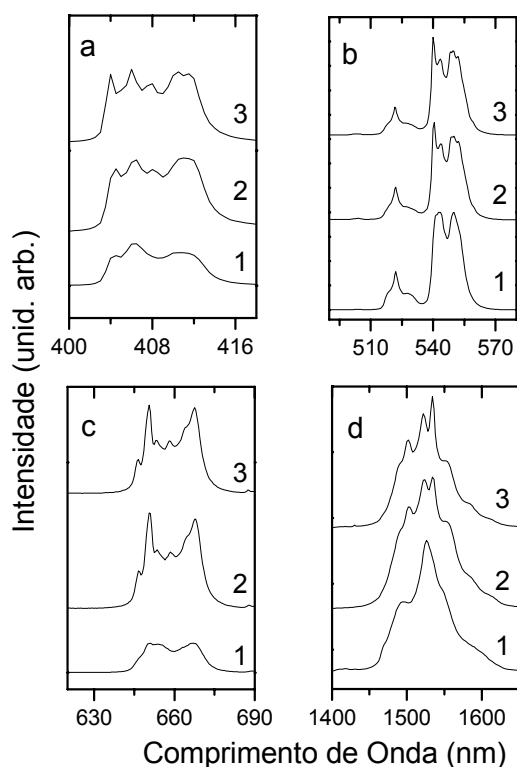


Figura 2.58- Espectros de emissão do Er^{3+} para a amostra T4 + 0.5 % em mol de Er^{3+} (1) vidro; (2) amostra tratada por 2 h a 324 °C e (3) amostra tratada por 60 h a 324 °C. Transições: (a)- $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; (b)- $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; (c)- $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (d)- $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$;

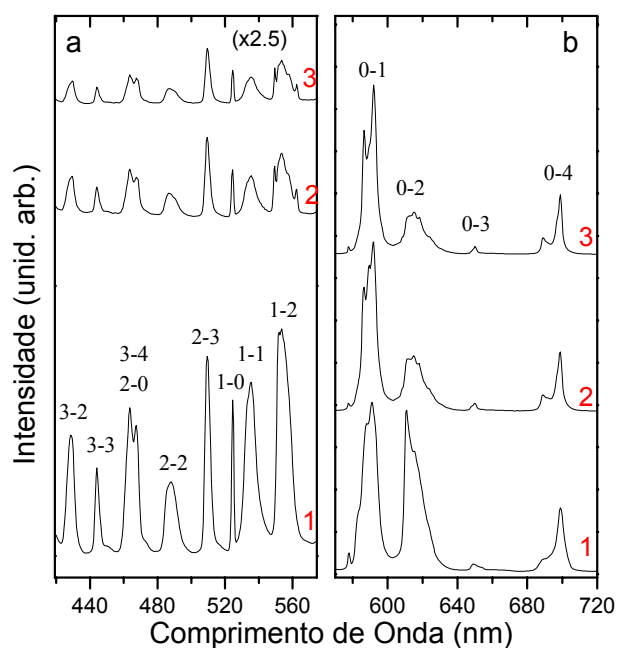


Figura 2.59- Espectros de emissão do Eu^{3+} para a amostra T4 + 0.5 % em mol de Eu^{3+} . (1) vidro, (2) amostra tratada por 2 h a 331 °C e (3) amostra tratada por 60 h a 331 °C.

a 331 °C. Os símbolos J-J' representam as transições do estado excitado 5D_J para níveis menores $^7F_{J'}$.

Os valores de ΔT ($T_x - T_g$) obtidos para as amostras estudadas são: 147, 158 e 178°C para as amostras não dopadas e dopadas com Eu^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Este valores indicam a possibilidade de preparação de fibras à partir destas amostras com alta concentração de metais pesados. Além disso, a baixa viscosidades do fundido pode facilitar a preparação de filmes.

A introdução de 0,5 % em mol de Eu^{3+} e Er^{3+} possui o efeito de estabilizar o vidro, o que pode ser observado no aumento de ($T_x - T_g$). O efeito exotérmico próximo a T_g , observado para alguns vidros estudados nesta tese e neste capítulo para as amostras contendo Eu^{3+} e Er^{3+} , pode ser uma característica destes materiais, no qual a cristalização pode ser controlada. Tick e Dejneka [42] atribuem este pico a um processo de ceramização diferenciado do processo de cristalização exotérmico usualmente observado para todas as amostras vítreas. Tratamentos térmicos realizados nas temperaturas relacionadas a estas transformações permitem que materiais compósitos transparentes possam ser preparados.

A fase β - PbF_2 é facilmente identificada nos difratogramas apresentados na Figura 2.55 (b) e (d). Calculou-se o tamanho médio dos cristalitos, após medir a largura a meia altura das reflexões observadas nos difratogramas, utilizando a equação de Sherrer [14]. O tamanho médio, aproximadamente de 6 nm, está de acordo com a micrografia apresentada na Figura 2.57. Como apresentado por Tick e Djeneka o maior interesse nesta classe de materiais é a distribuição de tamanho dos cristalitos e a ausência de “clusters”. **É o tamanho dos cristalitos de estrutura cúbica e a distância entre eles que podem acarretar na transparência do material.**

Com a adição de íons terras raras ao vidro $60PbGeO_3-10PbF_2-30CdF_2$ e posterior tratamento térmico das amostras todas as transições, observadas nos espectros eletrônicos, tem intensidades e linhas variadas, o que sugere a transição do ambiente, ao redor do íon metálico, vítreo para cristalino. No caso do Er^{3+} as linhas de emissão no visível e no infravermelho apresentam esta sensibilidade ao ambiente [42]. Em relação a emissão que

ocorre a 1,5 μm , o máximo pode ser observado a 1526 nm no espectro do vidro sem tratamento térmico. Nas vitrocerâmicas transparentes esta banda é completamente decomposta e novos máximos podem ser observados a 1501, 1522, 1535 e 1552 nm. Como as seções de choque de emissão são proporcionais ao inverso da largura da banda, maiores seções de choque de emissão são observadas nestes comprimentos de onda comparadas com o vidro inicial.

No caso do Eu^{3+} as modificações observadas nos espectros também sugerem a transformação do meio amorfo para cristalino. Em adição a esta observação, a intensidade da transição dipolar elétrica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, localizada próximo a 613 nm, é diminuída. As modificações seriam esperadas para a presença do Eu^{3+} substituindo os íons Pb^{2+} na estrutura do $\beta\text{-PbF}_2$ cúbico. Na Figura 2.59(a) as linhas, de emissão à partir dos estados $^5\text{D}_{3,2,1}$ tem suas intensidades diminuídas em relação às linhas observadas para a transição ocorrendo a partir do nível $^5\text{D}_0$. Esta diminuição acontece devido a supressão da emissão pelo efeito do aumento de concentração de Eu^{3+} na fase cristalina. As amplitudes foram normalizadas à partir da linha principal relacionada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em torno de 590 nm, apresentadas na Figura 2.59(b).

2.5- Referências Bibliográficas

- [1]- K. Suggi, H. Hiroshi and S. Miyazawa, Mater. Res. Bull., **6**, 503-12 (1971).
- [2]- K. Suggi, H. Hiroshi and S. Miyazawa, Thermal of Crystal Growth, **10**, 127-32 (1971).
- [3]- D. Gouju, M.M.J. Fournier et R. Kohlmuller, C.R. Acad. Sc. Paris, t 266, Serie C-1063-65 (1968).
- [4]- S.J.L. Ribeiro, Tese de Doutorado, IQ-UNESP, (1992).
- [5]- Powder Diffraction Files, Joint Committe on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file:44-0945.
- [6]- O. Yamaguchi, K. Sugiura, M. Muto and K. Shimizu, Z. Anorg. Allg. Chem., **525**, 230-36 (1985).
- [7]- N.M. Aratunyan, R.M. Organessyan and V.D. Chalilev, **12**, 579-582 (1986).
- [8]- J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc., **68**(10), 551, (1985).
- [9]- C.A. Gressler and J.E. Shelby, J. Appl. Phys., **66**(3), 1127, (1989).

- [10]- A. Margaryan and M.A. Piliavin, "Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy, and Properties", Artech House, Boston-London, 1993.
- [11]- A. Margaryan and W.M. Liu, J. Mater. Sci. Lett., **11**, 1511-13 (1992).
- [12]- P. Kauranen, Anal. Lett., **10**(6), 451-65 (1977).
- [13]- J.E. Shelby and E.A. Bolden, J. Non-Cryst. Sol., **142**, 269-277 (1992).
- [14]- K.Hirao, K.Tanaka, M.Makita and N.Soga, J. Appl. Phys. **78**(5), 3445 (1995).
- [15]- M.K. Murthy and E.M. Kirby, Phys. Chem. Glasses, **5**, 144, (1964).
- [16]- B.K. Teo and P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc., **101**(11), 2815 (1979).
- [17]- A.G. Mckale, J. Am. Chem. Soc., **110**, 3763 (1988).
- [18]- F. Champloy, M. Giorgi, A. Michalowicz and M. Pierrot, J. Synchrotron Rad., **4**, 36-38 (1997).
- [19]- Michalowicz, A., "Methodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques". These- Université Paris Val de Marne, 1990.
- [20]- D.E. Sayers, F.W. Lytle and E.A. Stern, Adv. X-ray Anal., **13**, 248 (1970).
- [21]- J. Baruchel, J.L. Hodean, M.S. Lehmann, J.R. Regnard, C. Schlentes, "Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies - Applications to Solid State Physics and Chemistry", **Vol II**, Springer-Verlay, 1994.
- [22]- A. Osaka, K. Takahashi and K. Ariyoshi, J. of Non-Cryst. Sol., **70**, 243-52 (1985).
- [23]- C.D. Yin, H. Morikawa, F. Marumo, Y. Gohshi, Y.Z. Bai and S. Fukushima, J. of Non-Cryst. Sol., **69**, 97-103 (1984).
- [24]- K. Kamiya, M. Tatsumi, J. Matsuoka and H. Nasu, Phys. Chem. Glasses, **39**(1), 9-16 (1998).
- [25]- S.Sakka and K. Kamiya, Rev. Chim. Min., **16**, 293 (1979).
- [26]- H. Shuping, K. Chao and G. Fuxi, J. Non-Cryst. Solids, **112**, 151, (1989).
- [27]- R. Gopalakrishnan, B.V.R. Chowdari and K.L. Tan, Solid State Ionics, **51**, 203-208 (1992).
- [28]- J. Coon and J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc., **71**(5), 354-357 (1988).
- [29]- Powder Diffraction Files, Joint Committe on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 6-0251.
- [30]- Powder Diffraction Files, Joint Committe on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 44-0945.

- [31]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 37-0259.
- [32]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 27-1189.
- [33]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 36-1485.
- [34]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 34-0613.
- [35]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 32-0516.
- [36]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 30-0210.
- [37]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 34-0287.
- [38]- Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), file: 30-0210.
- [39]- B. Bureau, G. Silly, J.Y. Buzaré, J. Emery, C. Legeint and C. Jacoboni, J. Phys.: Condens. Matter., **9**, 6719-36 (1997).
- [40]- R.W.A. Franco, C.C. Tambelli, C.J. Margon, J.P. Donoso, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro and M. Poulain, J. of Chem. Phys., **109**(6), 2432-2436 (1998).
- [41]- Y. Wang and J. Ohwaki, Appl. Phys. Lett., **63**(24), 3268 (1993).
- [42]- P. Tick and M. Dejneka, Proceedings of the "18th International Congress on Glass"- San Francisco- USA, pg C2-1, (1998).
- [43]- S.J.L. Ribeiro and G.F. Sá, J. Braz. Chem. Soc., **5**(2), 77 (1994).

CONCLUSÃO

O estudo do sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ permitiu a determinação do domínio vítreo no diagrama de composições. Vidros bastante estáveis frente a cristalização podem ser obtidos com até 5 cm na espessura. A utilização das técnicas de difratometria de raios X, análise térmica, calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracional, englobando absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético e espalhamento Raman, espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS), ressonância magnética nuclear de flúor (RMN- ^{19}F), microscopia eletrônica de transmissão (MET), propiciaram o entendimento do processo de cristalização destes materiais e características estruturais.

A síntese, praticamente rápida, do metagermanato de chumbo (PbGeO_3) livre de outros compostos foi alcançada preparando o vidro estequiométrico $\text{GeO}_2\text{-PbO}$. Este vidro cristaliza apenas o metagermanato cristalino.

Obteve-se vidros com ótima qualidade óptica contendo alta concentração de metais pesados, principalmente na forma de fluoretos de chumbo e cádmio, o que é muito importante no aspecto tecnológico. Esta alta concentração de metais pesados explica a observação de elevados valores de densidade para tais materiais, geralmente da ordem de 7 g/cm^3 .

A presença do CdF_2 na matriz vítrea propicia uma maior estabilidade frente a divitrificação.

As análises de íons fluoretos indicaram que há uma considerável perda deste íon durante a preparação dos materiais. Esta eliminação diminui quando a composição possui uma quantidade menor de metagermanato de chumbo (PbGeO_3) indicando que a concentração de átomos de germânio está relacionada com esta evaporação.

A substituição dos compostos GeO_2 e PbO na preparação de uma dada composição pelo composto estequiométrico PbGeO_3 indicou que a retenção de átomos de flúor dentro da matriz vítrea aumenta consideravelmente.

Quando uma amostra possui os fluoretos de cádmio e chumbo ocorre maior perda de íons fluoretos em comparação com materiais que apresentam somente um tipo de fluoreto na sua composição.

As curvas DSC mostraram que a substituição do PbF_2 pelo CdF_2 , mantendo a concentração de PbGeO_3 fixa, promove uma maior estabilidade

frente a cristalização. Isto ocorre devido a um aumento da T_g e do parâmetro ($T_x - T_g$).

Os estudos de cristalização realizados nas amostras vítreas indicaram que ocorre, primeiramente, a cristalização do composto cúbico $\beta\text{-PbF}_2$. Dependendo da concentração de fluoreto de cádmio pode-se ter, numa segunda etapa de cristalização, a formação de germanatos de cádmio, germanatos de chumbo ou mesmo os dois se formando conjuntamente.

Os estudos realizados na amostra de composição $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ (T3) mostraram que a primeira transformação exotérmica, que ocorre na curva DSC,

não deve estar relacionado a cristalização do $\beta\text{-PbF}_2$. Nesta temperatura pode estar ocorrendo uma transformação de fases ou uma nucleação que promoveria a cristalização do $\beta\text{-PbF}_2$ em temperaturas mais altas.

Os resultados estruturais obtidos pela espectroscopia de absorção de raios X indicaram que a utilização do composto PbGeO_3 cristalino como padrão é melhor do que o GeO_2 . Isto fica evidenciado pelos valores obtidos para os fatores de Debye-Waller (σ), os quais são menores quando os ajustes são realizados com a fase e amplitude do metagermanato de chumbo. Conclui-se também que os resultados de distâncias da ligação Ge-O são maiores quando as amostras são ajustadas com o GeO_2 hexagonal devido a grande dispersão de ligação existente nos vidros à base de PbGeO_3 , assim como o próprio metagermanato cristalino. Não observou nenhuma presença de grupos $[\text{GeO}_6]$. Portanto, os deslocamentos observados nas bandas relacionadas aos estiramentos assimétricos das ligações Ge-O-Ge dos espectros vibracionais são devido ao aumento de oxigênios terminais da estrutura vítrea.

A grande contribuição deste trabalho está relacionado a preparação de vitrocerâmicas transparentes. Foi obtida a primeira vitrocerâmica transparente do grupo de Materiais Fotônicos, na composição vítrea $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ (em mol %) contendo 0,5% em mol de íons Er^{3+} ou Eu^{3+} , na forma de seus óxidos, realizando tratamentos térmicos em temperaturas relacionadas ao processo exotérmico, denominado pico de “ceramização”, que se pronuncia próximo a temperatura de transição vítrea quando esses íons são adicionados na matriz vítrea. Cristais de $\beta\text{-PbF}_2$

dopados com Er^{3+} ou Eu^{3+} da ordem de 6 nm foram identificados pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia eletrônica de emissão dos íons lantanídeos. A transparência das amostras é explicada devido a distribuição de tamanho dos cristais e a ausência de “cluster”.

ANEXO

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1- Análise Térmica - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [1]

Uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização de vidros, juntamente com a difração de raios X e espectroscopia vibracional é a calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) ou a análise térmica diferencial (DTA, do inglês Differential Thermal Analysis). Estas técnicas permitem obter parâmetros importantes na caracterização de um vidro tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de pico de cristalização (T_p). Isto é possível pois em tais temperaturas ocorrem transformações estruturais, na amostra, que vêm acompanhadas de absorção ou liberação de calor, que se traduzem na forma de picos endotérmicos e exotérmicos respectivamente.

A técnica de DTA é simples e consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material referência como função da temperatura do sistema como um todo ou do tempo. Usualmente o sistema de aquecimento é mantido sob um gás inerte, geralmente N_2 .

A técnica de DSC é baseada no mesmo princípio do DTA, diferenciando-se basicamente no que se refere ao sinal registrado pelo aparelho. No DSC o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura é registrado em função da temperatura do sistema global. Aqui também é utilizado um gás inerte no sistema de aquecimento.

Uma outra grande diferença entre as duas técnicas é a faixa de temperatura de trabalho, onde o DTA possui uma maior faixa que o DSC.

O material referência e a amostra são colocados em uma panela de alumínio no DSC e cadinho de alumina no DTA. O material referência não deve sofrer alterações químicas ou físicas na faixa de temperatura de trabalho. Geralmente, utiliza-se Al_2O_3 (alumina) para o DTA e deixa-se o porta amostras vazio para o DSC.

A Figura 2.1 ilustra uma curva típica de análise térmica para um vidro.

A região entre os pontos A e B indica uma transformação endotérmica denominada transição vítrea (T_g), que está relacionada com o mecanismo de relaxação dos vidros. Os pontos C e D representam processos exotérmicos relacionados ao início (T_x) e o máximo de cristalização (T_p), respectivamente. O

ponto E indica a fusão do material (T_f). O ponto F indica a temperatura "líquidus" do sistema.

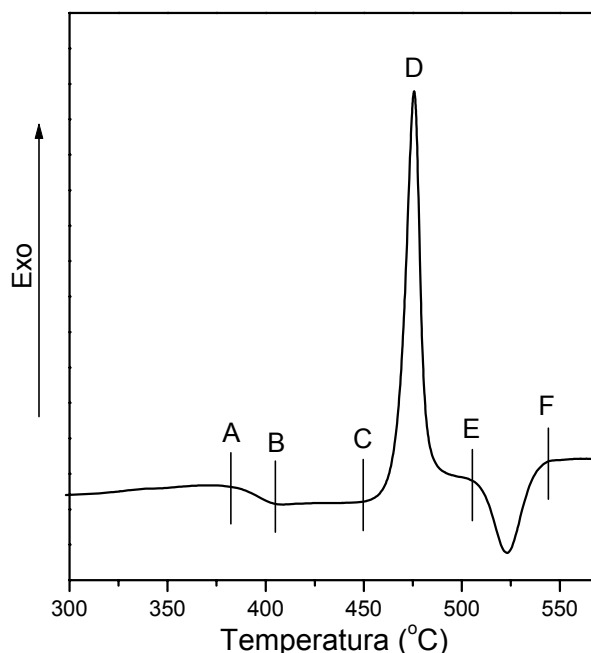


Figura 2.1 -Curva típica de análise térmica para um vidro

2.2- Espectroscopia Vibracional

2.2.1- Introdução

Os métodos espectroscópicos são ferramentas muito importantes no estudo estrutural de materiais vítreos. Isto se deve a não existência de ordem a longo alcance (estrutura periódica) nestes materiais, onde as técnicas de difração são bastante úteis. Os espectros experimentais são comparados a espectros de materiais que possuam composição similar e estrutura conhecida.

De modo geral a espectroscopia é ferramenta primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Em particular a espectroscopia vibracional faz tal sondagem no que se refere aos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos núcleos dos átomos que constituem a molécula. O número de modos vibracionais de uma molécula, a descrição destes estados vibracionais e sua atividade na espectroscopia Raman e Infravermelho podem ser previstas pelas simetria da molécula e aplicação da teoria de grupo [2].

No estudo de vidros, a espectroscopia vibracional pode por exemplo identificar na estrutura polimerizada a existência de átomos em posição terminal

ou que estejam promovendo a união de duas unidades básicas. Além desta utilidade, pode-se identificar o início de um processo de cristalização ou até separação de fases amorfas [3,4].

2.2.2- Absorção no Infravermelho

Quando uma molécula ou átomo está sob a ação de um campo eletromagnético, como a luz por exemplo, pode haver transferência de energia, do campo para a molécula ou átomo, somente se a condição de frequência de Bohr for satisfeita:

$$\Delta E = h\nu$$

[2.1]

Onde ΔE é a diferença de energia entre dois estados quantizados, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

Se o estado final (E_2) possui uma energia maior que o estado inicial (E_1) ocorre absorção de radiação e o contrário, emissão de radiação, acontece quando a molécula volta para o estado de menor energia.

A absorção de radiação pode ocorrer na região do infravermelho do espectro eletromagnético, entre 100 e 4000 cm^{-1} , onde acontecem as transições vibracionais entre níveis vibracionais, geralmente do estado eletrônico fundamental da molécula.

As energias da radiação nesta faixa do infravermelho correspondem às frequências vibracionais de estiramentos e deformações das ligações que constituem a molécula. É importante salientar que não são todas as ligações de um molécula que absorvem no infravermelho somente àquelas que possuem um momento de dipolo elétrico que varie como uma função dos movimentos vibracionais.

A espectroscopia de absorção de radiação infravermelha permite a obtenção rápida de um espectro utilizando pouca quantidade de amostra (alguns miligramas) auxiliando no estudo de materiais vítreos no que se refere a identificação de estruturas moleculares básicas constituintes do material e

também ao acompanhamento de um processo de cristalização ou transformação de fase.

2.2.3- Espalhamento Raman

Enquanto a espectroscopia no infravermelho trata de absorção ou emissão de radiação, a espectroscopia Raman é um fenômeno de espalhamento onde a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente (espalhamento inelástico). A diferença de frequência ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1$) pode ser positiva ou negativa, e sua magnitude é chamada de frequência Raman. O nome deste fenômeno é derivado da descoberta experimental de Sir C.V. Raman que em 1928 observou este efeito durante um estudo de espalhamento de luz [5].

Se a luz espalhada possui uma frequência igual a da luz incidente, ν_0 , o espalhamento é dito Rayleigh ou elástico e o espalhamento é chamado Raman ou inelástico quando o espalhamento possui um aumento ou decréscimo na frequência da luz incidente ($\nu_0 \pm \nu_1$). Portanto, as frequências vibracionais são observadas como deslocamentos Raman de uma frequência incidente ν na região do visível ou ultra-violeta.

Quando a luz espalhada possui uma frequência menor que a luz incidente ($\nu_0 - \nu_1$) são chamadas linhas Stokes. Por outro lado, se a frequência da luz espalhada é maior as linhas são ditas Anti-Stokes. O primeiro caso ocorre quando a excitação acontece à partir de um estado fundamental enquanto que no segundo caso a transição ocorre à partir de um estado já excitado termicamente. Desde que o estado fundamental é mais populado que o estado excitado, as linhas Stokes são mais fortes que as linhas Anti-Stokes. Isto é explicado pela lei de distribuição de Boltzman. O que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares [2].

A Figura 2.2 esquematiza os espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).

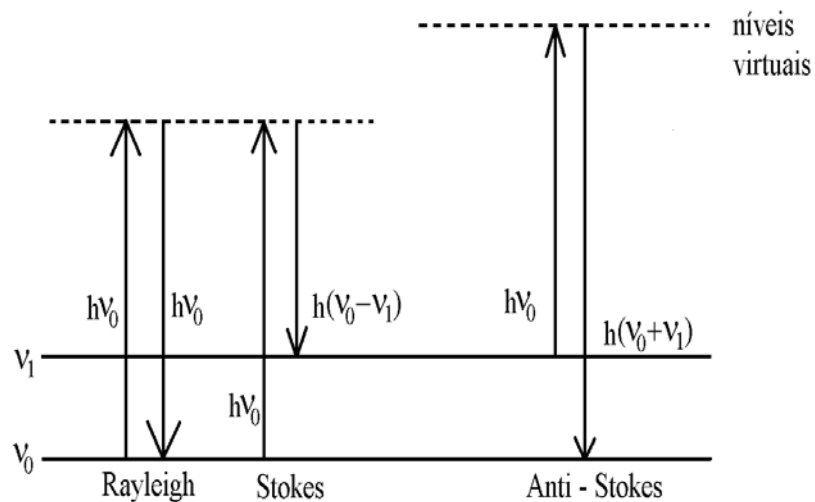


Figura 2.2- Diagrama de níveis de energia

Embora o espalhamento Raman seja de 6 a 8 ordens de grandeza mais fraco que o espalhamento Rayleigh é possível observá-lo utilizando uma forte fonte de radiação incidente e um sistema de detecção onde a rejeição da luz incidente seja eficiente. Anteriormente, as linhas características de uma lâmpada de mercúrio a 435,8 e 404,7 nm eram utilizadas para observar o espalhamento Raman. Atualmente, este problema não existe devido a utilização de lasers.

2.3- Espectroscopia Eletrônica - Luminescência de Íons Lantanídios

Materiais luminescentes, também conhecidos como fósforos, são sólidos que convertem certos tipos de energia em radiação eletromagnética. A radiação emitida por um material luminescente pode-se localizar desde a região do infravermelho (IV) até o ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético [6].

Um material luminescente pode ser exemplificado por um esquema onde há uma matriz cristalina (H) e um centro luminescente também chamado de ativador (A) (Figura 2.3).

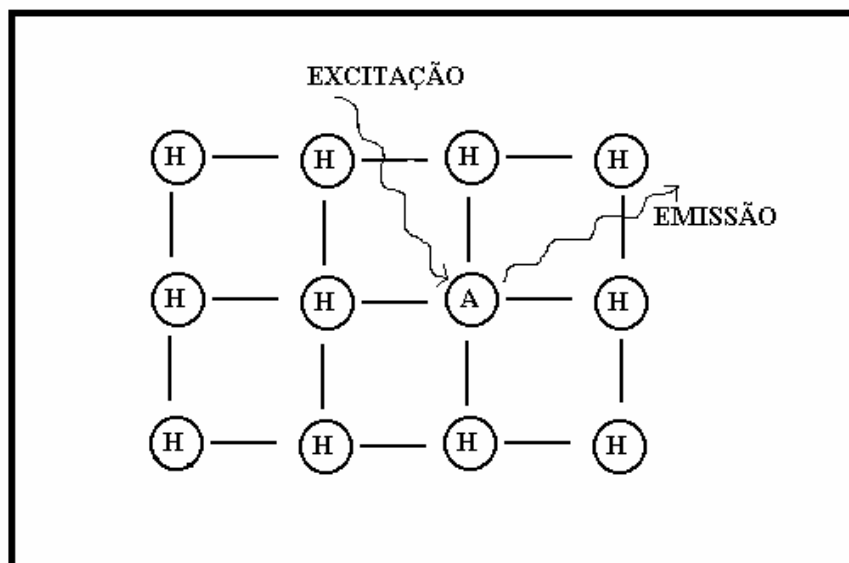


Figura 2.3- Esquema de um material luminescente (adaptado de [6]).

O processo de luminescência ocorre quando o ativador absorve uma radiação UV ou VIS promovendo-o a um estado excitado. No momento em que o ativador retorna para o estado fundamental o material emite radiação. Contudo, a emissão radiativa possui um competidor que é a emissão não radiativa do estado excitado para o estado fundamental. O retorno não radiativo promove a vibração das moléculas da matriz cristalina aquecendo-a. Tal processo diminui a eficiência do retorno radiativo para o estado fundamental.

Um outro mecanismo que ocorre em certos materiais luminescentes é quando a radiação é absorvida por um íon denominado sensibilizador (S), o qual transfere tal energia de forma não radiativa para o ativador (A) que por sua vez emite radiação (Figura 2.4). A matriz também pode agir como um sensibilizador transferindo a energia absorvida para o ativador.

Possuindo crescente aplicação tecnológica, no que se refere a fabricação de lasers, fibras ópticas, detectores, etc, devido às suas características espectroscópicas, os íons lantanídios (ou terras-raras) são considerados uma classe de ativadores. Outra importante contribuição dos íons lantanídios é a de que suas propriedades espectroscópicas variam dependendo do ambiente químico que ele se encontra. Com isso, estes centros ativadores, podem ser utilizados como sondas estruturais.

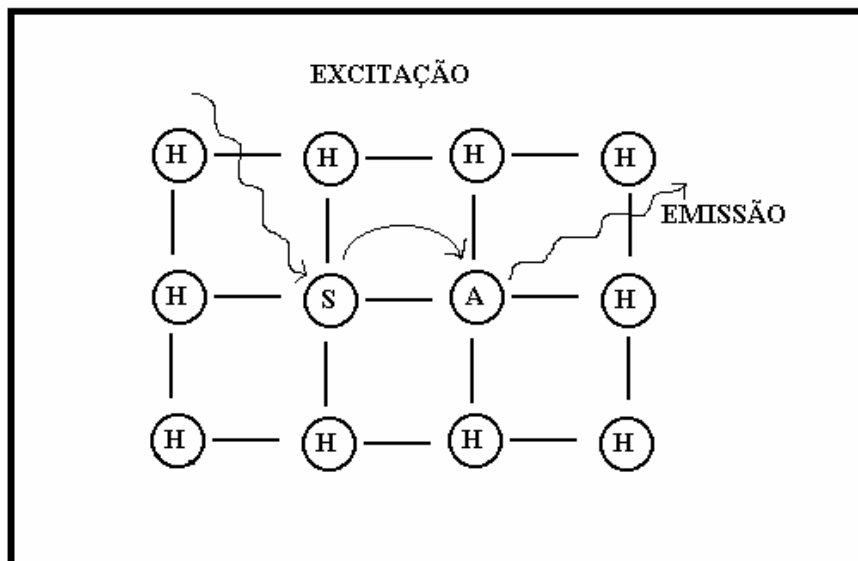


Figura 2.4- Mecanismo de emissão de um material luminescente contendo um íon sensibilizador (adaptado de [6]).

As terras-raras são caracterizadas por possuírem uma configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^N$. Os elétrons f são protegidos do ambiente químico pelas camadas mais externas como a $5s$ e $5p$, isto é, os elétrons da camada $4f$ sofrem pouca influência dos ligantes (campo cristalino). Isto torna o campo cristalino uma perturbação nos níveis eletrônicos do íon livre. Com isso as transições eletrônicas não variam de ambiente químico para outro permitindo a fácil comparação das transições observadas experimentalmente com resultados da literatura. Tais transições são atribuídas a estados rotulados na nomenclatura de momento angular pelos símbolos $^{2S+1}L_J$, onde S é o momento de spin, L é o momento orbital e J é o momento angular total ($J=S+L$).

A Figura 2.5 apresenta o diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.

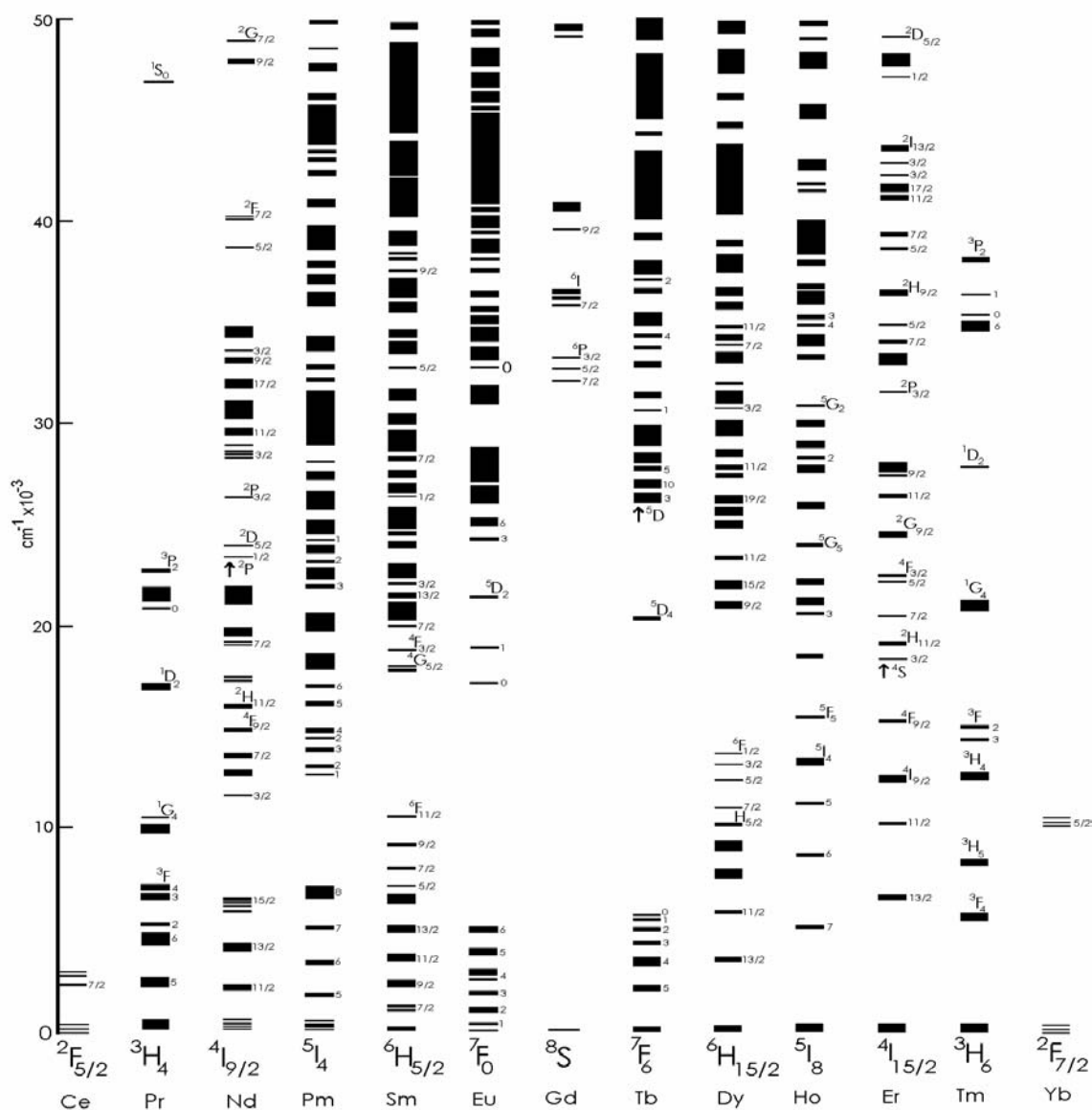


Figura 2.5- Níveis de Energia das configurações $4f^n$ dos íons lantanídeos trivalentes (adaptado de [6])

2.4- Espectroscopia de Absorção de Raios-X (EXAFS)

2.4.1- Introdução [7]

Com a descoberta dos Raios-X por Röntgen em novembro de 1895 muitas experiências utilizando tal radiação foram realizadas. Somente em 1896 foram mais de mil artigos publicados.

Um estudo sistemático sobre os espectros de Absorção foi realizado simultaneamente por Wagner em Munique e de Broglie em Paris. Wagner obteve o primeiro espectro de absorção de raios-X real de uma emulsão fotográfica,

exposta por sete horas, utilizando o método do cristal rotativo. As bordas observadas eram da Prata e Bromo contidos na emulsão.

Em 1920, as posições das bordas K de todos os elementos entre Mg e U foram determinadas.

Moseley determinou que a primeira linha de emissão da borda K estava relacionada a transição entre as duas primeiras camadas atômicas.

Wilhem Stenström, foi quem observou primeiramente a existência de uma estrutura fina nas bordas de absorção M do Urânio e Tório, em seu estudo no laboratório Siegbahn's (Suécia). Ele observou que na borda M_V do Th havia uma banda forte de absorção seguida de uma região de emissão e por uma banda fraca de absorção (estrutura fina).

Em 1918 Hugo Fricke encontrou uma estrutura fina em algumas bordas K de absorção, trabalhando no mesmo laboratório de Stenström, além de demonstrar uma estrutura complexa próxima a esta borda.

De Broglie designou como “franjas” a estrutura fina observada após as bordas de absorção.

Para as bordas L foi Gustav Ludwig Hertz quem observou a primeira estrutura fina medindo as bordas de absorção do Cério até Neodímio no Instituto de Física de Berlim.

Em 1920 Bergengren, em seus estudos com a borda K do fósforo, descobriu que a posição da borda de absorção pode variar dependendo do ambiente químico que o átomo absorvedor se encontre.

Em 1928 Hanawalf estudando a borda L_{III} do paládio hidrogenado notou que o espectro exibía uma estrutura fina devido a presença de dois estados de valência do Pd.

Por volta de 1931, as explicações teóricas de XAFS eram geralmente consideradas insatisfatórias. A teoria de Kossel não explicou satisfatoriamente a extensão da estrutura fina à partir da borda de absorção (mais que 300 eV) nem o fato de átomos isolados possuírem um fraco XAFS. A teoria de Wentzel não explicou nada e a teoria de ionização múltipla não foi totalmente descartada até as explicações dadas por Kronig.

No entanto, antes das teorias de Kronig muito pouco se aproveitou das explicações sobre a estrutura fina que aparece após a borda de absorção. O

quadro teórico requerido para estudar a absorção de raios-X foi proposto, principalmente, por Kronig.

Em maio de 1931 Kronig publicou um artigo metodológico detalhando a absorção de raios-X por sólidos e moléculas. Este artigo deixou claras as interpretações errôneas aceitas até o momento e revelou uma visão aprofundada sobre o fenômeno.

Kronig desenvolveu em fevereiro de 1932 suas teorias de absorção de raios-X para materiais cristalinos e para moléculas. Esta última permitiu subsequentes teorias de ordem a curta distância. A grande dificuldade de Kronig foi calcular a amplitude de espalhamento.

Petersen, utilizando as teorias de raios-X de Kronig, calculou a equação de absorção de raios-X para moléculas poliatômicas e deu continuidade aos cálculos de amplitude de espalhamento. Utilizou para isto a molécula de Cl_2 .

As distâncias entre o máximo e o mínimo que ocorrem na estrutura fina depende essencialmente das distâncias intermoleculares, tanto que seria possível determiná-las à partir da estrutura fina de absorção de raios-X. Petersen concluiu em sua tese que seria possível determinar as distâncias interatômicas à partir da estrutura fina. Esta foi a primeira idéia do uso da espectroscopia de absorção de raios-X como uma ferramenta estrutural para moléculas.

Após o estudo realizado por Petersen e suas previsões na determinação das distâncias interatômicas utilizando às distâncias entre às oscilações da estrutura fina, Hartree, Kronig e Petersen estimaram as distâncias entre Ge-Cl na molécula de GeCl_4 .

Coster e Klamer mediram a absorção para a molécula AsCl_3 e descobriram que o espectro era muito parecido com o GeCl_4 diferenciando apenas no deslocamento das posições das oscilações XAFS. Atribuíram tal deslocamento às diferenças interatômicas.

Em 1946 Corson modificou a teoria de Kronig e Petersen levando em consideração a interferência entre as ondas espalhadas pelos átomos vizinhos.

Em relação aos desenvolvimentos da teoria de absorção em sólidos, Veldkamp em 1932 comparou a estrutura dos metais de transição na primeira série (com números atômicos similares). Ele mostrou, estudando ligas de NiFe, que as estruturas finas para dois cristais são praticamente idênticas quando a rede estrutural for a mesma.

A teoria de Kronig explicou que a amplitude do XAFS diminuía com o aumento da temperatura. Isto foi confirmado experimentalmente por Sjoerdsma para o Fe e por Swedemborg e Claesson para o Cu.

Mas foi Roman Smoluchowski quem desenvolveu as idéias de Kronig sobre a absorção de raios-X por sólidos, em seus artigos de 1935, generalizando os cálculos de Kronig para os casos de sistemas complexos (cristais e ligas).

Dando um salto de aproximadamente 40 anos, os grandes avanços relacionados ao entendimento do EXAFS foram realizados nos EUA entre 1965 a 1975. Somente com a utilização da radiação síncrotron em 1954 por Johnston e Tomboulion (primeiros espectros de absorção de raios-X na borda K do Be) e com o modelo teórico proposto por Sayers, Stern e Lytle (1970-1979) que a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X pôde se desenvolver como uma ferramenta valiosa na investigação estrutural.

Sayers introduziu a transformada de Fourier que teve uma função notória na análise prática de EXAFS. Os três pesquisadores incluíram o caminho livre médio e o fator de Debye-Waller na equação de EXAFS, anteriormente proposta por eles. Mostraram que, assumindo uma baixa dependência do deslocamento de fase sobre o número de onda eletrônica, foi possível determinar a distância, o número de átomos vizinhos e as larguras das esferas de coordenação ao redor de uma espécie atômica em particular.

O termo EXAFS (do inglês “Extended X-ray Absorption Fine Structure”) então refere-se às oscilações que aparecem no coeficiente de absorção de raios X próximas às bordas de absorção [9]. Lytle [9] sugeriu o termo EXAFS em 1965 com o intuito de diferenciar este fenômeno das interpretações errôneas dadas até o momento e também de outro fenômeno que ocorre na região mais próxima da borda de absorção, de natureza diferente, assunto da técnica de XANES (“X-ray Absorption Near Edge Structure”).

A obtenção dos espectros de absorção de raios X consiste na incidência de raios X sobre a amostra. A fração absorvida é detectada como uma função da energia dos raios X e depende do coeficiente de absorção $\mu(E)$ e da espessura x da amostra de acordo com a equação:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

[2.2]

Para um fóton de raios x incidente sobre um material podem ocorrer dois fenômenos: espalhamento ou absorção com a conseqüente emissão de um elétron (efeito fotoelétrico). A espectroscopia de absorção de raios X se enquadra à segunda forma. A seção de choque da absorção de um fóton é aumentada quando sua energia é igual a energia de ionização de uma camada eletrônica.

Para até este valor de energia ocorre, então, um repentino aumento no coeficiente de absorção. Tal aumento é denominado borda de absorção. Este processo de absorção resulta num fotoelétron (estado não ligado) o qual possui uma energia E igual a diferença entre a energia do fóton incidente $(h/2\pi)\omega$ e a energia de ligação relativa ao nível fundamental excitado E_c :

$$E = (h / 2\pi)\omega - E_c$$

[2.3]

O elétron “arrancado” do estado fundamental, denominado elétron livre, é então visto como uma onda viajando externamente ao átomo, portanto possuindo um vetor de onda $k = 2\pi/\lambda$ determinado pela equação:

$$E = \hbar k^2 / 4\pi m_e$$

[2.4]

Onde $\hbar$ é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron e λ é o comprimento de onda.

No entanto, se o átomo absorvedor está rodeado por outros átomos como numa molécula em um líquido ou sólido, o fotoelétron é espalhado pelos átomos vizinhos, como indicado na Figura 2.6. Portanto, a função de onda do elétron retroespalhado e a do elétron emitido pelo átomo absorvedor se combinam determinando assim a função de onda do estado final que pode ser

visualizada como o produto da interferência (construtiva ou destrutiva) das duas ondas.

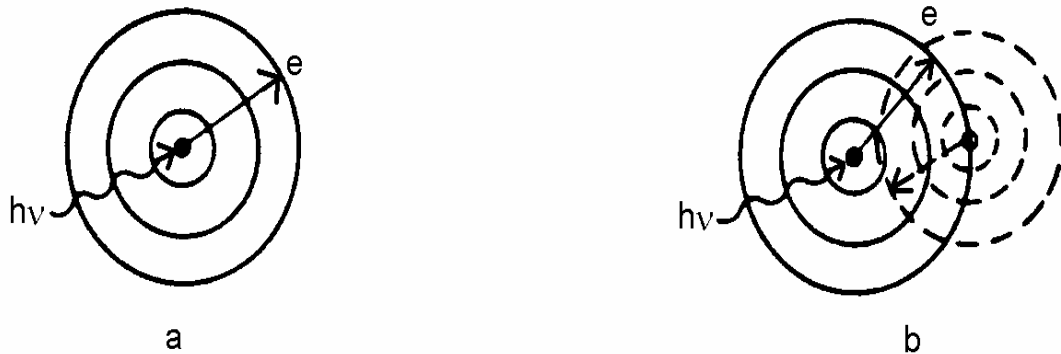


Figura 2.6- Esquema da interação da radiação ($h\nu$) com um átomo isolado (a) e um átomo com a presença de vizinhos (b).

Quando o deslocamento de fase for igual a 0 ou múltiplo de 2π a interferência é construtiva e quando for múltiplo ímpar de π a interferência é denominada destrutiva. Ou seja, quando há interferência construtiva ocorre um aumento no coeficiente de absorção e uma interferência destrutiva diminui tal coeficiente, observando-se com isso as modulações no espectro de absorção de raios X.

A Figura 2.7 apresenta um espectro de absorção de raios X, adaptada de Michalowics [10], onde a estrutura fina ($\chi(E)$ - espectros EXAFS) localizada em valores de energia superiores a E_0 (energia da borda da absorção) e normalizada para o “salto” na absorção ($\mu_1(E)-\mu_0(E)$), é dada pela equação:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

[2.5]

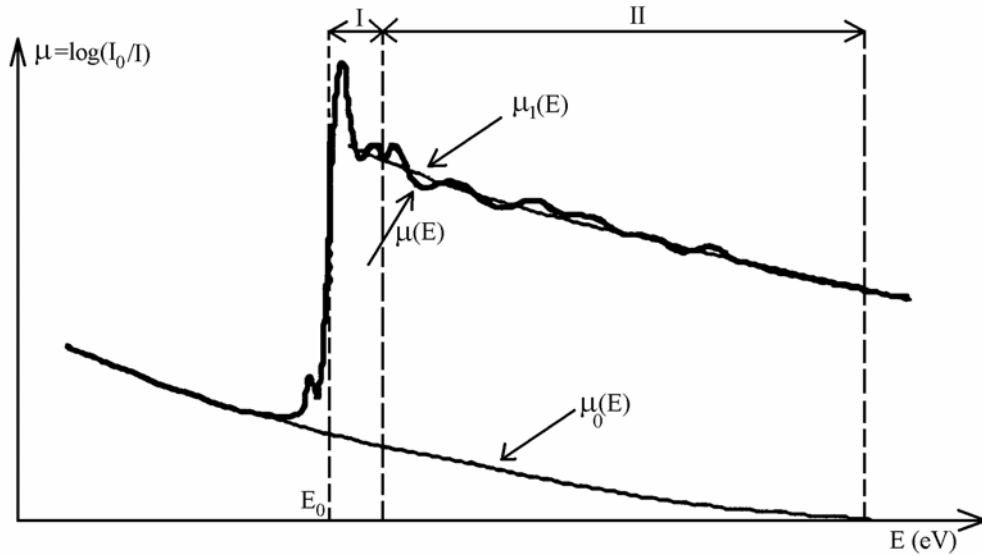


Figura 2.7- Espectros de absorção de raios X mostrando as funções $\mu(E)$, $\mu_1(E)$ e $\mu_0(E)$ utilizadas para a extração do espectro Exafs, e as regiões operacionais aproximadas de domínio das técnicas Xanes (I) e Exafs (II). (adaptada de [10]).

Considerando que a onda esférica possa ser aproximada à uma onda plana para a determinação das oscilações EXAFS, a função interferência é descrita pela fórmula:

$$\chi(k) = -\sum_j A_j(k) \cdot \sin[2kR_j + \phi_j(k)]$$

[2.6]

Onde R_j é a distância de ligação e $\phi_j(k)$ a função fase (defasagem da função de onda) envolvendo os átomos absorvedor e espalhador. A amplitude $A_j(k)$ pode ser escrita como:

$$A_j(k) = \frac{S_0^2 \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}}{kR_j^2} \cdot N_j F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2}$$

[2.7]

O primeiro termo descreve o amortecimento da onda eletrônica onde o termo exponencial $e^{-2R_j/\lambda}$ leva em conta o tempo de vida finito do estado excitado (λ é o caminho livre médio percorrido pelo fotoelétron dentro do material) e $(S_0)^2$

(k) é um fator de redução de amplitude o qual define a perda de energia do fotoelétron (efeitos multi-eletrônicos [10]). O segundo termo é característico do poder de espalhamento realizado pela onda eletrônica refletida: $F_j(k)$ é a amplitude do retroespalhamento dos átomos vizinhos e N_j é o número de coordenação médio na j-ésima camada. O terceiro termo contém o fator de Debye-Waller σ_j , o qual representa a flutuação em distâncias devido a movimentos térmicos dos átomos e a desordem estrutural presente no material [11].

A equação Exafs é então dada por:

$$\chi(k) = -\sum_j \left(\frac{N_j F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} S_0^2 e^{-2R_j/\lambda}}{k R_j^2} \right) \sin[2kR_j + \phi_j(k)]$$

[2.8]

O aspecto importante a ressaltar é que embora a absorção de raios X seja um processo que envolve óptica e detecção de raios X, o fenômeno físico que ocorre é o de espalhamento de elétrons. É um fenômeno similar àquele que é observado no espalhamento de elétrons de baixa energia (LEED), com a ressalva de que a fonte de elétrons se encontra dentro do material. Pode-se portanto ajustar a equação [2.8] aos resultados experimentais determinando-se as características de cada esfera de coordenação (N e R) a partir do átomo absorvedor. O procedimento para este ajuste será descrito a seguir.

Devido as distribuições em distâncias e ângulos aumentarem no caso de materiais amorfos à partir de esferas de coordenação superiores à primeira, as informações estruturais se restringem a ordem a curta distância.

2.4.2- Radiação Síncrotron

Os experimentos de EXAFS tiveram um grande impulso com o advento da radiação síncrotron. Com a utilização de tubos convencionais de raios X, para se obter um conjunto razoável de dados eram necessários dias de coleta. Com a

radiação síncrotron dados similares são coletados em aproximadamente dez minutos [8].

O nome radiação síncrotron vem do fato de ter sido primeiramente observada em um síncrotron do laboratório industrial da General Electric Company nos Estados Unidos em 1974 [8].

Partículas carregadas, geralmente elétrons ou pósitrons, movendo-se relativisticamente com velocidade praticamente igual a da luz são desviados, gerando com isso a radiação síncrotron. Atualmente, existem aproximadamente 50 fontes de luz síncrotron no mundo. As energias típicas dos elétrons nestas fontes variam de 400 MeV até 7 GeV. Uma das características importantes deste tipo de radiação é que elas são altamente colimadas, possuindo uma divergência vertical menor que 1 mrad.

Os elétrons são gerados em um acelerador linear (LINAC), ou num microtrome, possuindo uma energia inicial que depende da fonte de luz utilizada. Estes elétrons são injetados num acelerador circular intermediário (“booster”), onde ganha energia adicional, para depois passarem para o anel de armazenamento.

Devido aos elétrons estarem se movendo a uma velocidade relativística ($v_e \approx c$) a radiação produzida possui algumas características especiais:

- O espectro de emissão é “branco” e contínuo, possuindo comprimentos de onda que se estendem do infravermelho até os raios X;
- A radiação produzida é extremamente intensa comparada com as fontes clássicas de ultravioleta e raios X;
- A radiação não possui divergência vertical;
- O feixe incidente é monocromático e pode ser sintonizado mediante o uso de monocromadores com redes de difração, no caso de luz ultravioleta, ou com monocristais “perfeitos”, no caso de raios X;

Com os elétrons já no anel, são utilizados ímãs defletores que desviam a trajetória do elétron (tangente à circunferência do anel) para as estações experimentais. Nestas estações existem monocromadores, os quais podem ser utilizados para selecionar o comprimento de onda desejado para a realização do experimento.

As medidas de absorção de raios X deste trabalho foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O LNLS foi criado em 1986 e está sediado na cidade de Campinas, Estado de São Paulo.

No LNLS a injeção dos elétrons é realizada a baixa energia mediante acelerador linear.

Em Campinas foram realizados os projetos conceptual e técnico da fonte de luz síncrotron, desenvolvidos os protótipos dos componentes dos aceleradores linear de elétrons (LINAC) e do anel de armazenamento de elétrons. O LINAC injetor de 120 MeV está em funcionamento desde 1995 possuindo 18 metros de comprimento. Os projetos dos aceleradores foram completamente concebidos no LNLS e a maior parte de seus componentes construídos no Brasil, em alguns casos com a colaboração da indústria nacional. A Figura 2.8 apresenta um acelerador linear do LNLS.



Figura 2.8- Acelerador Linear (LINAC) de elétrons localizado no LNLS - Campinas (adaptada do endereço eletrônico-<http://www.lnls.br>)

No LNLS o anel de armazenamento possui 93 metros de circunferência e 27 metros de diâmetro. É considerado o principal componente da fonte de luz síncrotron. A energia final dos elétrons no anel é de 1,37 GeV. A Figura 2.9

apresenta o anel de armazenamento de elétrons do Síncrotron pertencente ao LNLS.

Entre o acelerador linear e o anel há a linha de transporte com 18 metros de comprimento localizada no subsolo. Neste trecho ficam os componentes que formam o processo de injeção de elétrons do anel. A Figura 2.10 ilustra a linha de transporte do LNLS.



Figura 2.9- Anel de armazenamento de elétrons localizado no LNLS - Campinas (adaptada do endereço eletrônico-<http://www.lnls.br>)



Figura 2.10- Linha de transporte de elétrons do LNLS - Campinas (adaptada do endereço eletrônico-<http://www.lnls.br>).

Desde julho de 1997 o laboratório está disponível à comunidade científica com algumas estações de trabalho funcionando normalmente. A estação de absorção de raios X (EXAFS) permite as medidas de XANES e EXAFS numa faixa de energia que se estende de aproximadamente 6 KeV à 19 KeV.

2.5- Ressonância Magnética Nuclear de Flúor (RMN) [13]

A técnica de ressonância magnética nuclear mostra basicamente como a frequência de ressonância de determinado momento magnético nuclear é afetada pelo ambiente eletrônico e a presença de outros momentos magnéticos no material.

A medida experimental consiste na absorção, de ondas de rádio, por amostras submetidas a um campo magnético. A amostra ao absorver energia se excita, e ao regressar ao estado inicial (equilíbrio) emite energia na região de radio-frequência. Os valores das frequências emitidas e o tempo com que a amostra retorna ao estado inicial são informações que permitem esclarecer sobre a estrutura molecular da amostra bem como sobre a dinâmica interna e global das moléculas constituintes da mesma. Somente amostras que possuam átomos onde o momento angular intrínseco, chamado spin, e um momento magnético associado sejam diferentes de zero serão ativas para a ressonância magnética nuclear.

Na ausência de campo magnético os núcleos atômicos não possuem orientação específica. Quando na presença de um campo magnético (B_0) os núcleos se orientam em direção a este campo. A fim de remover o equilíbrio estabelecido pela presença do campo magnético, isto é, alterar a orientação dos núcleos, é necessário o gasto de certa energia. Tal energia é aplicada na forma de pulsos magnéticos relacionados a um segundo campo magnético perpendicular a B_0 . Tal campo retorna ao seu valor nulo de equilíbrio com um tempo característico T_2 . Esse tempo de relaxação é da ordem de microsegundos nos sólidos e de segundos nos líquidos, possuindo valores intermediários, entre 0,4 e um segundo, nos materiais biológicos. Na prática, no entanto, é mais freqüente que o decaimento ocorra num tempo menor (T_2^*), resultado da falta de uniformidade do campo magnético aplicado sobre a amostra, o que dá lugar a uma distribuição de frequências de precessão dos núcleos.

No entanto, para que ocorra um retorno completo ao equilíbrio é necessário que o sistema de spins livre-se do excesso de energia recebida, normalmente sob a forma de energia cinética, do campo de radiofrequência e finalmente absorvida pelo reservatório térmico que determina a temperatura do sistema. O processo denominado relaxação spin-rede, ou relaxação longitudinal, também ocorre em progressão exponencial, com um tempo característico T_1 .

Como o momento magnético dos núcleos se difere conforme o ambiente químico que este se encontra, é possível distinguir a estrutura química em torno deste núcleo (ou átomo). Isto se deve a contribuição dos elétrons da molécula para o campo magnético total “sentido” pelo núcleo magnético.

2.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [14]

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contém. No caso de vidros pode-se acompanhar a formação de microcristais em vitrocerâmicas transparentes e separação de fases amorfas.

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra sólida pode ocorrer alguns processos de interação. Os diversos elétrons refletidos e os absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura. Os raios X são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes. No caso da microscopia eletrônica de transmissão os elétrons transmitidos, em particular os espalhados elasticamente, é que são utilizados.

Em MET a formação de imagens e a difração de elétrons dependem dos elétrons espalhados pelos átomos da amostra. Ao contrário dos raios X, os elétrons são espalhados pelos núcleos (espalhamento de Rutherford) e não pelos elétrons. Os elétrons espalhados não variam sua velocidade mas sim sua direção (espalhamento elástico).

O microscópio eletrônico de transmissão consiste, basicamente, de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas confinados em uma coluna evacuada com uma pressão de aproximadamente 10^{-5} mm Hg.

2.7- Análise de Íons Fluoretos

Um dos principais problemas relacionados a reprodutibilidade de resultados em sistemas mistos envolvendo fluoretos e óxidos se refere a perda de íons fluoreto quando o material é tratado a temperaturas elevadas. O controle estequiométrico é uma das preocupações que motivou este trabalho e a análise quantitativa foi realizada pelo método do eletrodo íon seletivo.

Um eletrodo íon seletivo pode ser definido com um eletrodo com grau relativamente alto de seletividade para um determinado íon ou uma classe de íons. Ele é usado juntamente com um eletrodo de referência, que pode ser definido como um eletrodo de potencial independente da composição do meio.

O eletrodo íon seletivo de fluoreto consiste de uma membrana sensível ao íon, selada em um tubo plástico, que contém eletrodo de referência e solução internos. A membrana consiste de um monocristal de fluoreto de terra rara, tal que como lantânio, dopado com um íon divalente, por exemplo Eu^{2+} . O eletrodo interno é de Ag/AgCl imerso em uma solução interna selada que contém Cl^- e F^- . Uma das faces do cristal encontra-se em contato com a solução de referência interna, e a outra com a amostra a ser analisada. Os fluoretos de terras raras são materiais cristalinos, que devido à sua alta condutividade iônica, permitem a mobilidade dos íons fluoretos no retículo cristalino. Um aumento nessa condutividade ainda pode ser obtido por dopagem com íons európio [16].

A faixa de concentração indicada para o trabalho com eletrodo íon seletivo de fluoreto é ampla, quando comparada aos demais métodos de determinação, 10^{-6} M (0,02 ppm) à 1M (20.000 ppm) [16].

2.8- Referências Bibliográficas

- [1]- M.E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis-Techniques and Applications", Ed. Chapman & Hall, 1988.
- [2]- O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Ed. UNESP, 1995.
- [3]- T. Furukawa and W.B. White, J. Non-Cryst. Sol., **38/39**, 87-92 (1980).
- [4]- W.B. White, J. Non-Cryst. Sol., **49**, 321-329 (1982).

- [5]- J.R. During and J.F. Sullivan, "Physical Methods of Chemistry - Determination of Chemical Composition and Molecular Structure - Part A", **Vol IIIA**, Chapter 1, Second Edition, A Wiley - Interscience Publication John Wiley & Sons, 1987.
- [6]- G. Blasse and B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer - Verlag, 1994.
- [7]- R. S. von Bordwehr, Ann. Phys. Fr., **14**, 377-466 (1989).
- [8]- S.M. Heald and J.M. Tranquada, "Physical Methods of Chemistry - Determination of Structural Features of Crystalline and Amorphous Solids", **Vol V**, Chapter 3, Second Edition, A Wiley - Interscience Publication John Wiley & Sons, 1990.
- [9]- F.W. Liytle, Proc. Int. Conf. On Physics of Non-Crystalline Solids, Delft, 12-30 (1965).
- [10]- Michalowicz, A., "Methodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques". These- Université Paris Val de Marne, 1990;
- [11]- J. Baruchel, J.L. Hodean, M.S. Lehmann, J.R. Regnard, C. Schlentes, "Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies - Applications to Solid State Physics and Chemistry", **Vol II**, Springer-Verlag, 1994.
- [12]- H.Panepucci, J.P. Donoso, A. Tannús, N. Beckman e T. Bonagamba, "Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear - Novas Imagens do Corpo", *Ciência Hoje*, **4**(20), 46-56 (1985).
- [13]- A.F. Padilha e F. Filho, "Técnicas de Análise Microestrutural",
- [14]- J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc., **68**(10), 551 (1985).
- [15]- C.A. Gressler and J.E. Shelby, J. Appl. Phys., **66**(3), 1127 (1989).
- [16]- R. Colombara, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1992.