Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo PbF_2-CdF_2

Maurício Antonio Pereira da Silva

Tese apresentada ao Instituto de Química
para a obtenção do título de Doutor em Química,
Área de concentração Química Inorgânica.

Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro – Orientador

Prof. Dr. Younès Messaddeq – Co-orientador

Comissão Examinadora

Prof. Dr. SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO (Orientador)

Professor Adjunto do Instituto de Química / UNESP / Araraquara

Dr[a]. VALÉRIE BRIOIS

Professor Doutor do Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique (LURE), Orsay, França

Prof. Dr. MARCEL POULAIN

Professor Doutor da Université de Rennes 1, Rennes, França

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO

Professor Doutor do Instituto de Física / USP / São Carlos

Prof[a]. Dr[a]. ALINE YVETE RAMOS

Professor Doutor do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas

Araraquara, 01 de Dezembro de 2000.

Resumo

Vidros e vitrocerâmicas foram obtidos dos sistemas oxifluoretos envolvendo os fluoretos de chumbo e cádmio e um óxido conhecido como formador de vidros: SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, e TeO_2. Os domínios vítreos foram estabelecidos e um grande número de composições incluindo alta concentração de metais pesados leva à formação de vidros estáveis. A estrutura amorfa foi estudada por técnicas espectroscópicas de determinação de estruturas a curtas distânicas (Espalhamento Raman e Absorção de Raios X). Além dos óxidos, o papel de formador desempenhado pelos átomos de cádmio foi também identificado.

Atenção especial foi direcionada aos processos de cristalização. Fluoreto de chumbo cúbico β-PbF_2, telurito de chumbo $PbTe_3O_7$ (fase cristalina de uma vitrocerâmica transparente), óxido de telúrio tetragonal α-TeO_2 e soluções sólidas do tipo $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ foram obtidos como produtos da cristalização, dependendo da composição e do tratamento térmico.

A adição de íons terras-raras leva ao controle do processo de cristalização. Na presença do íon nucleante apenas a forma β-PbF_2 foi identificada. Os íons terras raras apresentam-se concentrados na fase cristalina e as propriedades espectroscópicas são aquelas apresentadas em um meio cristalino, sugerindo interessantes aplicações destes materiais na indústria tecnológica.

Abstract

Glasses and glass-ceramics have been obtained in oxyfluoride systems involving lead and cadmium fluorides and one of the well-known glass former oxides SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2 and TeO_2. Vitreous domain were established and a wide range of compositions including high heavy metal contents lead to stable glasses. Amorphous structures have been studied by short-range order spectroscopy techniques (Raman scattering and x-ray absorption) and molecular basic structures have been identified. Besides the usual oxides, the role of glass former could also be proposed for cadmium ions.

Special attention has been paid for crystallization process. Cubic lead fluoride, cubic lead tellurite, tetragonal tellurium oxide and a solid solution of the type $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ are obtained as crystallization products depending on the composition and temperature of heat treatments. $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ solid solutions are well known superionic materials and obtaining this solid solution as a crystal phase could be very interesting for applications concerning ionic electrical conduction properties.

The addition of rare earth ions led to the control of the crystallization process. In the presence of the nucleating ion only the cubic form β-PbF_2 was identified. Rare earth ions are concentrate in the crystal phase and crystal like spectroscopic properties were observed suggesting interesting applications for these perfectly transparent glass ceramics in photonics.

Résumé

Des verres et vitrocéramiques oxyfluorés ont été obtenues au sein des systèmes PbF_2-CdF_2-MO_n (MO_n = SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, et TeO_2). Les domaines vitreux ont été établis pour chaque système. Des verres homogènes et transparents dans le visible ont été obtenus. Ces verres ont été traités thermiquement et caracterisés par analyse thermique, diffraction de rayons X, diffusion Raman et absorption de rayons X (EXAFS). Les analyses ont permis d'établir dans ces systèmes le rôle formateur/stabilisateur joué par les atomes de cadmium.

Le processus de cristallisation a été plus particulièrement étudié. Le fluorure de plomb cubique β-PbF_2, le telurite de plomb cubique $PbTe_3O_7$, l'oxide de tellure tetragonal α-TeO_2, et solutions solides du type $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ont été obtenus comme produits de la cristallisation, selon la composition et le traitement thermique.

L'addition d'ions terres-rares permet de contrôler le processus de cristallisation. En présence de tel ion, comme agent de nucléation, seule la forme β-PbF_2 a été identifiée. Les ions terres-rares sont concentrés dans la phase cristalline et les propriétés spectroscopiques sont celles d'un environment cristallin.

ÍNDICE

APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS 1

INTRODUÇÃO 3

CAPÍTULO I: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 11

I.1. Síntese dos vidros 11

I.2. Caracterização dos vidros iniciais: DSC, DRX, ICP-AES 14

I.3. Dopagem das amostras “S” e “B” 19

I.4. Obtenção de vitrocerâmicas: tratamentos térmicos 20

I.5. Detalhes experimentais EXAFS e Raman 24

CAPÍTULO II: RESULTADOS E DISCUSSÕES 28

II.1. SISTEMA SiO_2-PbF_2-CdF_2 29

II.1.1. Domínio vítreo / Análise térmica 29

II.1.2. DRX 29

II.1.3. EXAFS 30

Borda K Cd 30

Borda L_{III} Pb 32

Borda L_{III} Er 37

II.1.4. Discussões 39

II.1.5. Conclusões sobre o sistema fluorosilicato de chumbo e cádmio 43

II.2. SISTEMA B_2O_3-PbF_2-CdF_2 44

II.2.1. Domínio vítreo / Análise térmica 44

II.2.2. DRX 44

II.2.3. EXAFS 46

Borda KCd 46

Borda L_{III} Pb 48

Borda L_{III} Er 51

II.2.4. Discussões 53

II.2.5. Conclusões sobre o sistema fluoroborato de chumbo e cádmio 55

II.3. SISTEMAS TeO_2-PbO e TeO_2-PbF_2-CdF_2 57

II.3.1. SISTEMA TeO_2-PbO 59

II.3.1.1. Experimental 59

II.3.1.2. Análise térmica 59

II.3.1.3. Raman 60

II.3.1.4. EXAFS 62

Borda KTe 62

Borda L_{III} Pb 65

II.3.1.5. Discussões 69

II.3.1.6. Conclusões sobre o sistema Telurito de chumbo 71

II.3.2. SISTEMA TeO_2-PbF_2-CdF_2 72

II.3.2.1. Domínio vítreo / Análise térmica 72

II.3.2.2. DRX 75

II.3.2.3. Raman 76

II.3.2.4. EXAFS 78

Borda K do Te 78

Borda K do Cd 81

Borda L_{III} do Pb 82

II.3.2.5. Discussão 85

II.3.2.6. Conclusões sobre o sistema Fluorotelurito de chumbo e cádmio 90

II.4. SOLUÇÃO SÓLIDA $Cd_xPb_{1-x}F_2$ 91

II.4.1. Síntese 92

II.4.2. DRX 93

II.4.3. Raman 95

II.4.4. EXAFS 96

II.4.5. Discussões 101

II.4.6. Conclusões sobre o sistema Fluoreto de chumbo e cádmio 107

CAPÍTULO III: CONCLUSÕES GERAIS 108

APÊNDICE I: Espectroscopia de absorção de raios X 111

1. Princípios 112

1.1. A região XANES 114

1.2. A região EXAFS 114

2. Formalismo 115

2.1. Aproximações 116

3. Análise dos dados 117

3.1. Extração do espectro EXAFS 117

3.2. Simulação numérica 119

3.2.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre o espectro calculado 121

N_i e S_0^2 122

σ_i 123

Γ 124

R_i 125

E_0 126

3.3. Natureza e identificação dos átomos espalhadores 127

4. Otimização das condições de obtenção dos espectros EXAFS 130

APÊNDICE II: Luminescência 141

REFERÊNCIAS 150

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Domínios vítreos nos diagramas ternários MO-PbF_2-CdF_2 13

Figura 2: Termogramas DSC obtidos a q=10°C/min, das amostras 'T', 'S' e 'B'. 16

Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras 'T', 'B' e 'S'. 18

Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras 'T', 'B' e 'S' cristalizadas após tratamentos térmicos. 22

Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 30

Figura 6: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K Cd das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 31

Figura 7: Simulação da primeira esfera de coordenação do cádmio na amostra 'S'. 32

Figura 8: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} Pb das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 33

Figura 9: Comparação dos espectros $k\chi(k)$ das amostras 'ST2', 'SErT1' e 'SErT2' com o padrão cúbico β-PbF_2. 34

Figura 10: Simulação da segunda esfera de coordenação do chumbo nas amostras 'ST2' e 'SErT2'. 36

Figura 11: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} Er das amostras do sistema $(SiO_2\text{-}PbF_2\text{-}CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$. 37

Figura 12: Simulação da primeira esfera de coordenação do érbio na amostra 'SEr'. 38

Figura 13: Comparação entre a combinação linear $0.5k\chi(k)S+0.5k\chi(k)\beta\text{-}PbF_2$ e o espectro $k\chi(k)$ ST2. 41

Figura 14: Difratogramas de raios X das amostras do sistema $B_2O_3\text{-}PbF_2\text{-}CdF_2$. 45

Figura 15: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio das amostras do sistema $B_2O_3\text{-}PbF_2\text{-}CdF_2$. 46

Figura 16: Exemplo de simulação da primeira esfera de coordenação do cádmio, amostra 'B'. 48

Figura 17: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo das amostras do sistema $B_2O_3\text{-}PbF_2\text{-}CdF_2$. 49

Figura 18: Exemplo de simulação da primeira esfera de coordenação do chumbo, amostra 'B'. 50

Figura 19: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} do érbio das amostras do sistema $B_2O_3\text{-}PbF_2\text{-}CdF_2$. 51

Figura 20: Exemplo de simulação da primeira esfera de coordenação do érbio, amostra 'B'. 52

Esquema 1: Diferentes estruturas do poliedro de coordenação do telúrio. 58

Figura 21: Termogramas DSC das amostras $0.9TeO_2\text{-}0.1PbO$, $0.7TeO_2\text{-}0.3PbO$ e $0.5TeO_2\text{-}0.5PbO$. 60

Figura 22: Espectros Raman das amostras α-TeO_2; 0.9TeO_2-0.1PbO; 0.7TeO_2-0.3PbO e 0.5TeO_2-0.5PbO. 61

Figura 23: (A) Espectros EXAFS kχ(k) e (B) curvas |F(r)| correspondentes, obtidos na borda K Te das amostras α–TeO_2; 0.9TeO_2-0.1PbO; 0.7TeO_2-0.3PbO e 0.5TeO_2-0.5PbO 63

Figura 24: Simulação da primeira esfera de coordenação do telúrio na amosta 0.5TeO_2-0.5PbO:(A) Modelo de esfera de coordenação com uma única distância; (B) modelo com duas sub-esferas. 64

Figura 25: (A) Sinais EXAFS kχ(k) e (B) módulo das transformadas de Fourier |F(r)| correspondentes obtidas na borda L_{III} do chumbo : a) β–PbO; b) 0.5TeO_2-0.5PbO; c) 0.7TeO_2-0.3PbO; d) 0.9TeO_2-0.1PbO. 66

Figura 26.: Simulação da primeira esfera de coordenação da amostra 0.5TeO_2-0.5PbO, L_{III} Pb. 67

Figura 27: Comparação das partes imaginárias e módulos das Transformada de Fourier dos espectros EXAFS , borda L_{III} do chumbo, das amostras 0.9TeO_2-0.1PbO e TT1: segunda esfera de coordenação, ligações Pb-Te. 69

Figura 28: Domínio vítreo no diagrama ternário do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2. 73

Figura 29: Termogramas DSC das amostras (x)TeO_2-(1-x)PbF_2 74

Figura 30: Difratogramas de raios X das amostras
T, TT1, TT2 e TT3. 76

Figura 31: Espectros Raman das amostras de vidros binários
(*1-x)*TeO_2-$x$$PbF_2$ e das amostras T e TT1. 77

Figura 32: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K Te
das amostras do sistema TeO_2-PbF_2CdF_2 e padrão α-TeO_2. 78

Figura 33: Comparação entre as partes imaginárias da Transformada
de Fourier da amostra TT3 e padrão α-TeO_2. 79

Figura 34: Exemplos de simulação dos sinais EXAFS obtidos na
borda K do telúrio. (A) primeira esfera de coordenação,
amostra TT1; (B) segunda esfera de coordenação, amostra
TT3. 80

Figura 35: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K Cd
das amostras do sistema TeO_2-PbF_2CdF_2. 81

Figura 36: Exemplo de simulação dos sinais EXAFS obtidos na borda
K do cádmio, primeira esfera de coordenação, amostra TT1. 82

Figura 37: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III}
do chumbo das amostras do sistema TeO_2-PbF_2CdF_2 83

Figura 38: Exemplo de simulação dos sinais EXAFS obtidos na borda
L_{III} do chumbo, primeira esfera de coordenação, amostra TT3. 84

Figura 39: Difratogramas das soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$ (x = 0.5, 0.3 e 0.1). 93

Figura 40: Parâmetros de malha *a* em função da concentração de cádmio *x* calculados à partir dos difratogramas das soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$. 94

Figura 41: Espectros Raman das soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$ e dos fluoretos cúbicos PbF_2 e CdF_2. 94

Figura 42: Desconvolução Gaussiana do sinal Raman das soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$ com x=0.5 e 0.6. 95

Figura 43: Curvas |F(r)| obtidas dos espectros $k\chi(k)$ na borda K do cádmio do padrão CdF_2 e soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$. 96

Figura 44: Curvas |F(r)| obtidas dos espectros $k\chi(k)$ na borda L_{III} do chumbo do padrão β-PbF_2 e soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$. 97

Figura 45: Simulações da primeira esfera de coordenação do cádmio, na amostra $Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$. 98

Figura 46: Exemplos das simulações da primeira (a) e segunda (b) esferas de coordenação do chumbo, na amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$. 100

Figura 47: Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X, exemplo de um espectro da borda K do cádmio para o composto cristalino CdF_2. 113

Figura 48: Etapas da extração e análise dos dados EXAFS. 118

Figura 49: Influência de *N* sobre o espectro EXAFS. 122

Figura 50: Influência de σ sobre o espectro EXAFS. 123

Figura 51: Influência de Γ sobre o espectro EXAFS. 124

Figura 52: Influência de R sobre o espectro EXAFS. 125

Figura 53: Influência de E_0 sobre o espectro EXAFS. 126

Figura 54: Funções de amplitude de espalhamento ϕ_l dos átomos de cádmio, chumbo e flúor, calculadas através das funções tabeladas por McKale. 128

Figura 55: Funções de amplitude de espalhamento dos átomos de flúor e oxigênio, calculadas através das funções tabeladas por McKale. 129

Figura 56: Espectro de absorção da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$, obtido na borda K do cádmio (62 mg de amostra). 133

Figura 57: Espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio (2eV cada 5 segundos) da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$ calculados com: (A) um único espectro de absorção e (B) quinze espectros de absorção acumulados. 134

Figura 58: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2: (a) KCd, (b) LщPb, (c) L3Er 136

Figura 59: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2: (a) KCd, (b) LщPb, (c) L3Er 137

Figura 60: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema TeO_2-PbO: (a) Kte, (b) LщPb 138

Figura 61: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2: (a) Kte, (b), KCd, (c) LщPb 139

Figura 62: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema CdF_2-PbF_2: (a) KCd, (b) LщPb 140

Figura 63: Níveis de energia para o Er^{3+} (íon livre) 144

Figura 64: Emissão do Er^{3+} em vidro germanato e no cristal de $LiNbO_3$ 146

Figura 65: Espectros de emissão no infravermelho 148

Figura 66: Espectros de emissão das amostras na região do visível 148

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela A: Vitrocerâmicas transparentes 5,6

Tabela 1: Fornecedores e pureza dos compostos usados nas sínteses. 12

Tabela 2: Temperaturas características (°C) e o parâmetro (T_X-Tg) relativos ao primeiro pico de cristalização, obtidos por análise térmica (DSC) para alguns vidros dos sistemas em estudo. 17

Tabela 3: Composições químicas nominais e analisadas pela técnica ICP-AES, dos vidros oxifluoretos estudados. 19

Tabela 4(A): Amostras escolhidas, tratamentos térmicos empregados e identificação das amostras dos sistemas MO-PbF_2-CdF_2;
(B): Composições molares de outras amostras estudadas. 21

Tabela5: Aparato experimetal para a aquisição de espectros EXAFS, no modo de transmissão, nas diferentes bordas estudadas. 25

Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS. Borda K Cd, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 32

Tabela 7: Parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação obtidos por EXAFS. Borda L_{III} Pb, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 35

Tabela 8: Parâmetros estruturais da segunda esfera de coordenação obtidos por EXAFS. Borda L_{III} Pb, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 36

Tabela 9: Parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação obtidos por EXAFS. Borda L_{III} Er, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. 39

Tabela 10 Temperaturas características (°C) obtidas por análise térmica para alguns vidros do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2. 44

Tabela 11: Resultados numéricos obtidos por EXAFS na borda K do cádmio das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2. 48

Tabela 12: Resultados numéricos obtidos por EXAFS na borda L_{III} do chumbo das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2. 50

Tabela 13: Resultados numéricos obtidos por EXAFS na borda L_{III} do érbio das amostras estudadas. 52

Tabela 14: Temperaturas características (°C) obtidas por DSC dos vidros do sistema xPbO-(1-x)TeO_2 60

Tabela 15: Parâmetros estruturais obtidos por estudos EXAFS nas amostras de vidros binários TeO_2-PbO e no padrão α-TeO_2. 64

Tabela 16: Resultado da análise EXAFS na borda L_{III}Pb das amostras do sistemaTeO_2-PbO e do padrão β-PbO, ortorrômbico. 67

Tabela 17: Temperaturas características (°C) obtidas por DSC de alguns vidros do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2 74

Tabela 18: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS, borda K do telúrio, sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2 80

Tabela 19: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS, borda K do cádmio, sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2 82

Tabela 20: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS, borda L_{III} do chumbo, sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2 84

Tabela 21: Resultados da análise EXAFS na borda K Cd das amostras do sistema $Cd_xPb_{1-x}F_2$. 99

Tabela 22: Resultados da análise EXAFS na borda L_{III}Pb das amostras do sistema $Cd_xPb_{1-x}F_2$. 100

Tabela 23: Resultados da análise EXAFS na borda KCd das amostras do sistema $Cd_xPb_{1-x}F_2$, com o valor do número de coordenação fixo em 8 ânions. 105

APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

Vidros e vitrocerâmicas envolvendo fluoretos de metais pesados em associação a óxidos formadores de vidros apresentam grandes potenciais tecnológicos. A versatilidade da relação composição/propriedades é a principal responsável pela importância destes materiais oxifluoretos, uma vez que variando a composição podemos obter as características dos fluoretos e/ou dos óxidos (propriedades ópticas, resistência à ataques químicos e à devitrificação). Um exemplo importante é a obtenção de vitrocerâmicas dopadas com íons terras-raras nas quais esses íons apresentam-se preferencialmente na fase cristalina, composta por fluoretos de metais pesados, dispersa em uma matriz vítrea formada por óxidos. Estes materiais são preparados por técnicas convencionais de preparação de vidros, sem a necessidade por exemplo do controle de atmosfera, e apresentam propriedades espectroscópicas típicas de cristais de fluoretos [1].

Apesar da importância tecnológica destes materiais, poucos exemplos são encontrados na literatura, nos quais estudos sistemáticos foram feitos no sentido de determinações de domínios vítreos e de características estruturais. É nesse contexto que se insere este trabalho de Tese, o qual envolveu a preparação de vidros e vitrocerâmicas mistos contendo os fluoretos PbF_2 e CdF_2 e um óxido tradicionalmente conhecido como formador de vidros, seguida pela caracterização estrutural das amostras.

Na primeira etapa do trabalho foram obtidos vidros nos sistemas MO-PbF_2-CdF_2 (MO=SiO_2, B_2O_3, TeO_2 e P_2O_5). A região de domínio vítreo nos diagramas de composições foi determinada para cada sistema. Em seguida foram efetuados estudos das características de cristalização de cada amostra, importantes para a obtenção posterior de vitrocerâmicas. Foram preparados vidros contendo o íon Er^{3+} e tratamentos térmicos

foram efetuados nos vidros puros e dopados. O estudo estrutural foi baseado inicialmente nas técnicas de análise térmica diferencial (DSC ou DTA), difração de raios X e espalhamento Raman.

Atenção particular foi dispensada ao acompanhamento da evolução da estrutura local ao redor dos íons Cd^{2+}, Pb^{2+}, Te^{4+} e Er^{3+} após determinado processo de cristalização, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS). A fase de preparação e caracterização inicial das amostras foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Fotônicos (LAMF) do Instituto de Química de Araraquara (UNESP). As medidas de absorção de raios X foram efetuadas no laboratório de luz síncrotron francês, LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique), em Orsay, sob a coordenação da Dra. Valérie Briois.

Durante o período de desenvolvimento desta Tese, foram preparados e estudados outros sistemas relacionados aos sistemas mistos ternários MO-PbF_2-CdF_2. Por exemplo, vidros binários TeO_2-PbO foram estudados afim de investigarmos a mudança da geometria de coordenação do telúrio com a concentração de PbO, comparando-se ao sistema TeO_2-PbF_2. Soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$, identificadas após tratamento térmico na amostra de vidro fluorosilicato, também foram preparadas e estudadas. Soluções sólidas do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$ possuem altos índices de difusão aniônica, sendo que estes materiais apresentam extraordinária condução aniônica (materiais superiônicos [2]). Essas amostras foram preparadas no Laboratoire des Materiaux Photoniques, da Université de Rennes 1, em Rennes, França, sob a coordenação do Dr. Marcel Poulain. Esta Tese foi desenvolvida em regime de cotutela entre o Instituto de Química da UNESP, e a Universidade de Rennes.

INTRODUÇÃO

A vitrificação é sabidamente um fenômeno mais cinético que termodinâmico uma vez que qualquer substância pode formar um vidro, dependendo basicamente da velocidade de resfriamento da massa fundida. Nos trabalhos realizados no LAMF-Laboratório de Materiais Fotônicos (por exemplo [3]), as substâncias obtidas nos mais variados sistemas têm sido classificadas como vidros desde que se apresentem amorfas aos raios X e apresentem o fenômeno da transição vítrea.

O vidro portanto não é a fase mais estável termodinamicamente e de uma maneira geral a devitrificação (ou cristalização) pode ser facilmente obtida via tratamentos térmicos a temperaturas adequadas.

O interessante aqui é que do ponto de vista experimental pode-se controlar os processos de nucleação e crescimento de determinadas fases cristalinas. O composto resultante, constituido de uma fase cristalina dispersa em uma fase amorfa, é conhecido por vitrocerâmica.

Vitrocerâmicas são portanto definidas como “produtos policristalinos resultantes da cristalização controlada de vidros” [4], e o aspecto que distingue estes materiais das cerâmicas tradicionais é justamente o fato que as fases cristalinas são produzidas inteiramente pelo crescimento de cristais a partir de uma fase vítrea homogênea.

Tecnologicamente estes materiais têm merecido destaque, pois é possível se obter um material cerâmico mais homogêneo, com distribuição de tamanho de grãos uniforme, e livre de porosidade, através de técnicas de preparação de vidros. Pode-se assim inclusive moldar tais materiais. Existem várias obras importantes que ilustram o conjunto

de propriedades fascinantes deste tipo de materiais compósitos. Pode-se citar com exemplos os livros de McMillan [4], Lewis (Ed.) [5] e Strnad [6].

Um dos aspectos interessantes que envolvem as vitrocerâmicas, está na possibilidade da obtenção de produtos transparentes. Basicamente é necessário que a anisotropia óptica dentro dos microcristais e a diferença de índices de refração entre estes microcristais e a fase vítrea, sejam pequenas [7].

Historicamente pode-se dizer que o trabalho de pesquisa sistemática tratando de vitrocerâmicas transparentes se iniciou nos anos 50 por basicamente dois grupos nos Estados Unidos.

Stookey [8] na companhia Corning Glass Works tinha seu trabalho baseado em vidros coloridos e opalescentes obtidos com o crescimento de partículas coloidais de metais nobres no interior da massa vítrea. A fração em volume representada por essas partículas coloidais não ultrapassava 5% do material total. Um dia por acidente ele descobriu que o vidro poderia ser cristalizado totalmente onde as partículas coloidais atuariam como núcleos de cristalização. O material assim obtido possuia uma grande quantidade de microcristais e propriedades como resistência mecânica e isolamento elétrico melhores que o vidro base. Em sua patente ele menciona a utilização de fotonucleação (partículas coloidais de Cu, Ag, Au formadas pela ação de radiação UV-Vis) e TiO_2 como nucleadores. Acredita-se que tais nucleadores atuem no sentido de promover uma separação de fases amorfas e que de uma das fases então, seriam formados os núcleos [4-6].

Em paralelo aos trabalhos de Stookey, Hummel [9] descobriu que agregados cristalinos de β-eucriptita (Li_2O-Al_2O_3-$2SiO_2$) apresentavam coeficientes de expansão

negativos. Surgia a idéia de se preparar materiais que não apresentassem aumento no volume com o aumento da temperatura. Materiais resistentes a choques térmicos e com dimensões altamente estáveis.

Logo observou-se que toda uma família de cristais apresentava esta característica e que os vidros do sistema Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 poderiam ser nucleados com TiO_2 para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes.

Hoje uma série de produtos vitrocerâmicos transparentes são produzidos principalmente para a fabricação de tampos de fogões e panelas [10].

A Tabela A adaptada de [11] e atualizada mostra alguns sistemas estudados na literatura envolvendo vitrocerâmicas transparentes.

Fase Cristalina	**Matriz Vítrea**	**Referência**
Mulita	Al_2O_3-SiO_2	7
Espinélio	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	7,12,13
	MgO-Al_2O_3-SiO_2	
	ZnO-Al_2O_3-SiO_2	
Quartzo-β	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	7,12,14
	MgO-Al_2O_3-SiO_2.	
	ZnO-Al_2O_3-SiO_2	
$NaNbO_3$	Na_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3-SiO_2	15,16,17
$PbTiO_3$	PbO-TiO_2 -Al_2O_3-SiO_2	8,18
$LiTaO_3$	Li_2O-Ta_2O_5-Al_2O_3-SiO_2	19,20
Ganita:Cr^{3+}	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	14,21,22
	MgO-Al_2O_3-SiO_2	
	ZnO-Al_2O_3-SiO_2	
Beta-eucriptita	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-MgO	15
Alexandrita:Cr^{3+}	BeO- Al_2O_3-SiO_2	23

Tabela A: Vitrocerâmicas transparentes (adaptada de [11] e atualizada)

Fase Cristalina	Matriz Vítrea	Referência
$MgAl_2O_4.MgTiO_4:Cr^{3+}$	$MgO\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	24
Petalita:Cr^{3+}`	$Li_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	22,14
	$MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	
	$ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	
BPO_4	$B_2O_3\text{-}P_2O_5\text{-}SiO_2$	25
$LiNbO_3$	$Li_2O\text{-}Nb_2O_5\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	17,26
Beta-espodumeno	$LiAlSi_2O_6\text{-}Li_2ZnSiO_4$	27
$ZnAl_2O_4:Co^{2+}$	$ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	28,29
$LiGa_5O_8:Cr^{3+}$	$Li_2O\text{-}Ga_2O_3\text{-}SiO_2$	29,30,31
$ZnGa_2O_4$	$Na_2O\text{-}ZnO\text{-}Ga_2O_3\text{-}SiO_2$	32
Beta-$BaBO_4$	$B_2O_3\text{-}Ba_2O$	33
TeO_2	$M_2O\text{-}Nb_2O_5\text{-}TeO_2$ (M=Li,Na,K)	34,35
ZrF_4	$ZrF_4\text{-}CdF_2\text{-}LiF\text{-}AlF_3\text{-}PbF_2$	36
$\beta\text{-}PbF_2:Tm^{3+}$	$GeO_2\text{-}PbO\text{-}PbF_2$	37
$\beta\text{-}PbF_2$	$SiO_2\text{-}PbF_2\text{-}ZnF_2\text{-}EuF_3$	38
$LaF_3:Eu^{3+}$	$LaF_3\text{-}Na_2O\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$	39,40,41
$\beta\text{-}PbF_2:Eu^{3+},Er^{3+}$	$PbGeO_3\text{-}CdF_2\text{-}PbF_2$	42
$\beta\text{-}PbF_2:Er^{3+}$	$GeO_2\text{-}PbO\text{-}PbF_2$	43
$\beta\text{-}PbF_2:REF_3$	$Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}CdF_2\text{-}PbF_2\text{-}REF_3$	44,45,46
$REZr_3F_{15}$	$LaF_3\text{-}ZrF_4\text{-}AlF_3\text{-}REF_3$	47,48,49

Tabela A (continuação): Vitrocerâmicas transparentes (adaptada de [11] e atualizada)

Do ponto de vista espectroscópico existem possibilidades de aplicações muito interessantes quando as fases cristalinas obtidas contém um íon opticamente ativo. Talvez os primeiros materiais estudados neste sentido tenham sido os vidros e vitrocerâmicas contendo o íon Cr^{3+}. Reisfeld e Jorgensen caracterizaram algumas vitrocerâmicas transparentes contendo o íon Cr^{3+} na fase cristalina e propuseram sua utilização como lasers e concentradores de energia solar. O ponto importante aqui reside no fato de que a eficiência quântica da emissão do Cr^{3+} é bastante elevada na fase cristalina em

comparação com a mesma emissão no vidro original, mantendo-se a qualidade óptica das amostras [23].

Muita atenção tem sido concentrada atualmente neste tipo de material contendo íons lantanídios. Vidros tradicionais têm sido 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. 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 (1-3μm), 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. Além disso como o material é amorfo há uma distribuição estatística de sítios possíveis de serem ocupados por estes íons e como conseqüência as linhas de absorção e emissão aparecem alargadas. Esta é a chamada largura espectral inomogênea que pode ser desejável ou indesejável, dependendo da aplicação pretendida para o material. Por exemplo, na utilização de materiais contendo o íon Er^{3+} para amplificação de sinais de telecomunicação em 1,5 μm a maior largura espectral é desejável para a emissão do lantanídio uma vez que é essa largura que vai limitar o número de canais de comunicação possível de ser utilizado. Já para a aplicação como meio laser linhas finas são desejáveis uma vez que o coeficiente de emissão induzida é inversamente proporcional a largura espectral.

Materiais bastante interessantes podem ser obtidos se o íon lantanídio estiver contido numa fase cristalina bem definida. A situação é ideal se esta fase for constituída de fluoretos de metais pesados.

Desta forma alguns trabalhos têm procurado a obtenção de um material com tais características: envolvendo a relativa facilidade de obtenção de vidros e apresentando características espectroscópicas de fluoretos cristalinos. A Tabela A também traz estas referências. Por exemplo em [47,49] microscristais de $La_{1-x}Er_xZr_3F_{15}$ são obtidos da cristalização controlada de vidros no sistema LaF_3-ZrF_4-AlF_3. O material apresenta elevado grau de transparência, porém, visando aplicações, como por exemplo como matrizes para lasers, o nível de espalhamento de luz ainda é muito alto e o efeito laser não é observado [49]. A possibilidade de obtenção destes materiais na forma de filmes ou fibras é ainda remota.

Do ponto de vista destas aplicações em fotônica onde o nível de espalhamento de luz deve ser o mínimo possível, alguns sistemas vitrocerâmicos têm sido reportados na literatura apresentando transparência igual àquela observada para o vidro de base. São os chamados sistemas mistos, envolvendo óxidos e fluoretos. Com a nucleação e tratamento térmico adequados é possível a obtenção de materiais perfeitamente transparentes constituidos de uma fase vítrea de óxidos e uma fase cristalina (PbF_2 ou LaF_3 por exemplo) com dimensões nanométricas dispersas no meio amorfo. Devido às extraordinárias propriedades ópticas estes materiais têm sido diferenciado dos demais sistemas vitrocerâmicos e classificados como uma nova classe com o nome de "Vitrocerâmicas Ultratransparentes" [11].

Particularmente em relação ao trabalho realizado no IQ-UNESP as vitrocerâmicas ultratransparentes tem sido obtidas no sistema $PbGeO_3$-PbF_2-CdF_2. Recentemente nosso grupo demonstrou a obtenção destas vitrocerâmicas, onde cristais de PbF_2:Eu^{3+}/Er^{3+} com diâmetro da ordem de 6 nm são identificados no meio amorfo [42]. O domínio vítreo foi

determinado dentro do diagrama de fases e o mecanismo de cristalização foi investigado com a utilização de várias técnicas experimentais como Análise Térmica, Difração de raios X, Espectroscopia vibracional, Espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F.

O que o trabalho mostrou também é que é possível a obtenção de materiais onde a natureza da fase cristalina pode ser controlada. Dependendo da composição de partida e das condições de tratamento térmico pode-se por exemplo obter a fase β-PbF_2 ou ainda a solução sólida obtida quando íons Cd^{2+} substituem íons Pb^{2+} na estrutura. Este fato torna o sistema particularmente interessante uma vez que soluções sólidas $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ podem apresentar características superiônicas. Às propriedades ópticas são portanto adicionadas propriedades de condutividade.

Não há na literatura um estudo sistemático estrutural tanto dos vidros mistos envolvendo estes fluoretos e óxidos formadores de vidros quanto das vitrocerâmicas derivadas. Das observações iniciais do sistema fluorogermanato citado acima e da experiência do grupo no estudo estrutural de vidros nasceu a motivação deste trabalho. Procurou-se identificar novos vidros mistos envolvendo os fluoretos de chumbo e cádmio e diversos óxidos formadores de vidros. A caracterização dos vidros forneceu os subsídios para a escolha de determinadas composições e condições adequadas para a sua cristalização. O estudo estrutural tanto de vidros como das vitrocerâmicas foi então baseado na espectroscopia de absorção de raios X.

Hoje a técnica EXAFS se constitui numa poderosa ferramenta no estudo de materiais, se diferenciando das técnicas de difração usualmente utilizadas pela sua seletividade no ponto de vista atômico. Além disso esta técnica pode ser aplicada a

qualquer estado físico do material, quer seja um gás, líquido, sólido na forma de corpo massivo, filme ou pó, e não depende também da existência de ordem a longo alcance (periodicidade).

O estudo estrutural de vidros de fato recebeu um grande impulso com o advento da técnica EXAFS. Em casos favoráveis, onde não haja grande grau de desordem, ao menos na primeira esfera de coordenação, as informações obtidas dificilmente poderiam ser obtidas por outras técnicas. Os formalismos teóricos e métodos de análise dos espectros EXAFS são amplamente descritos e discutidos em várias obras. No Apêndice I o leitor encontrará uma breve exposição dos princípios fundamentais teóricos e de tratamento dos dados obtidos através desta técnica. Para um estudo mais aprofundado, o leitor terá acesso a um grande número de informações nas referências [50-52] citadas como exemplos numa vasta literatura.

CAPÍTULO I: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo mostraremos as condições experimentais de obtenção de vidros nos diferentes sistemas estudados (§I.1). Na obtenção dos diagramas de domínio vítreo em cada sistema, a formação de vidro foi detectada através da característica transparência das amostras e pelas caracterizações iniciais utilizando-se as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DSC/DTA) e Difração de Raios X (DRX) (§I.2). Amostras foram dopadas com íons Er^{3+} (§I.3) e tratamentos térmicos, específicos para cada sistema, foram formulados (§I.4) considerando-se as características térmicas de cada amostra, afim de obtermos vitrocerâmicas, transparentes ou opacas. As amostras assim obtidas, dopadas e não dopadas, vítreas e cristalizadas pelos tratamentos térmicos, foram estudadas por técnicas relacionadas a determinação de ordem a média e curta distâncias em materiais estruturalmente desorganizados, como as espectroscopias de espalhamento Raman e absorção de raios X (§I.5).

I.1. Síntese dos vidros

Vidros nos sistemas oxifluoretos MO-PbF_2-CdF_2, onde MO é um óxido conhecido como formador de vidros, como SiO_2, B_2O_3, TeO_2, e P_2O_5, foram obtidos por fusão das massas necessárias devidamente pesadas e homogeneizadas em almofariz de ágata, levadas a fornos elétricos em cadinhos de platina. Os fornecedores e pureza de cada reagente são indicados na Tabela 1. As temperaturas de fusão variaram com o óxido empregado e a concentração dos componentes. Em geral, a região de temperatura entre 800 e 1100ºC foi empregada. Observou-se, na maior parte dos casos, uma elevada taxa de evaporação. Entretanto a baixa viscosidade do material fundido permitiu a

homogeneização do líquido em alguns minutos. Desta forma, optou-se por um tempo de fusão relativamente curto (4-5 minutos), sendo a homogeneidade do material fundido favorecida por agitação externa antes do resfriamento.

Precursor	Fornecedor	Pureza (%)
PbF_2	Aldrich	99.99
CdF_2	Aldrich	99
SiO_2	Merck	99.9
H_3BO_3	Merck	99.8
TeO_2	Aldrich	99.995
$NH_4H_2PO_4$	Merck	99

Tabela 1: Fornecedores e pureza dos compostos usados nas sínteses.

O resfriamento do líquido, o qual, sendo suficientemente rápido leva na maioria das vezes à solidificação do mesmo sem que as propriedades termodinâmicas do líquido se percam, foi efetuado pela disposição do material fundido em moldes de latão para os sistemas fluorosilicatos, fluoroboratos e fluorofosfatos. Neste caso, os vidros foram obtidos na forma de blocos com dimensões aproximadas de 20x10x2 mm. No caso dos fluoroteluritos o resfriamento do líquido se deu entre duas placas também de latão, fornecendo material vítreo e/ou cristalizado na forma de placas de aproximadamente 1 mm de expessura. Obviamente esta escolha deve-se à velocidade de resfriamento requerida por cada material para vitrificação. O critério utilizado na ocorrência de vitrificação de uma dada amostra foi primeiramente a característica transparência dos materiais vítreos. A ausência de picos de difração em medidas de difração de raios X, a qual indica que o material estudado possui uma estrutura amorfa, também foi utilizada como indício de vitrificação. Entretanto, a caracterização clássica do material vítreo fornecida pela ocorrência de transição vítrea seguida pela cristalização do líquido super-

resfriado em medidas DSC ou DTA, foi utilizada como critério final na avaliação de vitrificação das amostras.

Na Figura 1 são mostrados os domínios vítreos determinados neste trabalho para cada sistema ternário:

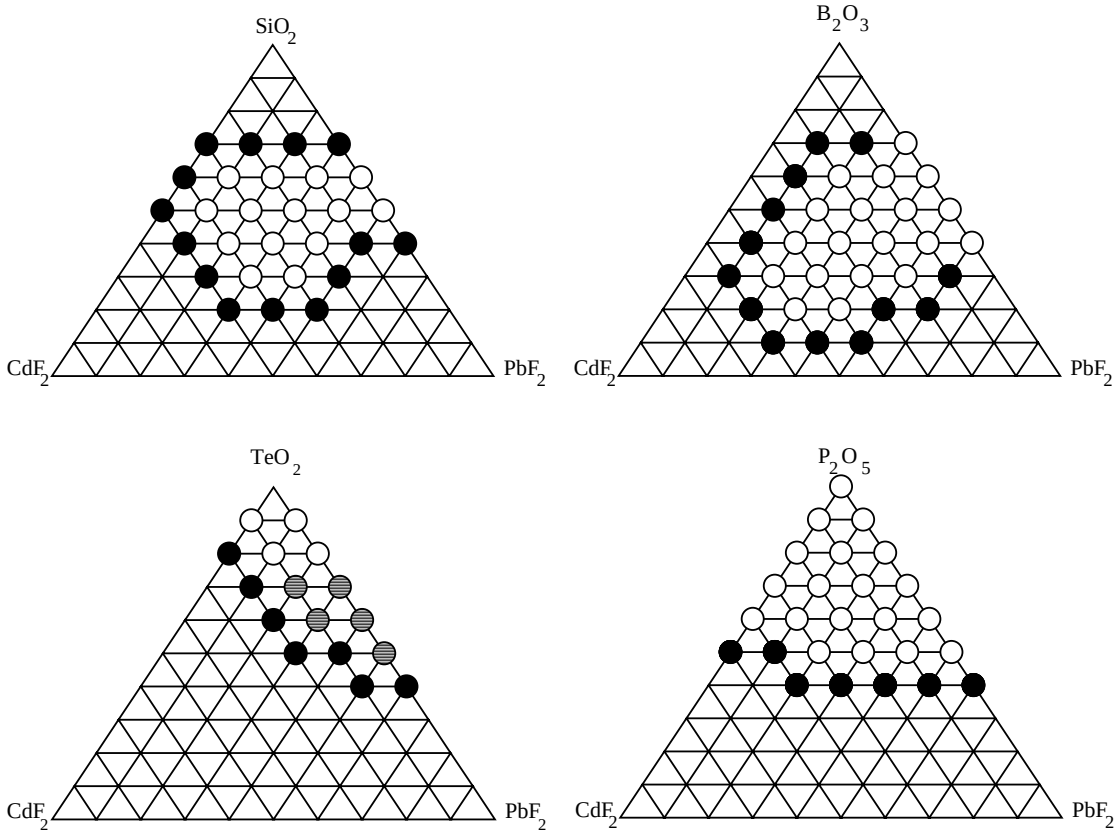


Figura 1: Domínios vítreos nos diagramas ternários MO-PbF_2-CdF_2 (MO=SiO_2, B_2O_3, TeO_2, e P_2O_5), determinados sob as condições indicadas no texto: círculos abertos = vidros; círculos negros = cristais. Binários B_2O_3-PbF_2: estudados previamente por Gressler *et al.* [53]. Vidros fluoroteluritos: círculos listrados = vitrificação parcial das amostras.

Em todos os sistemas, os vidros apresentam coloração variando entre o incolor e o amarelo claro. Os vidros do sistema fluorofosfato, principalmente aqueles com composições mais ricas em P_2O_5 (acima de 70% em Mol) são extremamente

higroscópicos, o que nos levou à exclusão deste sistema do estudo estrutural. No sistema fluorotelurito, como mencionado anteriormente, a vitrificação ocorre quando o líquido é resfriado rapidamente entre duas placas de metal. As amostras com 90 e 80% de TeO_2 em suas composições molares vitrificam completamente, enquanto aquelas com 70 a 50% de óxido vitrifica apenas parcialmente, sendo visível a ocorrência de regiões cristalizadas, caracterizadas pela opalescência do material. Neste caso, a parte vítrea (transparente) foi cuidadosamente separada daquela cristalizada.

I.2. Caracterização dos vidros iniciais: DSC, DRX, ICP-AES

A caracterização dos vidros iniciais foi efetuada através de Análise Térmica (DSC), Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia de emissão atômica em plasma induzido ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) .

Análise térmica diferencial é uma técnica que registra variações na temperatura da amostra, ocorridas devido a reações ou transições exotérmicas ou endotérmicas, comparada com um material termicamente inerte (referência) enquanto o sistema é aquecido ou resfriado a uma velocidade linear. Qualquer fenômeno que produza uma mudança na entalpia ou na capacidade calorífica pode ser detectado pelas técnicas DTA e DSC, desde que o instrumento tenha a sensibilidade requerida. No caso dos vidros, as variações que ocorrem são, em geral, caracterizadas pela temperatura de transição vítrea, Tg, quando ocorre a mudança da capacidade calorífica do sólido para o líquido super-resfriado, temperatura de início, Tx, e do máximo do pico de cristalização, Tp, relacionadas ao(s) pico(s) exotérmico(s) de cristalização da amostra (transformação de fase com liberação de calor), e as temperaturas de fusão e liquidus, relacionadas ao pico

endotérmico da fusão (transformação de fase com absorção de calor). Estas temperaturas dependem, entre outros fatores, da velocidade de aquecimento *q* empregada durante as medidas DSC/DTA. Elas formam um conjunto que descreve o comportamento térmico de cada amostra e que, por outro lado, depende da história térmica do vidro, uma vez que a temperatura na qual ocorre o fenômeno de transição vítrea, por exemplo, depende da velocidade com que o líquido foi resfriado para dar origem ao vidro.

As medidas DSC e DTA deste trabalho foram efetuadas em um *Differential Scanning Calorimeter 2910* da *TA Instruments.* As amostras em forma de blocos foram seladas em cadinhos de alumínio e aquecidas a uma velocidade constante de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. Como exemplo, a Figura 2 mostra os termogramas DSC obtidos das amostras de composição molar $40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2$ (amostra S), $40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$ (amostra B) e $80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$ (amostra T). Estas amostras foram escolhidas pela alta concentração de metais pesados (60% em Mol no caso dos vidros fluorosilicato e fluoroborato) e estabilidade frente à cristalização durante a síntese: no caso do sistema fluorotelurito, a amostra escolhida é a amostra ternária que não apresentou sinais de cristalização durante o resfriamento. A maioria dos vidros obtidos foram analisados via DSC ou DTA. As temperaturas características de algumas amostras são apresentadas na Tabela 2. O parâmetro Tx-Tg é utilizado como parâmetro de estabilidade do líquido super-resfriado frente à cristalização durante processos como os de fabricação de fibras, moldagem em formas específicas, etc. Devido à viscosidade apresentada nesta faixa de temperatura ser adequada para esse tipo de trabalho, e à necessidade do processo de cristalização do líquido super-resfriado ser evitado, um grande intervalo entre as temperaturas (Tx-Tg) é desejado em vidros para tais fins. No

nosso caso, apresentamos os valores deste parâmetro apenas como uma forma de comparação entre as amostras.

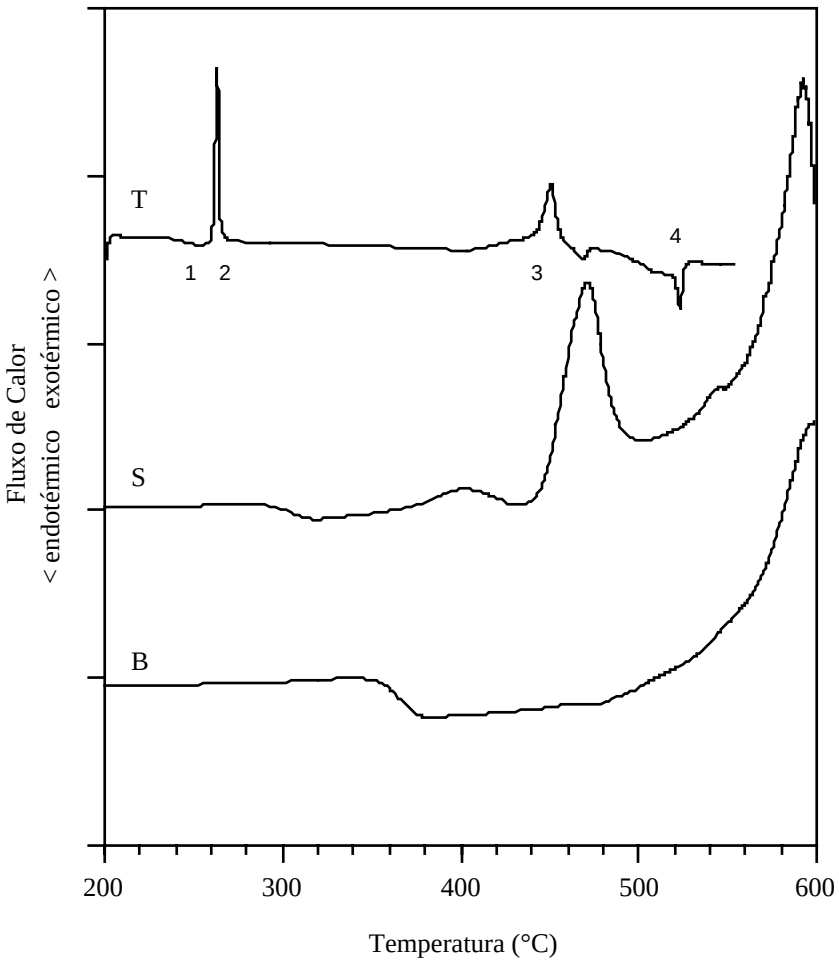


Figura 2: Termogramas DSC obtidos a q=10°C/min para alguns vidros estudados. Amostras: T: $80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$; S: $40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2$; B: $40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$. Eventos: 1: transição vítrea; 2: cristalização; 3: cristalização (de uma nova fase ou reoranização da primeira fase em uma segunda mais estável a alta temperatura); 4: fusão.

Composição	**Tg**	**Tx**	**Tp**	**(Tx-Tg)**
$50B_2O_3$-$40PbF_2$-$10CdF_2$	372	>600	>600	>228
$45B_2O_3$-$35PbF_2$-$20CdF_2$	356	516	530	160
$40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$	360	509	538	149
$35B_2O_3$-$25PbF_2$-$40CdF_2$	372	495	514	117
$30B_2O_3$-$20PbF_2$-$50CdF_2$	357	450	469	93
$50SiO_2$-$50PbF_2$	273	333	369	61
$50SiO_2$-$30PbF_2$-$20CdF_2$	343	467	510	124
$50SiO_2$-$10PbF_2$-$40CdF_2$	419	504	541	85
$40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2$	308	440	>600	132
$50TeO_2$-$50PbF_2$	189	196	208	7
$60TeO_2$-$40PbF_2$	212	223	229	11
$70TeO_2$-$30PbF_2$	236	251	258	15
$80TeO_2$-$20PbF_2$	243	261	273	18
$90TeO_2$-$10PbF_2$	272	294	299	22
$90TeO_2$-$10CdF_2$	309	327	329	18
$80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$	243	258	263	15
$60P_2O_5$-$40PbF_2$	239	445	459	206
$60P_2O_5$-$30PbF_2$-$30CdF_2$	269	497	518	228
$60P_2O_5$-$20PbF_2$-$20CdF_2$	283	528	558	245
$60P_2O_5$-$10PbF_2$-$30CdF_2$	291	522	542	231

Tabela 2: Temperaturas características (°C) e o parâmetro (T_x-T_g) relativos ao primeiro pico de cristalização, obtidos por análise térmica (DSC/DTA) para alguns vidros dos sistemas em estudo. Velocidade de aquecimento constante de 10°C/min., de 50 a 600°C.

Medidas de difração de raios X foram efetuadas nas amostras vítreas, em um difratômetro D-5000 Siemens com radiação Cu K_α E uma velocidade de varredura de 0.02°/s. O halo característico de materiais amorfos foi observado nos difratogramas, mostrados na Figura 3 para as amostras T, B e S.

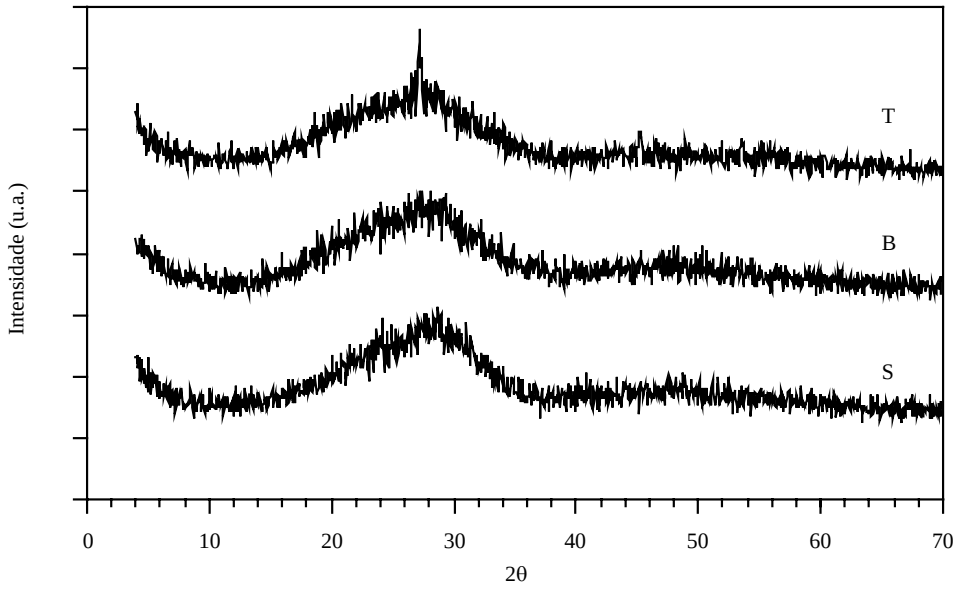


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras T, B e S.

No vidro fluorotelurito (amostra T) observa-se um pico de Bragg a 29.4° o qual pode ser atribuído, como será visto mais tarde, a nanocristais da fase $PbTe_3O_7$. A cristalização desta fase é a responsável pelo primeiro pico no DSC da amostra T (Figura 2). O difratograma mostra que traços desta fase cristalina estão presentes no vidro, indicando que os primeiros nanocristais desta fase surgiram durante o resfriamento do líquido. A cristalização completa desta fase não compromete a transparência da amostra, como será discutido adiante.

As composições químicas dos vidros foram determinadas através da técnica de espectroscopia de emissão em plasma induzido de argônio, ICP-AES, pelo Serviço Central de Análises do Centro Nacional de Pesquisa Científica (Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS) em Vernaison, França. Como dito anteriormente, a ocorrência de razoável volatilização nos induziu à diminuição do tempo de fusão do material, afim de minimizarmos perdas de massa ocorridas pela produção de fluoretos voláteis. A Tabela 3 mostra os resultados normalizados das análises químicas efetuadas e observa-se que esta perda não foi completamente evitada, ocorrendo através de formação e volatilização de fluoretos do tipo MF_x (M= Si, B ou Te).

vidro	Composição nominal	Análise química
S	$Si_{1.3}O_{2.7}Pb_1Cd_1F_4$	$Si_{0.7}O_{2.7}Pb_1Cd_1F_{1.7}$
B	$B_{2.7}O_4Pb_1Cd_1F_4$	$B_{1.8}O_{4.4}Pb_1Cd_1F_{1.4}$
T	$Te_8O_{16}Pb_1Cd_1F_4$	$Te_7O_{17}Pb_1Cd_1F_3$

Tabela 3: Composições químicas nominais e analisadas pela técnica ICP-AES, dos vidros oxifluoretos estudados.

I.3. Dopagem das amostras "S" e "B"

As amostras de composição molar $40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2$ (amostra S) e $40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$ (amostra B) foram dopadas com íons Er^{3+}, na forma de ErF_3. O fluoreto de érbio foi obtido pela reação entre bifluoreto de amônio e óxido de érbio, segundo a reação:

$$Er_2O_3 + 3NH_4F.HF \quad 2ErF_3 + 3NH_3 + 3H_2O. \qquad (1)$$

Foi utilizado um regime crescente de temperatura de 350°C por 60 minutos,

450°C por 60 minutos e 500°C por 30 minutos. O fluoreto de érbio obtido foi analisado por difração de raios X e nenhum traço de óxido foi detectado.

Na síntese dos vidros dopados, os cálculos das massas empregadas foram efetuados de forma a obtermos uma dopagem em 1% de ErF_3, respeitando-se as proporções iniciais óxido/fluoretos de chumbo e cádmio. A composição molar destas amostras pode ser representada como $(40MO\text{-}30PbF_2\text{-}30CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$. As amostras dopadas foram nomeadas utilizando-se as letras S para o vidro fluorosilicato e B para o fluoroborato, mais "Er" para identificar a dopagem do material: SEr e BEr.

I.4. Obtenção de vitrocerâmicas: tratamentos térmicos

Para a escolha das temperaturas empregadas nos tratamentos térmicos, utilizou-se as curvas DSC/DTA de cada amostra: temperaturas próximas a Tx foram escolhidas e as amostras mantidas nesta temperatura por um dado período de tempo. Os vidros, na forma de blocos, foram colocados sobre placas de latão em equilíbrio térmico com o forno estabilizado na temperatura determinada. As amostras dopada e não dopada do sistema fluorosilicato (S e SEr) foram mantidas a 440°C por 30 e 60 minutos. As amostras B e BEr foram tratadas a 470°C por 20 e 60 minutos. No caso do vidro fluorotelurito, o qual apresenta dois picos de cristalização (Figura 2) duas temperaturas foram selecionadas: 300°C, após o primeiro pico e 400°C, imediatamente antes do segundo pico de cristalização. Os tempos empregados nos tratamentos da amostra T foram 30 minutos a 300°C e 5 e 60 minutos a 400°C.

A Tabela 4(A) mostra como identificamos as amostras, utilizando as iniciais de cada sistema (S, B ou T), se a amostra é dopada (Er) e qual tratamento térmico

empregado, por ordem de temperatura e tempo (T1, T2, T3). Assim, por exemplo, a amostra de vidro fluorosilicato, $40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2$, dopado com 1% de Er^{3+} e tratado por 30 minutos a 440°C recebe o nome de " SErT1". Na Tabela 4(B) são agrupados os outros sistemas estudados, com a composição molar de cada amostra estudada.

Sistema MO-PbF_2-CdF_2	**Composição da amostra (Mol%)**	**Vidro**	**Tratamento Térmico**	**Vitrocerâmica**
SiO_2-PbF_2-CdF_2	$40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2$	S	440°C/30,60min	ST1; ST2
	$(40SiO_2$-$30PbF_2$-$30CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$	SEr	440°C/30,60min	SErT1; SErT2
B_2O_3-PbF_2-CdF_2	$40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$	B	470°C/20,60min	BT1; BT2
	$(40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$	BEr	470°C/20,60min	BErT1;BErT2
TeO_2-PbF_2-CdF_2	$80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$	T	300°C/30min 400°C/5,60min	TT1; TT2; TT3

Tabela 4(A): Amostras escolhidas, tratamentos térmicos empregados e identificação das amostras dos sistemas MO-PbF_2-CdF_2.

Sistema	**Composição da amostra (Mol%)**
TeO_2 -PbF_2 (vidros)	$90TeO_2$-$10PbF_2$ $70TeO_2$-$30PbF_2$ $50TeO_2$-$50PbF_2$
TeO_2 –PbO (vidros)	$90TeO_2$-10PbO $70TeO_2$-30PbO $50TeO_2$-50PbO
PbF_2-CdF_2 (soluções sólidas)	$90PbF_2$-$10CdF_2$ $80PbF_2$-$20CdF_2$ $70PbF_2$-$30CdF_2$ $60PbF_2$-$40CdF_2$ $50PbF_2$-$50CdF_2$ $40PbF_2$-$60CdF_2$

Tabela 4(B): Composições molares de outras amostras estudadas.

Medidas de difração de raios X nas amostras cristalizadas foram obtidas e a identificação inicial das fases cristalinas foi efetuada utilizando-se arquivos JCPDS-ICDD. A Figura 4 apresenta os difratogramas das amostras vítreas e cristalizadas, dos sistemas MO-PbF_2-CdF_2.

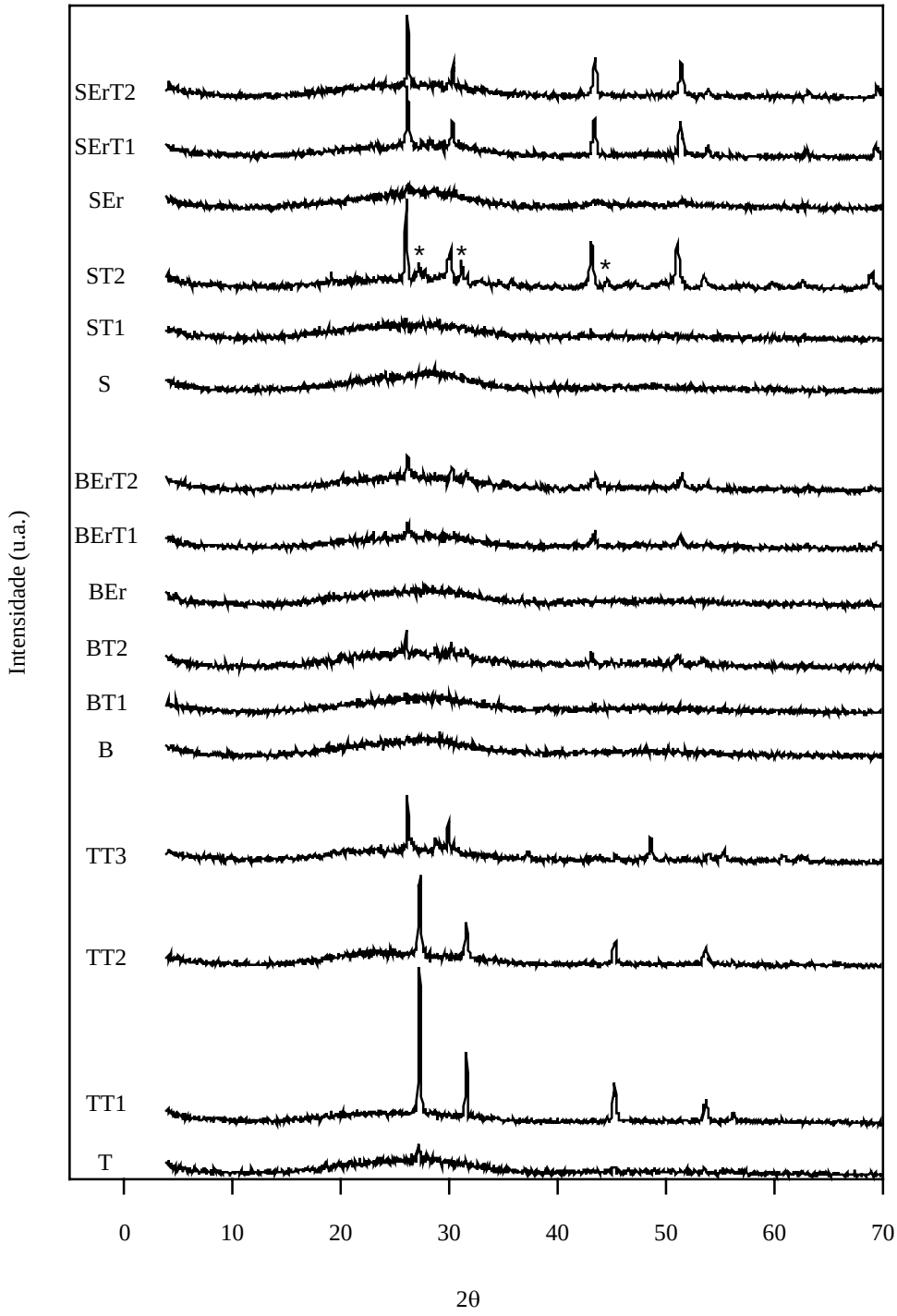


Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras T, B e S cristalizadas após tratamentos térmicos sumarizados na Tabela 4.

Nas amostras dos sistemas fluorosilicato e fluoroborato ocorre a cristalização de uma fase cúbica, identificada como β-PbF_2. (arquivo JCPDS# 6-0251). As amostras dopadas SEr e BEr tratadas em T1 apresentam-se ligeiramente turvas, enquanto que aquelas tratadas em T2 são completamente opacas. Observa-se que a presença de érbio nas composições favoriza a cristalização do fluoreto de chumbo cúbico, uma vez que esta fase é encontrada, nas amostras não-dopadas, apenas em T2, enquanto que nas amostras dopadas esta fase já é detectada por difração em T1. Em adição, os picos de difração das amostras dopadas são deslocados a ângulos maiores. Estas observações são importantes no ponto de vista de obtenção de vitrocerâmicas onde o íon terra-rara apresenta-se preferencialmente na fase cristalina, como será discutido. No difratograma da amostra ST2 são observados alguns picos de baixa intensidade, além daqueles relativos ao β-PbF_2, marcados na Figura 4 por estrelas. Como será discutido adiante, estes picos devem estar relacionados à formação de uma solução sólida entre os fluoretos de cádmio e chumbo, do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$.

Enquanto o tratamento térmico empregado nas amostras S e B, puras ou dopadas, fornecem materiais opacos, a amostra TT1, cristalizada a 300°C, apresenta-se transparente, apesar do tratamento térmico ter cristalizado completamente a fase que aparece em 263°C na Figura 2 . A fase cúbica encontrada em TT1 foi identificada pelos arquivos JCPDS como telurito de chumbo $PbTe_3O_7$ [54] (arquivo JCPDS# 37-1392). O tratamento por 5 minutos do vidro T a 400°C (amostra TT2) leva a uma diminuição das intensidades dos picos de difração, em relação àqueles encontrados em TT1. O tratamento por 60 minutos do vidro T a 400°C (amostra TT3) favorece a cristalização de uma fase basicamente tetragonal, a qual turva completamente o material. A principal fase

cristalina relativa ao segundo pico foi identificada como sendo a paratelurita, α-TeO_2, (arquivo JCPDS# 42-1365).

Este estudo prévio nos forneceu dados importantes no direcionamento da etapa seguinte do trabalho, que consistiu no estudo estrutural destas e outras amostras relacionadas (como soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$.e vidros $x$$TeO_2$-($1$-$x$)PbO) através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X. Os formalismos teóricos e análise dos espectros EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) são brevemente apresentados no Apêndice I. Em algumas amostras, medidas de espalhamento Raman também foram efetuadas. À seguir, forneceremos os detalhes experimentais de aquisição dos espectros EXAFS e RAMAN para em seguida, no Capítulo II, discutirmos os resultados de cada sistema separadamente.

I.5. Detalhes experimentais EXAFS e Raman

Espectros EXAFS foram obtidos na linha D44 do anel de estocagem DCI no LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique), em Orsay, França. O anel DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo) trabalha com um feixe de pósitrons a 1.85GeV, e durante aquisição dos dados, a corrente média foi de 250-300mA. Medidas foram feitas no modo de transmissão nas bordas K do cádmio (26711 eV), L_{III} do chumbo (13035 eV) e K do Telúrio (31814 eV) e no modo de fluorescência na borda L_{III} do érbio (8356 eV). Todos os dados EXAFS no modo de transmissão foram coletados à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Duas câmaras de ionização foram utilizadas na detecção da intensidade do fluxo antes (I_0) e depois (I_1) da amostra. Os gases utilizados nas câmaras de ionização, o tipo do monocromador e os passos utilizados nas

aquisições dos dados no modo de transmissão em cada borda de absorção estão relacionados na Tabela 5. Na borda L_{III} do érbio a aquisição dos espectros de absorção foi realizada em modo de fluorescência à temperatura ambiente. Os cristais do monocromador foram dois monocristais Si(111) e foi utilizado um detector de flourescência monoelemento Si(Li). O passo de aquisição foi de 2 eV a cada 5 segundos.

Borda de absorção	Câmaras de ionização	Monocromador	Passo (eV/s)
K Cd	Kriptônio	Dois cristais	4/2
(26711 eV)		Ge (400)	
L_{III} Pb	Argônio	Dois cristais	3/2
(13035 eV)		Si (111)	
K Te	Kriptônio	Dois cristais	3/2
(31814 eV)		Ge (400)	

Tabela5: Aparato experimetal para a aquisição de espectros EXAFS, no modo de transmissão, nas diferentes bordas estudadas.

Nos experimentos de absorção de raios X, CdF_2 (cúbico), β–PbF_2 (cúbico), β–PbO (ortorrômbico), α-TeO_2 (tetragonal) e ErF_3 (cúbico) foram usados como compostos de referência. O fluoreto de chumbo possui duas formas cristalográficas: a forma ortorrômbica, α-PbF_2, sofre uma transição de fase para a forma cúbica β a aproximadamente 340°C. Neste trabalho, o β-PbF_2, usado como composto de referência, foi obtido por tratamento térmico da fase ortorrômbica α a 400°C por 60 horas. Nenhum traço da fase ortorrômbica foi detectado por DRX.

Massas das amostras em forma de pó foram calculadas para a obtenção de um coeficiente de absorção total após a borda abaixo de $\mu_{total}x \leq 2.5$. As amostras foram prensadas e as pastilhas colocadas entre duas fitas adesivas Kapton.

Conforme será discutido mais detalhadamente no Apêndice I, durante o processo de simulação do sinal EXAFS de determinada esfera de coordenação um certo número de termos deve ser conhecido: o percurso livre médio $\lambda(k)$ para cada esfera de coordenação, a função de amplitude de espalhamento de cada átomo vizinho ao átomo central, e as funções de defasagem do átomo central e do átomo espalhador. Estes termos devem ser extraídos à partir de espectros de materiais de referência, ou então, calculados de forma teórica. No caso dos estudos nas bordas K Cd e L_{III} Er, as funções de fase e amplitude foram extraídas experimentalmente dos compostos CdF_2 e ErF_3. Nas medidas feitas na borda K do telúrio e na maioria dos dados na borda L_{III} do chumbo, estas funções foram calculadas usando-se as funções tabeladas por McKale [55]. O uso de fase e amplitude teóricas exige o teste destas funções em compostos conhecidos estruturalmente afim de determinar-se o valor da energia $E_O+\Delta E_O$ e o parâmetro Γ, relacionado ao caminho livre médio pela equação $\lambda(k)=k/\Gamma$. Na borda K do telúrio, o valor de Γ determinado foi $0.46Å^{-2}$ para a primeira esfera de coordenação do padrão α-TeO_2, formada por dois átomos de oxigênio a 1.90Å (Te-O_{eq}) e dois a 2.08Å (Te-O_{ax}) do átomo de telúrio central, em uma estrutura TeO_4E tbp [57]. Na borda L_{III} Pb, o óxido de chumbo ortorrômbico β-PbO (2 oxigênios a 2.22Å e 2 oxigênios a 2.49Å [57]) foi usado como padrão e Γ determinado como $1.22Å^{-2}$. Em alguns casos, como será visto no Capítulo II, foram usados nas simulações na borda L_{III} Pb as funções de fase e amplitude obtidas experimentalmente do composto cúbico β-PbF_2. A precisão típia na determinação dos parâmetros estruturais é 10% para *N*, 20% para σ, e 1% para as distâncias interatômicas. A qualidade da simulação é dada pelo valor da função residual, definida por:

$$\rho = \frac{\sum_i k_i \left[\chi_{\exp}(k_i) - \chi_{th}(k_i)\right]^2}{\sum_i k \chi_{\exp}(k_i)^2} \quad . \qquad (2)$$

Neste trabalho, os dados foram analisados em um microcomputador Macintosh com o auxílio do programa "EXAFS pour le Mac" de A. Michalowicz [56]. No final do Apêndice I o leitor encontrará todos os espectros EXAFS (kχ(k)) obtidos durante o desenvolvimento desta Tese, assim como alguns detalhes experimentais para a otimização das condições de aquisição dos espectros de absorção.

Espectros Raman foram obtidos na Universidade Pierre e Marie-Curie, em Paris, com a cooperação da Dra. Françoise Villain. Os experimentos foram efetuados a temperatura ambiente em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000, equipado com um detector fotomultiplicador RCA C31034 (fotocatodo AsGa) usando contagem de fótons. A excitação foi efetuada a 514.5nm utilizando-se um laser de argônio com potência de 30mW nas amostras do sistema TeO_2-PbF_2 e TeO_2-PbO e 50mW nas amostras do sistema PbF_2-CdF_2. Para evitar degradação pela temperatura durante a coleta dos dados, as amostras foram colocadas em um porta amostra circular giratório.

CAPÍTULO II: RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Capítulo anterior foi consagrado aos métodos empregados na preparação e caracterizações iniciais (DSC/DTA e DRX) dos vidros nos sistemas MO-PbF_2-CdF_2 (MO= SiO_2, B_2O_3, TeO_2, e P_2O_5). Das amostras escolhidas, puras ou dopadas com 1% em ErF_3, vitrocerâmicas opacas e transparentes foram obtidas através de tratamentos térmicos adequados. Neste capítulo descreveremos e discutiremos mais detalhadamente todos os resultados obtidos em cada sistema estudado, os quais incluem, além daqueles já apresentados no Capítulo I, os resultados estruturais fornecidos pelas técnicas espectroscópicas de absorção de raios X e de espalhamento Raman. Em alguns casos, reproduziremos figuras e tabelas já mostradas no Capítulo I, principalmente os difratogramas, os quais serão mostrados separadamente para cada sistema para melhor visualização. Os espectros EXAFS ($k\chi(k)$) obtidos nas bordas K do cádmio, L_{III} do chumbo, K do telúrio e L_{III} do érbio, de todas as amostras estudadas, encontram-se reproduzidos no Apêndice I.

II.1. SISTEMA SiO_2-PbF_2-CdF_2

II.1.1. Domínio vítreo / Análise térmica

Uma grande quantidade de composições formadoras de vidros no sistema ternário SiO_2-PbF_2-CdF_2 é observado na Figura 1 (página 13). Vidros fluorosilicatos são menos estudados que os fluorofosfatos provavelmente devido à fácil formação de SiF_4 gasoso, o que torna a síntese difícil. De fato, as análises químicas efetuadas em algumas amostras (Tabela 3) revelam perdas de átomos de silício e flúor, indicando que a formação de SiF_4 gasoso não é totalmente evitada.

A incorporação de fluoretos de cádmio e chumbo na rede vítrea de sílica resulta numa variação da temperatura de transição vítrea (Tabela 2, página 17). Isto envolve dois diferentes mecanismos: primeiro, ânions fluoretos, os quais em geral não são encontrados fazendo ponte entre dois íons metálicos, reduzem a conectividade da cadeia, reduzindo a temperatura de transição vítrea; segundo, cátions pesados agem tipicamente como modificadores, o que também faz diminuir Tg. A influência da razão Cd:Pb no valor de Tg é expressa no aumento significante desta temperatura quando Cd substitui Pb. A suposição de que o cádmio entra na cadeia vítrea enquanto chumbo age principalmente como modificador parece razoável. Esta hipótese, indicada pelas medidas DSC/DTA é inteiramente consistente com os resultados EXAFS, conforme será discutido.

II.1.2. DRX

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X das amostras. A amostra ST2 apresenta, além dos picos relativos a cristalitos β–PbF_2, alguns picos atribuídos à formação de uma solução sólida do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$, indicados na Figura 5 por estrelas. Este tipo de solução sólida já foi reportada na literatura [58] e as posições dos picos

observados estão de acordo com as posições reportadas em [58] e com os resultados obtidos de fases preparadas através de hiper-resfriamento de misturas proporcionais de fluoretos CdF_2 e PbF_2 fundidios (§II.4). A observação desta fase cristalina em ST2 também foi possível através dos dados EXAFS.

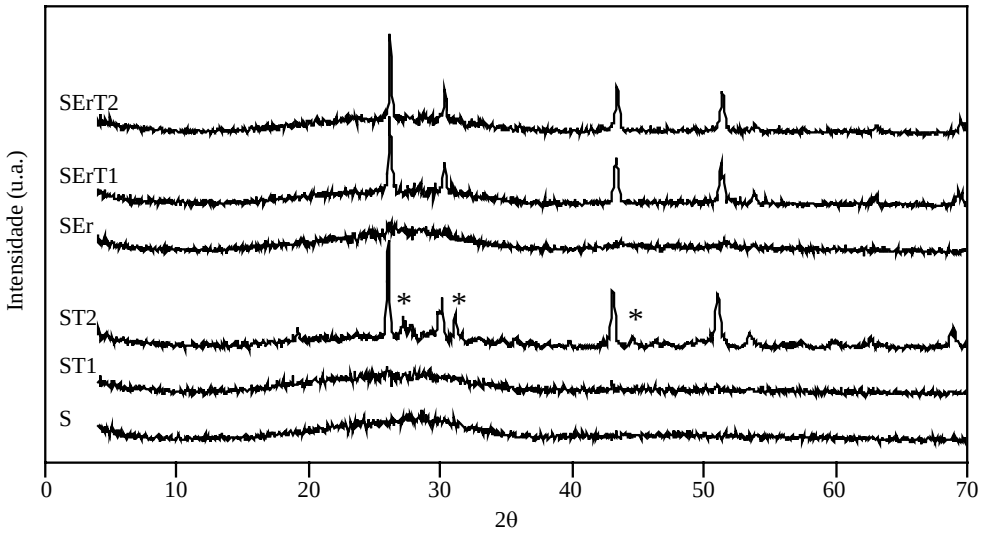


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2.

II.1.3. EXAFS

Borda K Cd

A Figura 6 mostra os módulos das Transformadas de Fourier |F(r)| dos sinais EXAFS obtidos na borda K Cd das amostras. O pico a 1.8Å, não corrigido pelo deslocamento da fase, corresponde à primeira esfera de coordenação do cádmio: átomos de flúor ou, preferencialmente, oxigênio, como será discutido. Estas curvas |F(r)|, que expressam ordem a curta distância, não mostram, em nenhuma amostra, qualquer estrutura indicando ordem a média ou longa distâncias. A simulação quantitativa da transformada inversa do pico principal em |F(r)| é reproduzida na Figura 7 para a amostra

S, como exemplo, e os parâmetros estruturais obtidos em todas as amostras são agrupados na Tabela 6. Durante simulação foram utilizadas funções de fase e amplitude experimentais, extraídas do espectro do composto padrão CdF_2 cúbico. Nos vidros e vitrocerâmicas estudados, a primeira esfera de coordenação dos átomos de cádmio consiste em 4 ânions a 2.26Å.

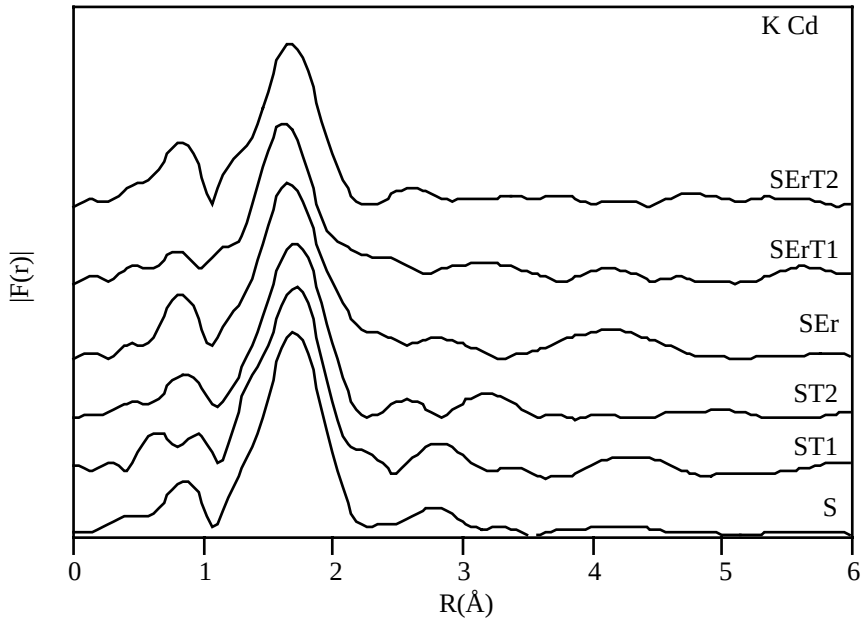


Figura 6: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K Cd das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2.

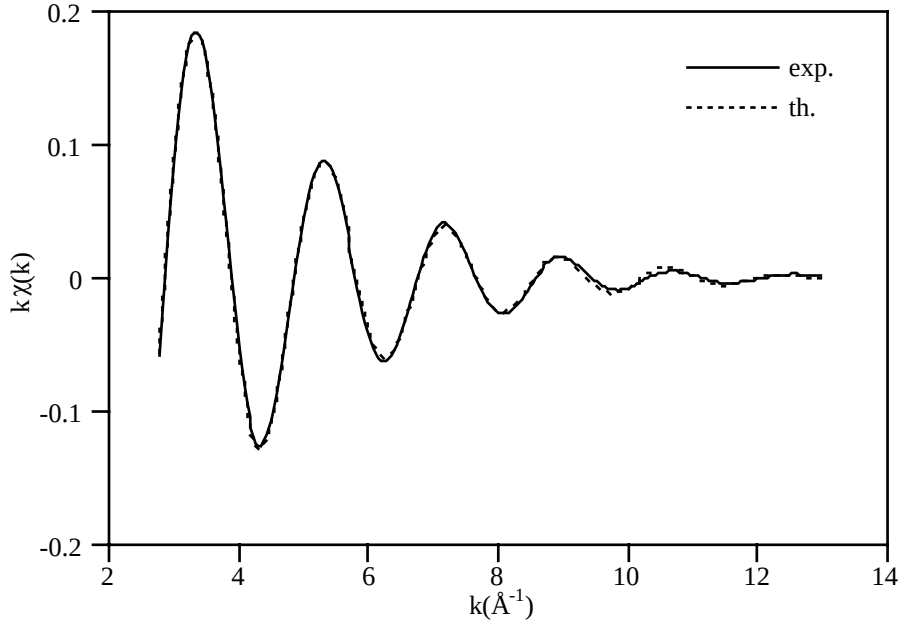


Figura 7: Simulação da primeira esfera de coordenação do cádmio na amostra S.

	S	**ST1**	**ST2**	**SEr**	**SErT1**	**SErT2**
N	4.3	4.0	4.1	3.9	3.8	3.8
σ(Å)	0.092	0.093	0.097	0.096	0.104	0.102
R(Å)	2.25	2.25	2.28	2.26	2.25	2.25
ΔE_0(eV)	0.0	-1.7	-0.6	-1.6	-1.2	-0.9
ρ	$1.1X10^{-3}$	$6.1X10^{-3}$	$1.5X10^{-3}$	$3.9X10^{-3}$	$6.6X10^{-3}$	$1.8X10^{-3}$

Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS. Borda K Cd, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2.

Borda L_{III} Pb

Figura 8 apresenta as curvas |F(r)| obtidas dos espectros EXAFS na borda de absorção L_{III} do chumbo das amostras estudadas. O primeiro pico em ST2, SErT1 e SErT2, que está relacionado à primeira esfera de coordenação em torno dos átomos de

chumbo, apresenta-se deslocado à distâncias maiores, em comparação àqueles das amostras S, ST1 e SEr. Além disso, um pico largo e intenso aparece em torno de 4Å nas amostras ST2, SErT1 e SErT2. Este pico está relacionado com a segunda esfera de coordenação do chumbo, na região de 4.0 a 4.9Å, composta por átomos de chumbo, flúor e cádmio, conforme será discutido.

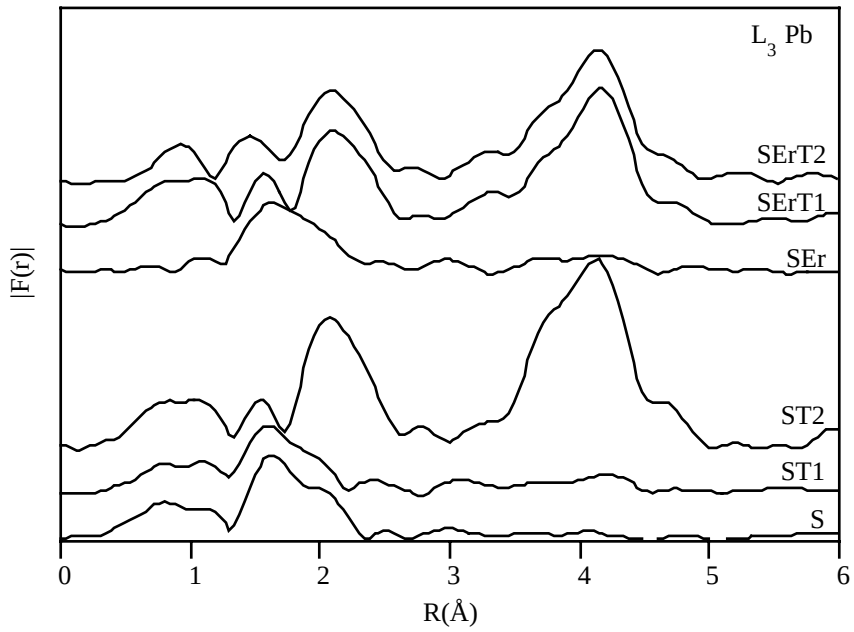


Figura 8: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} Pb

A ocorrência de desdobramento no primeiro pico nas curvas |F(r)| dos espectros EXAFS registrados na borda L_{III} do chumbo, observado também em outros sistemas estudados por nós, é característico de uma esfera de coordenação composta por duas ou mais ‘sub-esferas’, com uma considerável distribuição de distâncias Pb-ânion em cada sub-esfera. Considerando este dado, adotou-se um procedimento de simulação utilizando-se duas sub-camadas nas amostras S, ST1 e SEr, com uma primeira distribuição de átomos leves a aproximadamente 2.29Å e uma segunda em torno de

2.44Å. Para tal, o primeiro pico em |F(r)| das amostras S, ST1 e SEr foi filtrado, por transformada de Fourier inversa entre 1.36 e 2.39Å, e o sinal simulado utilizando-se as funções de fase e amplitude calculadas pelas funções de McKale.

Os sinais EXAFS das amostas ST2, SErT1 e SErT2 são comparados àquele da referência cúbica β-PbF_2 na Figura 9. A similaridade entre os espectros da referência e amostras indica a formação de nanocristalitos da fase β-PbF_2. Consequentemente o primeiro pico em |F(r)| dessas amostras, filtrado entre 1.66 e 2.68Å, foi simulado utilizando-se uma única esfera de coordenação, com funções de fase e amplitude extraídas experimentalmente do fluoreto de chumbo cúbico. Em β-PbF_2 a primeira esfera de coordenação do chumbo é composta por 8 átomos de flúor a 2.57Å[57].

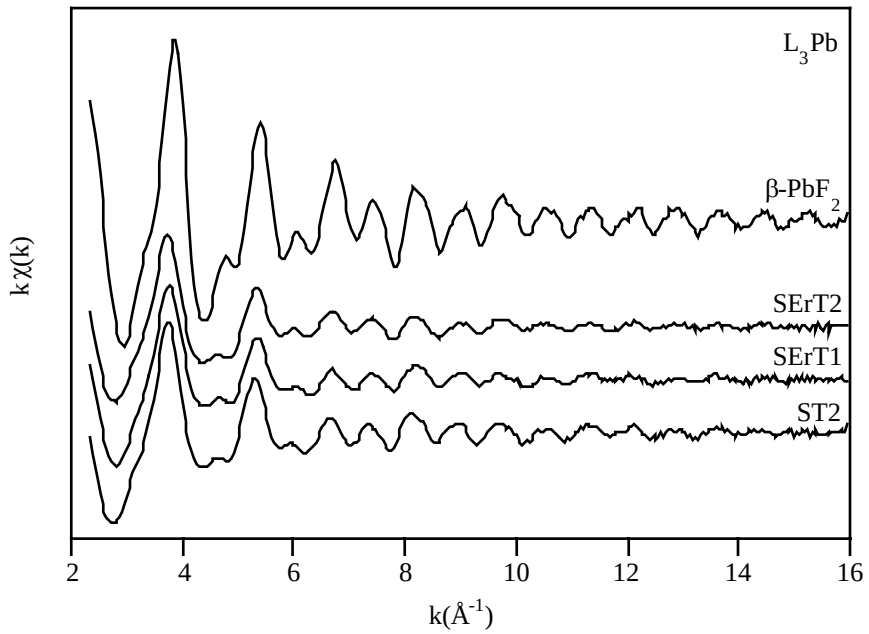


Figura 9: Comparação dos espectros kχ(k) das amostras ST2, SErT1 e SErT2 com o padrão cúbico β-PbF_2.

Entretanto, o "ombro" no lado esquerdo do primeiro pico em |F(r)| de ST2, SErT1 e SErT2 indica que uma contribuição de distâncias interatômicas menores também existe nestas amostras. Atribuímos esta estrutura à presença de chumbo inclusive na cadeia vítrea, como no caso das amostras S, ST1 e SEr. Os resultados estruturais obtidos para a primeira esfera de coordenação do chumbo estão reunidos na Tabela 7.

	S	**ST1**	**ST2**	**SEr**	**SErT1**	**SErT2**
N	2.1	2.3	5.4	2.3	4.7	5.5
	2.5	2.7		4.3		
σ(Å)	0.120	0.123	0.148	0.123	0.156	0.165
	0.154	0.166		0.172		
R(Å)	2.29	2.28	2.58	2.31	2.57	2.57
	2.39	2.44		2.46		
ΔE_0(eV)	3.6	2.6	-0.4	3.2	0.0	-0.6
	8.4	7.7		7.6		
ρ	$5.5x10^{-3}$	$4.0x10^{-3}$	$5.1x10^{-3}$	$4.7x10^{-3}$	$3.8x10^{-3}$	$2.2x10^{-3}$

Tabela 7: Parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação obtidos por EXAFS. Borda L_{III} Pb, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2.

O segundo pico em |F(r)| das amostras ST2, SErT1 e SErT2 corresponde à segunda esfera de coordenação do chumbo. No composto referência β–PbF_2, esta região do espaço em R é dominada por 12 átomos de chumbo a 4.19Å e 24 átomos de flúor a 4.91Å [57]. A simulação da amostra ST2 não é satisfatória se usarmos apenas os parâmetros estruturais do PbF_2 cristalino. Como indicado na Figura 5, o difratograma desta amostra apresenta alguns picos relativos a uma solução sólida do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$. Levando-se em conta este dado, excelentes resultados são obtidos se incluirmos átomos de cádmio durante simulação. A Figura 10 mostra as simulações feitas na segunda esfera

de coordenação do chumbo nas amostras ST2 e SErT2 e os resultados numéricos são agrupados na Tabela 8. Observa-se que o átomo de cádmio está localizado a 4.03Å do átomo Pb central em uma célula cúbica de PbF_2. Neste tipo de solução sólida, o encurtamento das distâncias Pb-Cd comparada com aquela de Pb-Pb (4.19Å) é esperado devido ao raio iônico do cádmio em CdF_2 (R_{Cd}= 121 pm) ser menor que aquele do chumbo em PbF_2 (R_{Pb}= 145 pm) [59].

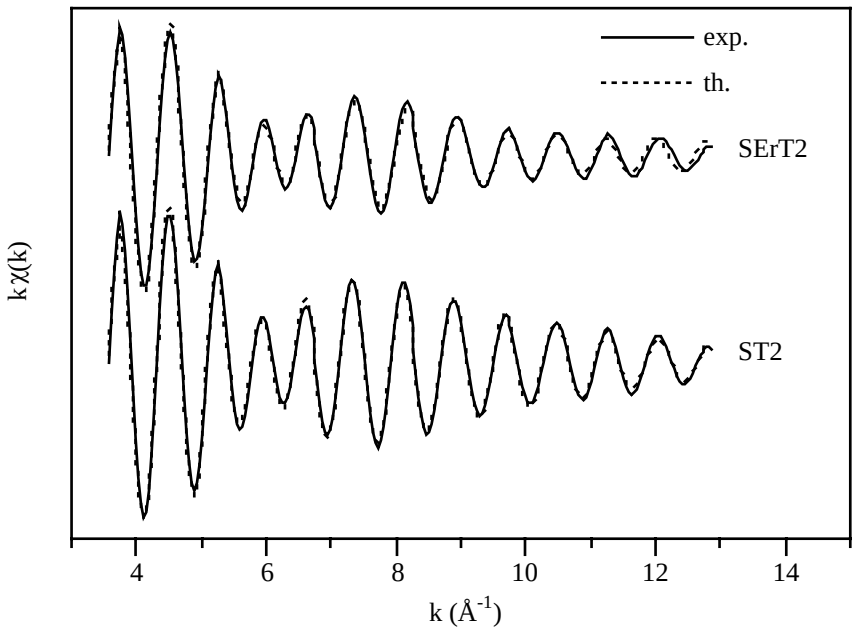


Figura 10: Simulação da segunda esfera de coordenação do chumbo nas amostras ST2 e SErT2.

		N	σ(Å)	R(Å)	ΔE_0(eV)	ρ
ST2	Pb–Cd	1.0	0.077	4.03	2.0	$5.3x10^{-3}$
	Pb–Pb	4.4	0.088	4.20	-3.0	
	Pb–F	24.0	0.146	4.91	-0.3	
SErT2	Pb–Pb	3.3	0.084	4.19	-2.2	$1.2x10^{-3}$
	Pb–F	19.4	0.159	4.88	-0.7	

Tabela 8: Parâmetros estruturais da segunda esfera de coordenação obtidos por EXAFS. Borda L_{III} Pb, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2.

Afim de melhor investigarmos esta fase cristalina, um estudo mais detalhado foi realizado em soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$, com *x* variando de 0.1 a 0.6. Os detalhes experimentais e resultados são apresentados e discutidos na sessão II.4.

Borda L_{III} Er

A Figura 11 mostra as transformadas de Fourier dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} do érbio das amostas SEr, SErT1 e SErT2. Apenas um pico, relativo à primeira esfera de coordenação do érbio é observado a 1.9Å (não corrigido). Nenhum pico característico de ordem a média ou longa distância é observado.

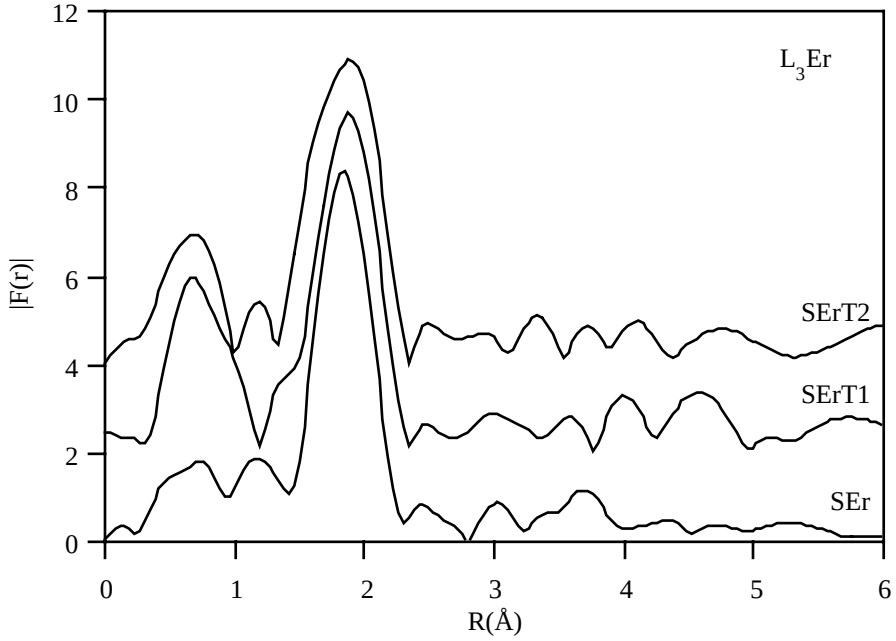


Figura 11: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} Er das amostras do sistema $(SiO_2\text{-}PbF_2\text{-}CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$.

O sinal entre 1.40-2.35Å foi filtrado através de transformada de Fourier inversa e a primeira esfera de coordenação do érbio das amostras foi simulada utilizando-se as funções de fase e amplitude extraídas experimentalmente do padrão cúbico ErF_3. Nesta estrutura cristalina, o átomo de érbio central possui oito átomos de flúor vizinhos, situados a uma distância de 2.29Å [57]. Um exemplo da simulação é dado na Figura 12 para a amostra SEr e os parâmetros estruturais obtidos são mostrados na Tabela 9. Resultados indicam que a vizinhança do érbio nas amostras, comparada com aquela do ErF_3 padrão, não muda consideravelmente.

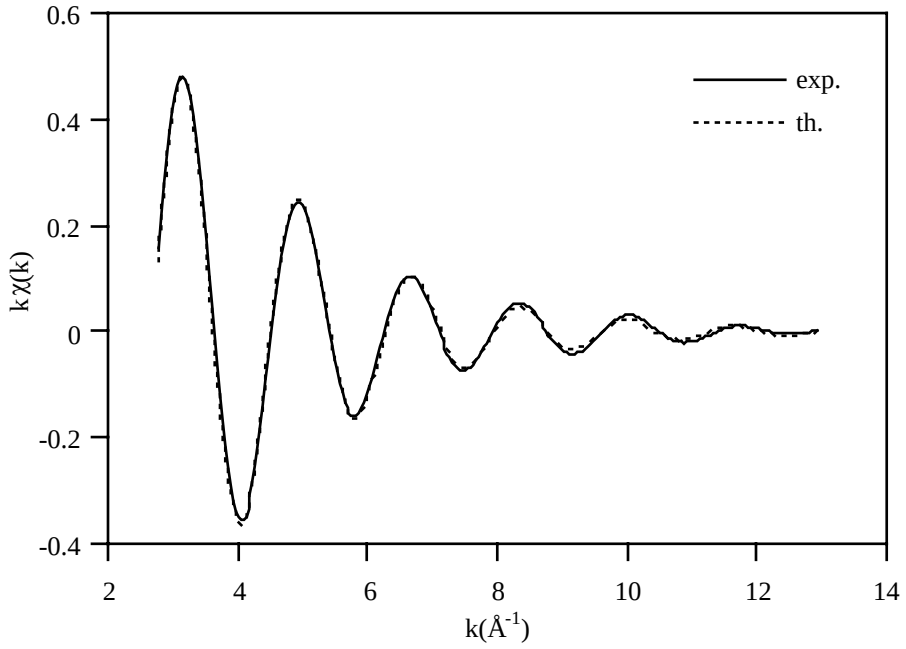


Figura 12: Simulação da primeira esfera de coordenação do érbio na amostra SEr.

	SEr	ST1Er	ST2Er
N	8.3	7.5	8.3
σ (Å)	0.109	0.104	0.111
R(Å)	2.25	2.26	2.26
ΔE_0(eV)	0.7	1.1	1.1
ρ	$1.8x10^{-3}$	$8.8x10^{-4}$	$2.4x10^{-3}$

Tabela 9: Parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação obtidos por EXAFS. Borda L_{III} Er, sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2.

II.1.4. Discussões

Os resultados obtidos das análises EXAFS na borda K do Cd revelam que os átomos de cádmio estão rodeados por quatro ânions a uma distância média de 2.26Å. Estes ânions podem ser átomos de flúor ou oxigênio distribuídos aleatoriamente. A distância média cádmio-ânion é significantemente menor que aquela encontrada no CdF_2 cúbico, onde um cádmio apresenta-se rodeado por oito átomos de flúor a 2.33Å [57]. Como a diminuição do número de coordenação está associada à menor distância cátion-ânion, a distância de 2.26Å é consistente com o número de coordenação 4 para o cádmio. Levando em consideração os resultados EXAFS e a perda de átomos de silício e flúor observada durante a síntese dos vidros, assume-se que a mudança na coordenação do cádmio entre o material de partida cristalino e o vidro ocorra via dupla decomposição no material fundido, de acordo com a reação geral

$$SiO_2+2CdF_2 \quad SiF_4+2CdO. \qquad (3)$$

As unidades CdO_4 formadas desta forma podem entrar na cadeia vítrea construída por tetraedros SiO_4 e desta forma permanecem nas vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico.

A distribuição de distâncias em torno dos átomos de chumbo deve ser consequência da mistura de ânions com distâncias mais curtas Pb-O e mais longas Pb-F. Isto está de acordo com as diferenças observadas nos compostos cristalinos: a distância Pb-O média é de 2.31Å na estrutura tetragonal do α-PbO e 2.35Å (em duas subcamadas a 2.22 e 2.49Å) na estrutura ortorrômbica do β-PbO, enquanto que o comprimento das ligações Pb-F no PbF_2 cúbico é de 2.57Å. Portanto, podemos considerar a primeira esfera de coordenação dos átomos de chumbo como sendo formada por 2 ou 3 átomos de oxigênio pertencentes aos tetraedros SiO_4 e CdO_4 e por 4 a 5 átomos de flúor, ligados à cadeia ou independentes da cadeia como ânions isolados F^-. Tais ânions fluoretos têm a mesma função estrutural que cátions modificadores. A eficiência com a qual oxigênio e flúor podem ser trocados através da reação entre a sílica e o fluoreto de chumbo não foi determinada. Porém, considerando este processo possível, ele deve ocorrer mais facilmente com o cádmio.

Através de tratamentos térmicos, a cristalização de β-PbF_2 nas amostras ST2, SErT1 e SErT2 foi observada por DRX (Figura 5) e confirmada pelos espectros EXAFS (Figura 9). Entretanto, os resultados estruturais destas amostras reportados nas Tabelas 7 e 8 fornecem algumas evidências de que uma significante proporção dos átomos de chumbo apresenta-se na rede vítrea após o tratamento térmico empregado. O reduzido número de coordenação médio da primeira esfera Pb-F (entre 4.7 e 5.5) e da segunda esfera Pb-Pb e Pb-Cd (entre 3.3 a 5.4) poderia, em cristais da ordem de 1 a 4 nm, ser atribuído a efeitos de redução do número de coordenação dos átomos de chumbo na superfície dos nanocristais. Afim de investigarmos esta possibilidade, o tamanho médio dos cristalitos foi determinado através dos difratogramas de raios X pela fórmula de

Scherrer: $L=\lambda/B(\pi/180)\cos\theta$. Nesta equação λ é o comprimento de onda da radiação (para κ_αCu, λ=1.5406Å) e B é a largura a meia altura do pico localizado em θ. O valor médio do tamanho dos cristais foi L=46nm. Desta forma, o valor reduzido dos números de coordenação obtidos para os átomos de chumbo indica que uma fração destes átomos não está presente sob a forma cristalina. Se levada em consideração a redução do número de coordenação na primeira esfera, obtém-se que a proporção de átomos de chumbo no vidro é de aproximadamente 30-40%, enquanto que se considerarmos aquela na segunda esfera, esta proporção é de aproximadamente 60%. Na verdade a estimativa é mais exata baseada nos resultados da primeira esfera de coordenação, já que os processos de espalhamento múltiplo são negligenciados durante a simulação da segunda esfera.

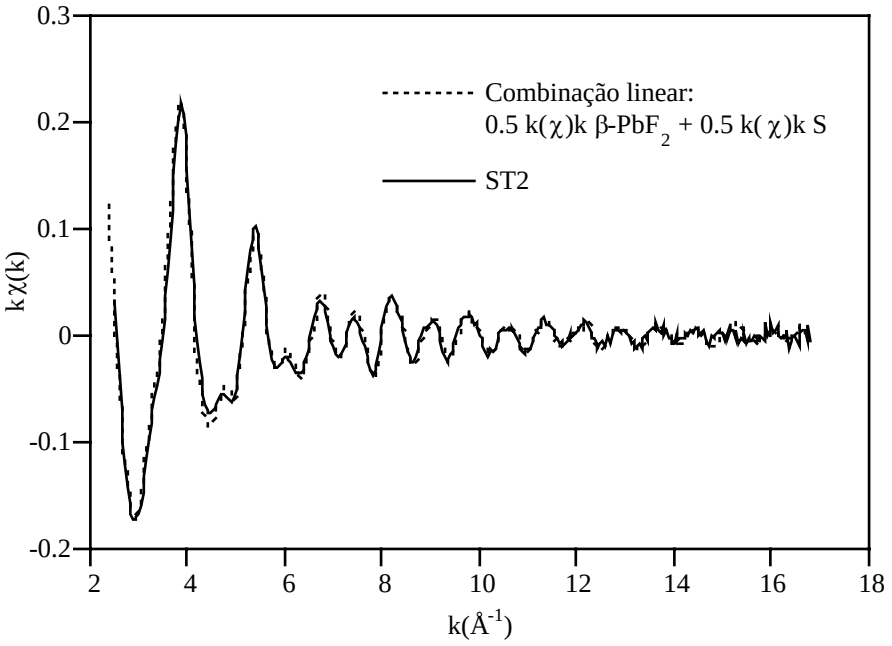


Figura 13: Comparação entre a combinação linear 0.5kχ(k) S + 0.5kχ(k) β-PbF_2 e o espectro kχ(k) ST2.

Desta forma, uma combinação linear entre os sinais EXAFS da amostra S e da referência β-PbF_2 foi calculada e comparada ao sinal EXAFS da amostra ST2. A Figura 13 ilustra a comparação entre a combinação 0.5kχ(k) S + 0.5kχ(k) β-PbF_2 e o espectro kχ(k) ST2. Este resultado mostra que uma parte dos átomos de chumbo, inicialmente na fase amorfa, cristaliza sob a forma cúbica do PbF_2 após tratamento térmico, enquanto a outra fração permanece na rede vítrea rodeado por átomos de oxigênio.

Por outro lado, durante a cristalização provocada pelos tratamentos térmicos, os átomos de cádmio permanecem na matriz vítrea. Nenhuma fase cristalina relacionada ao cádmio foi identificada, exceto traços de solução sólida do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$. Isto é compreensível, considerando que os átomos de cádmio fazem parte da rede vítrea, diminuindo suas mobilidades. Nas amostras tratadas termicamente, cristalitos β–PbF_2 são detectados por difração de raios X após 60 minutos a 440°C, em ST2, e após 30 minutos nesta mesma temperatura, na amostra dopada SErT1, indicando que o érbio age como um bom agente nucleante para esta fase cristalina. Na amostra SErT2, a presença de íons Er^{3+}, favorecendo a cristalização de β-PbF_2, inibe a formação da solução sólida do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$. Além disso, temos observado para esses vidros dopados com diferentes terras-raras (Nd, Eu e Er) uma depenência linear do parâmetro de malha do PbF_2 com o raio do íon terra-rara. Este comportamento indica que os íons terras-raras, e em particular os íons Er^{3+}, estão preferencialmente localizados na fase cristalina β–PbF_2, e não na parte vítrea da amostra, constituída principalmente por poliedros distorcidos SiO_4 e CdO_4. Os resultados obtidos por EXAFS na borda L_{III} Pb também são afetados pela inclusão de íons Er^{3+} na rede cristalina do PbF_2. A diferença dos fatores de Debye-Waller da primeira esfera de coordenação nas amostras ST2 (0.148Å) e SErT2 (0.165Å) reflete a desordem

causada pela inclusão do terra-rara na rede cristalina. Nenhuma fase cristalina relacionada a átomos de érbio foi detectada tanto por DRX como por medidas EXAFS. Os resultados mostrados na Tabela 9 indicam que a primeira esfera de coordenação do érbio nas amostras permanece semelhante àquela do ErF_3 cúbico. Esta característica do érbio como agente nucleante e sua inclusão na parte cristalina de uma vitrocerâmica são muito favoráveis para aplicações ópticas.

II.1.5. Conclusões sobre o sistema fluorosilicato de chumbo e cádmio

Vidros estáveis foram sintetizados no sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2. Vitrocerâmicas foram obtidas por tratamentos térmicos a 440°C, com β–PbF_2 como a principal fase cristalina. O estudo estrutural dos vidros e vitrocerâmicas descreve o comportamento específico do cádmio, o qual apresenta-se rodeado principalmetne por átomos de oxigênio, possui um número de coordenação reduzido e participa na construção da matriz vítrea. Isto resulta no aumento da temperatura de transição vítrea quando cádmio substitui chumbo na composição. Estudos EXAFS sugerem também que a estrutura local em torno do chumbo consiste de átomos de flúor e oxigênio a diferentes distâncias. Resultados EXAFS e DRX indicam o papel estrutural dos íons Er^{3+} como agente nucleante para a fase cúbica β-PbF_2, estando estes íons localizados na rede cristalina.

II.2. SISTEMA B_2O_3-PbF_2-CdF_2

II.2.1. Domínio vítreo / Análise térmica

O domínio vítreo no diagrama ternário do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2, determinado de acordo com as condições experimentais indicadas no Capítulo I, é mostrado na Figura 1 (página 13). Os limites de composições dos vidros são 20-60 Mol % B_2O_3, 30-60 Mol% PbF_2 e 0-50 Mol% CdF_2. Os vidros binários B_2O_3-PbF_2 foram previamente estudados por Gressler et al. [53]. A Tabela 10 fornece as temperaturas características obtidas por análise térmica diferencial de alguns vidros do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2.

Composição	Tg	Tx	Tp
$50B_2O_3$-$40PbF_2$-$10CdF_2$	372	>600	>600
$45B_2O_3$-$35PbF_2$-$20CdF_2$	356	516	530
$40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$	360	509	538
$35B_2O_3$-$25PbF_2$-$40CdF_2$	372	495	514
$30B_2O_3$-$20PbF_2$-$50CdF_2$	357	450	469

Tabela 10 Temperaturas características (°C) obtidas por análise térmica (DSC/DTA) para alguns vidros do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2. Velocidade de aquecimento *q* constante de 10°C/min., de 50 a 550°C.

II.2.2. DRX

A Figura 14 mostra os difratogramas das amostras estudadas. Os picos marcados por estrelas nesta figura são aqueles reportados nos arquivos JCPDS, sob o número 6-0251, para o fluoreto de chumbo cúbico β-PbF_2, como no caso do sistema fluorosilicato (§ II.1). No material dopado com érbio picos de difração relativos a esta fase são encontrados nos difratogramas da amostra tratada termicamente por 20 minutos a 470 °C (BErT1), enquanto que no material não dopado cristalizado sob as mesmas condições

(BT1) não é detectada a presença de cristais: após 60 minutos a 470°C (BT2) cristais de β-PbF_2 são detectados por DRX.

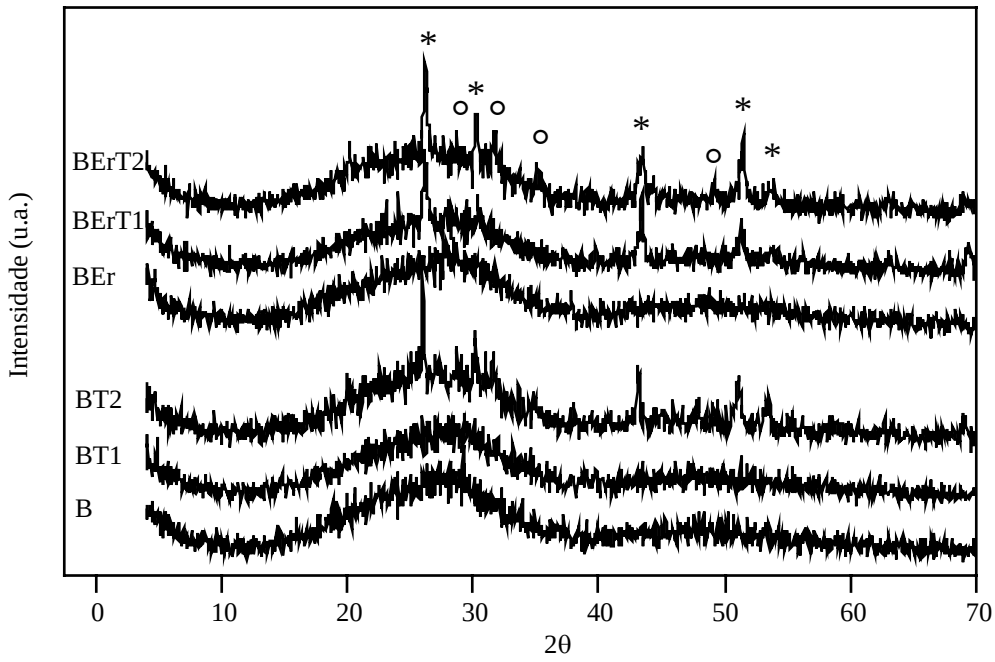


Figura 14: Difratogramas de raios X das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2. Os picos marcados com estrelas são atribuídos ao PbF_2 cúbico enquanto aqueles marcados com círculos são de uma estrutura não identificada pelos arquivos JCPDS.

Conforme observado nas vitrocerâmicas do sistema fluorosilicato, os picos de difração das amostras dopadas aparecem deslocados a ângulos maiores. Estas características sugerem que no sistema fluoroborato os íons érbio também atuam como agentes nucleantes para a fase cúbica do fluoreto de chumbo e, ainda, que estes íons apresentam-se concentrados na fase cristalina. Ao contrário do sistema fluorosilicato, no sistema fluoroborato não são observadas evidências de picos de difração relativos a soluções sólidas $(Cd_xPb_{1-x})F_2$. Por outro lado, apesar da fraca intensidade, observa-se nas

amostras BT2 e BErT2 alguns picos, marcados por círculos na Figura 14. Atribuímos estes picos à ocorrência de um arranjo catiônico não aleatório na rede vítrea do cádmio. Esta interpretação é confirmada pela análise dos espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio, conforme será discutido a seguir.

II.2.3. EXAFS

Borda K do Cd

A Figura 15 mostra as curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio das amostras.

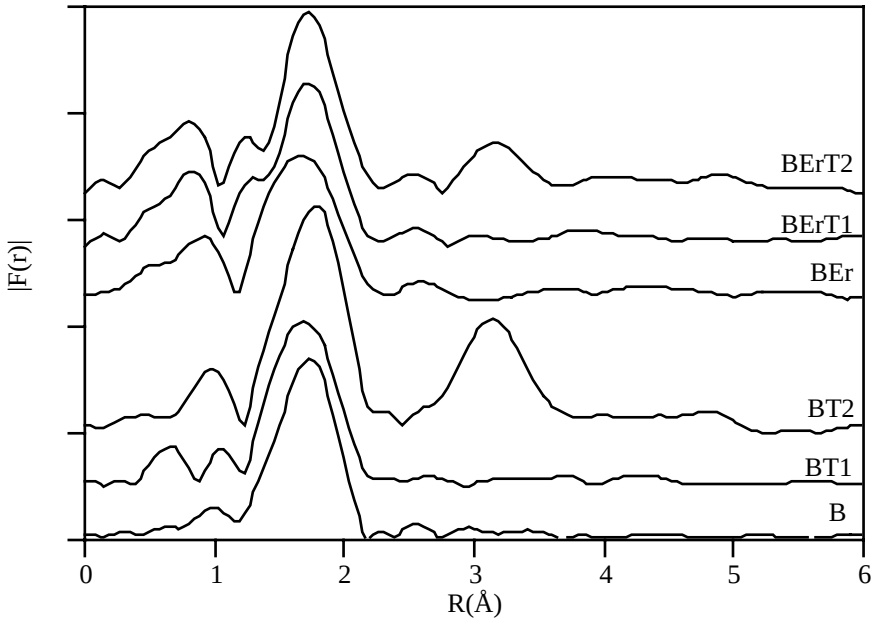


Figura 15: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2.

As amostras B, BT1, BEr e BErT1 apresentam apenas um pico localizado em torno de 1.8Å (não corrigido pelo deslocamento de fase), relacionado à primeira esfera de

coordenação do cádmio, composta por átomos leves, como flúor ou oxigênio. O segundo pico (localizado em torno de 3.2Å) observado nas amostras BT2 e BErT2, indica que um certo grau de ordem catiônica ocorre a média distância do átomo central, ou seja, a segunda esfera de coordenação do cádmio, confirmando a informação obtida por DRX. Observa-se também que o sinal referente a esta esfera na amostra BT2 é mais intenso que aquele encontrado na amostra BErT2.

O primeiro pico das curvas |F(r)| das amostras foi filtrado através de transformada de Fourier inversa entre 1.11 e 2.30Å e transformado para o espaço de k ($Å^{-1}$) antes de ser simulado com uma esfera de átomos leves, utilizando-se funções de fase e amplitude extraídas experimentalmente do composto padrão CdF_2 cúbico. A Figura 16 ilustra, como exemplo, a simulação deste sinal obtido da amostra 'B' e a Tabela 11 fornece os parâmetros estruturais resultantes desta análise. Nos vidros e vitrocerâmicas estudados, a simulação quantitativa da primeira esfera de coordenação do cádmio forneceu 4 ânions a cerca de 2.25Å (valor médio) do átomo central.

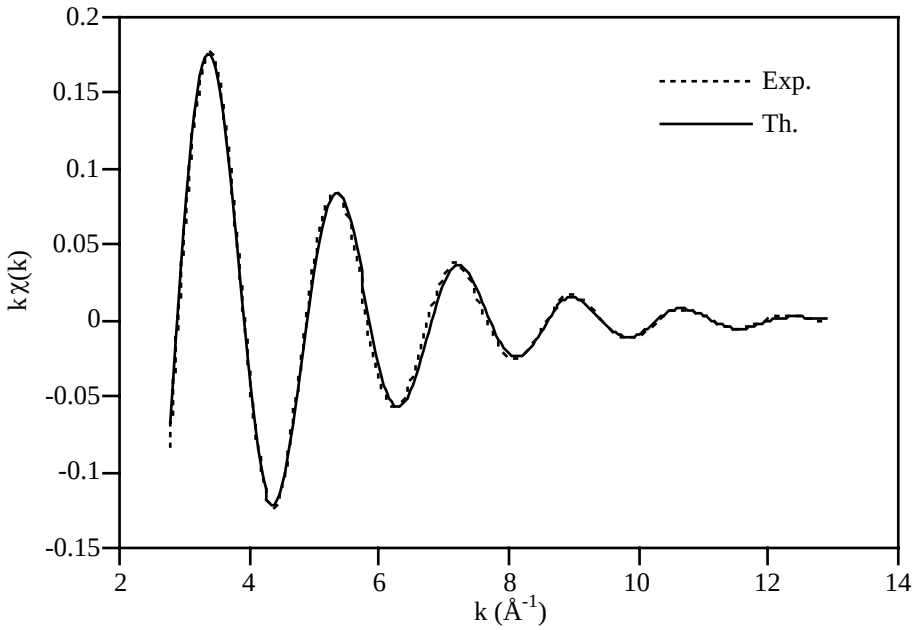


Figura 16: Exemplo de simulação da primeira esfera de coordenação do cádmio, amostra B.

	B	**BT1**	**BT2**	**BEr**	**BErT1**	**BErT2**
N	4.0	4.1	4.6	4.0	3.8	4.1
σ (Å)	0.092	0.096	0.084	0.097	0.091	0.094
R (Å)	2.24	2.25	2.26	2.25	2.24	2.25
ΔE_o(eV)	0.0	0.2	1.9	1.5	0.2	0.8
ρ	$7.5X10^{-3}$	$2.6X10^{-3}$	$3.6X10^{-3}$	$4.8X10^{-3}$	$3.8X10^{-3}$	$2.5X10^{-3}$

Tabela 11: Resultados numéricos obtidos por EXAFS na borda K do cádmio das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2.

Borda L_{III} Pb

As curvas |F(r)| dos sinais EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo das amostras são mostradas na Figura 17. As curvas são caracterizadas pelo desdobramento do primeiro pico em todas as amostras e a ocorrência de uma estrutura larga no espaço de R entre 4 e 5 Å nas amostras BT2, BErT1 e BErT2.

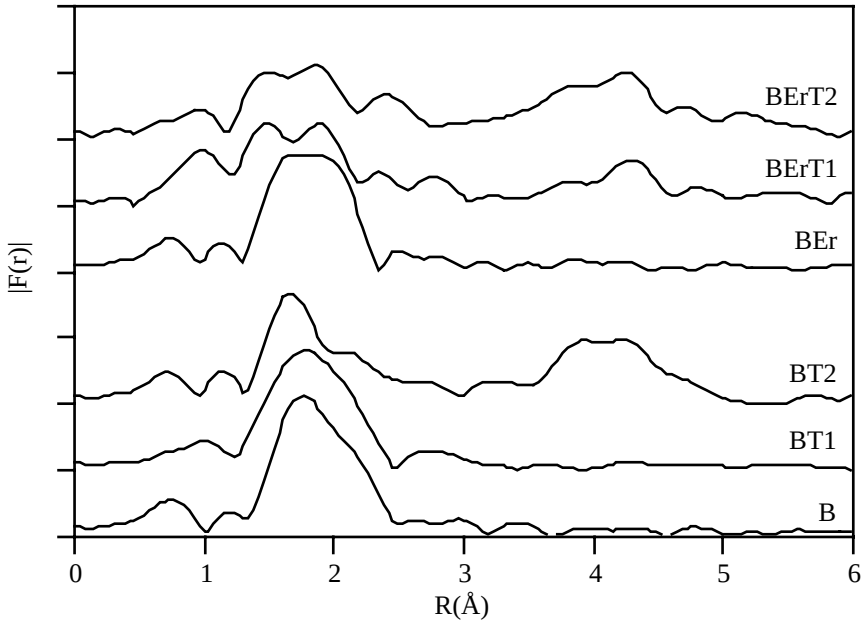


Figura 17: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2.

De acordo com o procedimento adotado na simulação da primeira esfera de coordenação do chumbo no sistema fluorosilicato, utilizamos um processo de simulação com multi-esferas e um exemplo é mostrado na Figura 18 para a amostra B. Os resultados numéricos, indicados na Tabela 12, sugerem uma primeira esfera de coordenação em torno do chumbo composta por ânions (F ou O) apresentando uma distribuição de distâncias centralizadas em torno de 2.25 e 2.38Å. Conforme detectado por DRX, a cristalização de β-PbF_2 nas amostras BT2, BErT1 e BErT2 é também evidenciada nos resultados do estudo EXAFS na borda L_{III} Pb. No fluoreto de chumbo cúbico, β-PbF_2, a distância entre o átomo central de chumbo e os oito átomos de flúor da primeira esfera de coordenação é de 2.57Å [57]. Nas amostras BT2, BErT1 e BErT2, uma terceira

distribuição de ânions a 2.57Å é necessária para uma simulação satisfatória da primeira esfera de coordenação do chumbo.

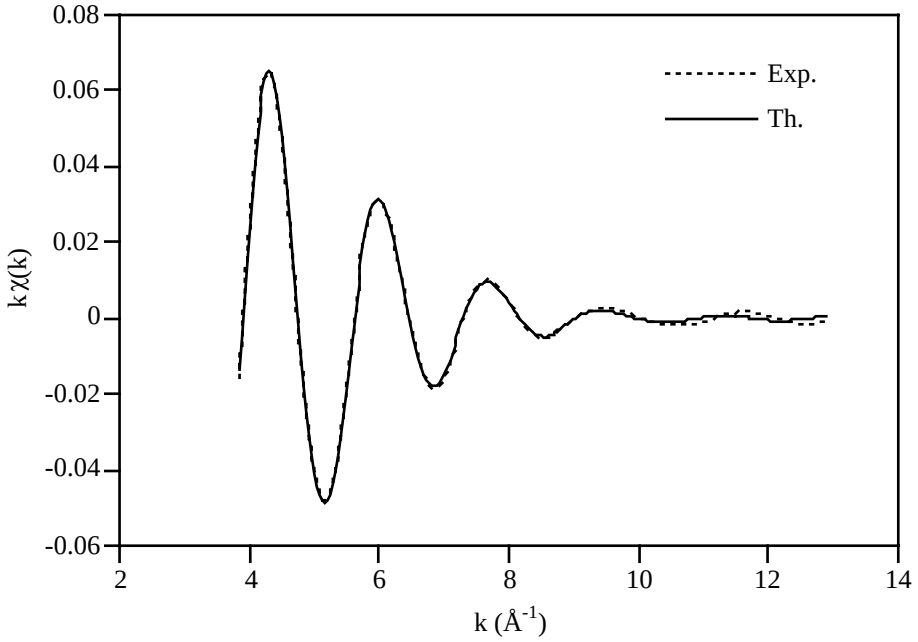


Figura 18: Exemplo de simulação da primeira esfera de coordenação do chumbo, amostra B.

	B	**BT1**	**BT2**	**BEr**	**BErT1**	**BErT2**
N	1.4	1.8	1.4	1.6	1.8	1.3
	2.0	2.3	2.6	3.4	3.0	2.8
			2.7		3.3	3.2
σ (Å)	0.091	0.114	0.108	0.106	0.124	0.147
	0.109	0.116	0.133	0.158	0.167	0.144
			0.178		0.192	0.152
R (Å)	2.24	2.23	2.24	2.29	2.25	2.27
	2.40	2.38	2.40	2.39	2.36	2.35
			2.56		2.58	2.57
ΔE_o(eV)	6.5	2.8	0.6	3.7	1.2	-0.1
	10.3	5.9	3.9	5.9	6.1	4.3
			10.8		8.7	8.7
ρ	$1.2x10^{-3}$	$2.3x10^{-3}$	$2.7x10^{-3}$	$2.9x10^{-3}$	$2.4x10^{-3}$	$2.9x10^{-3}$

Tabela 12: Resultados numéricos obtidos por EXAFS na borda L_{III} do chumbo das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2.

Borda L_{III} do Er

A Figura 19 mostra as curvas F|(r)| dos espectros EXAFS obtidos a borda L_{III} do érbio, nas amostras BEr, BErT1 e BErT2.

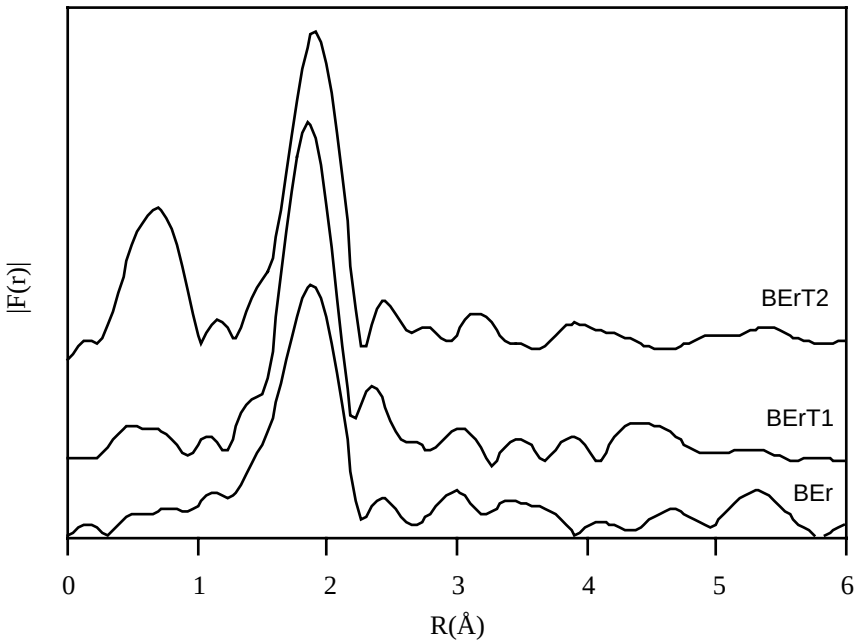


Figura 19: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} do érbio das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2.

Nenhuma ordem a média ou longa distâncias é detectada nestas curvas, sendo o pico localizado em torno de 1.9Å relativo à primeira esfera de coodenação em torno dos átomos de érbio. Durante simulação desta esfera, as funções de fase e amplitude foram extraídas experimentalmente do composto padrão ErF_3 cúbico (8 átomos de flúor a 2.29Å [57]). A Figura 20 mostra um exemplo desta simulação, para a amostra 'B' e a Tabela 13 reúne os parâmetros estruturais obtidos. Os resultados são semelhantes àqueles apresentados para o sistema fluorosilicato, ou seja, não foram observadas mudanças

consideráveis na primeira esfera de coordenação em torno dos átomos de érbio nas amostras, em comparação àquela encontrada no fluoreto de érbio.

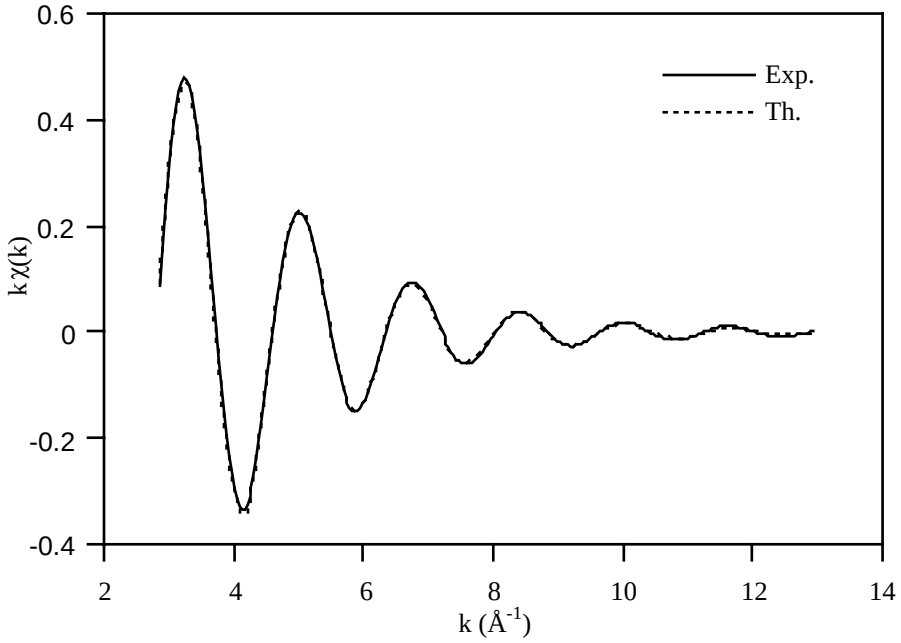


Figura 20: Exemplo de simulação da primeira esfera de coordenação do érbio, amostra B.

	BEr	**BT1Er**	**BT2Er**
N	7.5	8.2	7.2
σ (Å)	0.112	0.106	0.100
R (Å)	2.25	2.27	2.27
ΔE_0(eV)	-0.9	-0.4	0.1
ρ	9.8×10^{-4}	5.1×10^{-3}	1.8×10^{-3}

Tabela 13: Resultados numéricos obtidos por EXAFS na borda L_{III} do érbio das amostras estudadas.

II.2.4. Discussões

Os vidros obtidos no sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2 são muito estáveis frente à cristalização. Durante a preparação, pode-se observar a possibilidade de obtenção de fibras à partir de líquidos super-resfriados de várias composições. A amostra "B", de composição (em Mol%) $40B_2O_3$-$30PbF_2$-$30CdF_2$, apresenta esta característica e o intervalo entre as temperaturas Tx-Tg é de 149°C. Este elevados valores para o parâmetro Tx-Tg são uma característica dos vidros deste sistema, conforme mostrado na Tabela 10. Para a amostra de composição molar $50B_2O_3$-$40PbF_2$-$10CdF_2$ não foi possível a observação de picos de cristalização na faixa de temperatura analisada (50-600°C). As composições estudadas por DSC (Tabela 10), não permitem uma comparação direta das temperaturas de transição vítrea obtidas, como foi feito no caso dos vidros fluorosilicatos: observa-se que enquanto a concentração de íons fluoretos aumenta (o que faz diminuir o valor de Tg), a concentração de átomos de chumbo diminui (cátions pesados agindo classicamente como modificadores causam uma diminuição de Tg,). Os dois processos associados não permitem uma variação contínua de Tg com as composições estudadas.

Os resultados obtidos por EXAFS na borda L_{III} do chumbo mostram claramente as propriedades dos átomos de chumbo na construção da rede vítrea e na cristalização das vitrocerâmicas. Nos vidros B e BEr e na amostra cristalizada BT1 encontramos uma primeira esfera de coordenação em torno dos átomos de chumbo composta por ânions apresentando uma distribuição de distâncias centradas em torno de 2.25 e 2.38Å. Estas distâncias médias foram também observadas em vidros PbO-SiO_2 por Imaoka et al. [61]. A cristalização de β-PbF_2 nas amostras tratadas termicamente foi evidenciada tanto por difração de raios X quanto por medidas EXAFS. De fato, após tratamento térmico, as

amostras BT2, BErT1 e BErT2 apresentam, além das ligações mais curtas a 2.25 e 2.38Å, ânions localizados a 2.57Å do átomo central, distância característica da estrutura do β-PbF_2. O aquecimento contínuo a 470°C favorece a cristalização desta fase, conforme evidenciado pelos valores do fator de Debye-Waller, menor na amostra BErT2 que na amostra BErT1. Através destes resultados, a habilidade dos átomos de érbio como agente nucleante da fase β-PbF_2 fica clara, e está de acordo com as observações feitas nos difratogramas.

Os resultados de difração fornecem uma outra informação importante em relação ao érbio durante a cristalização: os picos de difração relacionados ao fluoreto de chumbo cúbico aparecem, nas amostras BErT1 e BErT2, deslocadas a ângulos maiores em comparação àqueles da amostra BT2. Esta contração do parâmetro de malha da fase β-PbF_2 causada pelos átomos de érbio indica a inclusão do íon terra-rara na fase cristalina.

Após tratamento térmico uma fração dos átomos de chumbo permanece na matriz vítrea, conforme evidenciado pela simulação da primeira esfera de coordenação do chumbo, Tabela 12. Comparada ao sistema fluorosilicato, a cristalização de β-PbF_2 é menos eficiente no sistema fluoroborato.

Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção de raios X revelaram não apenas o papel dos átomos de chumbo na formação da vitrocerâmica, mas também a habilidade de formador de rede vítrea dos átomos de cádmio. Como no caso dos vidros e vitrocerâmicas fluorosilicatos, átomos de cádmio tetracoordenados a ânions, com distâncias interatômicas menores (2.25Å) comparadas àquelas no CdF_2 cristalino (2.33Å) são observados nos fluoroboratos. Assumimos que a mudança da ordem local nos vidros comparada à ordem local no CdF_2 resulta da perda de átomos de boro e flúor durante a

preparação (Tabela 3, página 19), pela formação de BF_3. O resultado é um excesso de átomos de oxigênio, resultando em uma rede aniônica formada por átomos de oxigênio e flúor, em torno dos átomos de cádmio. O pico em torno de 3.1Å (não corrigido pelo deslocamento de fase) nas amostras BT2 e BErT2 reflete uma ordem catiônica na segunda esfera de coordenação do cádmio, após aquecimento. Os picos de difração de fraca intensidade, marcados na Figura 14 por círculos e não identificados pelos arquivos JCPDS deve estar relacionada à ocorrência deste arranjo catiônico não aleatório na rede vítrea do cádmio. É interessante notar aqui que este comportamento térmico é oposto àquele observado no sistema fluorosilicato, no qual nenhuma ordem a média distância em torno do cádmio foi observada após aquecimento. Além disso, o pico a 3.1Å na amostra BT2 é mais intenso que aquele na amostra BErT2, indicando que a presença do érbio na composição da vitrocerâmica dificulta a organização catiônica na rede vítrea formada pelos átomos de cádmio durante aquecimento.

II.2.5. Conclusões sobre o sistema fluoroborato de chumbo e cádmio

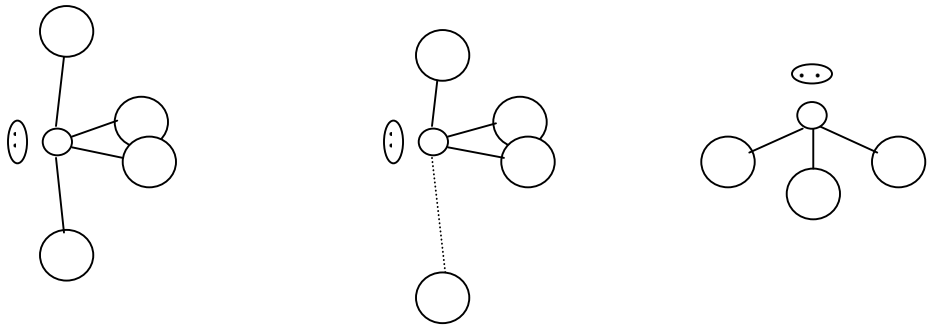
Vidros estáveis frente a cristalização foram obtidos no sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2 e o domínio vítreo foi determinado no diagrama ternário. Vitrocerâmicas foram obtidas por aquecimento a 470°C, com β-PbF_2 como principal fase cristalina. Estudos estruturais nos vidros e vitrocerâmicas evidenciaram as características dos átomos de cádmio e chumbo na formação do vidro e na cristalização das vitrocerâmicas. Os átomos de cádmio aparecem tetracoordenados, incluíndo os ânions oxigênio e flúor. Unidades $CdO_{4-x}F_x$ participam na formação da rede vítrea mas, durante a cristalização ‘clusters’ de arranjos catiônicos não desordenados são observados. A coordenação dos átomos de chumbo,

conforme determinado por EXAFS, consiste em átomos de oxigênio e flúor a diferentes distâncias. Os resultados obtidos por EXAFS e DRX revelam que os átomos de érbio agem como agentes nucleantes para a fase cúbica β-PbF_2 e, em adição, que estes íons terras-raras estão concentrados na matriz vítrea.

II.3. SISTEMAS TeO_2-PbO e TeO_2-PbF_2-CdF_2

Vidros a base de óxido de telúrio têm recebido grande atenção de pesquisadores devido as suas características elétricas e ópticas. A origem de suas propriedades, que incluem boa transmissão no infravermelho [62], altos índices de óptica linear e não linear [63], baixa temperatura de fusão e boa resistência química, está relacionada à ordem local em torno dos átomos de telúrio. A estrutura de sistemas teluritos tem sido investigada por vários autores através de DRX, espectroscopia Raman ou difração de nêutrons [64-66]. Informações sobre a estrutura local têm sido obtidas por espectroscopia de absorção de raios-X em vidros como TeO_2-BaO, TeO_2-BaF_2, TeO_2-Al_2O_3, TeO_2-Li_2O, TeO_2-Nb_2O_5, TeO_2-GeO_2 e TeO_2-B_2O_3 [67-71]. A geometria de coordenação dos átomos de telúrio depende fortemente da composição dos vidros e da natureza química do átomo modificador da cadeia vítrea. Por exemplo, a adição de óxidos alcalinos na matriz vítrea do TeO_2 muda a coordenação do telúrio de bipirâmide trigonal (tbp) TeO_4 para pirâmide trigonal (tp) TeO_3 através de um poliédro intermediário TeO_{3+1} (ver esquema gráfico abaixo). O grupo tpb TeO_4 possui dois átomos de oxigênio axiais a 2.08Å do átomo de telúrio central e dois equatoriais a 1.90 Å [57], sendo a terceira posição equatorial ocupada por um par de elétrons isolados. A presença deste par eletrônico é um fator diretamente responsável na construção da estrutura e na manifestação de propriedades ópticas não lineares nos vidros teluritos [72]. É proposto que a transição entre as estruturas TeO_4 e TeO_3 é produzida pelo alongamento de uma das ligações axiais enquanto a outra torna-se mais curta (poliédro TeO_{3+1}), quando a quantidade de modificador aumenta [72,73]. Óxidos como Al_2O_3 e Nb_2O_5 [67], por exemplo, agem

desta maneira, enquanto que a adição de B_2O_3 ou P_2O_5 não causa esse tipo de mudança na estrutura do TeO_2 [74,75].



[TeO_4:] [TeO_{3+1}:] [TeO_3:]

Esquema 1: Diferentes estruturas do poliedro de coordenação do telúrio.

Iniciaremos esta sessão do Capítulo II descrevendo o estudo feito em vidros binários *x*PbO-(*1*-*x*)TeO_2 (§II.3.1). Os vidros foram sintetisados no laboratório de materiais fotônicos (Laboratoire des Materiaux Photoniques, CEMA), na Universidade de Rennes, França. O estudo estrutural foi feito através de Espectroscopia Raman e experimentos EXAFS, nas bordas K Te e L_{III} Pb afim de acessarmos os parâmetros estruturais envolvendo a coordenação dos átomos de telúrio e chumbo com o oxigênio. Em seguida (§II.3.2) apresentaremos os resultados obtidos do estudo estrutural dos vidros e vitrocerâmicas do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2, incluindo os vidros binários TeO_2-PbF_2 e TeO_2-CdF_2.

II.3.1. SISTEMA TeO_2-PbO

II.3.1.1. Experimental

Vidros do sistema *x*PbO-(*1-x*)TeO_2 (*x* = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5) foram preparados pela fusão dos reagentes *p.a*. α–TeO_2 (tetragonal) e β–PbO (ortorrômbico) a 800°C em cadinho de platina, seguido por choque térmico entre duas placas de latão. A ocorrência de vitrificação foi confirmada em todas as amostras por DRX e análise térmica. Medidas de difração foram feitas usando-se radiação κ_α do cobre em um difratômetro Philips PW3020 com um passo 2θ de 0.04º a cada 1 segundo. Análise térmica (DSC) foi efetuada em um calorímetro Seiko SSC 5200, em atmosfera de nitrogênio, a uma velocidade de aquecimento constante q=10ºC.min^{-1}. As condições experimentais das medidas de espalhamento Raman e EXAFS, nas bordas K Te e L_{III} Pb são aquelas apresentadas no Capítulo I.

II.3.1.2. Análise térmica

Os termogramas DSC das amostras com *x*= 0.1, 0.3 e 0.5 são mostrados na Figura 21 e as temperaturas características Tg, Tx e Tp, relativas ao primeiro pico de cristalização, são mostradas na Tabela 14. Os termogramas são caracterizados por dois picos de cristalização. De maneira geral observa-se que o aumento da concentração de PbO na composição do vidro causa uma diminuição das temperaturas características do material, indicando o efeito modificador exercido pelo óxido de chumbo. O intervalo entre as temperaturas de transição vítrea e de início de cristalização (Tx-Tg) é de 42, 37 e 19°C respectivamente nas amostras com *x*= 0.1, 0.3 e 0.5.

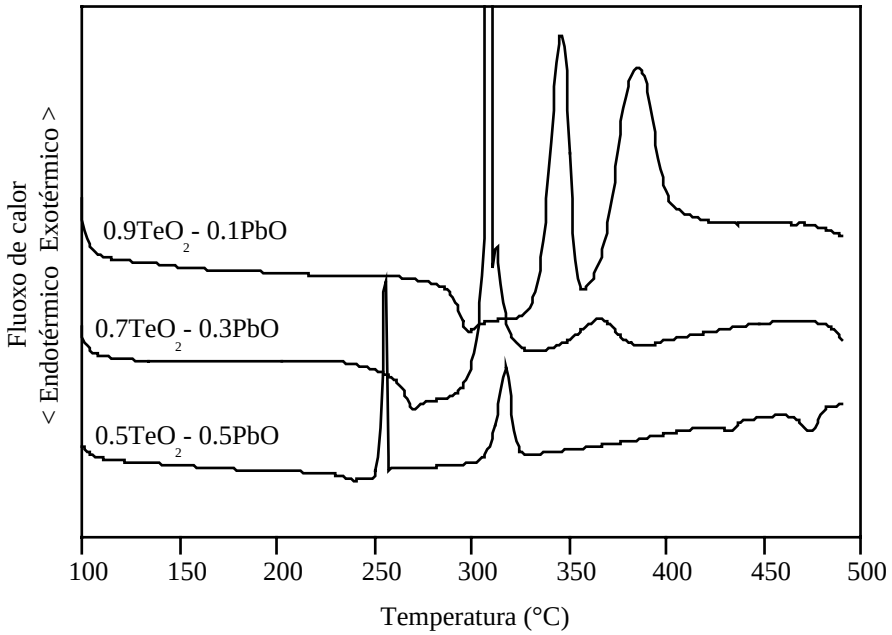


Figura 21: Termogramas DSC das amostras $0.9TeO_2$-0.1PbO, $0.7TeO_2$-0.3PbO e $0.5TeO_2$-0.5PbO.

	Tg	**Tx**	**Tp**
$0.9TeO_2$-0.1PbO	289	331	346
$0.7TeO_2$-0.3PbO	262	299	310
$0.5TeO_2$-0.5PbO	231	250	256

Tabela 14: Temperaturas características (°C) obtidas por DSC.

II.3.1.3. Raman

Os espectros Raman do padrão α-TeO_2 assim como dos vidros *x*PbO-(*1*-*x*)TeO_2 são mostrados na Figura 22. O espectro obtido para o α-TeO_2 é dominado por duas bandas mais intensas em 645 e 391 cm^{-1}. Bandas com intensidades menores são observadas em 288, 337, 589, 718 e 780 cm^{-1}. Na região de 600-750 cm^{-1} podem ser observada bandas que são atribuídas a duas unidades estruturais: [TeO_4:] e [TeO_3:] onde

os dois pontos representam o par de elétron livres dos átomos de telúrio. A estrutura do α-TeO_2 é descrita como composta de bipirâmides trigonais conectadas pelos vértices e as duas bandas localizadas em 391 e 645 cm^{-1} são características desta estrutura.

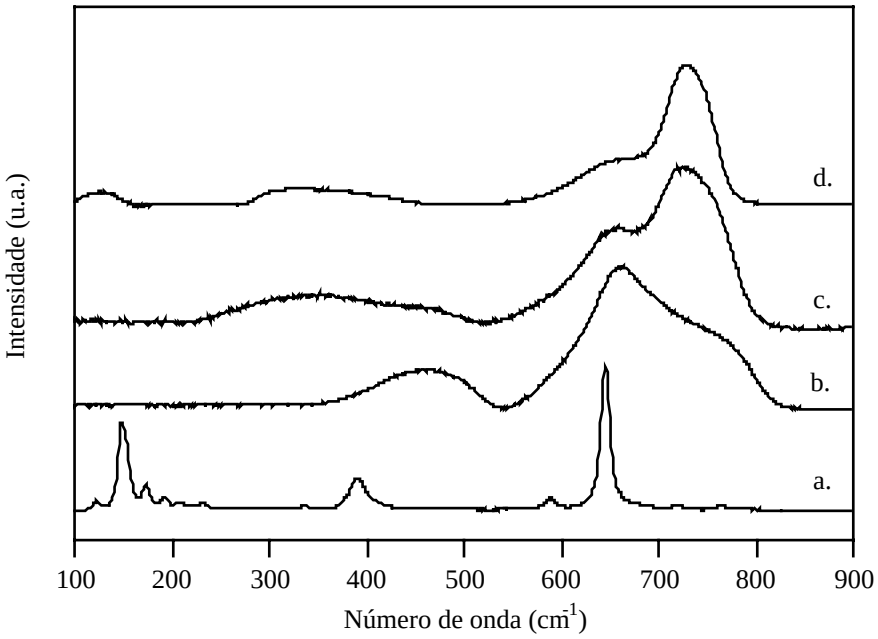


Figura 22: Espectros Raman das amostras:
a) α-TeO_2; b) 0.9TeO_2-0.1PbO; c) 0.7TeO_2-0.3PbO; d) 0.5TeO_2-0.5PbO.

Os espectros das amostras são caracterizados por três bandas largas localizadas a aproximadamente 450, 650 e 750 cm^{-1}. As bandas centradas em torno de 450 e 650 cm^{-1} têm sido atribuídas na literatura a vibrações simétricas e assimétricas, respectivamente, das ligações Te-O-Te. O pico a 750 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento entre os átomos de telúrio e oxigênios não ligados, como nos poliédros TeO_3 tp ou TeO_{3+1} [64,67]. O espectro obtido para a amostra 0.9TeO_2-0.1PbO pode ser considerado como o envelope das linhas observadas para o α-TeO_2. Quando a quantidade de modificador aumenta, a intensidade das bandas a 450 e 650 cm^{-1} diminui, enquanto a intensidade da banda a 750

cm^{-1} aumenta. Este comportamento indica a quebra de ligações Te-O_{axial} da estrutura TeO_4 tbp, inicialmente polimerizada, resultando em unidades TeO_3 tp.

II.3.1.4. EXAFS

Borda KTe

A Figura 23 mostra os espectros EXAFS kχ(k) e os módulos das transformadas de Fourier correspondentes, |F(r)|, obtidos na borda K Te dos vidros binários com diferentes quantidades de modificador, assim como do padrão α–TeO_2.

Na curva |F(r)| do α–TeO_2, dois picos principais (não corrigidos pelo deslocamento de fase) são observados. O primeiro, situado a aproximadamente 1.5Å, é atribuído aos átomos de oxigênio que formam em torno do átomo de telúrio uma esfera de coordenação tbp (2 O_{eq} a 1.90Å e 2 O_{ax} a 2.08Å). Nas amostras vítreas apenas o primeiro pico, atribuído à esfera de coordenação de oxigênios, é observado, enquanto nenhuma ordem a média ou longa distâncias é detectada nestas amostras. O sinal EXAFS correspondente à primeira esfera de coordenação do telúrio foi obtido através de transformada de Fourier inversa do primeiro pico nas curvas |F(r)|, filtrados entre 1.09 e 2.23Å. Dois diferentes modelos para a primeira esfera de coordenação do telúrio foram considerados na simulação dos espectros EXAFS: primeiro, uma esfera composta por átomos a uma mesma distância, como no caso da estrutura tp TeO_3; segundo, como na estrutura tbp TeO_4, duas distâncias interatômicas diferentes nos pares Te-O.

Um exemplo da simulação é mostrado na Figura 24 para os modelos com uma única distância (A) e com duas distâncias (B) na amostra 0.5TeO_2-0.5PbO, e os parâmetros estruturais obtidos para todas as amostras são reunidos na Tabela 15.

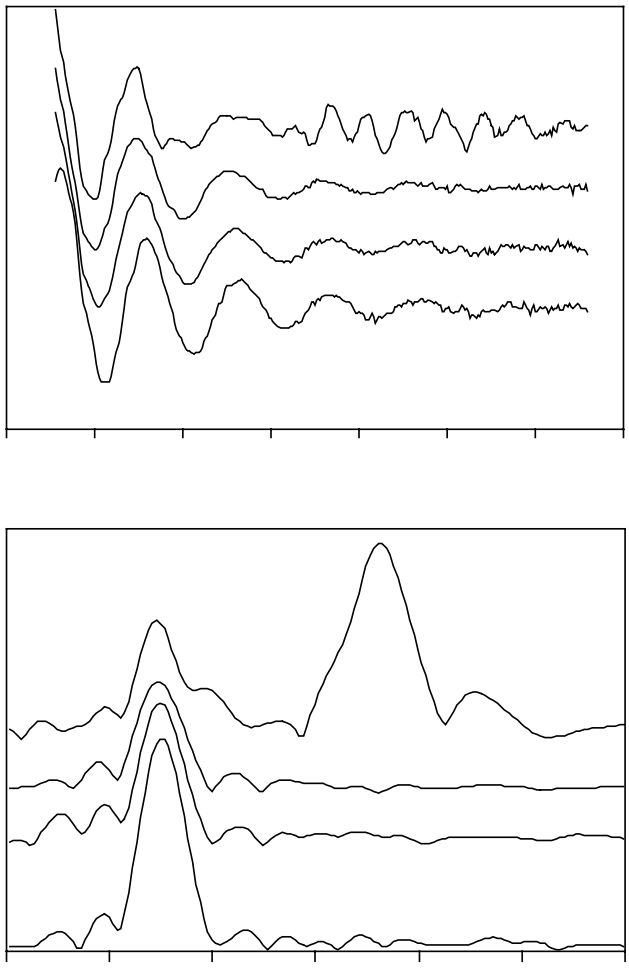


Figura 23: (A) Espectros EXAFS kχ(k) e (B) curvas |F(r)| correspondentes, obtidos na borda K Te das amostras: a. padrão α−TeO_2; b. 0.9TeO_2-0.1PbO; b) 0.7TeO_2-0.3PbO; c) 0.5TeO_2-0.5PbO

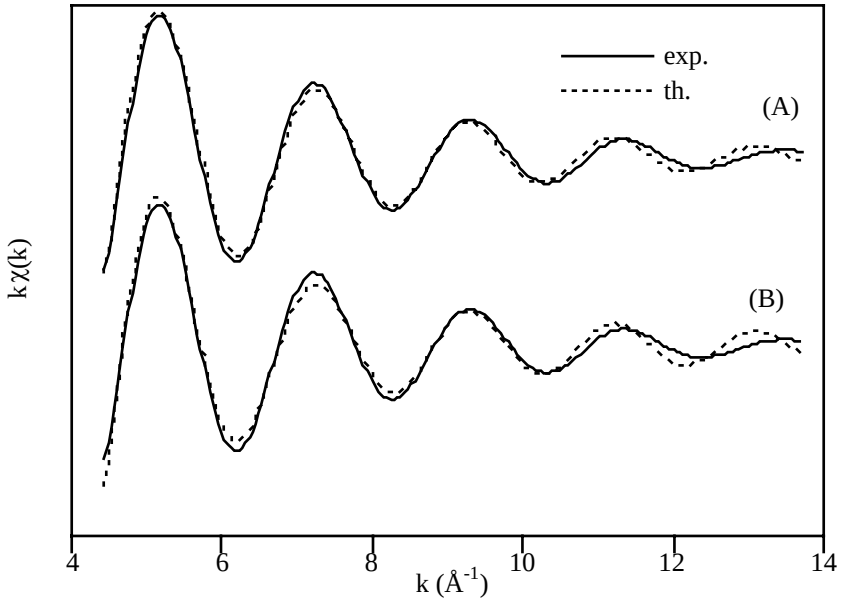


Figura 24: Simulação da primeira esfera de coordenação do telúrio na amosta $0.5TeO_2$-0.5PbO: (A) Modelo de esfera de coordenação com uma única distância; (B) modelo com duas sub-esferas.

	α-TeO_2	**0.9TeO_2-0.1PbO**		**0.7TeO_2-0.3PbO**		**0.5TeO_2-0.5PbO**	
	2sub-esferas	**1esfera**	**2 sub-esferas**	**1esfera**	**2 sub-esferas**	**1esfera**	**2 sub-esferas**
N	2.0	2.1	2.0	2.2	2.1	2.6	2.2
	2.0		1.1		2.2		2.4
σ(Å)	0.040	0.076	0.067	0.065	0.057	0.050	0.031
	0.061		0.124		0.129		0.122
R(Å)	1.90	1.93	1.93	1.91	1.92	1.90	1.91
	2.08		2.06		2.06		2.03
ΔE (eV)	8.9	4.9	9.2	6.4	11.6	8.8	13.8
	3.4		5.1		7.6		11.0
ρ	$1.5x10^{-2}$	$1.7x10^{-2}$	$1.5x10^{-2}$	$1.1x10^{-2}$	$1.2x10^{-2}$	$1.4x10^{-2}$	$2.4x10^{-2}$

Tabela 15: Parâmetros estruturais obtidos por estudos EXAFS nas amostras de vidros binários TeO_2-PbO e no padrão α-TeO_2.

Borda L_{III} Pb

Os sinais EXAFS e as transformadas de Fourier (|F(r)|) correspondentes obtidos na borda L_{III} do chumbo do padrão β–PbO, assim como das amostras do sistema TeO_2-PbO estão representados nas Figuras 25(A) e (B), respectivamente. A curva |F(r)| da referência apresenta dois picos principais relativos a primeira e segunda esferas de coordenação, Pb-O e Pb-Pb. A amostra O.5TeO_2-0.5PbO apresenta apenas a primeira contribuição Pb-O, enquanto a curva |F(r)| das outras amostras são caracterizadas pelo desdobramento do pico da primeira esfera de coordenação e uma pequena estrutura a aproximadamente 3.49Å. A ocorrência de desdobramento no primeiro pico é geralmente devido a distribuição de distâncias na primeira esfera Pb-O. Obviamente, a tentativa de simulação do primeiro pico usando uma única esfera de coordenação não forneceu bons resultados. Este comportamento é também verificado em amostras nas quais não são observados desdobramentos, como 0.5TeO_2-0.5PbO e a referência β-PbO. A estrutura cristalográfica do β-PbO apresenta como primeira esfera de coordenação de oxigênios em torno dos átomos de chumbo duas sub esferas com dois átomos de oxigênio a 2.22Å e dois a 2.49Å [57]. Os resultados estruturais para a referência e as amostras vítreas utilizando o procedimento de simulação com duas sub-esferas estão apresentados na Tabela 16 e um exemplo de simulação é mostrado para o vidro 0.5TeO_2-0.5PbO na Figura 26.

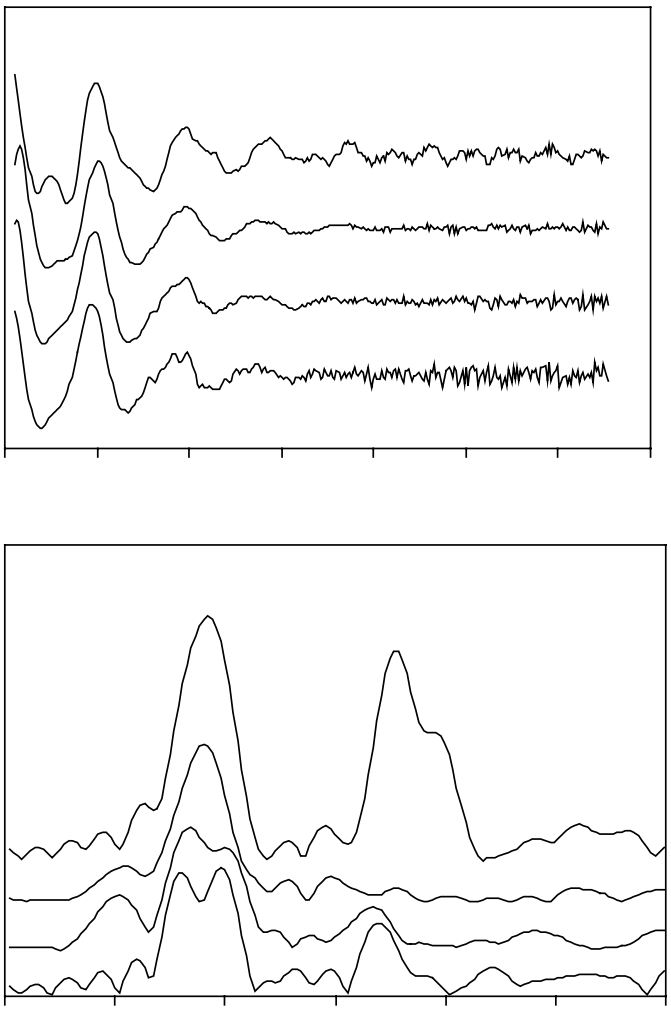


Figura 25: (A) Sinais EXAFS kχ(k) e (B) módulo das transformadas de Fourier |F(r)| correspondentes obtidas na borda L_{III} do chumbo :

a) β–PbO; b) 0.5TeO_2-0.5PbO; c) 0.7TeO_2-0.3PbO; d) 0.9TeO_2-0.1PbO.

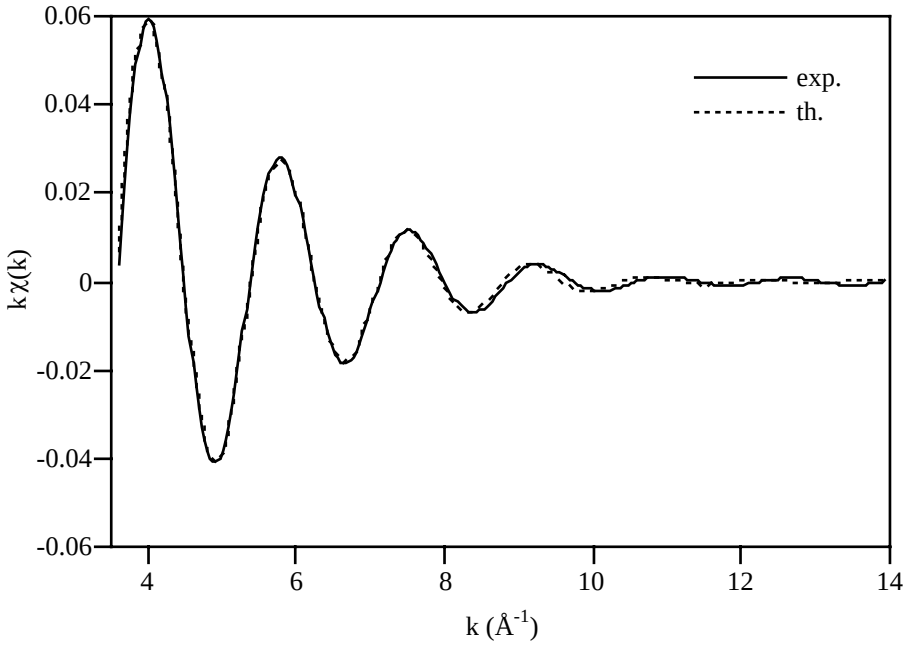


Figura 26: Simulação da primeira esfera de coordenação da amostra $0.5TeO_2$-0.5PbO, L_{III} Pb.

	β-PbO	**$0.9TeO_2$-0.1PbO**	**$0.7TeO_2$-0.3PbO**	**$0.5TeO_2$-0.5PbO**
N	2.0	2.0	2.2	1.2
	2.0	3.5	4.0	3.1
σ(Å)	0.077	0.109	0.113	0.081
	0.150	0.192	0.193	0.158
R(Å)	2.24	2.33	2.34	2.29
	2.49	2.51	2.52	2.44
ΔE (eV)	3.5	-1.2	1.3	0.8
	11.4	5.2	6.0	6.5
ρ	$2.6x10^{-2}$	$8.9x10^{-3}$	$5.0x10^{-3}$	$8.3x10^{-3}$

Tabela 16: Resultado da análise EXAFS na borda L_{III}Pb das amostras do sistema TeO_2-PbO e do padrão β-PbO, ortorrômbico.

Em todas as amostras, a contribuição Pb-O de maior distância deste modelo é caracterizada por um grande fator Debye-Waller (0.158 a 0.193Å). Esse alto valor é também encontrado no composto de referência β-PbO, explicando por que alguns autores notaram que o sinal EXAFS do β-PbO parece ser dominado pela distância mais curta [76].

O deslocamento das oscilações EXAFS a valores de *k* mais baixos (Figura 25(A)), indica que, quando a quantidade de PbO (*x*) diminui na composição do vidro, a distância média Pb-O na primeira esfera de coordenação (calculada através dos valores da Tabela 16) é deslocada a distâncias maiores, indicando alguma mudança no poliédro de coordenação. Além disso, o amortecimento das oscilações EXAFS é claramente aumentado com a diminuição de *x*: isto reflete um aumento no valor do fator Debye-Waller indicando um aumento da desordem na primeira esfera de coordenação do chumbo.

Em relação à ordem a média distância evidenciada pela ocorrência de um segundo pico nas curvas |F(r)| das amostras $0.7TeO_2$-$0.3PbO$ e $0.9TeO_2$-$0.1PbO$, atribuímos esta contribuição a átomos de telúrio na segunda esfera de coordenação do chumbo. Como será observado na sessão *II.3.2* para a amostra $0.8TeO_2$-$0.1PbF_2$-$0.1CdF_2$ (TT1), a parte cristalina da vitrocerâmica transparente obtida é composta por nanocristalitos $PbTe_3O_7$, como mostrado por DRX. A caracterização EXAFS desta vitrocerâmica revela na curva |F(r)| um pico localizado a mesma distância, com partes imaginárias idênticas (Figura 27). Obviamente a distribuição de distâncias torna muito difícil a simulação desta contribuição.

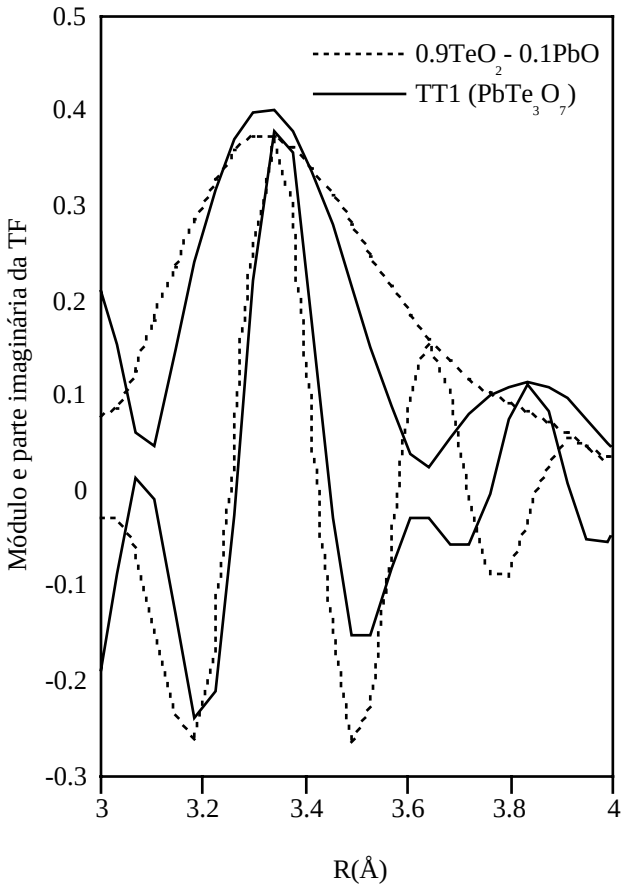


Figura 27: Comparação das partes imaginárias e módulos das Transformada de Fourier dos espectros EXAFS , borda L_{III} do chumbo, das amostras $0.9TeO_2$-0.1PbO e TT1: segunda esfera de coordenação, ligações Pb-Te.

II.3.1.5. Discussões

Uma análise cuidadosa dos parâmetros estruturais determinados por EXAFS na borda K Te e dos fatores residuais (ρ) associados, indica que na amostra $0.9TeO_2$-0.1PbO os átomos de telúrio exibem uma primeira esfera de coordenação formada por átomos de oxigênio a 1.93Å e 2.06Å, enquanto a amostra $0.5TeO_2$-0.5PbO os átomos de telúrio são coordenados à três átomos de oxigênio a 1.90Å, como no caso das unidades TeO_3 tp (as distâncias nas unidades tp em TeO_3 variam de 1.85 a 2.00Å [64]). A composição

intermediária $0.7TeO_2$-0.3PbO fornece o mesmo valor de fator residual para os dois modelos. Pode-se assumir que esta composição possua uma mistura das duas entidades TeO_n (e o poliédro intermediário TeO_{3+1}). Estes resultados estão em total acordo com a espectroscopia Raman, evidenciando fortes modificações no poliédro do telúrio caracterizado pela quebra das ligações Te-O-Te quando a concentração *x* de modificador aumenta.

Os resultados EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo evidenciam também mudanças estruturais em torno do chumbo quando sua concentração, *x*, aumenta. A presença de um segundo pico atribuído a contribuições Pb-Te, como no composto $PbTe_3O_7$ indica uma relativa ordem a média distância na qual o chumbo participa na formação da cadeia vítrea. É interessante notar que uma grande distribuição de distâncias na primeira esfera de coordenação é uma característica de compostos de teluritos de chumbo, como $Pb_2Te_3O_8$ [65] na qual as distâncias Pb(1)-O variam de 2.39 a 3.05Å. Tal distribuição pode explicar a grande desordem evidenciada na primeira esfera de coordenação do chumbo nas amostras $0.7TeO_2$-0.3PbO and $0.9TeO_2$-0.1PbO. Quando *x*= 0.5, a ordem local em torno do chumbo muda drasticamente com um forte encurtamento das distâncias Pb-O, comparadas com aquelas para *x*= 0.3 e 0.1. Simultaneamente o número de coordenação médio diminui de 5.8±0.6 a 4.3±0.4 quando *x* aumenta. Esta diferença do poliédro formado por átomos de oxigênio pode ser resultado da ausência de átomos de telúrio na segunda esfera de coordenação do chumbo (ligações Pb-O-Te).

Finalmente todos os resultados estruturais reportados aqui permitem a interpretação da dependência composicional na estabilidade dos vidros *x*PbO-(*1*-*x*)TeO_2. Quando *x* aumenta, mais ligações Te-O-Te e Te-O-Pb são quebradas dando origem a

oxigênios não ligados na cadeia vítrea. As unidades resultantes, fracamente conectadas, dificultam a vitrificação.

II.3.1.6. Conclusões sobre o sistema Telurito de chumbo

Vidros foram obtidos no sistema xPbO-(1-x)TeO_2, com x variando entre 0.1 a 0.5 em proporção molar, pelo resfriamento do líquido entre duas placas de latão. O papel estrutural dos íons modificadores Pb na coordenação do telúrio, assim como as características estruturais deste último foram evidenciadas neste trabalho. Como sugerido por estudos de espalhamento Raman, os resultados dos experimentos de absorção de raios X ilustra claramente a transição entre as estruturas TeO_4 tbp e TeO_3 tp quando a quantidade de modificador aumenta. Esta característica estrutural está relacionada à habilidade de formação de vidro deste sistema: quando a quantidade de modificador aumenta, as estruturas TeO_3 resultante e seus oxigênios não ligados torna difícil a formação de vidros. Uma grande desordem foi detectada em torno dos átomos de chumbo, refletida pelos altos valores dos fatores de Debye-Waller e distribuição de distâncias encontrados nos resultados em L_{III} Pb. A grande distribuição de distâncias que caracteriza as redondezas dos átomos de chumbo, também encontrada em compostos como $Pb_2Te_3O_8$, indica que os átomos de chumbo possuem um importante papel na formação da cadeia vítrea.

II.3.2. SISTEMA TeO_2-PbF_2-CdF_2

Ao contrário dos sistemas mistos baseados em SiO_2 e Al_2O_3 associados a fluoretos de metais pesados [78-80], nenhum trabalho tem sido proposto envolvendo vidros e vitrocerâmicas mistos incluindo teluritos. Vidros mistos contendo teluritos e haletos são conhecidos em poucos sistemas. Vidros no sistema TeO_2-$BiCl_3$ foram estudados por Neov et cols utilizando a técnica de difração de nêutrons [81]. A unidade estrutural [TeO_4] foi identificada em todas as composições estudadas. Os vidros nos sistemas TeO_2-PbX_2 foram estudados também pelo grupo de Neov utilizando difração de nêutrons [82] e por Kim e Yoko [83]. Estes autores observaram que o aumento na concentração dos haletos de chumbo, considerados como "modificadores", leva a uma mudança no número de coordenação dos átomos de telúrio de 4 para 3 como na maioria dos vidros teluritos. Observou-se ainda que valores bastante elevados para susceptibilidade óptica não-linear foram encontrados em vidros contendo $PbBr_2$ [83]. Vidros no sistema TeO_2-GeO_2-V_2O_5-PbF_2 foram estudados por Kobayashi e Sasaki [84], os quais observaram que a adição de PbF_2 diminui a concentração de OH^- no vidro.

II.3.2.1. Domínio vítreo / Análise térmica

Não há registro na literatura para os vidros no sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2 estudados neste trabalho. A Figura 28 mostra o domínio vítreo estabelecido no diagrama ternário deste sistema. Vidros com espessura de aproximadamente 1 mm foram obtidos na porção rica em TeO_2 do diagrama. Na região correspondente ao sistema binário TeO_2-CdF_2 vidros foram obtidos somente de composições contendo no máximo 10% mol CdF_2. Na região correspondente ao sistema binário TeO_2-PbF_2 pode-se obter vidros contendo até 50% em mol de PbF_2.

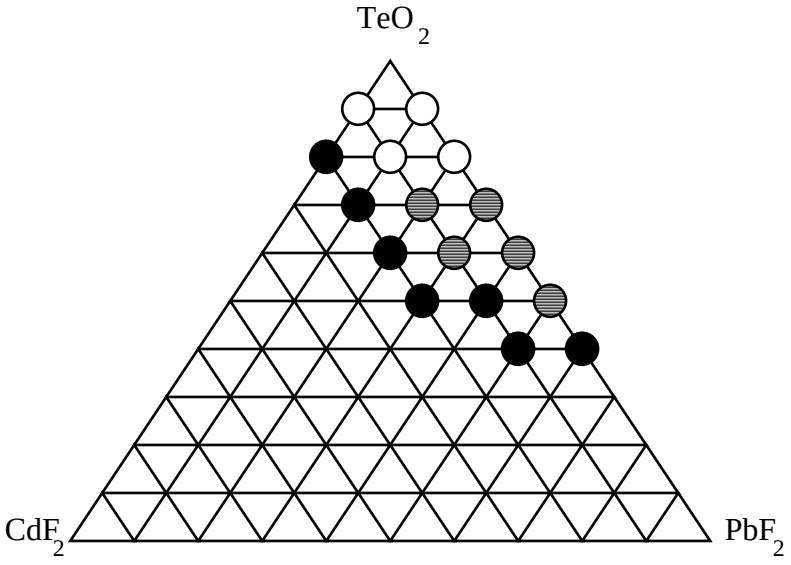


Figura 28: Domínio vítreo no diagrama ternário do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2.

○: Vidro; ◍: Vidro+Cristal; ●: Cristal

A Figura 29 mostra os termogramas (DSC) de algumas amostras, e a Tabela 17 mostra os valores das temperaturas características obtidas. De maneira geral o aumento na concentração relativa de fluoretos leva a uma diminuição nos valores de temperaturas características. Comparando os resultados obtidos das amostras de composição (em Mol%) $90TeO_2$-$10PbF_2$ e $90TeO_2$-$10CdF_2$ observa-se o efeito "modificador" menos pronunciado exercido pelo CdF_2. Também comparando estes resultados com aqueles apresentado no ítem *II.3.1.2* para os vidros do sistema TeO_2-PbO, observa-se que a adição de fluoretos leva a obtenção de menores valores das temperaturas características. Pode-se dizer que o efeito modificador exercido pelo fluoreto de chumbo é mais pronunciado que aquele observado para o óxido de chumbo.

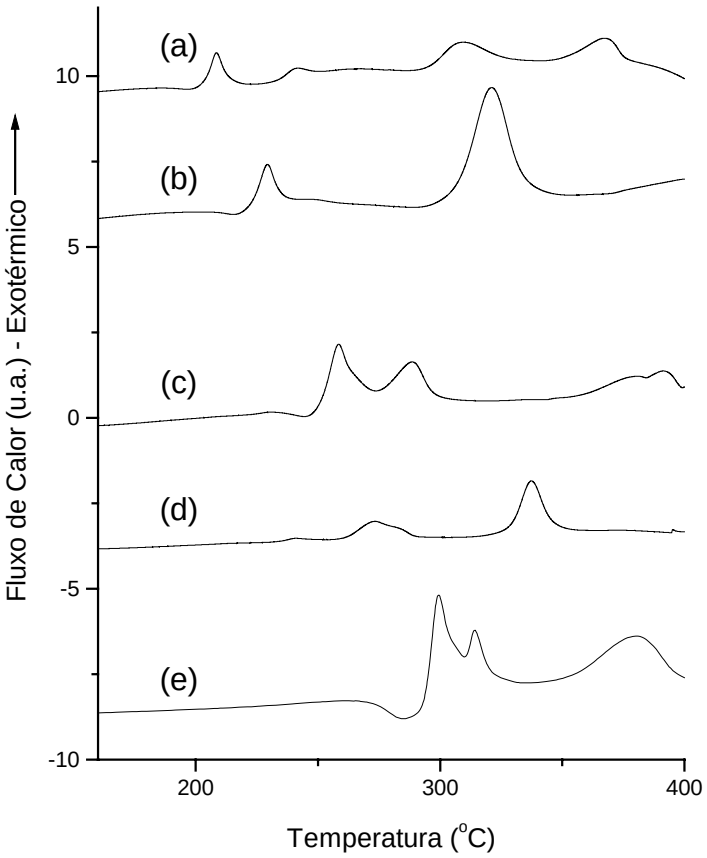


Figura 29: Termograma DSC das amostras (a) $50TeO_2$-$50PbF_2$, (b) $60TeO_2$-$40PbF_2$, (c) $70TeO_2$-$30PbF_2$, (d) $80TeO_2$-$20PbF_2$, (e) $90TeO_2$-$10PbF_2$. Velocidade de aquecimento constante q=10°C.min^{-1}

	Tg	**Tx**	**Tp**
$50TeO_2$-$50PbF_2$	189	196	208
$60TeO_2$-$40PbF_2$	212	223	229
$70TeO_2$-$30PbF_2$	236	251	258
$80TeO_2$-$20PbF_2$	243	261	273
$90TeO_2$-$10PbF_2$	272	294	299
$90TeO_2$-$10CdF_2$	309	327	329
$80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$	243	258	263

Tabela 17: Temperaturas características (°C) obtidas por DSC: Tg=temperatura de transição vítrea, Tx=temperatura de início de cristalização, Tp=termperatura do máximo do pico de cristalização.

Vários eventos exotérmicos são observados em temperaturas acima de Tg mostrando de fato a complexidade dos processos de cristalização e/ou transformação de fases ocorrendo a altas temperaturas. Na Tabela 17 os valores da diferença Tx-Tg, se calculados levando-se em conta apenas o primeiro pico exotérmico ocorrendo acima de Tg, são baixos, e tomando-se este valor de Tx-Tg como um indicativo da estabilidade do vidro frente a cristalização pode-se concluir que estes vidros são bastante instáveis. Observa-se das curvas DSC que este primeiro pico exotérmico, estreito e ocorrendo logo após Tg parece ser uma característica deste sistema.

Conforme apresentado no Capítulo I, experimentos de cristalização foram efetuados no vidro de composição $80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$ (amostra T) a 300°C por 30 minutos (logo acima do primeiro pico de cristalização) e a 400°C por 5 e 60 minutos (no início da cristalização da segunda fase - Figura 2, página 16). As amostras foram chamadas TT1, TT2 e TT3, respectivamente. A amostra TT1 apresenta-se como um material transparente, de cor amarelada, sem cristalização visível a olho nu, enquanto que a amostra TT2 apresenta cristalização visível na superfície e a amostra TT3 revela-se inteiramente opaca

II.3.2.2. DRX

Os difratogramas de raios X destas amostras são apresentados na Figura 30. Eles revelam na amostra TT1 a ocorrência de uma fase cristalina bem definida, ainda que a amostra permaneça transparente, enquanto que na amostra TT2, uma diminuição da intensidade destes picos de difração é observada. Após 60 minutos a 400°C, amostra

TT3, os dados de difração revelam o desaparecimento das linhas observadas no difratograma da amostra TT1 e a ocorrência de uma outra fase cristalina.

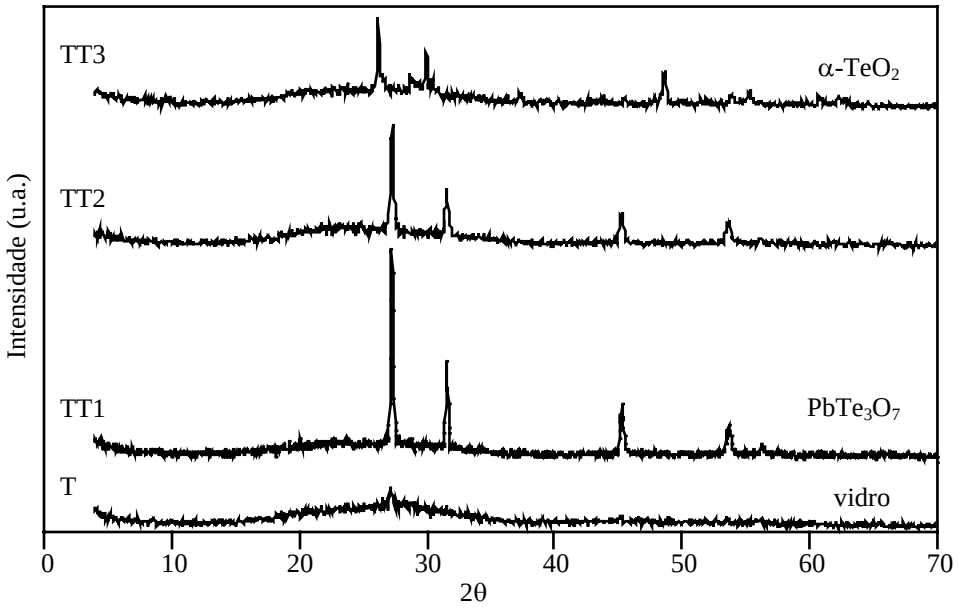


Figura 30: Difratogramas de raios X das amostras T, TT1, TT2 e TT3.

II.3.2.3. Raman

A Figura 31 mostra os espectros Raman obtidos dos vidros binários $(1\text{-}x)TeO_2\text{-}xPbF_2$, com x=0,1, 0,3 e 0,5 e do vidro "T", com composição $0{,}8TeO_2\text{-}0{,}1PbF_2\text{-}0{,}1CdF_2$. Também é mostrado o espectro obtido da amostra "TT1". O espectro da amostra com x=0.1 é dominado por um pico largo a 650 cm^{-1} que apresenta um ombro em torno de 750 cm^{-1}. Uma segunda banda larga e mais fraca é observada a 450 cm^{-1}.

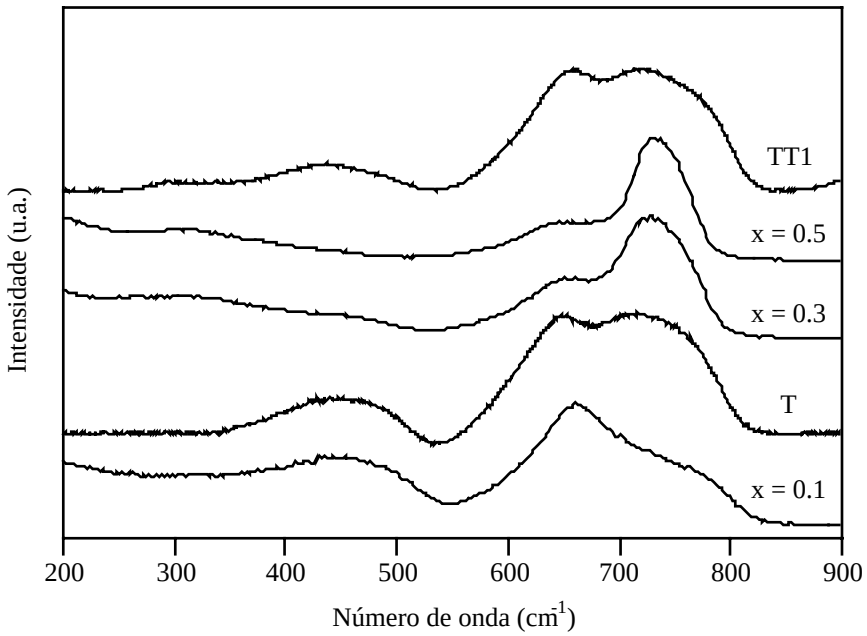


Figura 31: Espectros Raman das amostras de vidros binários (*1-x)*TeO_2-*x*PbF_2 e das amostras T (vidro de composição 0,8TeO_2-0,1PbF_2-0,1CdF_2) e TT1 (vitrocerâmica transparente).

Com o aumento da concentração de PbF_2/CdF_2 a intensidade relativa das bandas em 450 e 650 cm^{-1} diminui enquanto a banda em 750 cm^{-1} aumenta de intensidade. Estas observações são comparáveis àquelas feitas para os vidros do sistema TeO_2-PbO, ou seja as bandas em 450 e 650 cm^{-1} podem ser atribuídas a modos vibracionais de espécies [TeO_4:] com geometria bipirâmide trigonal enquanto a banda em 750 cm^{-1} é atribuída a modos vibracionais de espécies [TeO_3:] com geometria pirâmide trigonal. O efeito modificador observado com a adição de fluoretos é assim mais uma vez claramente evidenciado. O espectro obtido da amostra TT1 apresenta o mesmo perfil para o conjunto de bandas ocorrendo na região de alta freqüência (550-850 cm^{-1}) que o vidro de origem (amostra T). Este

aspecto será discutido a seguir na caracterização das fases cristalinas existentes neste sistema.

II.3.2.4. EXAFS

Borda K do Te

A Figura 32 mostra o módulo da Transformada de Fourier, |F(r)|, dos sinais EXAFS obtidos na borda K do telúrio para as amostras T, TT1, TT2 e TT3 e também para o padrão tetragonal α-TeO_2. Nas amostras T, TT1 e TT2, observa-se apenas o primeiro pico, enquanto que nas curvas |F(r)| obtidas para a amostra TT3 e para o padrão α-TeO_2, um segundo pico é também observado. A Figura 33 mostra a parte imaginária da transformada de Fourier da amostra TT3 e do padrão α-TeO_2. A similaridade encontrada será discutida adiante.

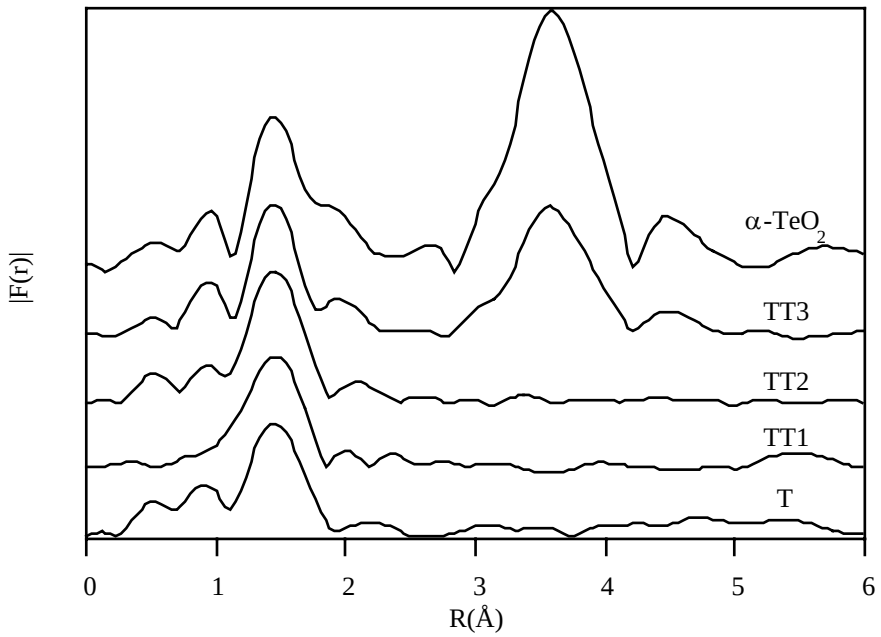


Figura 32: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K Te das amostras do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2 e padrão α-TeO_2.

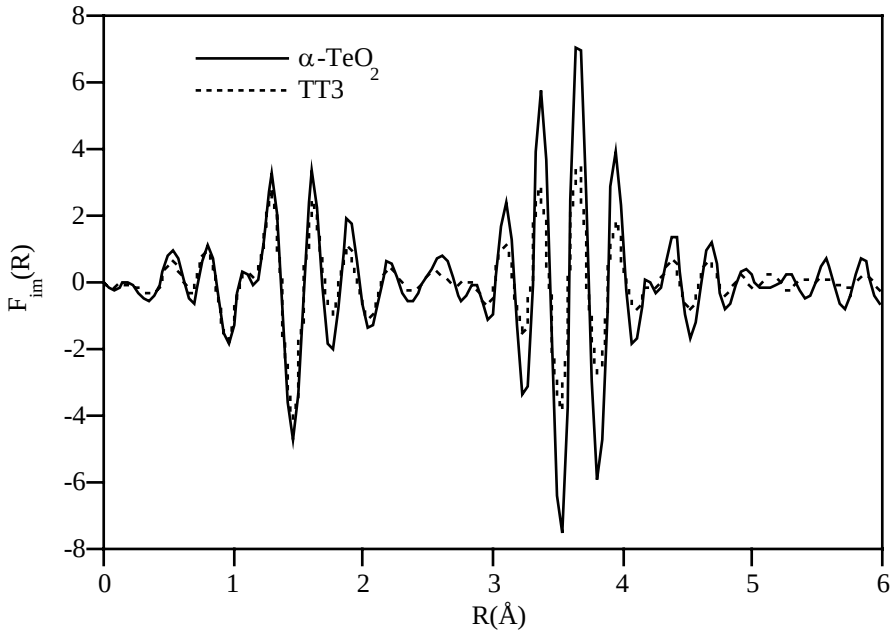


Figura 33: Comparação entre as partes imaginárias da Transformada de Fourier da amostra TT3 e padrão α-TeO_2.

O primeiro pico nas curvas |F(r)| de todas as amostras foram filtrados por transformada de Fourier inversa entre 1.11 e 2.23Å. O segundo pico da amostra TT3 foi também filtrado, entre 2.84-4.21Å. As simulações dos sinais EXAFS, relativos as duas esferas de coordenação, foram efetuadas adotando-se um modelo de duas (primeira esfera) e três (segunda esfera de coordenação) sub-esferas. A Figura 34 mostra, como exemplos das simulações, as comparações dos espectros teóricos e experimentais da primeira (A) e segunda (B) esferas de coordenação nas amostras TT1 e TT3, respectivamente. A Tabela 18 fornece os parâmetros estruturais obtidos das simulações.

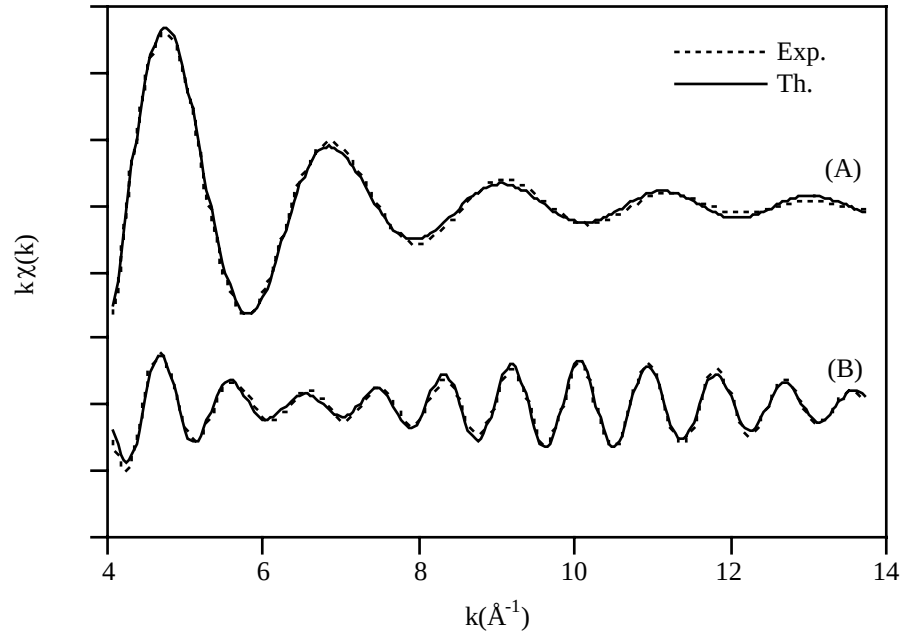


Figura 34: Exemplos de simulação dos sinais EXAFS obtidos na borda K do telúrio. (A) primeira esfera de coordenação, amostra TT1; (B) segunda esfera de coordenação, amostra TT3.

	T	**TT1**	**TT2**	**TT3**	**TT3**
			1ª esfera		**2ª esfera**
N	2.1	1.8	1.9	1.8	3.9
	2.0	1.8	2.0	2.1	2.6
					4.0
σ (Å)	0.061	0.052	0.047	0.036	0.076
	0.086	0.086	0.080	0.073	0.129
					0.099
R (Å)	1.92	1.91	1.91	1.90	3.74
	2.08	2.08	2.07	2.08	3.87
					4.03
ΔE_0 (eV)	4.6	2.3	5.0	4.3	-1.3
	4.3	5.6	7.4	2.5	-3.4
					0.7
ρ	$6.9x10^{-3}$	$4.8x10^{-3}$	$7.7x10^{-3}$	$1.0x10^{-2}$	$1.9x10^{-2}$

Tabela 18: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS, borda K do telúrio.

Borda K do Cd

Os espectros de absorção de raios X na borda K do cádmio foram obtidos para as amostras T, TT1 e TT3, e a Figura 35 mostra as curvas |F(r)| obtidas. A assimetria dos picos revela a ocorrência de um certo grau de desordem na distribuição aniônica em torno dos átomos de cádmio. A Figura 36 mostra um exemplo da simulação efetuada, para a primeira esfera de coordenação do cádmio da amostra TT1. Os resultados numéricos agrupados na Tabela 19 indicam uma diminuição no número de coordenação na primeira esfera de coordenação, de 8 átomos de flúor no CdF_2 cúbico para 3.5-4.6 ânions nas amostras. A distribuição de ânions nesta esfera de coordenação está centralizada a distâncias médias entre 2.27-2.35Å. Na amostra TT3 um pico pouco intenso é observado a 3.06Å (não corrigido pelo deslocamento de fase).

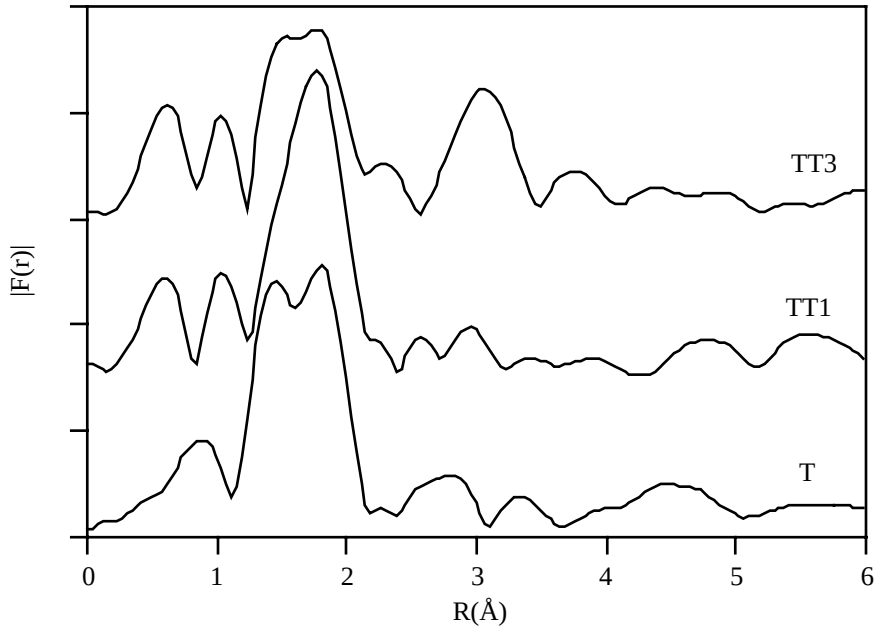


Figura 35: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K Cd das amostras do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2.

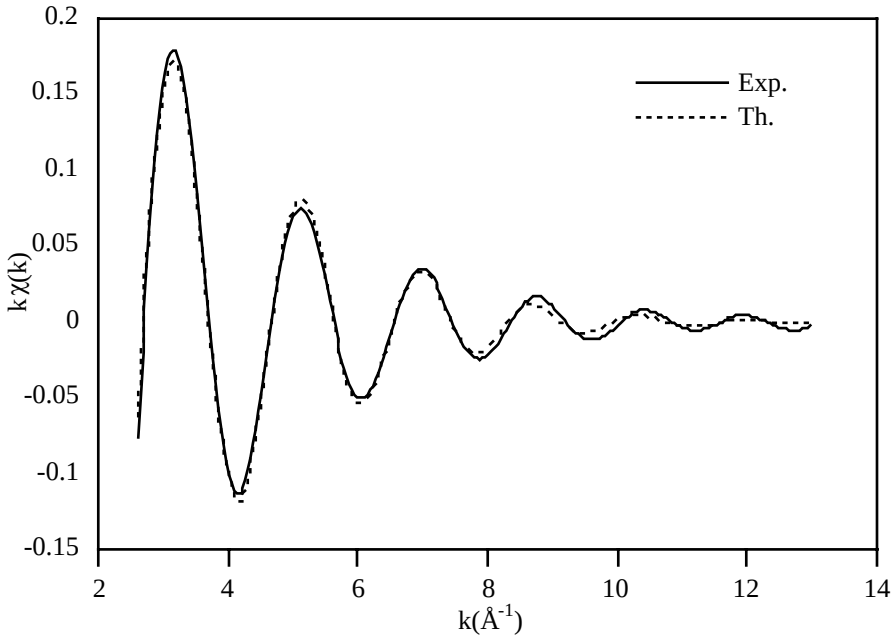


Figura 36: Exemplo de simulação dos sinais EXAFS obtidos na borda K do cádmio, primeira esfera de coordenação, amostra TT1.

	T	**TT1**	**TT3**
N	3.5	4.2	4.6
σ (Å)	0.098	0.114	0.144
R (Å)	2.27	2.29	2.35
ΔE_0 (eV)	-0.2	-0.7	-0.8
ρ	$1.3x10^{-2}$	$5.4x10^{-3}$	$1.9x10^{-2}$

Tabela 19: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS, borda K do cádmio.

Borda L_{III} do Pb

Os resultados obtidos dos estudos na borda L_{III} do chumbo são representados pelas Figuras 37 e 38 e Tabela 20, onde são observados, respectivamente, as curvas |F(r)|, um exemplo da simulação, para a amostra TT3, e os parâmetros estruturais resultantes.

Picos largos e desdobrados são observados nas curvas |F(r)|, refletindo uma grande desordem aniônica também em torno dos átomos de chumbo. A simulação foi efetuada considerando-se o modelo de multi-esferas para a primeira esfera de coordenação do chumbo. Duas sub-esferas, centralizadas em torno de 2.26 e 2.46Å do átomo central foram identificadas.

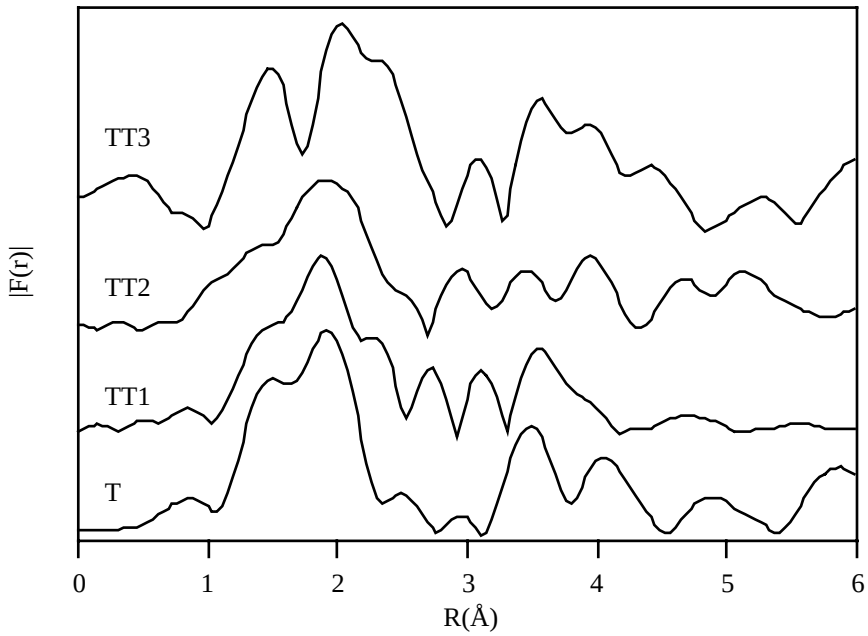


Figura 37: Curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo das amostras do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2.

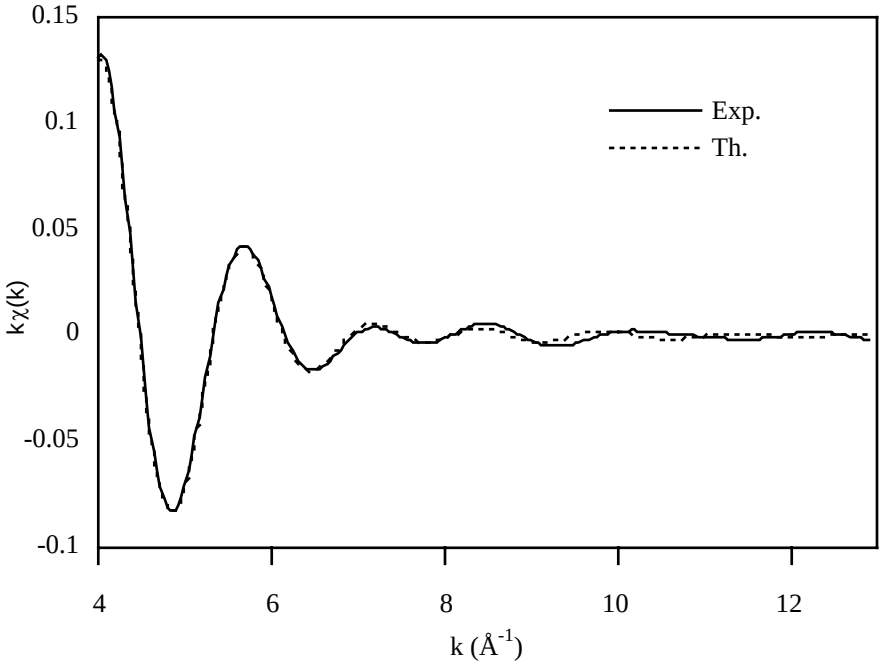


Figura 38: Exemplo de simulação dos sinais EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo, primeira esfera de coordenação, amostra TT3.

	T	**TT1**	**TT2**	**TT3**
N	1.1	1.7	3.2	3.7
	3.0	4.2	4.2	4.7
σ (Å)	0.127	0.120	0.142	0.131
	0.128	0.150	0.159	0.122
R (Å)	2.25	2.26	2.28	2.25
	2.33	2.42	2.45	2.49
ΔE_O(eV)	-3.6	2.7	3.4	0.6
	6.2	7.2	7.0	7.1
ρ	$7.6x10^{-3}$	$1.7x10^{-3}$	$2.1x10^{-3}$	$3.0x10^{-3}$

Tabela 20: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS, borda L_{III} do chumbo.

II.3.2.5. Discussão

As temperaturas características obtidas por análise térmica dos vidros binários TeO_2-PbF_2 e TeO_2-CdF_2, principalmente os valores de Tg, fornecem interessantes informações sobre o papel desempenhado por cada componente na estrutura dos vidros. Quando a concentração de PbF_2 aumenta, observa-se uma diminuição dos valores das temperaturas características. Esta característica é atribuída à introdução de íons fluoretos na rede do óxido e à presença dos cátions modificadores na rede vítrea, os quais diminuem a conectividade da cadeia, causando uma diminuição no valor de Tg. Por outro lado, no vidro $90TeO_2$-$10CdF_2$ o valor de Tg é maior que aquele do vidro $90TeO_2$-$10PbF_2$. Sendo o chumbo mais pesado que o cádmio, deveria se esperar uma temperatura de fusão do vidro $90TeO_2$-$10PbF_2$ maior e portanto um valor de Tg também maior. A formação de óxido de cádmio através de reação entre CdF_2 e TeO_2 pode explicar esta aparente contradição. Conforme já mostrado para os outros sistemas oxifluoretos, o cádmio parece contribuir significantemente na construção da rede vítrea na forma de óxido. Considerar o cádmio como sendo um cátion formador de vidros parece razoável e esta hipótese é apoiada pelos resultados EXAFS, conforme será discutido abaixo. Deve-se observar também a semelhança entre os termogramas DSC das amostras do sistema binário TeO_2-PbO (Figura 21, página 60) e aquele da amostra T (Figura 2, página 16). Estas semelhanças podem estar relacionadas a processos de cristalização semelhantes nos dois sistemas, e serão discutidas abaixo.

Conforme descrito no item *II.3.1.3* para os vidros TeO_2-PbO, os espectros Raman indicam uma evolução estrutural das unidades básicas constituintes dos vidros teluritos. Assim, as bandas localizadas em torno de 450 e 650 cm^{-1}, observadas na Figura 31 para

os vidros binários (1-*x*)TeO_2-(*x*)PbF_2, podem ser atribuídas a vibrações simétricas e assimétricas, respectivamente, das ligações Te-O-Te. O pico a 750 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento entre átomos de telúrio e oxigênios não ligados, como nos poliédros TeO_3 tp ou TeO_{3+1}. A Figura 31 mostra que, quando a concentração de PbF_2 aumenta, a intensidade das bandas localizadas a 450 e 650 cm^{-1} diminui, enquanto que a banda a 750 cm^{-1} torna-se mais intensa. Este resultado descreve claramente as mudanças na geometria de coordenação do telúrio, passando de bipirâmides trigonais (tbp) TeO_4 nas amostras mais ricas em telúrio para pirâmides trigonais (tp) TeO_3 quando a concentração de modificador aumenta da mesma forma que nos vidros TeO_2-PbO. Considerando estas atribuições, observa-se que nas amostras T e TT1 ocorre uma mistura de entidades tbp TeO_4 e tp TeO_3.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas de tratamentos térmicos do vidro "T" (amostras TT1, TT2 e TT3), mostrados na Figura 30, foram comparados com dados do JCPDS-ICDD. A fase cúbica (parâmetro de malha *a*=5.650Å) observada no difratograma da vitrocerâmica transparente, TT1, foi comparada com o difratograma do composto cúbico telurito de chumbo $PbTe_3O_7$ [85] (arquivo JCPDS# 37-1392), e um excelente acordo foi observado. É interessante notar que esta fase é identificada como um "anti-vidro" (do inglês "anti-glass"). Nesta estrutura existe ordem a longa distância porém não existe ordem a curta distância com uma dispersão importante nas distância Te-O. De fato os espectros Raman obtidos para as amostras "T" e "TT1" parecem concordar com esta descrição estrutural. Observa-se que as bandas ocorrendo na região de alta energia (500-850 cm^{-1}) são exatamente iguais para as amostras de vidro "T" e a vitrocerâmica "TT1". No vidro normalmente estas bandas de modos localizados apresentam-se

alargadas devido a dispersão de distâncias e ângulos de ligação típicas de estruturas amorfas. A observação da mesma largura de banda para amostra TT1 sugere a mesma dispersão de distâncias na fase $PbTe_3O_7$.

Experimentos de cristalização na temperatura do primeiro pico do termograma da amostra binária $90TeO_2$-10PbO (340°C, Figura 21, página 60) foram efetuados. Após 1 hora e 40 minutos a amostra continua transparente, mas medidas de difração de raios X revelaram também a formação da fase $PbTe_3O_7$ neste sistema óxido binário. É interessante notar que no vidro oxifluoreto ternário $80TeO_2$-$10CdF_2$-$10PbF_2$ (amostra "T") esta fase cristaliza a 263°C enquanto que no vidro óxido binário $90TeO_2$-10PbO a cristalização desta fase ocorre a 340°C). A presença dos fluoretos de chumbo e cádmio na composição do vidro favorece a obtenção da vitrocerâmica transparente em temperaturas mais baixas, informação importante no ponto de vista de aplicações tecnológicas.

A forma tetragonal do óxido de telúrio, α-TeO_2 (arquivo JCPDS#42-1365), foi identificada como principal fase cristalina na amostra TT3. Com o aumento da temperatura, a decomposição da fase cúbica $PbTe_3O_7$ em TeO_2 tetragonal é evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos de difração relativos à fase cúbica na amostra TT2.

Na Figura 32, que mostra as curvas |F(r)| obtidas na borda K do telúrio das amostras T, TT1, TT2 e TT3 e do padrão α-TeO_2, o primeiro pico, em torno de 1.46Å (não corrigido pelo deslocamento de fase) é relativo à primeira esfera de coordenação do telúrio. No α-TeO_2 esta esfera é composta pelos átomos de oxigênio das unidades tbp TeO_4, ou seja, dois átomos a 1.90Å (equatoriais) e dois átomos a 2.08Å (axiais, sendo a terceira posição equatorial ocupada por um par eletrônico isolado) [77]. O segundo pico,

em torno de 5.79Å (não corrigido) na amostra TT3 e no padrão, corresponde à segunda esfera de coordenação do telúrio, composta no α-TeO_2 por quatro átomos de telúrio a 3.74Å, dois a 3.83Å e quatro a 4.07Å. Os parâmetros estruturais obtidos por EXAFS descrevem a primeira esfera de coordenação do telúrio nas amostras como sendo próxima àquela encontrada no α-TeO_2. O mesmo é observado para a segunda esfera de coordenação na amostra TT3. Estes resultados são apoiados pelos dados de difração de raios X e pela similaridade entre as partes imaginárias das transformadas de Fourier dos sinais EXAFS do TeO_2 tetragonal e da amostra TT3 (Figura 33), a qual confirma a cristalização da fase tetragonal após 60 minutos a 400°C. Entretanto, os resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman nas amostras T e TT1 parecem estar em contradição com aqueles obtidos pelos estudos EXAFS: enquanto a espectroscopia vibracional mostra uma mistura de unidades tbp TeO_4 e tp TeO_3, a absorção de raios X indica que as unidades TeO_4 aparecem em uma proporção majoritária. De fato, uma mistura de entidades deve ser considerada, mas se as constantes de força na estrutura tp são muito importantes, então uma pequena fração de unidades tp podem interferir fortemente no sinal Raman.

Nos estudos EXAFS na borda K do cádmio, um ambiente óxido pode explicar a diminuição no número de coordenação nas amostras em relação ao CdF_2 cristalino, assim como a estabilidade destes cátions na matriz vítrea, mesmo após 60 minutos a 400°C. De fato, o decréscimo no número de ânions coordenados ao cátion na primeira esfera de coordenação, de 8 no CdF_2 para 3.5-4.6 nas amostras, sugere a formação de óxido de cádmio através da reação:

$$TeO_2+2CdF_2 \rightarrow TeF_4+2CdO$$

A análise ICP-AES efetuada na amostra T (página 19) indica que uma perda de átomos de telúrio e flúor ocorre durante a preparação do vidro, apoiando a hipótese de formação de CdO, com volatilização de TeF_4.

O pico a 3.06Å (não corrigido) na curva |F(r)| da amostra TT3 (Figura 35), está provavelmente relacionado a um certo grau de ordem catiônica, ou relaxação da rede vítrea, ocorridos após tratamento térmico. Esta hipótese é apoiada pelos resultados de difração, nos quais picos de fraca intensidade, além daqueles relativos à estrutura tetragonal do TeO_2, são observados após tratamento térmico, em TT3. Estes picos, localizados em torno de (2θ) 23.5°, 31.0°, 45.5° e 50.0°, podem estar relacionados à organização catiônica que gerou o pico a 3.06Å na curva |F(r)| da Figura 35.

Os resultados obtidos na borda L_{III} do chumbo indicam uma grande desordem na coordenação dos átomos de chumbo. A distribuição de distâncias cátion-ânions é descrita pelas duas sub-esferas centralizadas em torno de 2.26 e 2.46Å. Esta distribuição pode ser atribuída ao efeito da mistura de ânions, com ligações Pb-F mais longas e Pb-O mais curtas. Na vitrocerâmica transparente (amostra TT1), atribuímos a estrutura em torno de 3.49Å (não corrigida) na Figura 37 a ligações Pb-Te, da fase $PbTe_3O_7$. A estrutura deste tipo de composto é caracterizada por distâncias interatômicas Pb-Te de 3.7Å e Pb-Pb de 3.9Å [86]. Este sinal, obtido na amostra TT1, é semelhante àquele encontrado no vidro $90TeO_2$-10PbO, conforme mostrado na Figura 27.

II.3.2.6. Conclusões sobre o sistema Fluorotelurito de chumbo e cádmio

Novos vidros foram obtidos no sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2. Os resultados de análise térmica e espalhamento Raman indicam o efeito modificador da adição dos fluoretos. A transformação estrutural de unidades básicas [TeO_4:] para [TeO_3:] é bastante clara. Para os vidros binários TeO_2-PbF_2, comparando-se os resultados obtidos com aqueles apresentados no item *II.3.1.2* para os vidros do sistema TeO_2-PbO pode-se dizer que o efeito modificador exercido pelo fluoreto de chumbo é mais pronunciado que aquele observado para o óxido de chumbo.

O vidro com composição $80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$ foi submetido a tratamentos térmicos de cristalização. Observou-se ser possível a obtenção de vitrocerâmicas transparentes onde a fase cristalina foi identificada como a fase "anti-vidro" $PbTe_3O_7$. Tratamentos térmicos realizados em temperaturas superiores levam à decomposição desta fase e ao aparecimento da fase α-TeO_2 e a subsequente opacificação da amostra.

Um estudo detalhado de absorção de raios X (EXAFS) foi realizado no vidro e materiais cristalizados. Simulações envolvendo múltiplas esferas de coordenação descreveram com detalhes a estrutura local em torno dos átomos de telúrio, chumbo e cádmio. Para este último átomo foi possível a sugestão da formação de espécies óxido e seu papel de formador da rede vítrea.

II.4. SISTEMA PbF_2-CdF_2

Devido as suas propriedades superiônicas, melhores que aquelas observadas em PbF_2 cristalino, soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$ têm sido identificadas como promissores eletrólitos para microbaterias [87]. Suas características estruturais e elétricas têm sido estudadas por DRX e medidas de densidade [88], espalhamento Raman [89], caracterizações termodinâmicas e elétricas [87]. As propriedades superiônicas neste sistema e em outras estruturas relacionadas têm sido atribuídas a defeitos na rede aniônica. Em um trabalho muito bem detalhado, Kosacki demonstrou que em cristais $Cd_xPb_{1-x}F_2$ os processos de transporte iônico são determinados pelo movimento dos íons fluoretos na primeira esfera de coordenação do chumbo [87]. Ele também mostrou que a menor energia de ativação para a condutividade foi encontrada para a composição $Cd_{0.4}Pb_{0.6}F_2$. Este resultado está relacionado à observação da maior largura à meia altura do sinal Raman, a qual ocorre devido à desordem na cadeia aniônica. Netshisaulu et al [90] efetuaram algumas medidas EXAFS nas bordas L_{III} do chumbo e K do cádmio na amostra $Cd_{0.4}Pb_{0.6}F_2$. Os autores concluíram que cátions com raio iônico maiores (Pb^{2+}) promovem estabilização das vacâncias nos sítios vizinhos. A relativa falta de estudos estruturais a curtas distâncias nestes cristais mistos, e a observação desta fase cristalina na vitrocerâmica fluorosilicato ST2 (§II.1.) nos motivaram na investigação estrutural desta solução sólida. Com o objetivo de estudarmos qualitativa e quantitativamente a ordem a curtas distâncias em soluções sólidas do tipo $Cd_xPb_{1-x}F_2$ preparamos amostras cristalinas e as caracterizamos utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS).

II.4.1. Síntese

Reagentes de alta pureza α-PbF_2 (Aldrich 99.99%) e CdF_2 (Aldrich 99%) foram usados na síntese de fases cristalinas de composições $Cd_xPb_{1-x}F_2$ (com $0.1 \leq x \leq 0.6$). Em cadinhos de platina, quantidades estequiométricas dos fluoretos foram fundidas a 800°C e resfriadas pelo método "roller-quenching", no qual o líquido é refriado entre dois cilindros giratórios de latão. Para evitar oxidação pela atmosfera, $NH_4F.HF$ foi empregado durante a fusão. Materiais transparentes de coloração evoluindo do amarelo para o incolor foram obtidos das composições com $0.1 \leq x \leq 0.5$, enquanto a amostra com x=0.6 apresenta-se opaca. As finas lâminas obtidas por este método têm uma espessura de aproximadamente 0.1 mm. A síntese foi efetuada no laboratório de materiais fotônicos (Laboratoire des Materiaux Photoniques), do centro de estudos de materiais avançados (Centre d'Etude des Materiaux Avancés-CEMA) da Universidade de Rennes, França. Medidas de difração de raios X foram feitas usando-se radiação κ_α do cobre em um difratômetro Philips PW3020 com um passo 2θ de 0.04º a cada 1 segundo. Análise térmica (DSC) foi efetuada em um calorímetro Seiko SSC 5200, em atmosfera de nitrogênio, a uma velocidade de aquecimento constante q= 10ºC.min^{-1}. Os experimentos EXAFS e Raman foram efetuados sob as condições já detalhadas no Capítulo I.

II.4.2. DRX

A Figura 39 mostra os difratogramas DRX das amostras (x = 0.5, 0.3 e 0.1.)

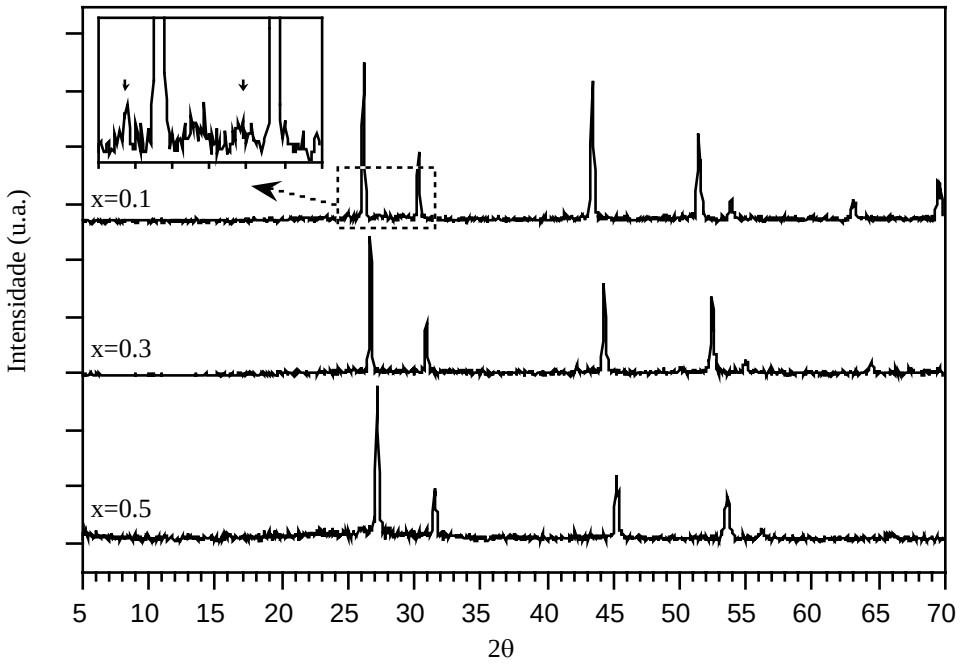


Figura 39: Difratogramas das soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$ com x = 0.5, 0.3 e 0.1.

Tanto o β-PbF_2 quanto o CdF_2 possuem estrutura do tipo fluorita e formam uma solução sólida $Cd_xPb_{1-x}F_2$ contínua com parâmetro de malha a variando de 5.39Å (CdF_2) a 5.94Å (PbF_2). As medidas de difração de raios X confirmam esta evolução do parâmetro a versus x, conforme mostrado na Figura 40. Para x=0.1, outros picos de difração de baixa intensidade aparecem na região de 2θ entre 26 e 30 graus, observados no detalhe da Figura 39. Como será visto à seguir, a espectroscopia vibracional pode fornecer informações complementares aos dados de difração.

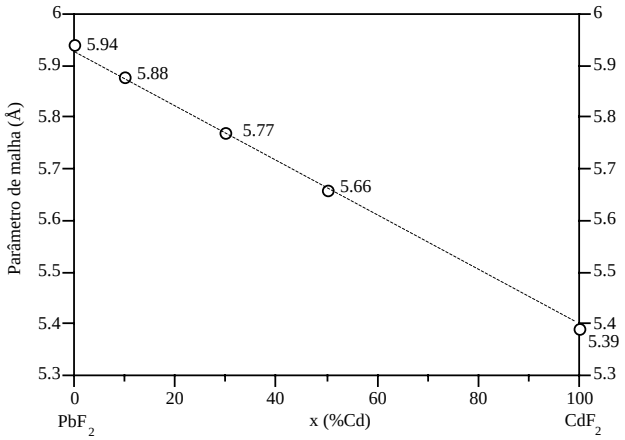


Figura 40: Parâmetros de malha *a* em função da concentração de cádmio *x* calculados à partir dos difratogramas das amostras (Figura 39). A linha pontilhada serve como um guia.

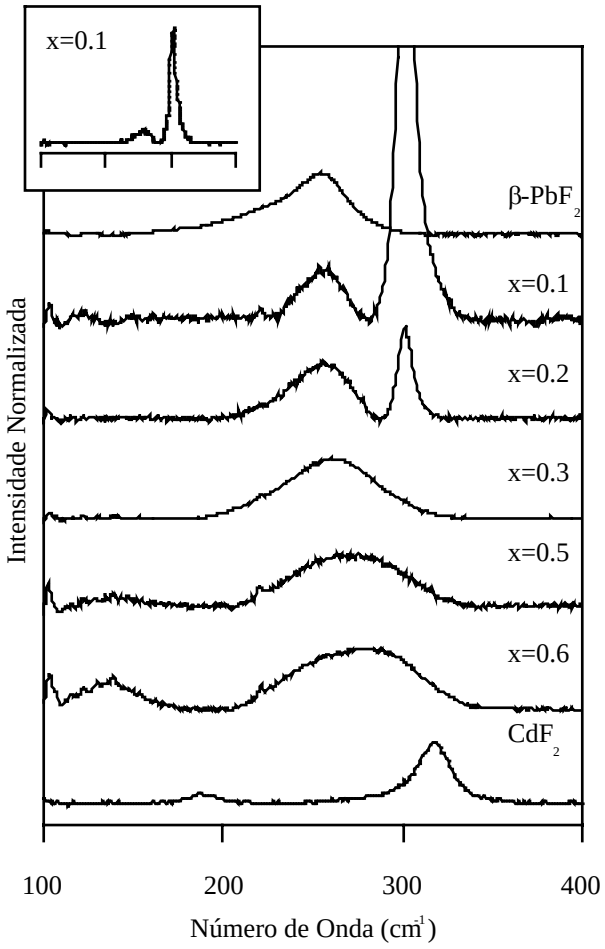


Figura 41: Espectros Raman das soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$ e dos fluoretos cúbicos PbF_2 e CdF_2. O espectro da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$ é mostrado no detalhe para melhor visualização.

II.4.3. Raman

Os espectros Raman obtidos das amostras pertencentes à solução sólida $Cd_xPb_{1-x}F_2$ são reproduzidos na Figura 41. Para β-PbF_2, uma única banda relativamente larga a 254 cm^{-1} é observada. A largura desta banda a meia altura é de 30 cm^{-1}. Para *x*=0.1 e 0.2 duas bandas são observadas: uma banda mais intensa a 302 cm^{-1} e uma mais fraca e larga a 256 cm^{-1} (largura a meia altura=30 cm^{-1}). Todos os espectros da Figura 41 foram normalizados pela banda situada na região de 250-300 cm^{-1}. Nas amostras com *x*=0.3, 0.5 e 0.6 apenas esta banda larga e pouco intensa é observada, deslocadas para números de onda maiores e alargadas com o aumento de *x*. Esta banda aparece a 261 cm^{-1} (largura a meia altura=50cm^{-1}), 271cm^{-1} (largura a meia altura =70cm^{-1}) e 276cm^{-1} (largura a meia altura =75cm^{-1}) nas amostras com *x*=0.3, 0.5 e 0.6, respectivamente. A assimetria destas bandas sugere a contribuição de mais de um componente. Uma desconvolução gaussiana simples foi então efetuada.

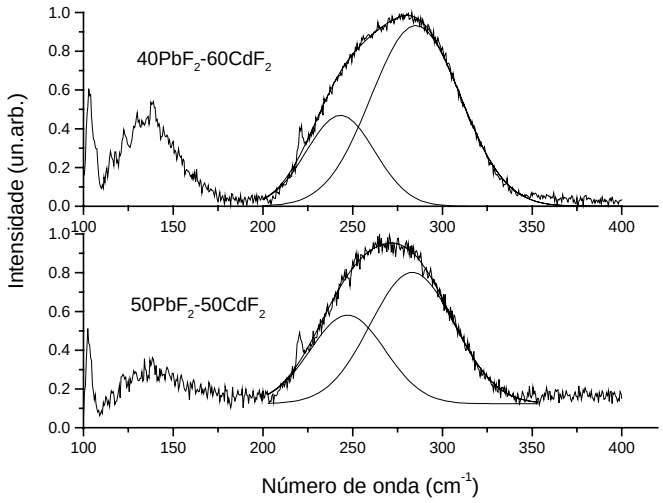


Figura 42: Desconvolução Gaussiana do sinal Raman das amostras com *x*=0.5 e 0.6.

Para *x*=0.3 apenas uma componente é suficiente para reproduzir a banda. Entretanto, nas amostras *x*=0.5 e 0.6 duas componentes gaussianas são necessárias e a Figura 42 mostra estes resultados. Os espectros Raman das amostras com *x*=0.5 e 0.6 apresentam uma outra banda de fraca intensidade em torno de 138 cm^{-1}. Para o CdF_2 a banda mais intensa é observada a 318 cm^{-1} (largura a meia altura = 20 cm^{-1}) e uma banda menos intensa é observada a 188 cm^{-1}.

II.4.4. EXAFS

As Figuras 43 e 44 mostram as transformadas de Fourier dos espectros $k\chi(k)$ obtidos nas bordas K Cd e L_{III} Pb, respectivamente, das amostras com *x* = 0.1, 0.3 e 0.5 e dos respectivos padrões cúbicos.

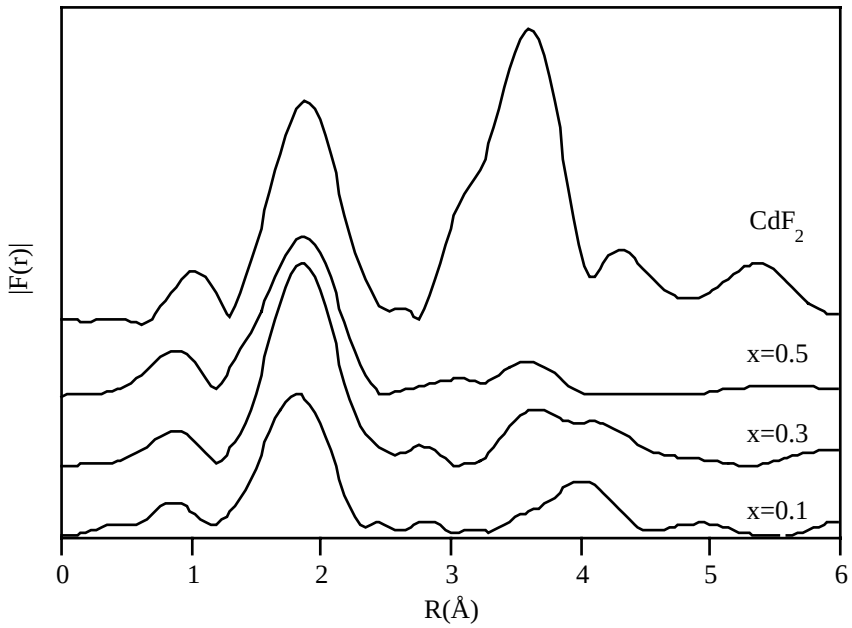


Figura 43: Curvas |F(r)| obtidas dos espectros $k\chi(k)$ na borda K do cádmio do padrão CdF_2 e soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$.

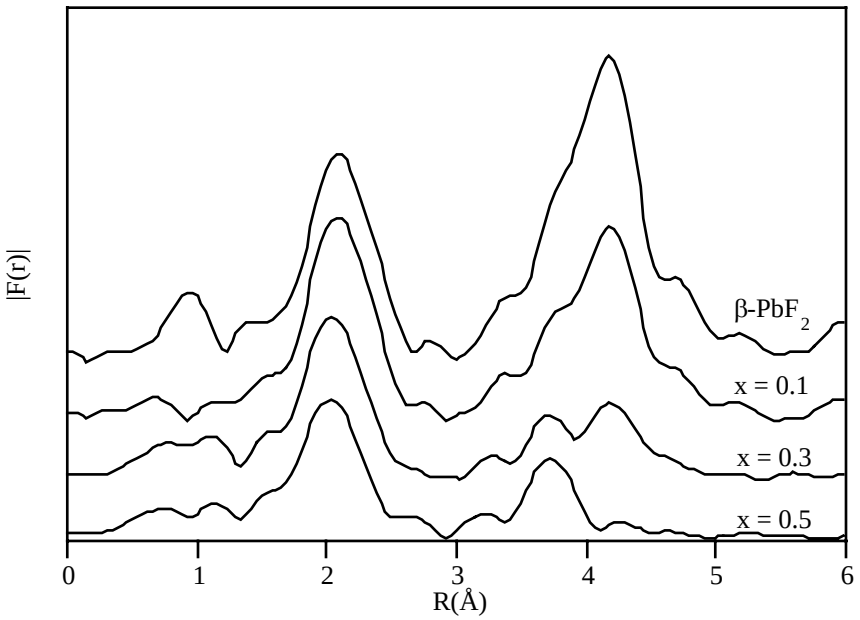


Figura 44: Curvas |F(r)| obtidas dos espectros kχ(k) na borda L_{III} do chumbo do padrão β-PbF_2 e soluções sólidas $Cd_xPb_{1-x}F_2$.

Na borda K Cd, o pico em torno de 1.8Å, não corrigido pelo deslocamento de fase, corresponde a primeira esfera de coordenação de cádmio. No CdF_2 ela é composta por 8 átomos de flúor a 2.33Å. Um segundo e largo pico aparece na região de R de 3 a 4 Å, o qual está relacionado as contribuições dos cátions segundos vizinhos mais próximos. Em CdF_2 corresponde a 12 átomos de cádmio localizados a 3.83Å do átomo central.

Em β-PbF_2 o primeiro pico, a aproximadamente 2Å (não corrigido) corresponde a primeira esfera de coordenação do chumbo, composta por 8 átomos de flúor a 2.57Å. O segundo, a aproximadamente 4.1Å corresponde a 12 átomos de chumbo a 4.19Å e 24 átomos de flúor a 4.91Å do átomo de chumbo central. Pode-se observar, em ambas as bordas de absorção, drásticas mudanças no perfil das curvas |F(r)| das amostras binárias, com a variação da quantidade de cádmio. Em particular, nas duas bordas estudadas, o

segundo pico, relativo à contribuição catiônica é deslocado a distâncias maiores quando a concentração de cádmio diminui. Esta mudança com *x* indica um aumento da distância média entre os dois cátions mais próximos na rede FCC. Este resultado concorda plenamente com os resultados de difração de raios X, os quais evidenciam um aumento do parâmetro de malha *a* com o aumento de *x*. Além disso, em ambas as bordas, esta contribuição catiônica aparece mais intensa quando a quantidade de cádmio diminui. Isto resulta da substituição dos átomos de chumbo por átomos de cádmio na rede catiônica.

A Figura 45 mostra um exemplo da simulação da primeira esfera de coordenação dos átomos de cádmio, para a amostra $Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$, e a Tabela 21 reúne os parâmetros estruturais obtidos.

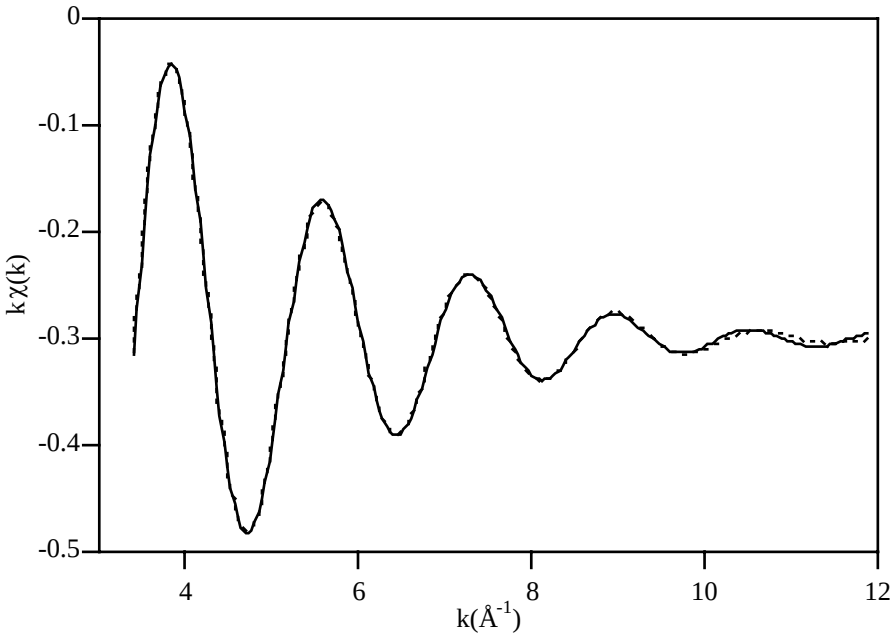


Figura 45: Simulações da primeira esfera de coordenação do cádmio, na amostra $Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$.

	$Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$	$Cd_{0.3}Pb_{0.7}F_2$	$Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$
N	6.7	7.5	6.5
σ(Å)	0.107	0.101	0.107
R(Å)	2.29	2.31	2.33
ΔE_O(eV)	1.5	1.7	-0.2
ρ	$8.1x10^{-4}$	$1.0x10^{-3}$	$1.3x10^{-3}$

Tabela 21: Resultados da análise EXAFS na borda KCd das amostras do sistema $Cd_xPb_{1-x}F_2$.

Uma substituição progressiva de átomos de chumbo por átomos de cádmio na segunda esfera de coordenação do chumbo foi considerada nas simulações dos dados EXAFS obtidos na borda L_{III} do chumbo como conseqüência da formação de soluções sólidas homogêneas $Cd_xPb_{1-x}F_2$. O número de coordenação total na segunda esfera de coordenação do chumbo foi fixado em doze cátions.

A Figura 46 mostra exemplos de simulações da primeira (a) e segunda (b) esferas de coordenação do chumbo, respectivamente, para a amostra com $x = 0.1$. Os parâmetros estruturais obtidos na borda L_{III} Pb estão agrupados na Tabela 22 para a primeira (átomos de flúor a aproximadamente 2.5Å do átomo absorvedor Pb) e segunda (átomos de chumbo, flúor e cádmio, entre 3.9 e 4.8Å do átomo central Pb) esferas de coordenação.

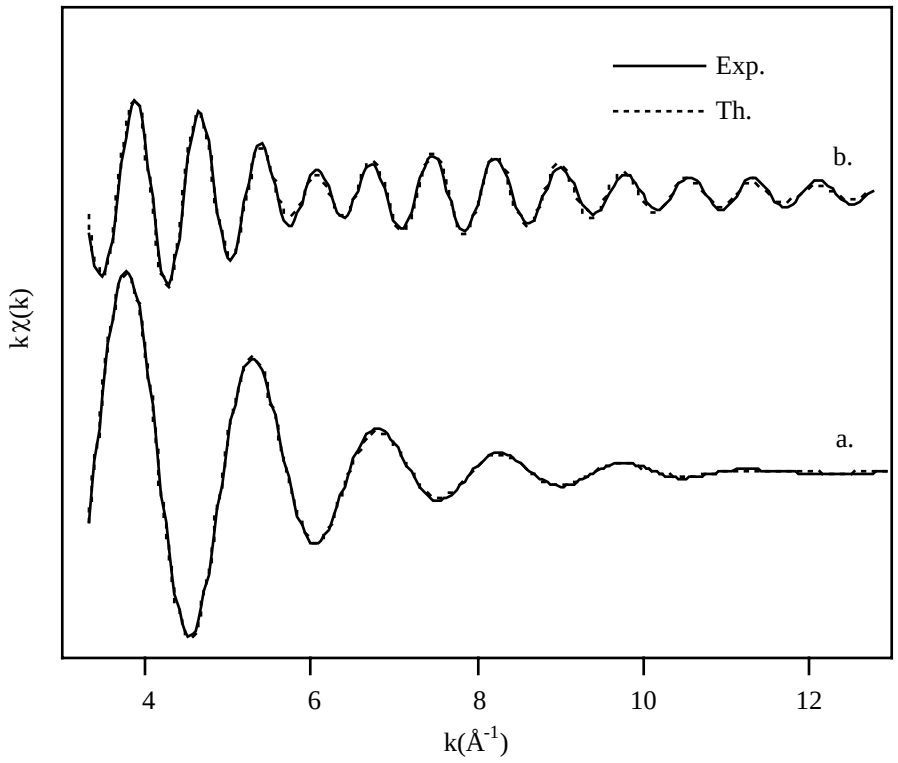


Figura 46: Exemplos das simulações da primeira (a) e segunda (b) esferas de coordenação do chumbo, na amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$.

		$Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$	$Cd_{0.3}Pb_{0.7}F_2$	$Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$
N	Pb-F	8.1	8.0	8.0
	Pb-Cd	1.7	3.5	5.9
	Pb-Pb	10.3	8.5	6.1
	Pb-F	25.0	22.4	13.6
σ (Å)	Pb-F	0.126	0.140	0.146
	Pb-Cd	0.089	0.117	0.122
	Pb-Pb	0.104	0.129	0.203
	Pb-F	0.126	0.140	0.138
R (Å)	Pb-F	2.56	2.54	2.52
	Pb-Cd	4.03	4.00	3.94
	Pb-Pb	4.19	4.16	4.09
	Pb-F	4.81	4.69	4.63
ΔE_0 (eV)	Pb-F	-0.1	-2.2	-0.6
	Pb-Cd	5.1	2.8	1.2
	Pb-Pb	2.8	2.0	3.7
	Pb-F	-0.6	-4.4	-4.5
ρ	Primeira esfera	4.8×10^{-4}	2.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}
	Segunda esfera	1.4×10^{-2}	7.7×10^{-3}	1.5×10^{-2}

Tabela 22: Resultados da análise EXAFS na borda $L_{III}Pb$ das amostras do sistema $Cd_xPb_{1-x}F_2$.

II.4.5. Discussões

A relação linear do parâmetro de malha *a* em função de *x*, observada na Figura 40, concorda perfeitamente com os resultados apresentados em [88], confirmando assim a obtenção de soluções sólidas homogêneas pelo procedimento adotado.

Os resultados obtidos através da Espectroscopia de espalhamento Raman são comparados aqui com aqueles apresentados na literatura [87-89]. Em β-PbF_2 e CdF_2 as bandas observadas respectivamente a 254 e 317 cm^{-1} são atribuídas a modos localizados com simetria T_{2g} e relacionados a estiramentos simétricos do poliedro $[MF_8]$ (M= Pb, Cd). O fato da banda observada para o PbF_2 ser mais larga está relacionado a defeitos na rede dos íons fluoretos. Estes defeitos são também responsáveis pela baixa temperatura de transição de fase ordem-desordem, a qual está relacionada às propriedades superiônicas [87]. Com a progressiva substituição de átomos de chumbo por átomos de cádmio na rede cristalina, a Figura 41 mostra claramente o deslocamento (para números de onda maiores) e alargamento desta banda. As larguras das bandas observadas aqui também estão de acordo com os resultados mostrados por Kosacki [87]. Deve ser mencionado aqui que melhores propriedades de condução iônica foram observadas em composições apresentando também bandas largas nos espectros Raman. De fato, a distribuição aniônica nestes compostos não é tão ordenada. Em outras palavras, a cadeia catiônica possui a forma cúbica de face centrada (FCC), enquanto que a distribuição aniônica sofre perturbações locais, a qual resulta nas propriedades físicas observadas, tal como condutividade iônica. A banda larga e de baixa intensidade a 138 cm^{-1} nas amostras com x= 0.5 e 0.6 foi também observada na mesma região de concentração por

Ciepielewski e Kosacki [89]. Eles atribuíram esta banda a modos induzidos pela desordem interna observada nestas amostras.

Este tipo de solução sólida pode ser dividida em duas principais classes, de acordo com o comportamento vibracional apresentado: aquelas apresentando um comportamento de um modo ("one-mode behavior") e aquelas apresentando um comportamento de dois modos ("two-mode behavior") [89]. No primeiro caso apenas um modo vibracional é observado com energia variando continuamente com a composição, como na evolução da energia do modo T_{2g} discutido acima. No comportamento de dois modos, duas bandas próximas àquelas dos fluoretos puros deve ser observada. Ciepielewski e Kosacki não apresentam resultados para as composições com x= 0.1 e 0.2. Entretanto, no outro extremo do diagrama de composições (correspondente a x= 0.74 e 0.55) eles observaram claramente um comportamento de dois modos. Apesar de não termos preparado amostras com as composições extremas preparadas em [89], nosso espectro apresentado para a composição x= 0.6 é bastante semelhante àquele apresentado em [89] para a composição x= 0.55. De fato a assimetria observada neste espectro e também no espectro da amostra com x= 0.5 sugere um comportamento de dois modos. Os espectros podem ser deconvoluídos em duas componentes gaussianas como mostrado na Figura 42. A assimetria observada é bem reproduzida pelas contribuições a 240 e 280 cm^{-1}. Estes componentes podem referir-se aos modos vibracionais do PbF_2 e CdF_2 contribuindo para o resultado experimental.

Nas amostras com x= 0.1 e 0.2, os espectros Raman mostram uma banda intensa a 302 cm^{-1}. Esta banda pode ser incluída na discussão do comportamento de dois modos descrito acima. Entretanto, a intensidade pronunciada de uma eventual componente do

CdF_2 nas amostras ricas em PbF_2 não está totalmente esclarecida. De fato, os resultados de difração de raios X mostram linhas extras para estas composições, em adição aos picos da solução sólida cúbica. Desta forma, para determinarmos se a contribuição a 302 cm^{-1} no espectro Raman das amostras com x= 0.1 e 0.2 é proveniente de uma fase contaminante ou de um comportamento de dois modos obedecido por estes compostos, foram efetuadas medidas de micro Raman na amostra com x=0.1. Os experimentos foram feitos no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos com equipamento micro Raman Jobin-Yvon, modelo T64000 equipado com triplo monocromador e acoplado a um detetor do tipo CCD. Foi utilizada a linha 488,0nm do laser de íons de argônio com potência de aproximadamente 100mW, como fonte de excitação. Os espectros foram obtidos observando-se a radiação espalhada a 180^o da radiação inicidente através de objetiva 50x de um microscópio Olympus BX40. A amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$ apresenta-se na forma de lâminas amarelas as quais, observadas sob microspópio óptico, revelam a existência de pequenas regiões incolores. Análises de espalhamento Raman nestas regiões incolores fornecem espectros dominados apenas pela banda mais larga, centrada a 256 cm^{-1}, enquanto que a região amarela fornece um espectro idêntico àquele mostrado Figura 41. Desta forma, atribuímos a banda fina a 302 cm^{-1} nas amostras com x=0.1 e 0.2 à ocorrência de contaminação por CdO. A coloração amarelada destas amostras também deve ser atribuída a este fator. A concentração deste óxido, proveniente de oxidação de CdF_2 pela atmosfera durante a fusão ou mesmo da contaminação do cadinho empregado, é muito pequena, uma vez que esta fase praticamente não é detectada por DRX, sendo observado apenas alguns picos, muito pouco intensos, na região de 2θ entre 26 e 30 graus, no difratograma da amostra com

x=0.1 (Figura 39). Entretanto, o sinal Raman do composto CdO deve ser muito mais intenso que aquele dos fluoretos, por ser um composto mais covalente. Novas sínteses de soluções sólidas de composições $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$ e $Cd_{0.2}Pb_{0.8}F_2$ foram efetuadas e amostras incolores transparentes foram obtidas, cujos espectros Raman não apresentam a banda a 302 cm^{-1}.

Uma análise cuidadosa da Figura 43, onde são observadas as curvas |F(r)| dos espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio, fornece interessantes informações sobre a segunda esfera de coordenação deste cátion nas amostras. A estrutura observada entre 3.2 e 4.5Å nas curvas |F(r)| das amostras ilustra, ainda que qualitativamente, a influência dos átomos de cádmio e chumbo na segunda esfera de coordenação do cádmio. Na amostra com *x*= 0.1, essa região de R é dominada por uma estrutura relativamente larga, centrada a aproximadamente 4.0Å. Esta estrutura apresenta também um ombro do lado de menor R. Na amostra com *x*= 0.3, esta estrutura aparece desdobrada, com máximos a aproximadamente 3.6 e 4.0Å, enquanto que na amostra com *x*= 0.5 apenas a estrutura a 3.6Å é observada. Deve-se observar aqui que o pico relativo a segunda esfera de coordenação do cádmio no fluoreto de cádmio apresenta seu máximo também em torno de 3.6Å. Através destas observações é possível atribuir a contribuição a 3.6Å na amostra com *x*= 0.5 a ligações Cd-Cd e aquela a 4.0Å na amostra com *x*= 0.1 a ligações Cd-Pb.

O perfil do primeiro pico, relativo a primeira esfera de coordenação do cádmio nas amostras, também fornece informações importantes. A intensidade deste pico na amostra com *x*= 0.1, mais fraca que aquela das amostras com *x*= 0.3 e 0.5, revela o amortecimento do sinal EXAFS desta amostra por um forte fator de Debye-Waller. De fato, os dados fornecidos pela Tabela 21 não permitem uma visualização clara deste

fenômeno, mas se fixarmos o valor do número de coordenação em oito nas amostras, observamos uma descontinuidade muito expressiva. A Tabela 23 mostra o resultado das simulações efetuadas com N=8 nas amostras estudadas.

	$Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$	$Cd_{0.3}Pb_{0.7}F_2$	$Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$
N	8.0	8.0	8.0
σ(Å)	0.121	0.106	0.130
R(Å)	2.29	2.31	2.33
ΔE_0(eV)	1.8	1.8	-0.2
ρ	$7.5x10^{-3}$	$2.2x10^{-3}$	$1.8x10^{-2}$

Tabela 23: Resultados da análise EXAFS na borda KCd das amostras do sistema $Cd_xPb_{1-x}F_2$, com o valor do número de coordenação fixo em 8 ânions.

Obviamente o fator residual ρ é prejudicado com esse procedimento, mas podemos comparar os valores dos fatores de Debye-Waller desta esfera de coordenação nas diferentes amostras sem a influência do número de coordenação, o qual atua de maneira oposta ao fator de Debye-Waller na amplitude do sinal EXAFS (cf. Apêndice I). Com o aumento de *x*, é esperado que haja um aumento na desordem aniônica, conforme indicam os espectros Raman das amostras. Isso é de fato observado nas amostras com *x*= 0.3 e 0.5, para as quais os valores dos fatores de Debye-Waller (Tabela 23) são de 0.106 e 0.121Å, respectivamente. Entretanto, para a amostra com *x*=0.1, o fator de Debye-Waller, obtido com N=8, foi de 0.130Å. Este valor indica uma desordem aniônica relativamente grande nesta amostra, a qual pode ser atribuída à presença de traços de CdO, responsável pelo aparecimento da banda estreita a 302 cm^{-1} nos espectros Raman das amostras com *x*=0.1 e 0.2.

A desordem aniônica e o papel desempenhado pelos átomos de cádmio na formação da solução sólida foram também revelados pelos resultados EXAFS obtidos na

borda L_{III} do chumbo. As análises EXAFS sugerem que, em todas as amostras, a primeira esfera de coordenação em torno dos átomos de chumbo é relativamente semelhante àquela do β-PbF_2 (ou seja, 8 átomos de oxigênio a 2.57Å). A desordem aniônica é refletida pela distância interatômica e o valor do fator de Debye-Waller desta esfera de coordenação: quando *x* aumenta, oito átomos de flúor são detectados em todas as amostras, mas a distância interatômica diminui (2.56Å para *x*=0.1 e 2.52Å para *x*=0.5), enquanto que o fator de Debye-Waller aumenta de 0.126 a 0.146Å. Este aumento no valor do fator de Debye-Waller concorda perfeitamente com o alargamento observado nas linhas Raman.

Em adição ao aumento da desordem aniônica com *x*, observa-se um aumento na desordem catiônica na segunda esfera de coordenação do chumbo, composta por átomos de chumbo, flúor e cádmio. Esta desordem é refletida nos perfis dos segundos picos das curvas |F(r)| (Figura 44), os quais sofrem drástica diminuição de intensidade quando *x* aumenta e é particularmente marcante na contribuição Pb-Pb, para a qual um forte aumento no fator de Debye-Waller é observado (Tabela 22). Considerando a segunda esfera de coordenação em torno dos átomos de chumbo, com o aumento da concentração de cádmio uma progressiva substituição de átomos de chumbo por átomos de cádmio é observada, indo de N= 1.7 átomos de cádmio na amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$, para N=3.5 em $Cd_{0.3}Pb_{0.7}F_2$ e N=5.9 em $Cd_{0.5}Pb_{0.5}F_2$. De fato, assumindo-se uma solução sólida homogênea, segundo a lei de Vegard, espera-se uma coordenação do tipo:

$10CdF_2$-$90PbF_2$ = 1.2 Cd (0.1*12) : 10.8 Pb (0.9*12)

$30CdF_2$-$70PbF_2$ = 3.6 Cd (0.3*12) : 8.4 Pb (0.7*12)

$50CdF_2$-$50PbF_2$ = 6 Cd (0.5*12) : 6 Pb (0.5*12)

Os valores de N mostrados na Tabela 22 concordam razoavelmente com estes valores teóricos. As distâncias interatômicas Pb-Cd mais curtas (comparadas com Pb-Pb) são explicadas pela diferença dos raios atômicos: R_{Pb}=145pm; R_{Cd}=121pm [91].

II.4.6. Conclusões sobre o sistema fluoreto de chumbo e cádmio

Soluções sólidas de fluoretos de cádmio e chumbo foram preparadas por hiper-resfriamento do líquido. O parâmetro de malha *a* sugere uma solução sólida contínua do tipo $Pb_{1-x}Cd_xF_2$, com uma variação linear do parâmetro cúbico entre o valores conhecidos para CdF_2 (5.94Å) e PbF_2 (5.39Å). Os espectros Raman mostram que o modo ativo T_{2g} ocorrendo a 256 cm^{-1} para o PbF_2 é deslocado e alargado com o aumento da concentração de cádmio. Nas amostras com $0.3 \leq x \leq 0.6$ apenas esta banda larga é observada. Um comportamento de dois modos pode ser proposto por desconvolução gaussiana. Com o aumento de *x*, uma grande desordem aniônica foi claramente observada nos resultados Raman e EXAFS. Particularmente, os resultados obtidos na borda K do cádmio da amostra com *x*=0.1 revelaram uma grande desordem aniônica na primeira esfera de coordenação. Este resultado pode estar relacionado à banda estreita a 302 cm^{-1}, encontrada nos espectros Raman das amostras com *x*=0.1 e 0.2, atribuída à presença de traços de CdO, proveniente de oxidação do fluoreto ou contaminação externa. De acordo com DRX, os estudos EXAFS revelam que átomos de chumbo são substituídos por átomos de cádmio na segunda esfera de coordenação da rede FCC do chumbo.

CAPÍTULO III: CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo principal deste trabalho foi a determinação das características estruturais de vidros e vitrocerâmicas contendo os fluoretos PbF_2 e CdF_2 em associação a óxidos conhecidos tradicionalmente como formadores de vidros: SiO_2, B_2O_3 e TeO_2. Vidros muito estáveis frente à cristalização, porém com um alto grau de higroscopicidade foram obtidos também no sistema P_2O_5-PbF2-CdF_2. Foi observado que praticamente todas as amostras deste sistema foram atacadas ou completamente liquefeitas pela ação da humidade atmosférica, excessão feita para a amostra de composição molar $50P_2O_5$-$30PbF_2$-$20CdF_2$, a qual não sofreu ataque higroscópico entre a síntese (julho de 1997) e o período de desenvolvimento desta tese. Outros sistemas relacionados foram também sintetizados e estudados, como foi mostrado para os vidros TeO_2-PbO e soluções sólidas PbF_2-CdF_2.

Para o estudo estrutural, as técnicas de difração de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) foram as ferramentas utilizadas. Análises térmica (DSC) e química (ICP-AES) foram também utilizadas no estudo.

De maneira geral, foi determinado o caráter de formador de rede vítrea apresentado pelo cádmio, presente nestes vidros principalmente na forma de óxido, proveniente da reação entre CdF_2 e o óxido empregado, com a produção também de fluoretos voláteis MF_n.

Nos sistemas SiO_2-PbF_2-CdF_2 e B_2O_3-PbF_2-CdF_2 a principal fase cristalina presente após tratamento térmico foi identificada como sendo o fluoreto cúbico β-PbF_2. A presença de íons Er^{3+} na composição do vidro favorece a cristalização desta fase. Além

de atuar como um agente nucleante para a fase β-PbF_2, os átomos de érbio apresentam a importante característica de se concentrarem principalmente na fase cristalina. Conforme será apresentado no Apêndice II, as características espectroscópicas deste íon Lantanídeo são aquelas apresentadas para um ambiente cristalino.

Uma grande desordem aniônica foi identificada nos materiais estudados, principalmente na primeira esfera de coordenação do chumbo. Esta desordem foi encontrada inclusive nas amostras contendo PbF_2 cristalino, conforme mostrou os resultados EXAFS nas amostras de fluoroboratos, nas quais a cristalização desta fase cúbica aparece menos intensa que no sistema fluorosilicato.

Na amostra cristalizada de fluorosilicato de chumbo e cádmio não dopado foi detectado a ocorrência de uma solução sólida cúbica entre os fluoretos PbF_2 e CdF_2. Foi possível a identificação do papel do cádmio na formação desta solução sólida: átomos de cádmio substituem átomos de chumbo na segunda esfera de coordenação da rede FCC do chumbo. Um estudo mais aprofundado nestas soluções sólidas foi efetuado em amostras $Cd_xPb_{1-x}F_2$ preparadas com $0.1 \leq x \leq 0.6$. Um alto grau de desordem aniônica foi observado e os resultados Raman obtidos são comparáveis àqueles encontrado na literatura. A substituição de átomos de chumbo por átomos de cádmio foi perfeitamente reproduzida pelos resultados EXAFS e os valores dos números de coordenação, assim como a evolução do parâmetro de malha *a*, confirmaram a obtenção de soluções sólidas homogêneas. Pode-se controlar a cristalização desta solução sólida no sistema fluorosilicato com a adição de pequena quantidade (1%) de ErF_3 na composição do vidro.

No sistema fluoroborato de chumbo e cádmio, ao contrário, nenhuma fase relacionada a este tipo de solução sólida foi identificada. Entretanto, com o

prolongamento do tratamento térmico, observa-se a ocorrência de um arranjo catiônico na segunda esfera de coordenação do cádmio. Na amostra dopada, esta organização da rede do cádmio é menos intensa que naquela não dopada.

No sistema fluorotelurito de chumbo e cádmio, foi possível a obtenção de uma vitrocerâmica transparente, na qual a fase cristalina é o telurito de chumbo $PbTe_3O_7$. Esta mesma fase também fornece uma vitrocerâmica transparente através de tratamento térmico do vidro binário de composição $90TeO_2$-10PbO. Experimentos de cristalização em outras amostras do sistema TeO_2-PbO estão atualmente em fase de execussão. De fato, resultados EXAFS evidenciaram a presença de átomos de telúrio na segunda esfera de coordenação do chumbo nas amostras vítreas de composição $90TeO_2$-10PbO e $70TeO_2$-30PbO (assim como nas amostras T e TT1), indicando a formação da fase $PbTe_3O_7$ nestes vidros durante a síntese.

Com o aumento da temperatura do tratamento térmico da amostra de composição $80TeO_2$-$10PbF_2$-$10CdF_2$ foi possível a visualização da decomposição da fase $PbTe_3O_7$ resultando na fase tetragonal do óxido de telúrio, α-TeO_2.

O estudo da geometria de coordenação do telúrio indicou que, nas amostras do sistema fluorotelurito de chumbo e cádmio, a estrutura predominante é a bipirâmide trigonal [TeO_4:], porém, com uma relativa quantidade da forma pirâmide trigonal [TeO_3:] associada. Nos vidros binários TeO_2-PbO e TeO_2-PbF_2 foi possível a visualização da mudança deste poliedro de coordenação, passando de [TeO_4:] nas composições ricas em óxido de telúrio para [TeO_3:] com o aumento da quantidade de modificador. Os resultados de análise térmica revelaram que o efeito “modificador” exercido pelo fluoreto de chumbo é mais intenso que aquele do óxido de chumbo.

APÊNDICE I

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

EXAFS

Apêndice I.

Espectroscopia de absorção de raios X

As oscilações EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) foram observadas nos espectros de absorção de raios X pela primeira vez em 1920 por Fricke e Hertz, mas somente nos anos 1970 foi proposta a primeira formulação matemática e um método de análise das oscilações por transformada de Fourier [92,93]. Esta técnica teve seu desenvolvimento mais importante nos últimos vinte anos, graças ao aparecimento da luz síncrotron, que fornece um fluxo de fótons X com intensidades de três ou mais ordens de grandeza maiores que os tubos de raios X típicos. Isso permitiu diminuir o tempo de aquisição e abaixar os limites de concentração na detecção dos elementos químicos.

A oscilação EXAFS é a estrutura fina no coeficiente de absorção que começa após uma borda de absorção se estendendo tipicamente a 1000 eV além desta borda, como indicado na Figura 47 para a borda K do cádmio. Próximo à borda de absorção também existe uma estrutura fina (X-ray Absorption Near-Edge Structure - XANES), mas devido à interação do fotoelétron ejetado com o potencial dos átomos vizinhos ser ainda forte nesta região, a aproximação de espalhamento simples do EXAFS não pode ser assumida.

A técnica EXAFS tem tido grande aplicabilidade nas mais diversas áreas na determinação do arranjo atômico em várias classes de materiais cujas estruturas são impossíveis de determinar por técnicas convencionais, como a difração de raios X.

Na técnica EXAFS, ordem a longa distância não é requerida, de forma que materiais não-cristalinos e cristalinos possam ser tratados sob as mesmas condições.

Além disso, o arranjo atômico local pode ser determinado ao redor de cada tipo de átomo separadamente. A obtenção experimental de espectros EXAFS é relativamente fácil e rápida, podendo ser efetuada em qualquer estado da matéria, seja ela sólida, líquida ou gasosa e a informação estrutural fornecida pela técnica EXAFS é obtida por uma análise simples e direta. O objetivo deste Apêndice não é a apresentação de toda teoria da absorção de raios X, mas fornecer ao leitor as chaves necessárias para a compreensão dos princípios fundamentais e dos procedimentos adotados no tratamento dos dados. Remetemos o leitor, por exemplo, as referências [50-52] para informações mais detalhadas sobre esta técnica.

1. Princípios

O método consiste em medir o coeficiente de absorção μ da amostra em função da energia da radiação incidente. Em modo de transmissão, μ é definido pela lei de Beer-Lambert:

$$I=I_O \exp(-\mu x), \quad (1)$$

onde I_O e I correspondem respectivamente à intensidade do feixe incidente e transmitido, e x à espessura da amostra (Figura 47).

Para um dado átomo, o coeficiente de absorção μ apresenta aumentos bruscos à certos valores de energia, chamados bordas de absorção. O valor de E_O da energia de uma borda de absorção, ou energia de Fermi, depende da natureza do átomo estudado. Nesta energia, produz-se uma transição eletrônica de um nível interior (1s para a borda K ou L_I , 2p para as bordas L_{II} ou L_{III}) para um estado excitado.

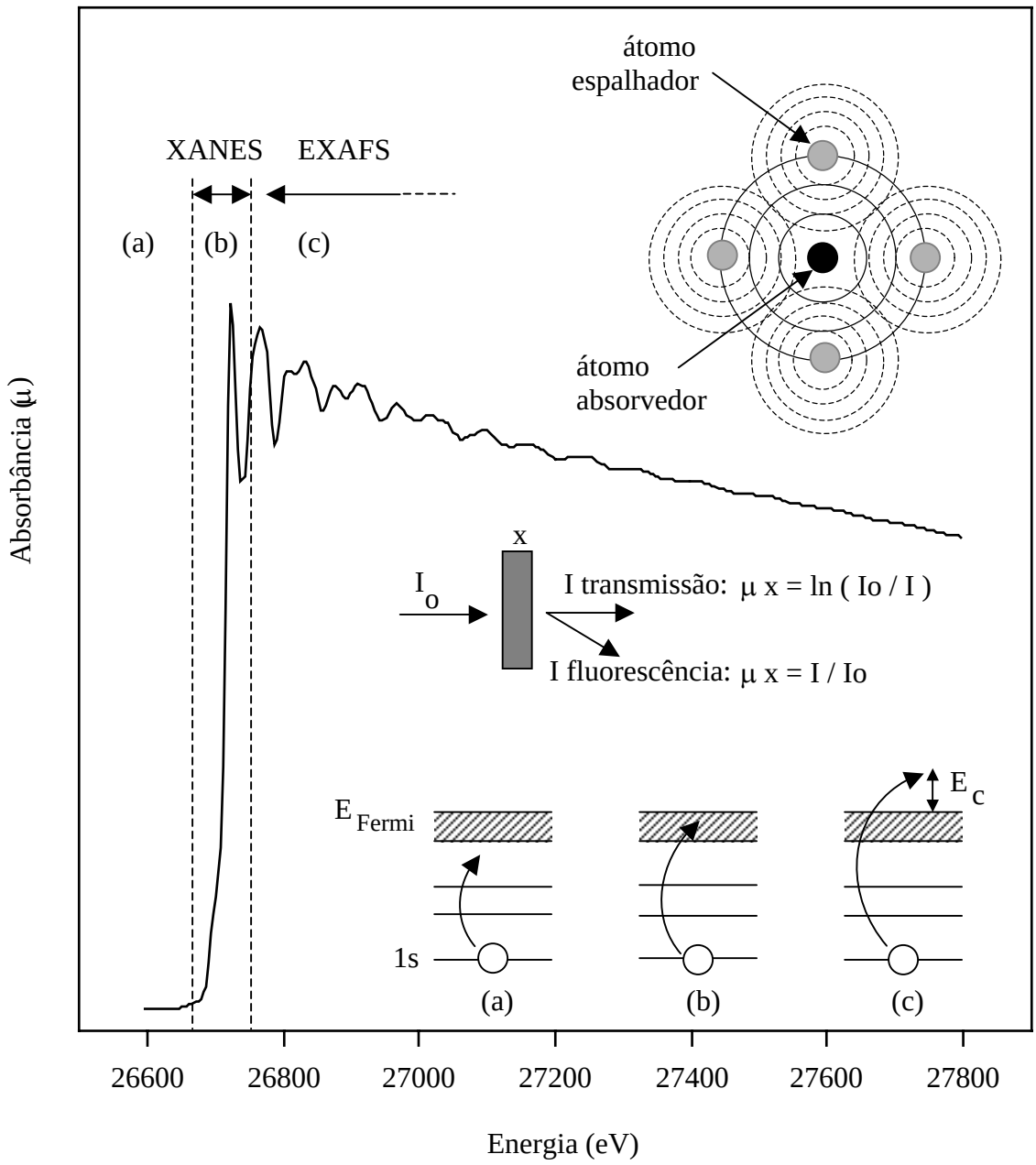


Figura 47: Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X, exemplo de um espectro da borda K do cádmio para o composto cristalino CdF_2.

1.1. A região XANES

Para $E < E_O$, o elétron passa de seu estado fundamental a um estado eletrônico excitado situado abaixo do nível de Fermi (Figura 47(a)). A análise desta zona fornece informações sobre a estrutura eletrônica do átomo estudado. Para $E_O < E < E_O$ + 20-50eV, o elétron é ejetado para o contínuo mas sua energia cinética $E_C = h\nu - E_O$ ainda é relativamente baixa (Figura 47(b)), e seu percurso livre médio é grande (várias dezenas de ângstrons). Assim, a onda associada ao fotoelétron possui um grande domínio espacial, e podem produzir-se fenômenos de difusão múltipla com os átomos vizinhos.

1.2. A região EXAFS

Para E_O + 50 eV < E < E_O + 1000 eV, a energia cinética do fotoelétron é alta o suficiente para que ele seja considerado como livre (Figura 47(c)). No caso de um gás monoatômico, o átomo está isolado e a diminuição de μ após a borda é monótona. Por outro lado, em compostos, a esfera de coordenação do átomo estudado contém outros átomos. A onda eletromagnética associada ao fotoelétron é espalhada por estes átomos e interfere com a onda emergente, o que dá origem às oscilações EXAFS (Figura 47). O estudo destas oscilações fornece informações estruturais sobre a vizinhança do átomo estudado, por exemplo a distância, a natureza e o número de vizinhos, e o grau de desordem nas camadas de átomos que cercam o átomo absorvedor.

2. Formalismo

Considerando a transição de natureza dipolar, a interação radiação-matéria pode ser descrita pela regra de ouro de Fermi. A probabilidade de transição é dada por:

$$P = 4\pi^2 n \alpha \mathrm{h}\omega \sum_{i,f} \left| \langle f_i | \vec{\varepsilon} . \vec{r} | f_f \rangle \right|^2 \delta\left(E_i + \mathrm{h}\omega - E_f\right), \tag{2}$$

onde

$\Rightarrow P$ é definido como a densidade de probabilidade por unidade de tempo

$\Rightarrow n$ é a densidade de átomos considerados;

$\Rightarrow f_i$ e f_f são as funções de onda do elétron no estado inicial e final, respectivamente;

$\Rightarrow \vec{\varepsilon}.\vec{r}$ é o hamiltoniano de interação radiação-matéria na aproximação dipolar, produto escalar do campo elétrico do fóton e do vetor posição do fotoelétron.

A equação EXAFS, no formalismo de onda plana com a aproximação de espalhamento simples, pode ser escrita como a soma de uma série de senóides amortecidos [96,97]:

$$k\chi(k) = -S_o^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \phi_i(\pi, k) \sin\left[2kR_i + \varphi_i(k) + 2\delta_c(k)\right], \tag{3}$$

com

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{\mathrm{h}^2}\left(h\nu - E_o\right)}, \tag{4}$$

onde m_e é a massa do elétron, $h\nu$ a energia do fóton incidente e E_O a energia de ionização do elemento absorvedor. S_o^2 é um termo de redução de amplitude devido a efeitos multi-eletrônicos, N_i é o número de vizinhos do tipo i situados à distância R_i do átomo absorvedor, $|\phi_i(\pi, k)|$ é a amplitude de espalhamento da onda por um átomo do

tipo *i*. σ_i é o fator de Debye-Waller. O termo $exp\left(-2\sigma_i^2 k^2\right)$ é um termo de amortecimento devido a duas causas: vibrações térmicas e desordem estatística do material. Para um sólido, o fator de Debye-Waller se escreve $\sigma^2 = \sigma_{estat}^2 + \sigma_{vib}^2$. O fator de Debye-Waller σ fornece informações sobre a distribuição de distâncias em torno do átomo considerado. Assim, se um átomo espalhador está a uma distância radial *R* do absorvedor, a probabilidade de encontrá-lo em torno desta posição é dada pelo valor de σ. Quanto maior for este fator, mais larga será a distribuição. $\lambda(k)$ é o percurso livre médio do elétron. O termo $exp(-2R_1/\lambda(k))$ é igualmente um termo de amortecimento do sinal devido a perdas por espalhamento inelástico. Durante a trajetória átomo absorvedor-átomo espalhador-átomo absorvedor, a onda associada ao fotoelétron sofre uma defasagem causada pelo potencial dos dois átomos $\Phi_{ci}=(\varphi_i(k)+2\delta_c(k))$. $\delta_c(k)$ é a função de defasagem da onda associada ao fotoelétron pelo potencial do átomo central *c* e $\varphi_i(k)$ é a função de defasagem da onda associada ao fotoelétron pelo potencial do átomo vizinho *i*.

2.1. Aproximações

É importante observarmos aqui que o formalismo apresentado é baseado em várias aproximações:

- A transição é de natureza dipolar.
- O elétron é ejetado do nível 1s.
- As funções de onda f_1 e f_f são monoeletrônicas: apenas o fotoelétron ejetado do nível 1s participa do processo de absorção, não havendo interação entre os elétrons.

- A onda espalhada é uma onda plana.
- A distribuição de distâncias é representada por uma distribuição gaussiana.
- A interação entre o fotoelétron e o átomo vizinho é um espalhamento simples, ou seja, o trajeto do fotoelétron é restrito à um percurso de ida e um percurso de volta entre os átomos absorvedor e espalhador.

3. Análise dos dados

3.1. Extração do espectro EXAFS

Durante um experimento EXAFS, os dados registrados são I_0, a intensidade da radiação antes da amostra, e I, a intensidade da radiação após sua passagem pela amostra. O coeficiente de absorção μ é dado pela equação (1) em modo transmissão e por $\mu x = I/I_0$ em modo de detecção por fluorescência (Figura 47).

O coeficiente μ medido contém uma componente devido à matriz (μ_0) e uma outra devido ao átomo absorvedor (μ_1) isolado. Assim, para obter a função de onda $\chi(E)$ utiliza-se a relação

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}. \qquad (5)$$

Após a borda de absorção, μ_0 pode ser determinado através de uma extrapolação linear da absorção medida antes da borda (Figura 48a). μ_1 é determinado utilizando-se uma função polinomial ou uma função spline (constituída por vários polinômios do terceiro grau adjacentes). Para podermos comparar espectros obtidos para várias amostras, é preciso escolher a posição da borda sempre da mesma maneira. Neste

trabalho, o valor de E_o é determinado como o valor mais próximo àquele tabelado para o elemento em estudo. A função de onda $\chi(E)$ assim obtida é então convertida em $\chi(k)$ segundo as equações (3) e (4) (Figura 48b). A função $\chi(k)$ é então multiplicada por uma potência de k (1, 2 ou 3) segundo a região do espectro a ser "privilegiada" (potência de k elevada para altos valores de k). O valor mais utilizado é n=3 [94].

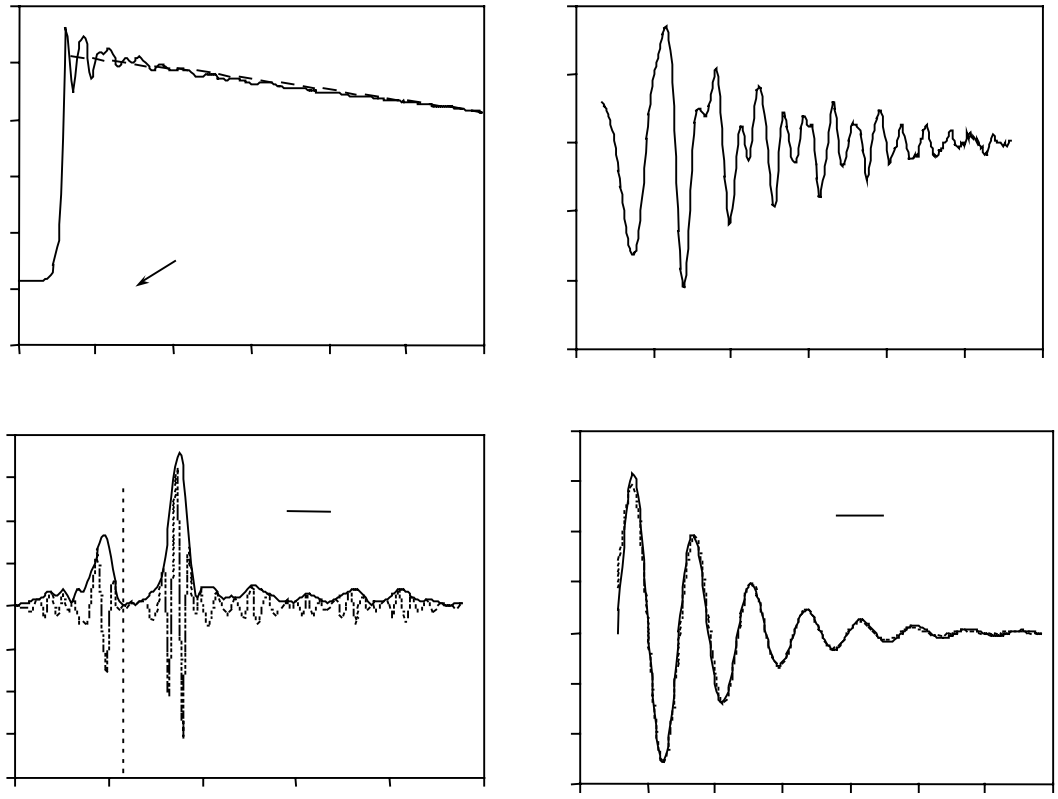


Figura 48: Etapas da extração e análise dos dados EXAFS.

A transformada de Fourier (TF) da função $k^n\chi(k)$ numa janela de apodisação permite passar do espaço recíproco em $Å^{-1}$ ao espaço real em Å (Figura 48c). A janela de Kaizer minimiza os efeitos de picos parasitas, sem sentido estrutural, sem afetar de forma significativa a amplitude dos picos. A função de distribuição radial (FDR) obtida,

que é o módulo das partes real e imaginária da TF, permite então a visualização das esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor. Deve-se notar que as distâncias obtidas são deslocadas em relação às distâncias reais devido aos termos de defasagem δ_c e φ_i da função seno (Equação 3) e por isso diz-se que esta é uma *pseudo* função de distribuição radial.

3.2. Simulação numérica

Para determinar as distâncias interatômicas *R*, a natureza e o número de vizinhos *N* e o fator de Debye-Waller σ de cada esfera de coordenação, simula-se numericamente a função $k\chi(k)$ experimental com sua expressão teórica (Equação 3). Para isso, um certo número de termos deve ser conhecido: o percurso livre médio $\lambda(k)$ para cada esfera de coordenação, as funções de amplitude de espalhamento $|\phi_i(\pi, k)|$ e de defasagem $\varphi_i(k)$ de cada átomo *i*, e a função de defasagem do átomo central $\delta_C(k)$. Estes termos devem ser extraídos à partir de espectros de materiais de referência, para os quais as estruturas devem ser a mais próxima possível àquela do material desconhecido, ou então, calculados de forma teórica.

Três tipos de funções de amplitude e de defasagem calculadas *ab initio* são disponíveis: (1) as funções tabeladas por Teo e Lee [95], calculadas utilizando a aproximação de onda plana; (2) as funções de McKale [96], as quais utilizam a aproximação de onda esférica e ignoram a dependência em energia do elétron. Elas são calculadas para um par isolado de distância interatômica 2.5 e 4 Å, e são interpoladas para distâncias entre estes dois valores; (3) o programa FEFF [97], o qual permite

calcular as funções de amplitude, de defasagem e de percurso livre médio para uma dada estrutura. Ao contrário dos dois formalismos precedentes, FEFF calcula os potenciais moleculares por recobrimento dos potenciais de cada átomo e leva em conta a dependência em energia do elétron.

Porém, a extração das funções experimentais é sempre preferível em relação àquelas teóricas. Se as duas estruturas são próximas, a transferência das funções de amplitude, de defasagem e de percurso livre médio do composto padrão para material estudado é muito eficaz. Ainda, como o procedimento de extração do espectro EXAFS é o mesmo para os dois compostos, padrão e amostra, a precisão será maior. O uso de funções de fase e amplitude teóricas requer o teste destas funções em compostos de referências estruturalmente bem conhecidos, para a determinação da energia $E_0 + \Delta E_0$ e o parâmetro Γ, relacionado com o caminho livre médio do fotoelétron pela equação

$$\lambda(k) = k/\Gamma. \quad (6)$$

A simulação numérica pode ser feita sobre o espectro total $k\chi(k)$, mas é geralmente mais prático simular cada esfera de coordenação separadamente, pois o número de parâmetros a serem ajustados será menor. Para isso, isola-se a contribuição $k\chi(k)$ de cada esfera de coordenação filtrando por transformada de Fourier inversa (Figura 48c,d). O número de parâmetros ajustados não deve ser maior que o número de pontos independentes P_i dado pela fórmula de Nynquist: $P_i=2\Delta k\Delta R/\pi$, onde Δk e ΔR são as janelas nos espaços recíproco (janela de integração) e real (limites da transformada inversa de Fourier) para a esfera considerada.

3.2.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre o espectro calculado

Na expressão teórica EXAFS com a aproximação de espalhamento simples (Equação (3)), os parâmetros ajustáveis são:

- N_i: número de vizinhos,
- R_i: distância absorvedor-vizinhos,
- σ_i: fator de Debye-Waller,
- Γ: constante do percurso livre médio ($\lambda=k/\Gamma$),
- E: energia $h\nu$ dos fótons,
- E_0: energia de ionização,
- S_0^2: fator de escala.

Além, obviamente, das funções de fase e amplitude, as quais devem ser fornecidas para o par atômico em questão. A variação destes parâmetros modifica a amplitude e a fase do sinal EXAFS teórico. Informações estruturais quantitativas serão obtidas quando os parâmetros teóricos forem ajustados, de maneira coerente, fornecendo uma oscilação teórica mais próxima possível ao espectro experimental (Figura 48d). O afinamento constitui na minimização da função residual ρ:

$$\rho = \sum_i k_i \left[\chi_{\exp}(k_i) - \chi_{th}(k_i)\right]^2 / \sum_i k\chi_{\exp}(k_i)^2 \quad . \tag{6}$$

Os parâmetros que afetam a amplitude do sinal EXAFS são N_i, σ_i, Γ e S_0^2. Os parâmetros que modificam a fase intervêm na expressão $\sin\left[2kR_i + \varphi_{ci}(k) + 2\delta_c(k)\right]$. A fase pode variar modificando-se R_i ou k. A seguir analisaremos os efeitos da variação de cada parâmetro no perfil das oscilações EXAFS. Para simplificar, utilizaremos um sinal de uma única esfera de coordenação.

N_i e S_0^2

Os parâmetros N_i e S_0^2 atuam como parâmetros de escala. Este fator de amplitude (o produto $N_iS_0^2$) depende de R_i através da relação $S_0^2N_i / R_i^2$. Durante as simulações efetuadas neste trabalho, foi mantido o valor constante S_0^2=1. O efeito da variação de N é ilustrado na Figura 49.

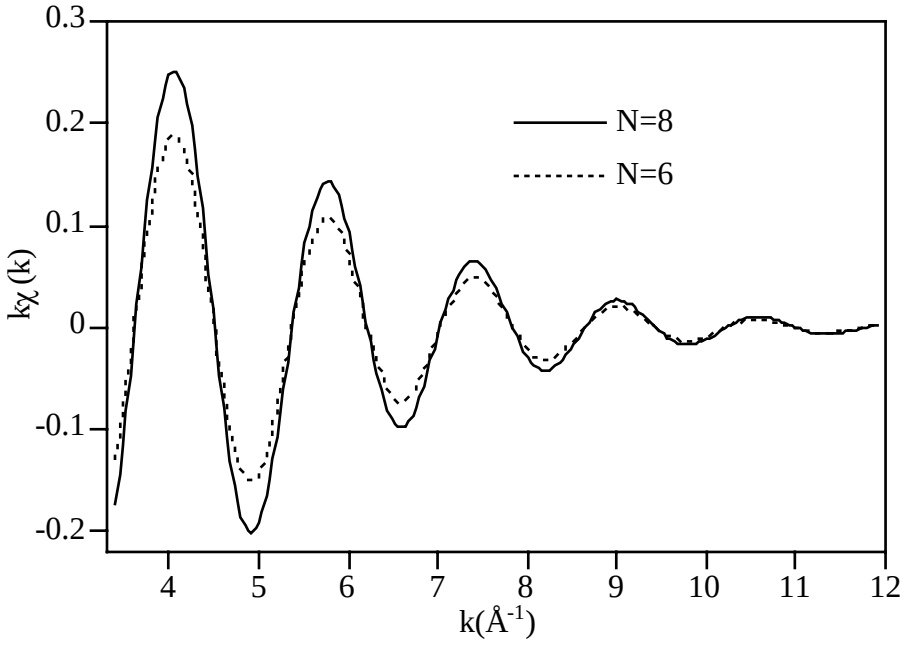


Figura 49: Influência de N sobre o espectro EXAFS

σ_i

O fator de Debye-Waller intervém na expressão $exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ e trata-se de um termo de amortecimento. A Figura 50 mostra um exemplo da influência deste fator numa curva EXAFS: quando σ_i aumenta, o amortecimento aumenta e então o sinal diminui, principalmente na região de altos valores de *k*.

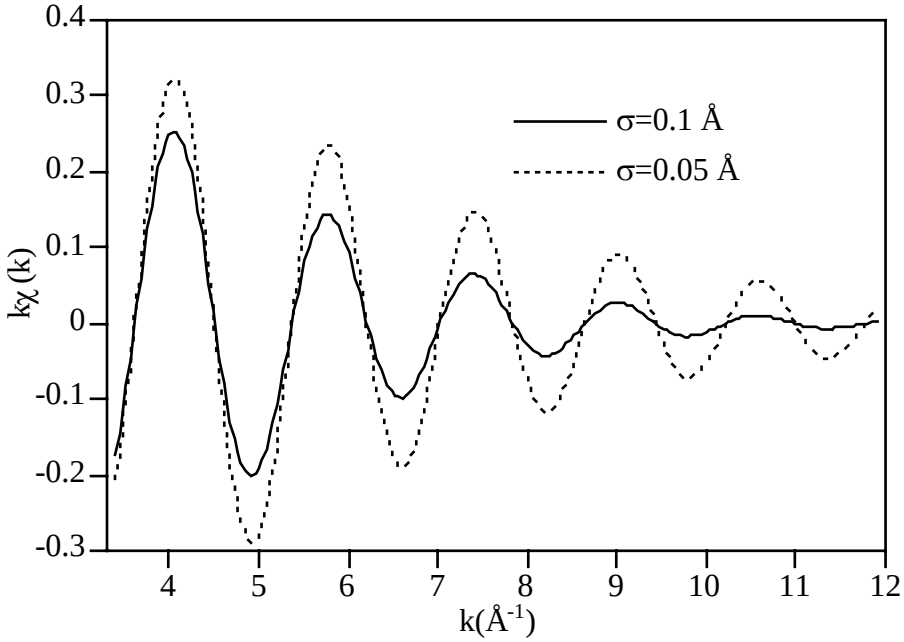


Figura 50: Influência de σ sobre o espectro EXAFS

Γ

A constante do percurso livre médio intervém na expressão $exp(-2R\Gamma / k)$. Um aumento de Γ provoca uma diminuição do sinal EXAFS, principalmente onde a exponencial é mais importante, a baixos valores de k. A Figura 51 ilustra o efeito da variação de Γ no sinal EXAFS.

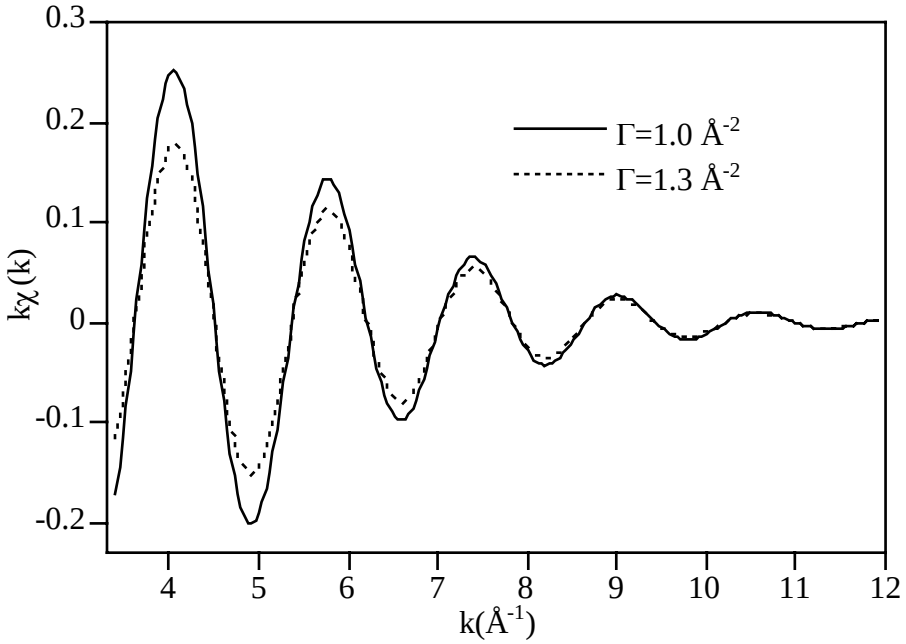


Figura 51: Influência de Γ sobre o espectro EXAFS

R_i

O efeito de uma modificação no valor de *R* atua no sentido de mudar a freqüência do sinal EXAFS. Quando *R* aumenta, a freqüência das oscilações EXAFS aumenta na totalidade do espectro, porém com um efeito muito mais pronunciado em regiões de grandes valores de *k* (Figura 52).

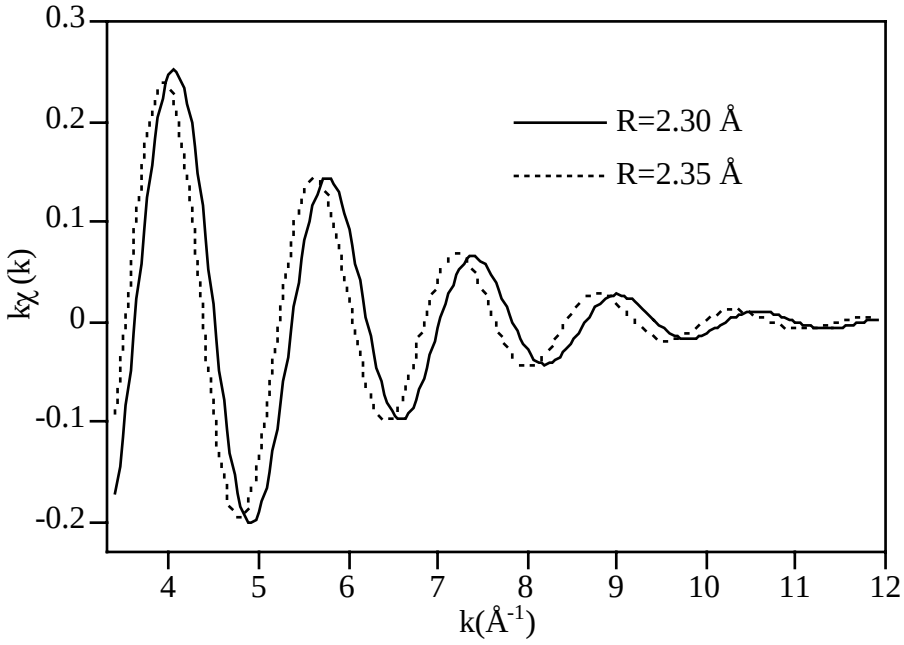


Figura 52: Influência de *R* sobre o espectro EXAFS

E_0

O efeito da variação de E_0 sobre o espectro é visualizado pela Equação (4):

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{\mathrm{h}^2}\left(h\nu - E_o\right)}. \qquad (4)$$

Consequentemente, variações de E_0 irão modificar a escala de k: a sensibilidade na variação de k é maior em regiões de baixos valores de k e uma variação ΔE_0 positiva conduz à uma contração, ou seja, a um aumento da freqüência do espectro teórico. A Figura 53 ilustra o efeito deste parâmetro nas oscilações EXAFS.

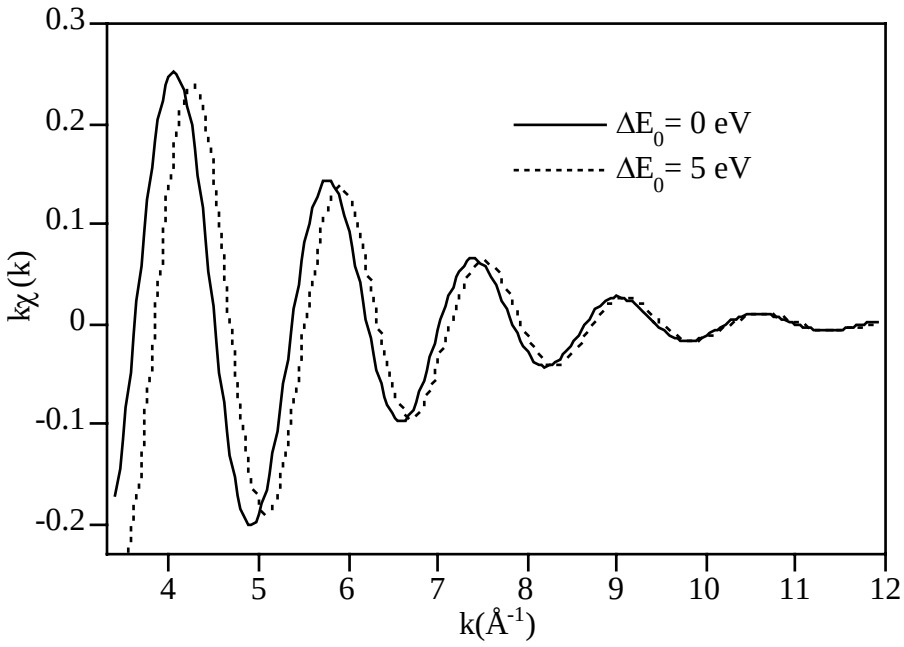


Figura 53: Influência de E_0 sobre o espectro EXAFS

Desta forma, durante uma simulação de um espectro EXAFS experimental, o processo de afinamento dos parâmetros deve ser efetuado através de uma série de tentativas analisando-se os vários valores possíveis para os parâmetros. A solução final deverá corresponder à melhor escolha entre as diferentes soluções matemáticas obtidas, devendo, obviamente, representar um resultado fisicamente aceitável.

3.3. Natureza e identificação dos átomos espalhadores

Conforme já mencionado neste apêndice, a determinação das informações estruturais, tais como o número de coordenação N_i, a distância interatômica R_i e o fator de Debye-Waller σ_i, exige um conhecimento detalhado das funções de fase $\Phi_{ci}(k)$ e amplitude $\phi_i(k)$ de espalhamento da onda associada ao fotoelétron. No ítem anterior (*3.2.1.*) observamos também que a formulação básica da equação EXAFS (eq. 3) contém dois conjuntos de variáveis correlacionadas a estas funções: os parâmetros que modificam a fase (R_i e E_o) e aqueles que atuam na amplitude do sinal (N_i, σ_i, Γ e S_o^2). Além disso, como será mostrado nesta sessão, o perfil das curvas de fase e amplitude em função do vetor de onda k pode permitir a diferenciação de elementos ou identificação de elementos desconhecidos.

A Figura 54 mostra as funções de amplitude de espalhamento dos átomos de flúor, cádmio e chumbo, em função de k, calculadas através das funções tabeladas por McKale [55]. Para átomos leves (Z≤10), ϕ_i possui seu valor máximo em baixos valores de k (≤3Å^{-1}), após o qual uma função decrescente monótona é observada. Esse perfil reflete o fato de que, após exceder a energia de ionização da camada mais profunda (elétron 1s para a camada K), o fotoelétron sofre influência principalmente do potencial

nuclear do átomo espalhador. A baixos valores de *k*, a função de amplitude diminui rapidamente com Z. Nota-se que quando o número atômico *Z* aumenta, a amplitude de espalhamento em grandes valores de *k* aumenta, e que existem 'picos' e 'vales' nestas funções, os quais variam em número e intensidade quando *Z* aumenta. Os picos nas curvas de amplitude em função do vetor de onda *k* estão relacionados a ressonâncias nos processos de espalhamento fotoelétron-átomo espalhador.

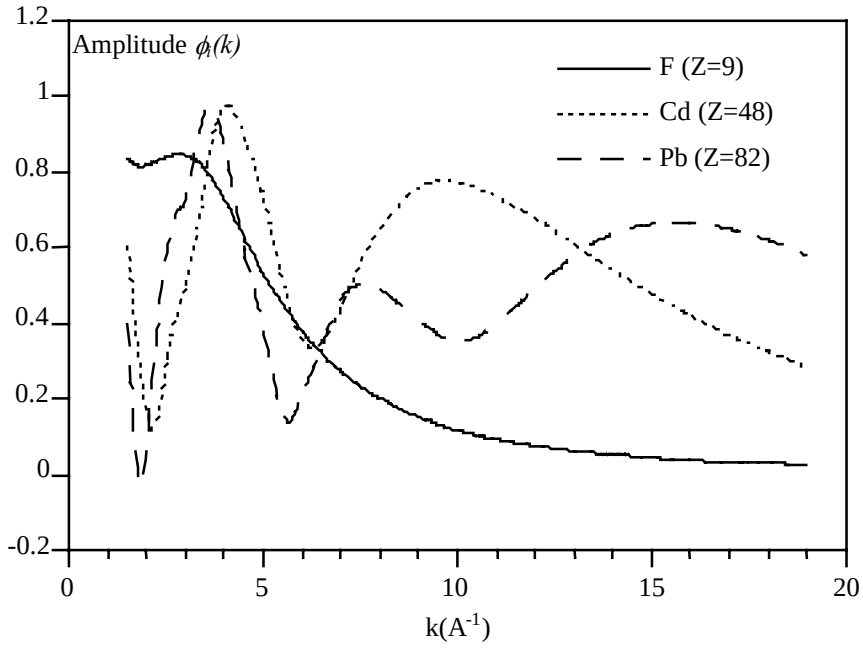


Figura 54: Funções de amplitude de espalhamento ϕ_l dos átomos de cádmio, chumbo e flúor, calculadas através das funções tabeladas por McKale.

Para um elétron ejetado do nível 1s (borda K) do átomo de cádmio, a função de amplitude de espalhamento da onda por um outro átomo de cádmio possui dois picos e dois vales, enquanto que quando o átomo espalhador é o chumbo, três picos e três vales são observados. Observa-se também que, para esses átomos pesados, um pico a baixo *k* ($\approx 2.7 Å^{-1}$) surge e aumenta de intensidade com o aumento de *Z*.

Comportamentos característicos das funções de fase $\Phi_{ci}(k)$ em relação a Z também ocorrem, não através de suas formas, pois elas são todas monótonas, mas através do deslocamento das fases (se o deslocamento for da ordem de π, os sinais estarão em oposição de fase).

Dessa forma, a dependência das funções de amplitude $\phi_i(k)$ com o número atômico Z permite a identificação química de elementos desconhecidos e a diferenciação de elementos ao redor do átomo central, em cuja borda o sinal EXAFS foi medido. Entretanto, os átomos a serem diferenciados devem possuir valores de Z suficientemente diferentes, conforme observado para os átomos de flúor (Z=9), cádmio (Z=48) e chumbo (Z=82). Devido à proximidade dos valores dos números atômicos dos átomos de flúor (Z=9) e oxigênio (Z=8), as funções de amplitude de espalhamento da onda por estes dois átomos são muito próximas, conforme mostrado na Figura 55.

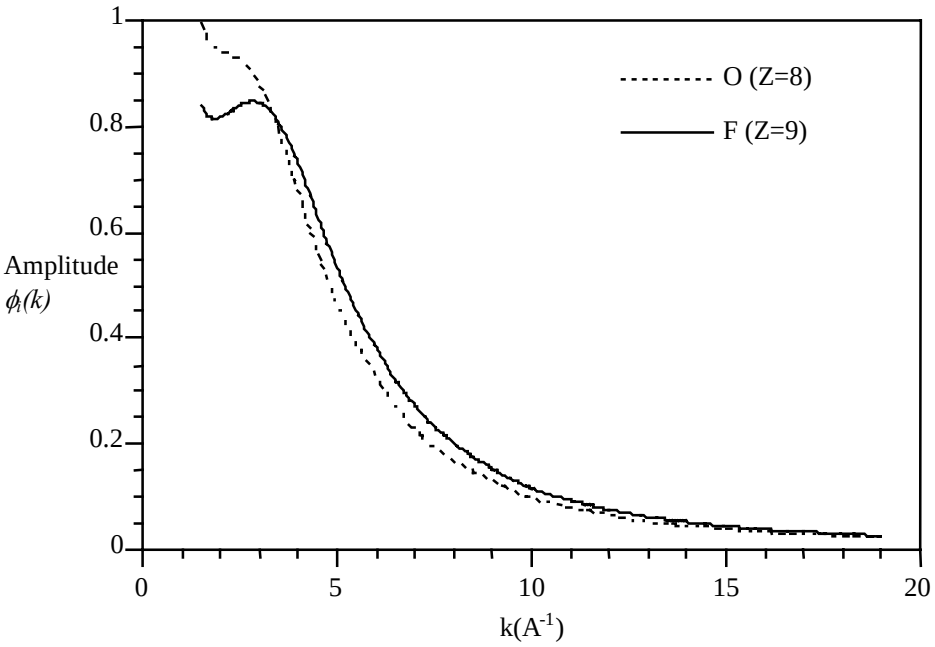


Figura 55: Funções de amplitude de espalhamento dos átomos de flúor e oxigênio, calculadas através das funções tabeladas por McKale.

Este resultado nos explica a impossibilidade de diferenciação dos átomos de flúor e oxigênio, através dos dados EXAFS. Assim, de uma forma geral, átomos que se apresentem lado a lado, ou muito próximos no mesmo período da Tabela Periódica dificilmente serão diferenciados pela espectroscopia EXAFS. Uma interpretação dos resultados baseada no bom senso científico faz-se então necessária, minimizando-se assim os erros de interpretação promovidos por limitações da técnica.

Desta forma, sugerimos neste trabalho de Tese a possibilidade dos átomos de cádmio estarem coordenados, nos vidros e vitrocerâmicas, principalmente a átomos de oxigênio, diferente da coordenação por átomos de flúor do precursor fluoreto de cádmio. Entretanto esta avaliação deu-se principalmente através dos números de coordenação e distâncias interatômicas encontrados: átomos de cádmio tetracoordenados são encontrados principalmete em óxidos, dificilmente em fluoretos, enquanto que o encurtamento das distâncias interatômicas observado, em comparação àquelas no fluoreto de cádmio, estão de acordo com poliedros CdO_4. Estas observações nos permitiu a diferenciação dos átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação do cádmio, nos vidros e vitrocerâmicas, com distâncias Cd-O mais curtas, dos átomos de flúor, encontrados no composto padrão fluoreto de cádmio. O mesmo ocorreu na identificação de β-PbF_2 nas amostras cristalizadas dos sistemas fluorosilicato e fluoroborato, com distâncias Pb-F mais longas e Pb-O mais curtas.

4. Otimização das condições de obtenção dos espectros EXAFS

Durante a aquisição dos espectros de absorção de raios X, nos deparamos a duas dificuldades principais, características desta técnica no estudo de materiais

desorganizados e com elevada concentração de metais pesados. A primeira refere-se à grande absorção da amostra propriamente dita, como um conjunto de todos os elementos constituintes, a qual provoca uma considerável redução na intensidade do salto do coeficiente de absorção. A segunda dificuldade, relacionada à primeira, consiste na otimização da relação sinal/ruído nos espectros EXAFS χ(k). Essas dificuldades surgem da necessidade de um compromisso entre duas exigências contraditórias, a obtenção de um sinal EXAFS mais intenso possível (aumentando-se ao máximo o salto de absorção), e não diminuir excessivamente a intensidade do sinal após a amostra (não aumentar excessivamente o salto de absorção). Neste trabalho de Tese o compromisso entre estas duas condições foi a obtenção de um salto de absorção $\Delta\mu x$ = 1.0 e de um coeficiente de absorção total após a borda abaixo de $\mu_{total}x \leq 2.5$, conforme sugerido pelo Comitê Internacional de Especialistas em Absorção X [109].

Um experimento de absorção de raios X começa então pelo cálculo da massa de amostra necessária para a obtenção das duas condições verificadas acima: $\Delta\mu x$ = 1.0 e $\mu_{total}x \leq 2.5$. O salto de absorção na borda pode ser extraído de uma tabela de coeficientes de absorção, como por exemplo a tabela de MacMaster [110]. Nesta tabela, os coeficientes de absorção são dados sob a forma de coeficientes de absorção massivos (μ/ρ), expressos em cm^2g^{-1}. Para obtermos a expressão sem dimensão de μx, produto do coeficiente de absorção linear pela espessura da amostra, utiliza-se as fórmulas:

$$\Delta\mu x = \frac{\Delta(\mu/\rho)_e . m_e . n_e . m}{MS} \tag{1}$$

$$\mu x = \frac{\sum_i \left[(\mu/\rho)_i . m_i . n_i\right] m}{MS} \tag{2}$$

onde m é a massa da amostra, de massa molar M e superfície S; n_i e m_i são, respectivamente, a estequiometria e a massa atômica de cada elemento na amostra e $(\mu/\rho)_i$ é o coeficiente de absorção massivo correspondente. A equação (2) permite calcularmos o salto de absorção da amostra, na borda do elemento e. Para tal, usamos a expressão (1) com a variação do coeficiente de absorção massivo na borda do elemento considerado $\Delta(\mu/\rho)_e$, determinado pelas tabelas de MacMaster, sua massa atômica m_e e estequiometria n_e. Determina-se então a relação m/S para a obtenção de um determinado salto de absorção, por exemplo $\Delta\mu x$=1.0. Este cálculo refere-se apenas ao salto de absorção do elemento em questão, sendo necessário verificar se a massa de amostra obtida não produzirá uma absorção muito intensa após a borda. Utiliza-se então a fórmula (2), considerando os coeficientes de absorção massivos de todos os elementos da amostra, na energia da borda de absorção do elemento em estudo. É neste ponto que reside a maior dificuldade de aquisição de um espectro EXAFS de uma amostra constituída por elementos pesados, como foi o caso, por exemplo, das medidas na borda K do cádmio nas amostras de solução sólida $Cd_xPb_{1-x}F_2$. Para a amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$, a massa calculada foi de 495 mg, levando-se em conta apenas o coeficiente de absorção do cádmio. Entretanto, o coeficiente de absorção calculado para a amostra, considerando todos os átomos, foi μx=20. Em outras palavras, numa amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$ de 495 mg, o salto de absorção é $\Delta\mu x$=1.0 com uma absorção total de μx=20! Um coeficiente de absorção desta ordem de grandeza praticamente impossibilita a detecção de radiação pela câmara de ionização após a amostra. Deve-se então, neste caso, diminuir a massa da amostra afim de obter-se uma transmissão satisfatória de fótons após a borda de absorção. Neste exemplo, diminuímos em 1/8 a massa empregada de amostra para

obtermos uma absorção total após a borda $\mu_{max}x$=2.5 (20/8=2.5). Esta diminuição da quantidade de amostra utilizada permite uma diminuição da absorção pela matriz, porém, compromete também a intensidade da absorção pelo elemento em questão. A Figura 56 mostra o espectro de absorção da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$, obtido na borda K do cádmio, com 62 mg de amostra. Observa-se que o salto de absorção é pouco intenso, da ordem de $\Delta\mu x$=0.1.

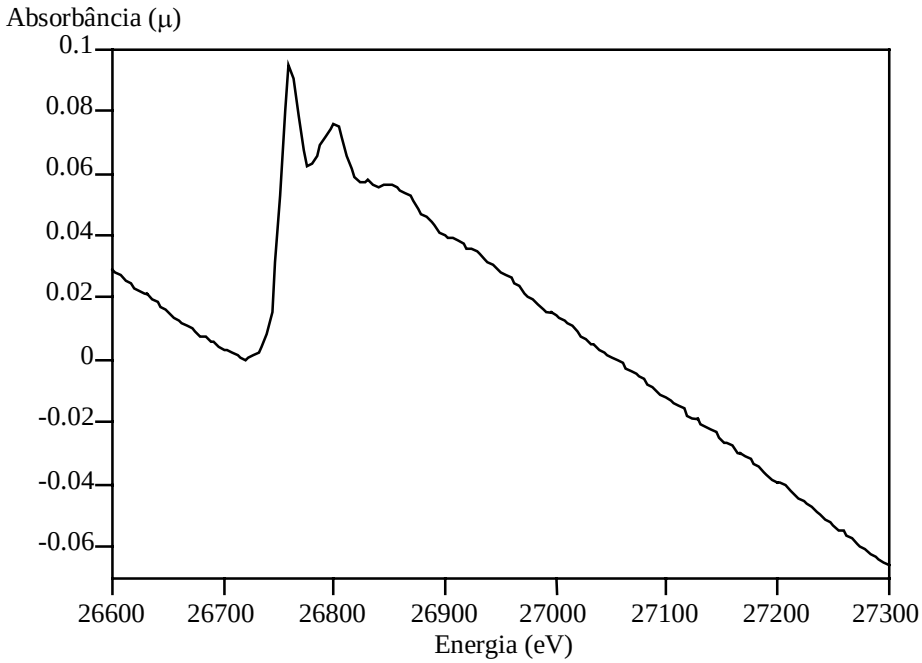


Figura 56: Espectro de absorção da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$, obtido na borda K do cádmio (62 mg de amostra).

Várias amostras estudadas por nós apresentaram estas dificuldades na aquisição dos espectros de absorção. Entre elas podemos citar por exemplo as medidas efetuadas na borda K do cádmio das amostras "T", cuja composição conta com 80% de óxido de telúrio e apenas 10% de fluoreto de cádmio.

A fraca intensidade do salto de absorção e, consequentemente, do sinal EXAFS, promove uma relação sinal/ruído muito fraca, exigindo então o acúmulo de vários espectros. Na Figura 57 são mostrados dois espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$: em (A) apenas um espectro de absorção foi usado nos cálculos, enquanto que em (B) quinze espectros foram acumulados e utilizados nos cálculos de $k\chi(k)$.

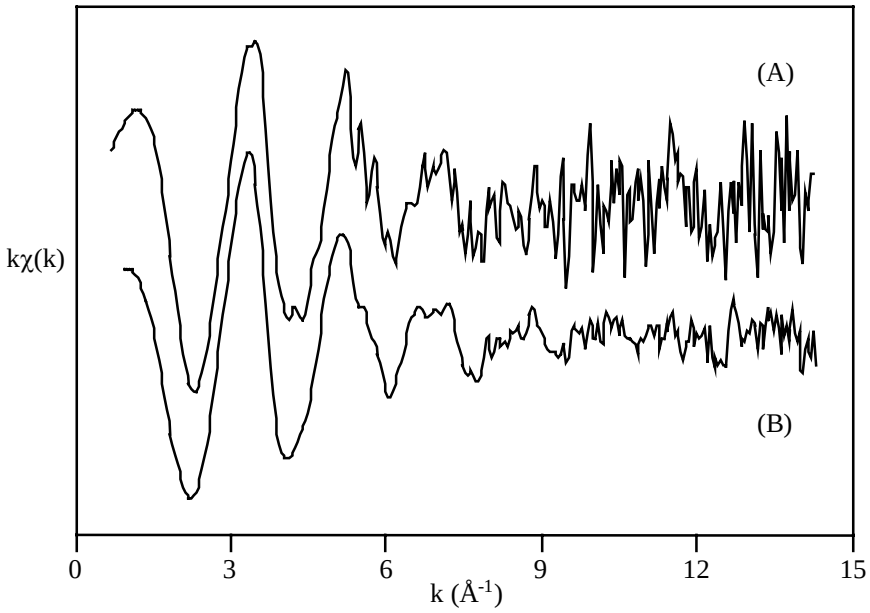


Figura 57: Espectros EXAFS obtidos na borda K do cádmio (2eV cada 5 segundos) da amostra $Cd_{0.1}Pb_{0.9}F_2$ calculados com: (A) um único espectro de absorção e (B) quinze espectros de absorção acumulados.

Observa-se que com o acúmulo de vários espectros de absorção ocorre uma importante melhora na relação sinal/ruído. Porém, mesmo com o acúmulo de quinze espectros, observa-se a presença de ruídos, principalmente em grandes valores de *k*. Assim, a sensibilidade do equipamento associada à fraca intensidade da borda de

absorção limitam a qualidade do espectro. Neste trabalho de Tese, vários espectros de absorção foram coletados para cada amostra. A quantidade de espectros coletados dependeu da absorção após a borda resultante de todos os elementos presentes na amostra. Um mínimo de seis espectros foi coletado para as amostras possuindo um salto na borda de 1.0, após correção da absorção total. Um acúmulo de sete a quinze espectros, dependendo do salto na borda e da qualidade do sinal, com tempo de contagem podendo ir até 5 segundos por ponto foi necessário para outras amostras. A seguir (figuras 58 a 62), fornecemos os espectros EXAFS $k\chi(k)$, utilizados neste trabalho de Tese.

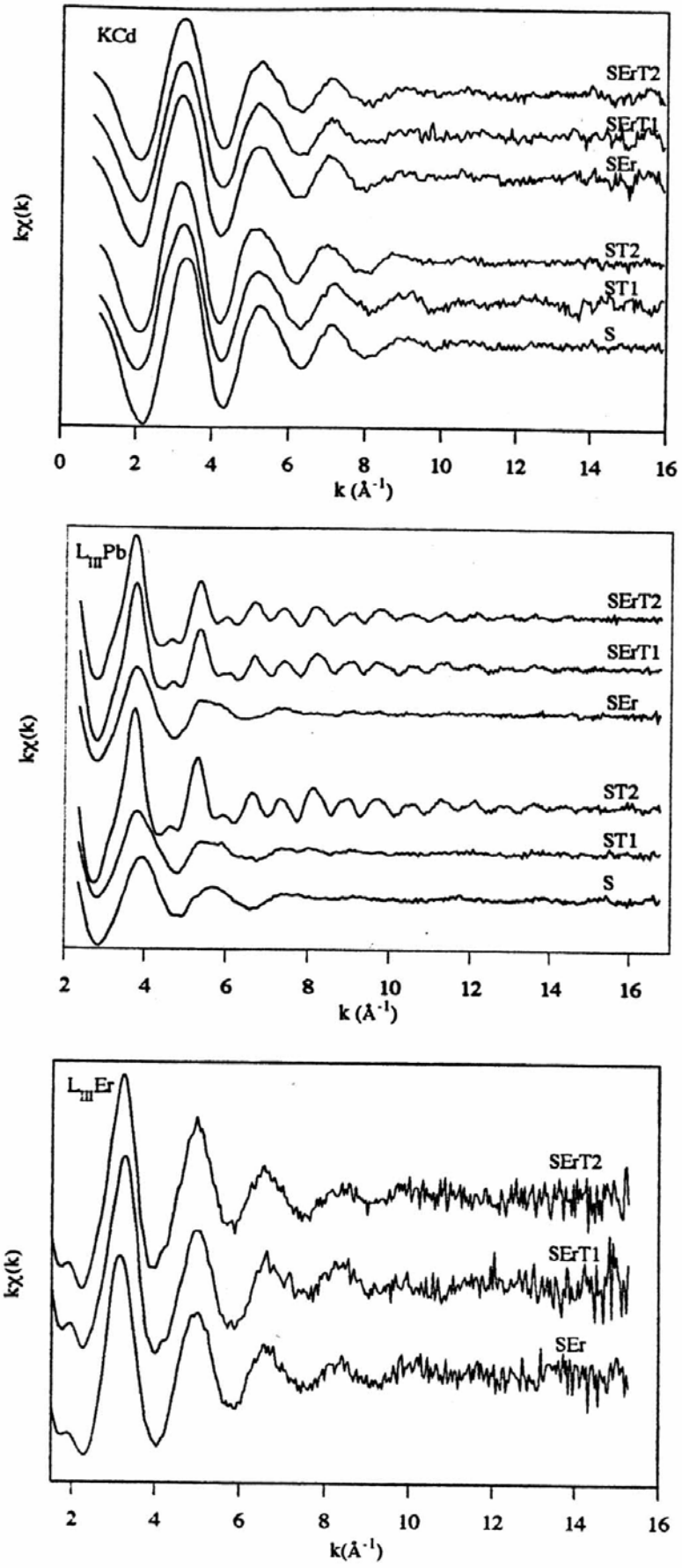


Figura 58: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema SiO_2-PbF_2-CdF_2:

(a) KCd, (b) L_{III}Pb, (c) L3Er.

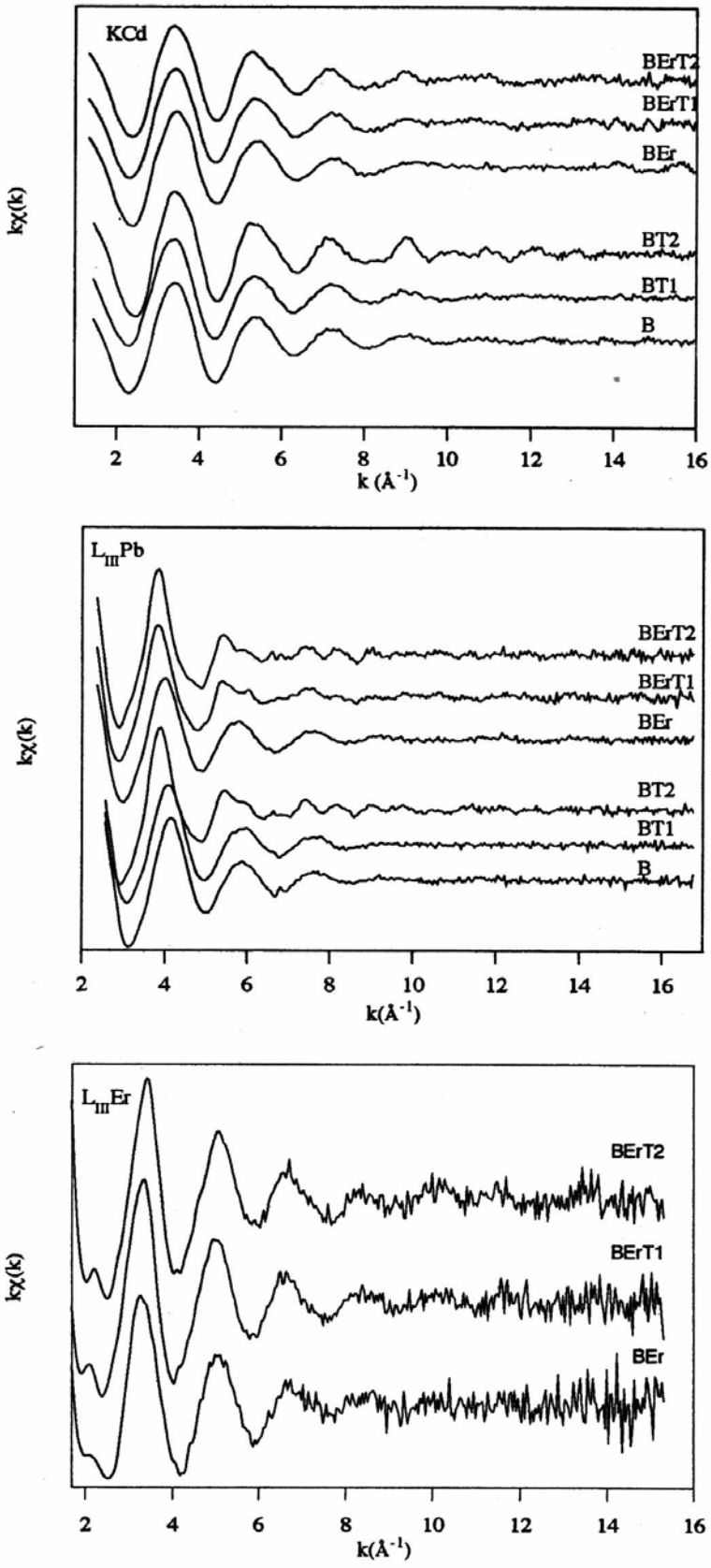
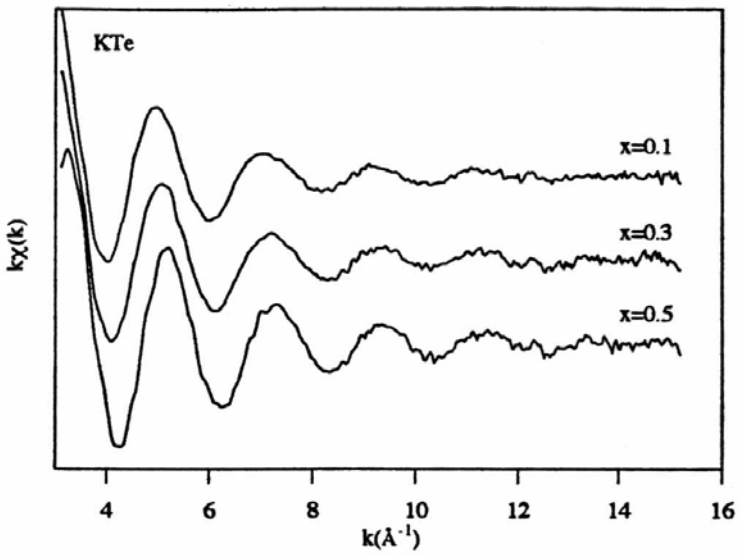


Figura 59: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema B_2O_3-PbF_2-CdF_2: (a) KCd, (b) L_{III}Pb, (c) L3Er.



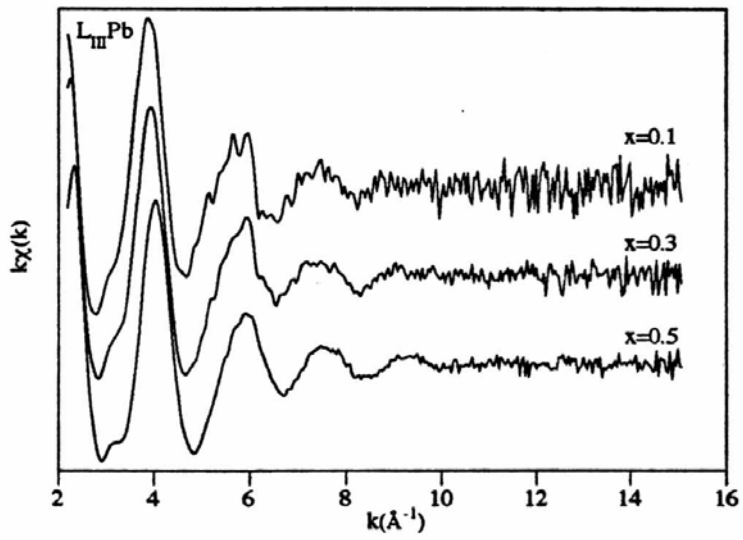


Figura 60: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema $(1-x)TeO_2$-$xPbO$:

(a) KTe, (b) $L_{III}Pb$.

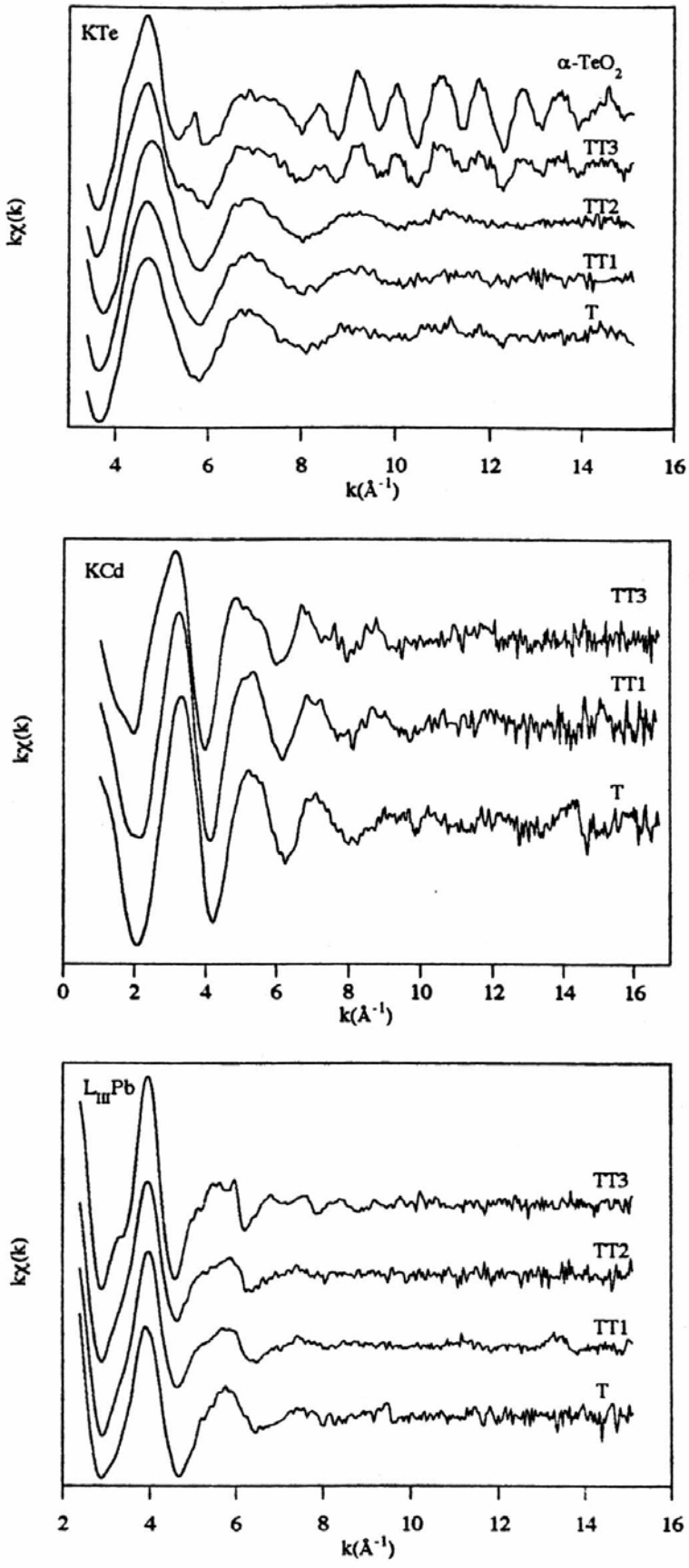


Figura 61: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema TeO_2-PbF_2-CdF_2:

(a) KTe, (b) KCd, (c) $L_{III}Pb$.

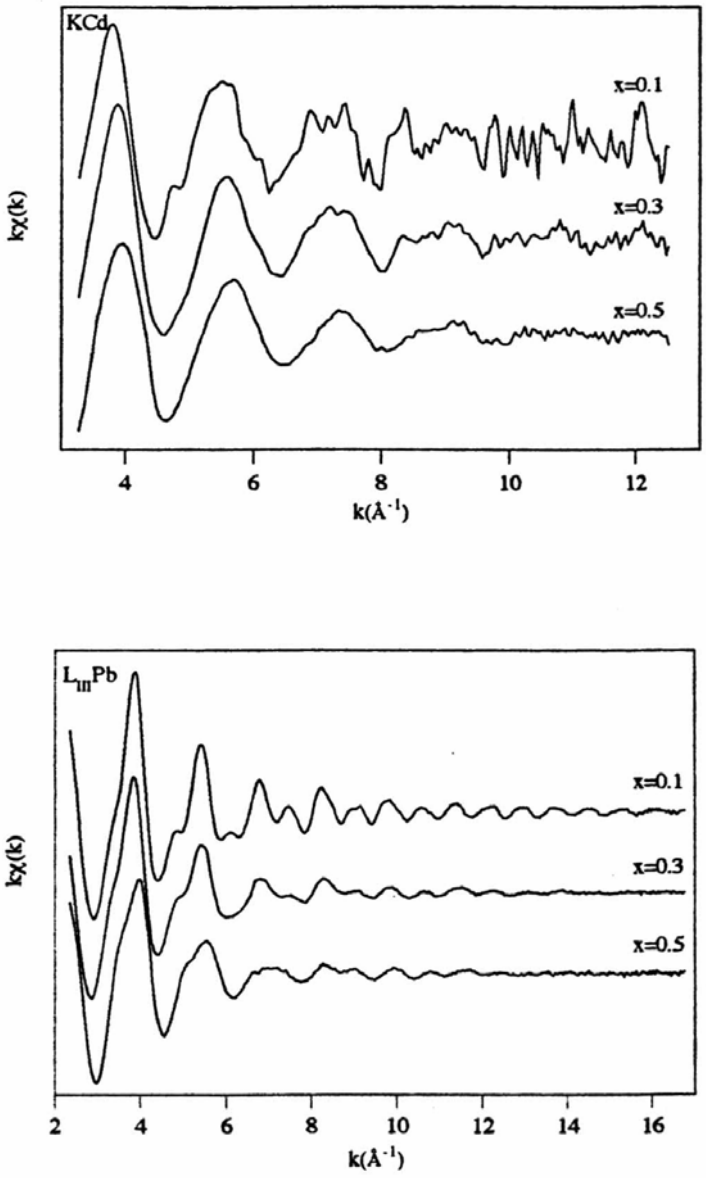


Figura 62: Espectros EXAFS $k\chi(k)$ obtidos das amostras do sistema $x CdF_2$-$(1-x)PbF_2$: (a) KCd, (b) L_{III}Pb.

APÊNDICE II

LUMINESCÊNCIA DO ÍON ER^{3+}

Apêndice II

Luminescência de íons Er^{3+}

As propriedades espectroscópicas de íons Lantanídeos em vidros vem sendo estudadas a décadas. As fascinantes propriedades de emissão de luz numa ampla faixa do espectro eletromagnético que vai desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, somadas a liberdade de estudo de composições e facilidade de obtenção de vidros no formato e tamanho que se desejar, propiciou a obtenção de um sem número de materiais com aplicações nos mais diversos campos como óptica integrada, materiais para lasers, telas, fibras ópticas, etc. [98]

Como característica geral os espectros de emissão de íons Lantanídeos observados em vidros apresentam linhas largas em comparação com aquelas observadas em cristais. Este efeito conhecido como "alargamento inomogêneo de linhas espectrais" se deve basicamente a existência de um grande número de sítios cristalográficos para o íon metálico no meio amorfo. A convolução dos inúmeros espectros possíveis leva a observação experimental das linhas largas.

Esta característica intrínseca do meio vítreo pode ser vantajosa por exemplo quando se deseja uma ampla largura espectral. Esta largura é desejável para a emissão do Er^{3+} na região de 1.5 μm (transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) na amplificação simultânea de dezenas de canais de comunicação [99,100] ou ainda para a transição não degenerada $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ dos íons Eu^{3+} e Sm^{2+} onde é possível se "marcar" o espectro de emissão com a utilização de um laser de alta potência sintonizado no perfil da banda de forma a criar um efeito de memória e possibilitar o estoque de informações no material (os chamados experimentos de "hole-burning") [101].

Em outros casos entretanto a observação de linhas largas em vidros pode apresentar algumas desvantagens em relação às linhas finas de cristais. Lembrando que a seção de choque de emissão estimulada é inversamente proporcional a largura espectral compreende-se que para a observação do efeito laser por exemplo, linhas finas, observadas para cristais, são interessantes. A dificuldade aqui está relacionada com a obtenção de monocristais. Embora a tecnologia de preparação de cristais seja bem dominada é evidente que existem restrições quanto ao tamanho da amostra a ser obtida, estequiometria, concentração de íons dopantes entre outras.

Por outro lado é possível se obter as propriedades positivas de cristais e vidros num único material. As chamadas vitrocerâmicas (mencionadas várias vezes nesta tese) apresentam esta característica. Este materiais, obtidos da cristalização controlada de vidros, são fascinantes uma vez que em geral possuem propriedades mecânicas superiores às de um material obtido por métodos tradicionais de preparação de cerâmicas, e além disso a preparação inicial do vidro permite moldar o material final.

Se a vitrocerâmica obtida for transparente o campo de aplicações é bastante ampliado, incluindo a óptica. É possível se obter uma vitrocerânica transparente contendo um íon ópticamente ativo exclusivamente na fase cristalina e esta é talvez a principal característica dos materiais oxifluoretos estudados nesta tese. Os trabalhos da literatura que propõe as vitrocerâmicas transparentes como "materiais do Século XXI" se apoiam na observação que as propriedades espectroscópicas de íons lantanídios são aquelas apresentadas por materiais policristalinos [98,101,103]. O material entretanto é preparado pelas técnicas clássicas de preparação de vidros e apresenta na verdade a mesma transparência de um vidro.

Este trabalho de tese não teve como objetivo principal a exploração das propriedades ópticas dos materiais estudados. Entretanto em alguns dos sistemas pôde-se realizar alguns testes envolvendo o íon Er^{3+} e este anexo apresenta os resultados obtidos.

A Figura 54 apresenta o diagrama de níveis de energia para o íon Er^{3+} [104] A apresentação do formalismo da espectroscopia atômica na identificação dos níveis de energia eletrônicos dos íons lantanídios tripositivos com configuração eletrônica geral $[Xe]4f^N$ (N= número de elétrons f) está além dos limites desta tese. O Er^{3+} possui 11 elétrons nos orbitais 4f e os níveis apresentados na figura foram deteminados já no início da década de 60. O leitor interessado é remetido para os livros texto clássicos ou mesmo as teses defendidas no grupo [98,105,106].

Os níveis eletrônicos para o íon livre são apresentados na Figura 54 ,e são rotulados na notação de Russel-Saunders de momento angular $^{2S+1}L_J$ onde S é o momento angular total de spin, L o momento angular total orbital e J o momento angular total resultante da interação entre S e L. A degenerescência de cada nível é de 2J+1.

As transições eletrônicas entre estes níveis são proibidas pela regra de Laporte já que pertencem a mesma configuração eletrônica. Vários mecanismos relaxam as regras de seleção de forma que as transições são efetivamente observadas experimentalmente embora com baixa intensidade (força do oscilador da ordem de 10^{-6}). Além disso os orbitais f não são os orbitais de valência, sendo "blindados" das interações com o campo ligante pelos orbitais mais externos 5s e 5p. Apesar de efetivamente "sentirem" os efeitos de campo ligante, estes efeitos são na verdade fracos quando comparados por exemplo com os efeitos provocados pelo ambiente químico nos níveis de energia de metais de transição d. A posição em energia dos níveis portanto não varia de ambiente para ambiente e o diagrama

da Figura 63 pode servir de ponto de partida para a interpretação das transições observadas para o Er^{3+} em qualquer matriz, seja ela cristalina ou amorfa [105,106].

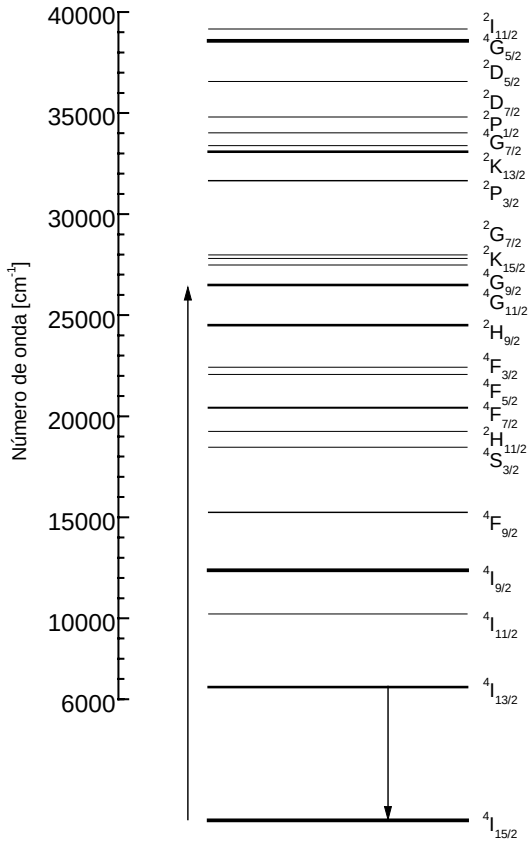


Figura 63: Níveis de energia para o Er^{3+} (íon livre). Adaptado de [104].
Linha vertical apontando para cima- Excitação utilizada para a obtenção dos espectros de emissão (378nm).
Linha vertical apontando para baixo- Transição de emissão em 1,5μm

O íon Er^{3+} vem sendo bastante estudado nas últimas décadas principalmente devido as propriedades de emissão de luz. Dependendo da matriz em que o íon se encontra a emissão na região do visível (vermelho e verde) sob excitação no ultravioleta pode ser bastante intensa. Esta emissão no visível também pode ser conseguida com excitação no infravermelho num processo de conversão ascendente de energia e este mecanismo tem

sido de fato considerado para a construção de detetores de luz no infravermelho ou lasers operando no visível e bombeados no infravermelho por lasers de diodo.

Entretanto sem dúvida a propriedade tecnologicamente mais interessante de emissão do Er^{3+} se refere a emissão no infravermelho na região de 1500nm, representada na Figura 63 por uma seta apontando para baixo. Como esta emissão ocorre exatamente na região de menor atenuação das fibras ópticas de sílica, a chamada "Terceira Janela de Telecomunicações", a emissão estimulada ou induzida do Er^{3+} é utilizada para a amplificação de sinais ópticos, tanto em fibras como em circuitos integrados. Neste sistemas o íon Er^{3+} é mantido no estado excitado $^4I_{13/2}$ pelo bombeio contínuo de lasers de diodo emitindo em torno de 1000 ou 1480nm. O sinal óptico que chega atenuado pelo percurso na fibra óptica dispara então a emissão induzida dos íons Er^{3+} e novos fótons de 1550nm são produzidos amplificando o sinal [99,100]

A Figura 64 apresenta a título de exemplo dois espectros de emissão de Er^{3+}. O primeiro obtido para um vidro germanato [108] e o segundo para um material policristalino ($LiNbO_3$, [107]). As diferenças são evidentes. No material policristalino linhas finas são observadas devido a transições eletrônicas entre os estados (sub-níveis Stark) originados do desdobramento dos níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$. O número e posição das linhas serão determinados pelas propriedades de simetria destes estados no grupo pontual ao qual o cristal pertencer. No vidro por outro lado o espectro é alargado inogêneamente como descrito acima. Somente uma banda larga é observada constituida na verdade pela contribuição de todos os sítio existentes no meio amorfo.

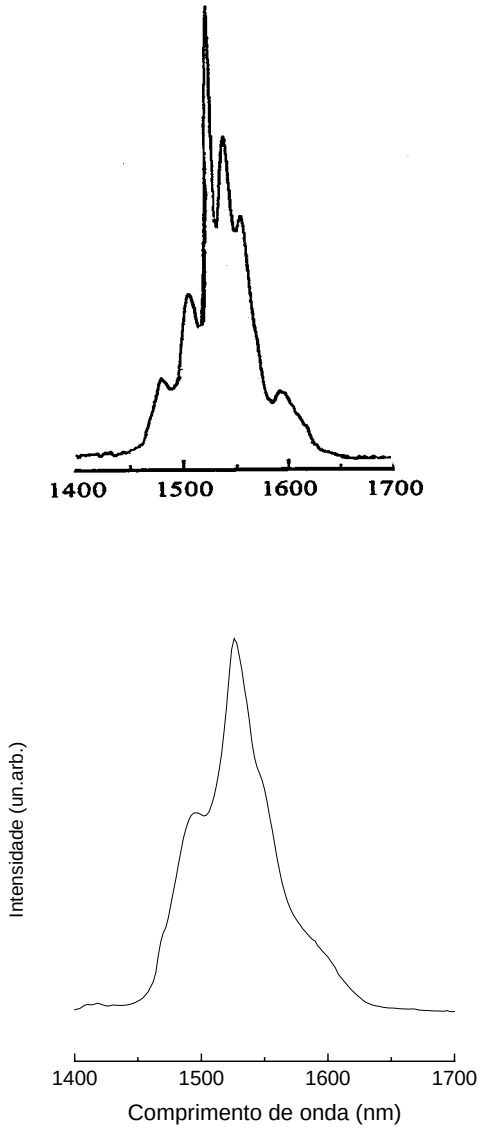


Figura 64: Abaixo- Emissão do Er^{3+} em vidro germanato [108];
Acima- Emissão do Er^{3+} no cristal de $LiNbO_3$

Neste trabalho algumas amostras foram preparadas adicionando-se às composições vítreas 1% em mol de Er^{3+}. Como mostrado nesta tese, nos diferentes sistemas a adição de Er^{3+} tem efeitos marcantes nos processos de cristalização. A definição do papel dos íons Er^{3+} na nucleação da fase β-PbF_2 é um dos resultados deste trabalho.

A Figura 65 apresenta os espectros de emissão no infravermelho obtidos para os vidros e os materiais cristalizados. Nas figuras 65 (a) e (b) estão apresentados os espectros obtidos para dois dos vidros estudados nesta tese. O vidro "BEr" com composição $(40B_2O_3\text{-}30PbF_2\text{-}30CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$ (Fig. 65(a)) e o vidro "SEr" de composição $(40SiO_2\text{-}30PbF_2\text{-}30CdF_2)_{0.99}(ErF_3)_{0.01}$ (Fig.65(b). Como característica geral os espectros são alargados apresentando aproximadamente a mesma forma de linha. Na Figura 66 (a) e (b) estão apresentados os espectros referentes a emissão destas amostras na região do visível do espectro eletromagnético. As Figuras 65(c) e (d) e 66(c) e (d) apresentam os espectros das amostras submetidas a tratamentos térmicos. Observa-se claramente o desdobramento das linhas, indicando a alteração no ambiente ao redor dos íons Er^{3+}. A Figura 65(e) também mostra a título de exemplo o espectro obtido em trabalho anterior desenvolvido no LAMF-IQ-UNESP [108]. Na amostra com composição (mol%) $60PbGeO_3\text{-}10PbF_2\text{-}30CdF_2$ o processo de cristalização pode ser controlado de forma com que a vitrocerâmica seja transparente. O espectro de emissão obtido e reproduzido na Figura 65 pôde ser atribuido a presença dos íons Er^{3+} na estrutura cristalina do $\beta\text{-}PbF_2$ [108]. Os espectros obtidos neste trabalho para as vitrocerâmicas dos sistemas contendo SiO_2 e B_2O_3 são bastante semelhantes àquele obtido anteriormente. Esta observação somada aos resultados de difração de raios X e EXAFS apresentados nesta tese permitem propor a presença do íon Er^{3+} em microcristais de $\beta\text{-}PbF_2$.

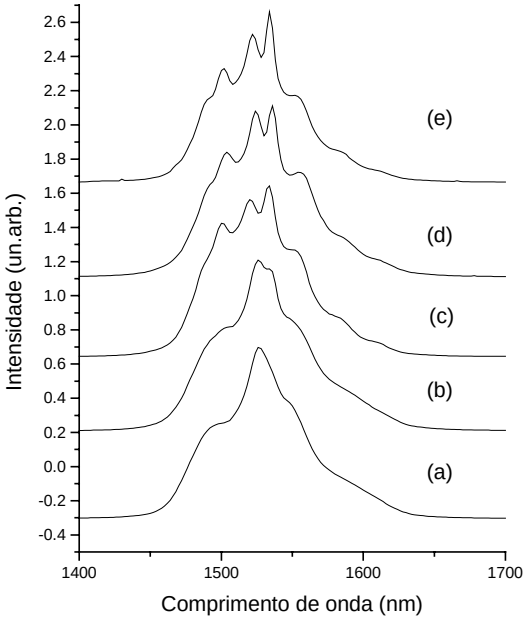


Figura 65: Espectros de emissão no infravermelho: (a)vidro ‘SEr’; (b)vidro ‘BEr’; (c)vitrocerâmica ‘SErT2’; (d)vitrocerâmica ‘BErT2’; (e)vitrocerâmica germanato [108].

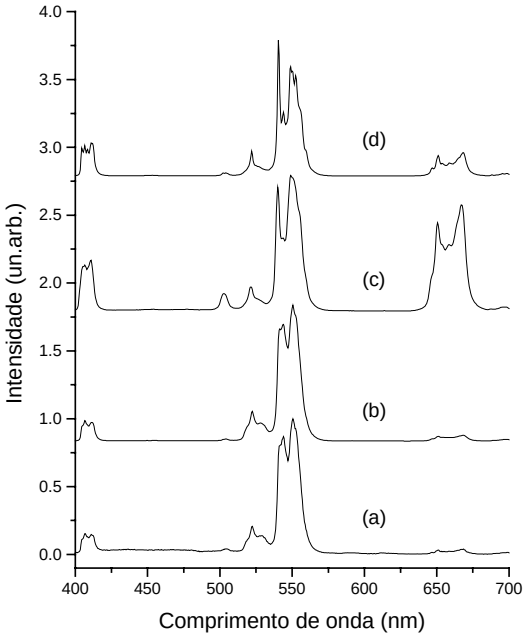


Figura 66: Espectros de emissão das amostras na região do visível: (a)vidro ‘SEr’; (b)vidro ‘BEr’; (c)vitrocerâmica ‘SErT2’; (d)vitrocerâmica ‘BErT2’.

As observações acima são bastante animadoras no sentido do controle do processo de cristalização e da possibilidade de se obter os materiais vitrocerâmicos transparentes inclusive na forma de fibras ópticas. O estudo detalhado das propriedades espectrocópicas e ensaios de preparação de fibras ópticas são a sequência natural deste trabalho de Tese.

REFERÊNCIAS

[1] DEJNEKA, M. J. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, n. 3280, p. 132-137,1998.

[2] KOSACKI, I. *Appl. Phys. A,* n. 49, p. 413-424,1989.

[3] RIBEIRO, S. J. L. Alguns aspectos estruturais em vidros dos sistemas binários PbF_2-GeO_2, PbO-GeO_2 e nos vidros lPbF_2.l,2SiO_2 e lPbO.l,2SiO_2. 1992. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara.

[4] McMILLAN, P. W. Glass-Ceramics. Academic Press, 1979.

[5] LEWIS, M. H. (Ed.). Glasses and Glass-Cermics. Chapman and Hall, 1989.

[6] STRNAD, Z. Glas-Ceramic Materials - Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses - Glass Science and Technology 8. Elsevier, 1986.

[7] BEALL, G.H.; DUKE, D. *J. Mat. Sci*., n. 4, p. 340-352, 1969.

[8] CORNING GLASS WORKS. S. D. Stookey. Method of making ceramics and product thereof. US Patent 2, 920-971, 12 jan. 1960.

[9] HUMMEL, F. A. *J. Am. Ceram. Soc*., n. 34, p. 235-239, 1951.

[10] FINE, G. J. *J. Chem. Ed.*, v. 68, n. 9, p. 765-768, 1991.

[11] TICK, P.; DEJNEKA, M. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 18., 1998, July 5-10. Proceedings…c2, p. 1.

[12] STRUJAK, A.J.; MacMILLAN, P.C. *J. Mater. Sci*., v. 13, n. 8, p. 1794-804, 1978.

[13] BUCH, A. *Isr. Mater. Eng. Conf*., v. 5, p. 197-203, 1991.

[14] WANG, M. L.; STEVENS, R.; KNOTT, P. *Houlsworth Sch. Appl. Sci., Univ. Lee glass Technol.*, v. 23, n. 5, p. 238-43, 1982.

[15] HERCZOG, A. *J. Am. Ceram. Soc*., v. 73, n. 9, p. 2743-46, 1991.

[16] LAYTON, M. M.; SMITH, J. W. *J. Am. Ceram. Soc*., v. 58, n. 9-10, p. 435-437, 1975.

[17] TODOROVIC, M.; RADONJIC, L. *Mater. Sci. Monogr.*, v. 38C, p. 2105-2112, 1987. (High Tech Ceram., Pt.C)

[18] KOKUBO T.; TASHIRO, M. *Bull. Inst. Chem. Res*. *Kyoto Univ*., v. 54, n. 5, p. 301-306, 1976.

[19] ITO, S.; KOKUBO, T.; TASHIRO, M. *Bull. Inst. Chem. Res*. *Kyoto Univ*., v. 54, n. 5, p. 307-311, 1976.

[20] ITO, S.; KOKUBO, T.; TASHIRO, M. *J. Mater. Sci*., v. 13, n. 5, p. 930-938, 1978.

[21] STRYJAK, A.; MacMILLAN, P. *J. Mater. Sci*., v. 13, n. 6, p. 1275-1281, 1978.

[22] KISILEV, A. et al. *Chem. Phys. Lett.*, v. 129, n. 5, p. 450-457, 1986.

[23] REISFELD, R. *Mater. Sci. Eng*., n. 71, p. 375-382, 1985.

[24] BOUDERBALA, M. et al. *Chem. Phys.Lett*., v. 130, n. 5, p. 438-443, 1986.

[25] MacDOWELL, J. F. *Corning Res.*, p. 115-120, 1989.

[26] TODOROVIC, M.; RADONJIC, L. *Yugoslavia Ceram. Int*., v. 23, n. 1, p. 55-60, 1997.

[27] OMAR, A.; El-SHENNAWI, A.; El-GHANNAM A. *J. Mater. Sci.*, v. 26, n. 12, p. 3366-3373, 1991.

[28] TANAKA, K. et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, n. 101, p. 102-104, 1993.

[29] TANAKA, K. et al. *J. Am. Ceram. Soc*., v. 76, n. 11, p. 2839-2845, 1993.

[30] ISHIHARA, T. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn*., v. 67, n. 4, p. 994-998, 1994.

[31] YAMAGUSHI, I. et al. *J.Mater. Sci.*, v. 31, n. 13, p. 3541-3547, 1996.

[32] TANAKA, K., et al. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ*., v. 72, n. 2, p. 124-133, 1994.

[33] KAO, Y. et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 167, n. 3, p. 247-254, 1994.

[34] SHIOYA, K. et al. *J. Non-Cryst. Sol*., v. 189, n. 1, p. 16-24, 1995.

[35] KIM H. et al. *J. Non-Cryst. Sol*., v. 208, n. 3, p. 303-307, 1996.

[36] JEWELL, J. M.; FRIEBELE, E. J.; AGGARWAL, I. D. *J.Non-Cryst.Sol*., v. 188, n. 3, p. 285-288, 1995.

[37] HIRAO ,K. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 78, n. 5, p. 3445-3450, 1995.

[38] QUI, J.; SUGIMOTO, N. *J. Mater. Sci. Lett.*, n. 15, p. 1641-1645, 1996.

[39] DEJNEKA, M. J. In: AMERICAN CERAMIC SOCIETY ANNUAL MEETING, CINCINNATI, Ohio, 1997. Proceedings...

[40] DEJNEKA, M. J. In: GLASS DIVISION OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, October 25-27, 1997, Williamsburg, VA. Proceedings...

[41] MAUER, R. D. *J. Chem. Phys*., v. 25, n. 6, p. 1206-1209, December 1956.

[42] BUENO, L. A., et al. *J. Non-Cryst. Solids*, In Press (1999).

[43] MORTIER, M.; AUZEL, F. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-OXIDE & NEW OPTICAL GLASSES,11., 6-10 September 1998, Sheffield, UK. Proceedings...

[44] WANG, Y.; OHWAKI, J. *Appl. Phys. Letters*, n. 63, p. 3268, 1993.

[45] TICK, P. A. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 78, n. 11, p. 6367-6374, 1995.

[46] DEJNEKA, M. J. *J. Non-Cryst. Sol*., v. 239, n. 1, p. 149, 1998.

[47] SANTA-CRUZ, P. A. 1995. Tese (Doutorado em Química) - Université Paris-Sud, Orsay, França.

[48] RIBEIRO, S. J. L. et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, n. 197, p. 8-18, 1996.

[49] RIBEIRO, S.J.L.; GOLDNER, P.; AUZEL, F. *J. Non-Cryst. Sol.*, n. 219, p. 176, 1997.

[50] TEO, B. K., *EXAFS: Basic principles and data analysis*, inorganic chemistry concepts, Berlim: Springer Verlag, 1986. v. 9.

[51] MARGARITONDO, G. *Introduction to synchrotron radiation*. Oxford: Oxford University Press, 1988.

[52] KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Eds) *X-ray absorption, principles, applications, techiniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1988. (Chemical Analysis, v. 92).

[53] GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. *J. Appl. Phys.*, v. 66, n. 3, 1989.

[54] TROMEL, M. et al. *Acta Crystallogr.* Sec.A, n. 40, p. 216, 1984.

[55] McKALE, A.G. et al. *J. Am. Chem. Soc*., n. 110, p. 3763, 1988.

[56] MICHALOWICZ, A. *EXAFS pour le Mac*. Paris: Societé Française de Chimie, 1991. p. 102.

[57] WYCKOFF, R.W. *Crystal Structures* 2. ed. Florida/Malabar: R. E. Krieger Publishing Company, 1982. v. 1 , p. 241.

[58] KOSACKI, I.; DYNOWSKA, E. *J. Crystal Growth*, n. 50, p. 575-577, 1980.

[59] SHANNON, R. D. *Acta Cryst. A*, n. 32, p. 751, 1976.

[60] GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. *J. Appl. Phys.*, v. 66, n. 3, 1989.

[61] IMAOKA, M.; HASEGAWA, H.; YASUI, I. *J. Non Cryst. Solids*, n. 85, p. 393-412, 1986.

[62] WABER, M.J.; MEYERS,J.D.; BLACKBURN, D.H. *J. Appl. Phys.,* v. 52, n. 4, p. 2944, 1981.

[63] SHIOYA, K. et al. *J. Non-Cryst. Solids,* n. 189, p. 16, 1995.

[64] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A. *J. Non-Cryst. Solids,* n. 168, p. 106-114, 1994.

[65] DEWAN, J. C. *J. C. S. Dalton,* n. 30, p. 1528-1532, 1978.

[66] NEOV, S. et al. *Phys. Chem. Glasses,* v.36, n. 2, p. 89-94, 1995.

[67] BERTHEREAU, A. et al. *J. Solid State Phys*., n. 126, p. 143-151, 1996.

[68] IBANEZ, A. et al. *J. Mater. Chem.,* v. 4. n. 7, p. 1101-1106, 1994.

[69] YAMAMOTO, H. et al. *J. Non-Cryst. Solids*, n. 170, p. 87, 1994.

[70] OSAKA, A. et al. *J. Non-Cryst. Solids*, n. 191, p. 339,1995.

[71] OSAKA, A. et al. *J. Non-Cryst. Solids*, n. 142, p. 81,1992.

[72] NEOV, S. et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.,* n. 12, p. 2475, 1979.

[73] SEKIYA, T. et al. *J. Non-Cryst. Solids,* n. 144, p. 128, 1992.

[74] NEOV, S. et al. *J. Mater. Sci.,* n. 27, p. 1153, 1980.

[75] JIANRONG, Q. et al. *J. Mater. Sci.,* n. 27, p. 3793, 1992.

[76] YU, Y.H. et al. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 51, n. 5, p. 445-451, 1990.

[77] LINDQVIST, O. *Acta Chem. Scand.,* v. 22, n. 3, p. 977-982, 1968.

[78] WANG, Y.; OHWAKI, J. *Appl. Phys. Letters,* n. 63, p. 3268, 1993.

[79] TICK, P. A. et al. *J. Appl. Phys.,* v. 78, n. 11, p. 6367-6374, 1995.

[80] DEJNEKA, M. J. *J. Non-Cryst. Sol.,* v. 239, n.1/3, p. 149, 1998.

[81] NEOV, S. et al. *J. Non-Cryst. Solids,* v. 126, n. 3, p. 255, 1990.

[82] NEOV, S. et al. *Physics and Chemistry of Glasses,* v. 36, n. 2, p. 89, 1995.

[83] KIM, S.H.; YOKO, T. *Metals Materials and Processes*, v. 8, n. 4, p. 291, 1997.

[84] KOBAYASHI, K.; SASAKI, H. *J. European Ceram. Soc.*, v. 19, n. 5, p. 637, 1999.

[85] TROMEL, M. et al. *Acta Crystallogr.*, Sec.A, n. 40, p. 216, 1984.

[86] LAVAL, J. P. *Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, URA CNRS no. 320, Limoges, França*. Comunicação pessoal.

[87] KOSACKI, I. *Appl. Phys. A*, n. 49, p. 413-424, 1989.

[88] KOSACKI, I.; DYNOWSKA, E. *Journal of Crystal Growth*, n. 50, p. 575-577, 1980.

[89] CIEPIELEWSKI, P.; KOSACKI, I. *Solid State Communications*, v. 44, n. 3, p. 417-419, 1982.

[90] NETSHISAULU, T. T. et al. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v. 137, n.159, p.159-163, 1995.

[91] SHANNON, R. D. *Acta Cryst. A*, n. 32, p. 751, 1976.

[92] LYTTLE, F.W.; SAYERS, D. E.; STERN, E. A. *Phys. Rev. B*, n. 11, p. 4825, 1975.

[93] SAYERS, D. E.; LYTTLE, F.W.; STERN, E. A. *Adv. X-Ray Anal.*, n. 13, p. 248, 1970.

[94] MICHALOWICZ, A. *Méthodes et programes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques*, 1990. Tese (Doutorado em Ciências) - Université Paris Val de Marne, França.

[95] TEO, B. K.; LEE, P. A. *J. Am. Ceram. Soc.*, n. 101, p. 2815-2832, 1979.

[96] McKALE, A. G.; KNAPP, G. S.; CHAN, S. K. *Phys. Rev. B*, n. 33, p. 841, 1986.

[97] REHR, J. J.; ZABINSKY, S. I.; ALBERS, R. C. *Phys. Rev. Let.*, n. 69, p. 3397, 1992.

[98] RIBEIRO, S. J. L. 1999. Tese (Livre-Docência) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara.

[99] MEARS, R. J. et al. *Electronic Letters*, v. 23, n. 19, p. 1026-1028, 1987.

[100] MEARS, R. J.; BAKER, S. R. *Optical and Quantum Electronics*, v. 24, p. 517, 1992.

[101] NOGAMI, M.; ABE, Y. *J. Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, p. 867, 1997.

[102] TICK, P.; DEJNEKA, M. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 18., 1998, San Francisco, July 5-10, Proceedings… c2, p. 1.

[103] BEALL, G.H.; PINCKNEY, L. R. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 1, p. 5-16, 1999.

[104] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. *J. Chem. Phys.*, n. 49, p. 4412, 1968.

[105] WIBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York: John Wiley & Sons, 1965.

[106] CARO, P. *Structure Élétronique des Elements de Transition*. Presses Universitaires de France, 1976.

[107] RIBEIRO, C. T. M. 2000. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.

[108] BUENO, L.A. et al. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 247, p. 87-91, 1999.

[109] MacMASTER, W. H. et al., 1969, *Compilation of X-Ray Cross Sections*, National Technical Information Services, Springfield.