

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**  
**DARCY RIBEIRO – UENF**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS**

**MILENA FILADELPHO COUTINHO**

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X  
(XANES e EXAFS) NO ESTUDO DO AMBIENTE QUÍMICO DO Eu e Ti  
EM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM BAIXO TEOR  
DE SÍLICA**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ**  
**FEVEREIRO – 2012**

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X  
(XANES e EXAFS) NO ESTUDO DO AMBIENTE QUÍMICO DO Eu e Ti  
EM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM BAIXO TEOR  
DE SÍLICA**

**MILENA FILADELPHO COUTINHO**

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Ciências Naturais.”

Orientador: Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio

Co-orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ

FEVEREIRO – 2012

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X  
(XANES e EXAFS) NO ESTUDO DO AMBIENTE QUÍMICO DO Eu e Ti  
EM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM BAIXO TEOR DE  
SÍLICA**

**MILENA FILADELPHO COUTINHO**

Aprovada em 27 de fevereiro de 2012.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio - UENF/LCFIS - RJ (Orientador)

---

Prof. Dr. Antônio Medina Neto - UEM/DFI - PR

---

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva - UENF/LCFIS - RJ

---

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF/LCFIS - RJ

## *Agradecimentos*

Agradeço ao meu orientador, Prof. Juraci A. Sampaio, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação e pela paciência. Agradeço aos professores Acácio A. de Castro Andrade, e Denise Ribeiro dos Santos pelas discussões proveitosas. Ao pessoal do LNLS: Dr. Gustavo de M. Azevedo, Adriano e Ana Paula.

Ao LNLS pelo acesso às estações experimentais das linhas XAS.

Ao grupo de fototérmica de Maringá pela preparação das amostras. Aos professores Antônio Medina Neto e Jurandir Rohling por terem colaborado com as medidas de XANES e EXAFS no LNLS. Ao técnico Luiz Antônio do LCFIS. Ao professor Flávio Gandra pelo fornecimento da amostra  $\text{EuGa}_4$ .

Aos meus colegas do LCFIS pela convivência e pela amizade.

À minha mãe, aos meus irmãos Michelle e Júnio, ao meu cunhado Anderson e meus tios que me incentivaram e torceram por mim.

Ao meu namorado Guilherme pelo amor incondicional e por ter me incentivado em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos, Guilherme e Alecsander, pelo carinho.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro pela oportunidade de realizar este curso.

# Índice

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>ix</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>xii</b>
<b>1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2 - Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1 – Vidros.....	5
2.1.1 - Definição dos vidros.....	5
2.1.2 - Teorias sobre a estrutura dos vidros .....	7
2.1.3 - O sistema vítreo CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	9
2.2 - Íons terras raras e metais de transição .....	10
2.2.1 - Os elementos terras raras.....	10
2.2.2 - O európio.....	16
2.2.3 - Os elementos metais de transição.....	18
2.2.4 - Titânio e o óxido TiO <sub>2</sub> .....	21
2.3 - A Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	22
2.3.1 - Breve histórico do desenvolvimento da técnica de XAS .....	22
2.3.2 - A luz síncrotron no Brasil .....	26
2.3.3 - O acelerador síncrotron do LNLS .....	27
<b>3 - Preparação de Amostras e Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>29</b>
3.1 - Preparação de amostras .....	29
3.2 - A técnica de XAS .....	31
3.2.1 - Estrutura próximo à borda absorção de raios X (XANES) .....	36
3.2.2 - Estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS).....	37
3.2.3 - A Equação EXAFS.....	38
3.2.4 - Vantagens e limitações da técnica de XAS .....	41
3.2.5 - Aspectos experimentais das medidas de XAS .....	42
3.3 - Procedimento padrão de pré-análise dos dados de XAS .....	44
3.3.1 - Eliminação dos pontos espúrios .....	44
3.3.2- Remoção das linhas de pré-borda e pós-borda.....	46
3.3.3 - Remoção da absorção atômica $\mu_0$ .....	47

3.3.4 - Calibração da energia $E_0$ e conversão ao espaço k. ....	49
3.3.5 - Transformada de Fourier .....	52
3.3.6 - Transformada de Fourier Inversa .....	58
3.3.7 - Ajuste dos dados ao modelo teórico de EXAFS .....	59
3.4 - Luminescência .....	60
3.5 - Espectroscopia de lente térmica (LT).....	62
3.5.1 - O efeito de lente térmica .....	62
3.5.2 - O modelo de LT de feixe duplo no modo descasado .....	62
3.5.3 - Montagem experimental de LT no modo descasado.....	66
3.5.4 - Determinação dos parâmetros geométricos.....	67
<b>4 - Resultados e Discussões .....</b>	<b>69</b>
4.1 - Medidas de XANES na borda $L_{III}$ do európio .....	69
4.2 - Medidas de EXAFS na borda $L_{III}$ do Európio .....	81
4.3 - Medidas de Luminescência para o vidro dopado com Eu .....	100
4.4 - Medidas de Lente Térmica .....	103
4.4.1 - Difusividade térmica do vidro LSCAS dopado com európio.....	103
4.4.2 - Eficiência quântica do vidro LSCAS dopado com európio .....	108
4.5 - Medidas de XANES na borda $K$ do Titânio.....	112
<b>5 – Conclusão e Perspectivas Futuras.....</b>	<b>126</b>
<b>6 – Referências .....</b>	<b>128</b>
<b>Apêndice A - Energia de Excitação de Raios X .....</b>	<b>140</b>
<b>Apêndice B- Monocromador e Fendas da Linha de Luz D08B-XAS2 .....</b>	<b>140</b>
<b>Apêndice C- Medidas de XAS nos modos de Transmissão e Fluorescência .....</b>	<b>142</b>
C.1 - O modo transmissão.....	142
C.2 - O modo fluorescência .....	145
<b>Apêndice D- Splines.....</b>	<b>149</b>
<b>Apêndice E- Funções Janela da Transformada de Fourier .....</b>	<b>151</b>

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Variação do volume de cristais e vidros em função da temperatura (AKERMAN, 2000). .....	6
Figura 2.2: Representação bidimensional da estrutura de um composto hipotético $A_2O_3$ (a) cristalino hipotético e do mesmo composto (b) na forma vítrea. ....	8
Figura 2.3: Porcentagem de terras raras usados em suas principais aplicações industriais em 2009. ....	11
Figura 2.4: Posição dos elementos terras raras na tabela periódica e suas respectivas nomenclaturas. ....	12
Figura 2.5: Diagrama de energia do európio considerando a ordem de grandeza dos valores de energia associados à configuração $4f^6$ do íon európio, onde estão representadas as repulsões eletrônicas, o acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino. ....	16
Figura 2.6: Níveis de energia do $Eu^{2+}$ e $Eu^{3+}$ , adaptada de .....	17
Figura 2.7: Coordenação dos cátions dos metais de transição em vidros. ....	19
Figura 2.8: Representação dos orbitais $d$ . ....	20
Figura 2.9: Níveis de energia dos orbitais $d$ nas simetrias octaédricas e tetraédrico ....	20
Figura 2.10: Fontes de Luz Síncrotron no Mundo. ....	24
Figura 2.11: Esquema geral de um moderno acelerador síncrotron .....	28
Figura 3.1: Espectro da absorção de raios X em função da energia dos fótons incidentes. As bordas de absorção são mostradas: K, $L_1$ , $L_2$ , $L_3$ e M. ....	32
Figura 3.2: Relações entre as bordas de absorção de raios X e as excitações eletrônicas correspondentes. ....	32
Figura 3.3: Um exemplo do espectro típico do sinal de XAS. ....	34
Figura 3.4: Explicação qualitativa das oscilações de XAS. ....	34
Figura 3.5: Distinção entre as regiões de XANES e EXAFS. ....	35
Figura 3.6: Caminho de espalhamento (a) simples e (b) múltiplo. ....	36
Figura 3.7: Espectro típico de EXAFS na borda $L_{III}$ do Eu para o óxido $Eu_2O_3$ . ....	38
Figura 3.8: Ilustração esquemática das informações fornecidas num espectro de EXAFS para o $Eu_2O_3$ . ....	39

Figura 3.9: Esquema experimental da linha de XAS para medidas nos modos de transmissão e fluorescência. ....	43
Figura 3.10: Remoção de pontos espúrios (deglitching) do espectro de absorção pelo método “deglitch a single point” e pelo método “deglitch many points”. ....	45
Figura 3.11: Ajuste das linhas de pré-borda e pós-borda. ....	46
Figura 3.12: Espectro normalizado de XAS para o $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	47
Figura 3.13: Ajuste de $\mu_0$ aos dados depois da borda de absorção para o óxido $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	48
Figura 3.14: Derivada do espectro de absorção do padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A linha tracejada vermelha no espectro de absorção do padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ corresponde ao primeiro máximo da derivada. ....	49
Figura 3.15: Sinal de EXAFS com as ponderações de $k^1$ , $k^2$ e $k^3$ . ....	50
Figura 3.16: Oscilações de EXAFS calculadas para o átomo absorvedor Eu com (a) seis vizinhos de O em 2,35 Å e com (b) seis vizinhos de Eu em 3,61 Å. ....	51
Figura 3.17: Oscilações EXAFS calculadas para o átomo absorvedor Eu com 6 e 12 átomos vizinhos de O em 2,35 Å. ....	52
Figura 3.18: (a) Funções janelas, Hanning (em azul) e Seno (em vermelho), aplicadas ao dado experimental $k^3\chi(k)$ , (b) transformada de Fourier do dado experimental $k^3\chi(k)$ com a função Hanning e com a função Seno. ....	54
Figura 3.19: Transformadas de Fourier do sinal de EXAFS da amostra padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ com diferentes valores de $k_{max}$ . ....	56
Figura 3.20: Influência do fator $R_{bkg}$ , utilizado na remoção do background, na forma da Transformada de Fourier dos dados de EXAFS do padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	57
Figura 3.21: Transformada de Fourier inversa da primeira esfera de coordenação localizada na região entre 1,2 e 2,9 Å para o óxido $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	58
Figura 3.22: Montagem do experimento de luminescência com excitação em 488 nm. A excitação foi feita na face polida da amostra e a emissão verificada numa direção perpendicular à face de excitação. ....	61
Figura 3.23: Configuração de feixe duplo no modo descasado. ....	63
Figura 3.24: Arranjo experimental de LT na configuração de feixe duplo no modo descasado. ....	67
Figura 3.25: Ajuste do perfil de intensidade do laser de argônio com $\lambda = 488$ nm. ....	68



Figura 4.1: Espectros de absorção na borda $L_{III}$ do európio para os padrões $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{EuGa}_4$ e para os vidros (a) LSCAS-FVD e (b) LSCAS-CFV.....	69
Figura 4.2: Ampliação na região de XANES dos espectro dos padrões $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e $\text{EuGa}_4$ ( $\text{Eu}^{2+}$ ) e dos espectros dos vidros (a) LSCAS-FVD e (b) LSCAS-CFV.....	70
Figura 4.3: Espectros XANES normalizados das amostras de vidros LSCAS dopadas com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ fundida a vácuo direto (LSCAS-FVD) e calcinada antes da fusão a vácuo (LSCAS-CFV). .....	71
Figura 4.4: Ampliação na região de XANES para os vidros LSCAS dopados com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ preparados em diferentes tempos de calcinação. ....	72
Figura 4.5: Ajuste dos dados por combinação linear dos padrões $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Eu}_2\text{Ga}_4$ para as amostras de vidros LSCAS-FVD dopados com (a) 0,5 e (b) 5,0% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O valor da energia de transição para o $\text{Eu}^{3+}$ refere-se a 0 eV no gráfico. ....	73
Figura 4.6: Ajuste por combinação linear dos padrões $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{Eu}_2\text{Ga}_4$ para as amostras de vidros LSCAS-CFV dopados com (a) 1,0; (b) 2,5 e (c) 4,0 % de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O valor da energia de transição para o $\text{Eu}^{3+}$ refere-se a 0 eV no gráfico. ....	74
Figura 4.7: Ajuste por combinação linear para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopado com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	76
Figura 4.8: Ajuste por combinação linear para a amostra de vidro LSCAS calcinadas por a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h, (d) 6h, (e) 24h e (f) 120h.....	77
Figura 4.9: Ajuste de Pico para os vidros dopados com 0,5 e 1% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ usando distribuições gaussianas (peak 1e peak 2). A linha azul representa o espectro observado, a linha vermelha o ajuste, as linhas laranja e verde representam as funções arco-tangentes e a linha rosa é a diferença do ajuste. ....	79
Figura 4.10: Espectros de absorção de raios X normalizados obtidos na borda $L_{III}$ do Eu para o padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e para os vidros (a) LSCAS-FVD e (b) LSCAS-CFV.....	82
Figura 4.11: Espectro de absorção de raios X na região de EXAFS para os vidros LSCAS e para o padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	83
Figura 4.12: Oscilações EXAFS com ponderações $k_1$ $k_2$ e $k_3$ para a amostra de vidro LSCAS dopada com 4% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	84
Figura 4.13: Oscilações EXAFS usando ponderação $k^3$ , para o padrão de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e para as amostras de vidro LSCAS-FVD ( 0,5 e 5,0%) e LSCAS-CFV (1,0; 2,5 e 4,0%). ....	84

Figura 4.14: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS para o padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e para os vidros LSCAS-FVD (0,5 e 5,0 %) e LSCAS-CFV (1,0 ; 2,5 ; 4,0%) de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	86
Figura 4.15: Transformada de Fourier dos vidros dopados com 0,5 e 5,0% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (LSCAS-FVD) e com 1,0; 2,5; 4,0% (LSCAS-CFV). .....	87
Figura 4.16: Interface do programa Artemis que é utilizado para fazer o ajuste do modelo teórico com os dados das TF experimentais. ....	89
Figura 4.17: Contribuição dos caminhos de espalhamento à magnitude da transformada de Fourier do padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	90
Figura 4.18: Parte imaginária da transformada de Fourier do padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	91
Figura 4.19: $a Fik, \pi$ em função de $k$ para os átomos presentes no vidro LSCAS, (b) ampliação da região entre 2 e 7 Å <sup>-1</sup> . ....	92
Figura 4.20: Ajuste da TF no intervalo de 1,2 a 4,5 Å para o padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	93
Figura 4.21: Ajuste da TF inversa no intervalo de 1,2 a 4,5 Å para o padrão de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	94
Figura 4.22: Ajuste da TF para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopada com 5,0% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	96
Figura 4.23: Ajuste da TF inversa para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopada 5,0% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ no intervalo de 1,2 a 4,5 Å. ....	96
Figura 4.24: Ajuste da TF para a amostra de vidro LSCAS-CFV dopada com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	97
Figura 4.25: Ajuste da TF inversa para a amostra de vidro LSCAS-CFV dopada 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ no intervalo de 1,2 a 4,5 Å. ....	97
Figura 4.26: Espectro de luminescência dos vidros LSCAS-FVD. ....	101
Figura 4.27: Espectro de luminescência dos vidros LSCAS-CFV. ....	101
Figura 4.28: Espectro de luminescência dos vidros LSCAS dopados com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ calcinados por diferentes tempos. ....	102
Figura 4.29: Sinal característico de LT para o vidro LSCAS-FVD dopado com 0,5 % (em peso) de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm com $P = 25,5$ mW. ....	104
Figura 4.30: Sinal característico da LT para o vidro LSCAS-CFV dopado com 4,0 % (em peso) de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm com $P = 16,4$ mW. ....	104

Figura 4.31: Sinal característico da LT para o vidro dopado com 2,5 % (em peso) de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	105
Figura 4.32: Amplitude do sinal $\theta$ normalizada pela espessura efetiva da amostra $L_{eff}$ em função da potência de excitação, com $\lambda_{exc} = 488$ nm, para os vidros LSCAS-FVD. ....	105
Figura 4.33: Sinal de LT $\theta$ normalizado pela espessura efetiva da amostra $L_{eff}$ em função da potência de excitação, com $\lambda_{exc} = 488$ nm, para os vidros LSCAS-CFV..	106
Figura 4.34: Difusividade térmica em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ nos vidros (a) LSCAS-FVD (b) LSCAS-CFV. ....	107
Figura 4.35: Potência transmitida versus potência incidente para o vidro LSCAS-FVD com 0,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	109
Figura 4.36: Coeficiente de absorção ótica em 488 nm para os vidros dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os círculos na cor preta representam as amostras LSCAS-CFV (1,0%; 2,5% e 4,0%), os azuis representam LSCAS-FVD (0,5 e 5,0%) e o triângulo a matriz vítrea LSCAS.....	110
Figura 4.37: Curvas de absorção normalizadas obtidas na borda K do Ti para os padrões de $\text{TiO}_2$ (rutilo e anatase) e para os vidros LSCAS dopados com $\text{TiO}_2$ .....	113
Figura 4.38: Espectro de XANES dos padrões de $\text{TiO}_2$ nas fases rutilo e anatase.....	114
Figura 4.39: Espectro de XANES para os padrões de $\text{TiO}_2$ e para os vidros aluminossilicato de cálcio dopados com $\text{TiO}_2$ . O padrão cristalino chamado de anatase, na verdade, contém 12% da fase rutilo.....	115
Figura 4.40: Ajuste do espectro XANES na borda k do Ti para o padrão $\text{TiO}_2$ anatase. A linha azul representa o espectro observado, a arco-tangente é a função degrau (step) e as linhas verticais delimitam a região do ajuste.....	116
Figura 4.41: Ajuste do espectro XANES na borda k do Ti para o padrão $\text{TiO}_2$ rutilo.	117
Figura 4.42: Ajuste do espectro de XANES para o vidro LSCAS dopado com 0,5% de $\text{TiO}_2$ . ....	117
Figura 4.43: Ajuste do espectro de XANES para o vidro LSCAS dopado com 1,5 % de $\text{TiO}_2$ . ....	118
Figura 4.44: Ajuste do espectro XANES para o vidro LSCAS dopado com 2,5 % de $\text{TiO}_2$ . ....	118

Figura 4.45: Espectro XANES ajustado para o vidro LSCAS dopado com 3,5 % de $\text{TiO}_2$ . .....	119
Figura 4.46: Altura normalizada versus a posição da energia do segundo pico de pré-borda $A_2$ para componentes padrões do Ti (■) e para os vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de $\text{TiO}_2$ (círculos semipreenchidos).. .....	121
Figura 4.47: Espectro XANES dos padrões Ti (0), $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ti}^{3+}$ ) e $\text{TiO}_2$ anatase ( $\text{Ti}^{4+}$ ). A seta indica a posição obtida para a borda de absorção do Ti (4973,5 eV), $\text{Ti}_2\text{O}_3$ (4977,9eV) e $\text{TiO}_2$ (4983,5).. .....	123
Figura 4.48: Espectro XANES o (a) anatase, (b) 0,5 $\text{TiO}_2$ , (c) 1,5 $\text{TiO}_2$ , (d) 2,5 $\text{TiO}_2$ , (e) 3,5 $\text{TiO}_2$ e (f) folha metálica de Ti.....	124

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Número atômico, símbolo atômico, configuração eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos terras raras .....	14
Tabela 2.2: Número atômico, símbolo atômico, configuração eletrônica e estado de valência dos metais de transição.....	18
Tabela 2.3: Fontes de luz síncrotron de 3º geração em operação no mundo.....	25
Tabela 2.4: Principais características das fontes de luz síncrotron brasileiras.....	27
Tabela 3.1: Composição das amostras de LSCAS dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	29
Tabela 3.2: Composição das amostras de LSCAS dopadas com $\text{TiO}_2$ .....	29
Tabela 3.3: Composição das amostras de LSCAS dopadas com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	31
Tabela 3.4: Relação entre estado quântico e borda de absorção. ....	33
Tabela 3.5: Espessuras das amostras de vidro LSCAS dopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	61
Tabela 3.6: Parâmetros geométricos dos feixes de prova e de excitação.....	68
Tabela 4.1: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS obtido pela combinação linear dos padrões. ....	75
Tabela 4.2: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS calcinados em diferentes tempos obtido pela combinação linear dos padrões.....	76
Tabela 4.3: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS obtido pelo método de ajuste de pico. ....	80
Tabela 4.4: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS calcinados por diferentes tempos obtido pelo método de ajuste de pico.....	80
Tabela 4.5: Ficha cristalográfica para o $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	88
Tabela 4.6: Dados de EXAFS para o padrão $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	94
Tabela 4.7: Dados de EXAFS para o padrão e para os vidros LSCAS-FVD dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	98
Tabela 4.8: Dados de EXAFS para o padrão e para os vidros LSCAS-CFV dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	99
Tabela 4.9: Difusividade dos vidros LSCAS-FVD e dos vidros LSCAS-FVD.....	107
Tabela 4.10: Difusividade para os vidros LSCAS dopados com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ submetidos a diferentes tempos de calcinação.. ....	108

Tabela 4.11: Coeficiente de Absorção óptico da amostra em função do tempo de calcinação para o vidro dopado com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	111
Tabela 4.12: Parâmetros dos vidros LSCAS dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	111
Tabela 4.13: Parâmetros dos vidros LSCAS dopados com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ calcinados por diferentes tempos. ....	112
Tabela 4.14: Dados da pré-borda e da borda principal para os padrões de $\text{TiO}_2$ e vidros LSCAS. ....	120

## Resumo

Nesta tese investigamos o estado de valência e a estrutura atômica dos íons európio (Eu) e titânio (Ti) no sistema vítreo aluminossilicato de cálcio com baixo teor sílica (LSCAS). Para isto, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) nas bordas  $L_{III}$  do Eu e  $K$  do Ti.

Utilizando XANES para os vidros LSCAS dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi possível identificar a coexistência e determinar a proporção dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo encontrados, respectivamente,  $\sim 25\%$  e  $75\%$ . Os resultados também indicaram a presença dos íons  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  para os vidros LSCAS dopados com  $\text{TiO}_2$ . Com as análises de EXAFS foram obtidos os parâmetros estruturais de uma amostra cristalina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e dos vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de Eu. Para o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , foi obtido, para a primeira esfera de coordenação, o número de coordenação 6, a distância interatômica  $\sim 2,31 \text{ \AA}$ , e o fator de desordem  $\sim 0,008 \text{ \AA}^{-2}$ . Para os vidros, foi encontrado o número de coordenação foi 6, a distância interatômica  $\sim 2,32 \text{ \AA}$  e fator de desordem de  $\sim 0,014 \text{ \AA}^{-2}$ . Entretanto, os parâmetros estruturais para os vidros com Ti não puderam ser determinados, uma vez que o óxido  $\text{TiO}_2$  apresentou duas fases cristalinas que impediram o cálculo do modelo teórico de EXAFS.

Também foram realizadas medidas complementares de luminescência e de lente térmica (LT). Os espectros de luminescência exibiram uma banda de emissão centralizada próximo a 615 nm, enquanto que os resultados de lente térmica indicaram que a difusividade térmica é aproximadamente  $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e a eficiente quântica é de 34%. Os resultados de luminescência e lente térmica indicaram que a pureza das matérias-primas usadas para preparar a amostra influenciaram tais propriedades.

## Abstract

In this PhD thesis EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) and XANES (X ray Absorption Near Edge Structure) Spectroscopies were used to investigate the valence state and the chemical environment of Europium (Eu) and Titanium (Ti) in Low Silica Calcium aluminosilicate glasses (LSCAS) doped with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ . For Eu investigations the excitation was performed at  $L_{\text{III}}$  absorption edge, whereas for Ti doped samples the excitation was done at K absorption Edge.

XANES results obtained from  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped LSCAS glasses indicated the presence of Eu in the divalent and trivalent states, respectively  $\sim 25\%$  and  $\sim 75\%$ . In addition it was possible to identify the presence of  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  valence states in  $\text{TiO}_2$  doped LSCAS glasses. EXAFS results obtained from  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  indicated that Eu is sixfold coordinated in the first shell, whose interatomic distance (Eu-O) is about  $2.31 \text{ \AA}$ , and Debye Waller (DW) factor, i.e., the disorder parameter is of about  $0.008 \text{ \AA}^{-2}$ . In the case of doped Eu LSCAS glasses, the interatomic distances were about  $2.32 \text{ \AA}$  and DW of about  $0.014 \text{ \AA}^{-2}$ . However, since  $\text{TiO}_2$  oxide standard used to simulate the backscattering paths has two crystalline phases it was not yet possible to obtain the chemical environment parameters of Ti doped LSCAS glasses.

In addition we have investigated the doped Eu LSCAS samples by using luminescence and thermal lens spectroscopy. The luminescence spectra showed a broad emission band around  $615 \text{ nm}$ , whereas thermal lens results indicated that thermal diffusivity is about  $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , and quantum yield of about  $34\%$ . The luminescence and thermal lens results indicated that the purity of the precursors used to prepare the sample plays an important role in such properties.



# 1 - Introdução

Na última década, muita atenção tem sido dada aos materiais dopados com terras raras (TR) e metais de transição (MT) para aplicações tecnológicas como meio ativo para lasers de estado sólido, amplificadores óticos e dispositivos de painéis de plasma (BISWAS *et al.*, 2003; ROY *et al.*, 2001; DOUALAN *et al.*, 2003; LIN *et al.*, 2004).

Dentre tais materiais, as matrizes vítreas são uma das mais investigadas devido à relativa praticidade de fabricação, ao baixo custo e à facilidade para adição de íons dopantes em diferentes concentrações, sem induzir a cristalização (LOURENÇO *et al.*, 2011).

Os vidros óxidos, contudo, são considerados os mais estáveis uma vez que possuem alta durabilidade química e excelente resistência térmica. Eles também são avaliados como excelentes matrizes para a inserção de íons TR e MT, e por este motivo têm sido uma das principais linhas de pesquisa no desenvolvimento das aplicações citadas acima.

Nesse contexto, a matriz vítrea aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica (LSCAS: Low Silica Calcium Aluminosilicate) torna-se relevante, pois apresenta baixa perda ótica e excelente propriedade mecânica (MOESGAARD *et al.*, 2010). A matriz vítrea LSCAS também tem transmitância ótica em um grande intervalo espectral e quando dopada com íons TR ou MT fornece propriedades espectroscópicas favoráveis à emissão, no intervalo de 200 a 6000 nm (SAMPAIO, 2001; STEIMACHER, 2008; NOVATSKI, 2009).

A caracterização das propriedades físicas dos vidros dopados para aplicações práticas incluem a investigação de suas características estruturais junto ao estudo de suas propriedades térmicas e óticas. Em geral, a caracterização e o entendimento da estrutura de materiais cristalinos estão bem mais estabelecidos quando comparados aos vidros, que não possuem uma ordem estrutural de longo alcance, impossibilitando a utilização de técnicas convencionais como a difração de raios X.

Entretanto, um substancial progresso no entendimento da estrutura dos vidros foi alcançado no século passado (ZACHARIASEN, 1932; WARREN, 1934; WRIGHT e LEADBETTER, 1976; FARNAN *et al.*, 1992; GASKEL, 1997) e em particular nos recentes anos devido ao desenvolvimento de novas técnicas experimentais, tais como a

Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) (BROWN, FARGES e CALAS, 1995; GREAVES, 2007).

Geralmente, os íons terras raras estão presentes nos vidros no estado trivalente, todavia, o samário (Sm), o itérbio (Yb) e o európio (Eu) tendem a ser incorporados nos vidros também em seus estados divalentes. Os estados de valência 2+ ou 3+ são decisivos na escolha da aplicação do material (LIU, 2005).

Materiais dopados com Eu são de grande importância para aplicações como dispositivos de memória de alta intensidade e de processamento de dados, fósforos emissores de luz na região azul-verde e como dispositivos fluorescentes (ELISEEVA e BUNZLI, 2011). Materiais dopados com  $\text{Eu}^{2+}$ , por exemplo, podem ser utilizados como sensores térmicos, pois a intensidade da sua emissão é fortemente dependente da temperatura. Normalmente, uma atmosfera redutora é necessária para obter íons  $\text{Eu}^{2+}$  nos materiais, entretanto, em alguns casos a redução de  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  ocorre quando amostras são preparadas em ar e em altas temperaturas (PENG *et al.*, 2003; PEI, ZENG e SU, 2000; HU *et al.*, 2007).

De forma similar, os materiais dopados com MT, como por exemplo o titânio (Ti), têm despertado grande interesse dos pesquisadores. Em particular, o  $\text{Ti}^{3+}$  possui alto ganho óptico na região espectral visível e infravermelho próximo, larga banda de emissão e alta eficiência quântica (ANDRADE *et al.*, 2008).

Nos últimos anos, vários trabalhos foram publicados em relação às propriedades termo-ópticas e espectroscópicas dos vidros LSCAS dopados com íons terras raras e, mais recentemente, com metais de transição. Entretanto, há ainda uma lacuna quanto ao ambiente químico, como número de coordenação e distância interatômica que esses dopantes apresentam ao serem incorporados na matriz vítrea e quais são as mudanças que ocorrem devido ao aumento de sua concentração.

Um estudo dos vidros LSCAS dopados com Er e Yb mostrou que o número de coordenação diminui com o aumento da concentração do dopante (SAMPAIO e GAMA, 2004) e outro estudo sobre o vidro LSCAS dopado com cromo mostrou que os estados de valência 4+ e 6+ coexistem (CHOI *et al.*, 2000).

Para melhor entendermos a estrutura dos vidros é fundamental conhecermos os vários fatores que podem contribuir para o ambiente químico de um íon dopante, tendo em vista que os processos térmicos que o material está sujeito durante o seu preparo determinam o ambiente que os íons podem adquirir no material.

Vale ressaltar que, embora seja possível determinar o estado de valência de um íon por outras técnicas, como a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), a técnica de XAS apresenta algumas vantagens como a possibilidade de realizar medidas em temperatura ambiente e a determinação simultânea de dois estados de valência, além de fornecer outros parâmetros estruturais, como o número de coordenação e a dispersão da rede vítrea.

Nesse sentido, essa tese teve como objetivo usar a espectroscopia de absorção de raios X, XANES e EXAFS, para investigar o ambiente químico do Eu e do Ti que apresentam estados de valência mistos. Usamos como objeto de estudo amostras de vidro LSCAS dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  em diferentes concentrações. Como técnicas complementares, utilizamos a espectroscopia de Lente Térmica (LT) e a análise espectral da luminescência, obtendo assim alguns parâmetros importantes como difusividade térmica e a eficiência quântica de fluorescência.

Nesta tese constam 5 capítulos principais que foram organizados da seguinte maneira:

- ✓ Capítulo 1 - *Introdução*: são mostrados os argumentos que justificam a motivação de investigar o ambiente químico e as propriedades térmicas do vidro LSCAS utilizando técnicas como XAS e LT.
- ✓ Capítulo 2 - *Revisão Bibliográfica*: é feita uma revisão geral sobre vidros, destacando o sistema vítreo LSCAS; são apresentadas as principais características dos íons terras raras e metais de transição, particularmente o TR európio e o MT titânio e por fim é apresentado um panorama histórico do desenvolvimento da técnica de XAS e da luz síncrotron, inclusive no Brasil.
- ✓ Capítulo 3 - *Preparação das Amostras e Técnicas de Caracterização*: são descritos os diferentes métodos de preparação do vidro LSCAS e discutidos os aspectos teóricos da técnica XAS, vantagens e limitações, os aspectos experimentais e o procedimento padrão de pré-análise dos dados de XAS. Além disso, algumas características da luminescência e da técnica de LT são brevemente resumidas.
- ✓ Capítulo 4 - *Resultados e Discussão*: São apresentados e discutidos todos os resultados obtidos neste trabalho.
- ✓ Capítulo 5 - É feita a conclusão e são apresentadas as perspectivas de trabalhos futuros.

## 2 - Revisão Bibliográfica

Vidros dopados com terras raras e metais de transição além de fornecerem as propriedades apropriadas para aplicações em novas tecnologias, também são objetos de estudo de pesquisas puramente científicas. A meta das pesquisas em vidros dopados é a otimização de alguns parâmetros, como banda larga de emissão e eficiência quântica de luminescência. Desta forma, parâmetros como a energia de fônons devem ser mantidos baixos a fim de garantir pouca perda de energia por emissão não radiativa.

Os vidros dopados com a TR európio são frequentemente investigados devido às luminescências do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na região amarelo-vermelha e do íon  $\text{Eu}^{2+}$  na região azul-verde. Na literatura podem ser encontradas diversas matrizes vítreas dopadas com o elemento európio, como por exemplo, os vidros fluoroboratos (MARIMUTHU *et al.*, 2009), silicatos (CICCONI *et al.*, 2010), fluorofosfatos (BASAVAPOORNIMA *et al.*, 2011) e aluminosilicato de cálcio (SAMPAIO *et al.*, 2010). Uma recente descoberta para a possível aplicação destes materiais é a produção dos diodos emissores de luz (LEDs) (KISHIMOTO *et al.*, 2009; BASAVAPOORNIMA *et al.*, 2011).

Por outro lado, vidros dopados com o MT titânio, apesar de possuírem características promissoras para aplicações óticas, também apresentam algumas barreiras que dificultam o estudo destes materiais. Uma delas é o controle do estado de valência do íon metal de transição durante a dopagem, principalmente em altas temperaturas. Outras dificuldades surgem da própria natureza do íon de transição, cuja ausência de blindagem eletrônica, presente nos terras raras, fazem com que a maioria deles exiba baixa eficiência quântica de emissão (BRUNOLD e GUDEL, 1996). Estas características somadas à presença de outras valências indesejáveis torna o estudo desses materiais um desafio.

Contudo, o interesse nos vidros dopados com Ti vem aumentando nos últimos anos. Recentemente, estudos em vidros LSCAS dopados com o íon  $\text{Ti}^{3+}$  relataram que estes materiais possuem alto tempo de vida (170 $\mu\text{s}$ ) e larga banda de emissão (190nm) na região visível do espectro eletromagnético (ANDRADE *et al.*, 2008).

Tendo em vista que o objeto de estudo desta tese são vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio e titânio, faremos neste capítulo uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto. Na sequência, discutiremos sobre o desenvolvimento da

técnica de XAS e mostraremos as principais características do acelerador de partículas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

## 2.1 – Vidros

### 2.1.1 - Definição dos vidros

De acordo com o comitê do U.S National Research Council, “o vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exhibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exhibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão em relação às suas respectivas fases cristalina e líquida” (WONG e ANGELL, 1976).

Os vidros geralmente são preparados pela fusão dos componentes químicos a altas temperaturas, o que depende da composição química da mistura. No método em que o vidro é feito por fusão a mistura fundida deve possuir elevada viscosidade, baixa taxa de nucleação e ausência de heterogeneidades que possam atuar como agentes nucleadores (BARBASOUM, 1997).

Os vidros também podem ser obtidos através de processos de sol-gel, pirólise, deposição química de vapor entre outros métodos, sendo a fusão de matéria-prima e resfriamento rápido em placas de metal ou água o método mais comumente empregado.

O resfriamento rápido não permite o ordenamento atômico e por isso os vidros são muitas vezes classificados como sólidos amorfos, cujo arranjo atômico se assemelha ao dos líquidos. Tipicamente, os vidros apresentam uma faixa de temperatura de transição vítrea, sendo que acima desta faixa o material possui um comportamento viscoelástico (podendo transitoriamente deformar-se) enquanto que abaixo desta faixa temos o material no estado vítreo.

Na Figura 2.1 podemos observar a mudança de volume durante o resfriamento de um líquido. Em que se notam duas temperaturas específicas: a temperatura de fusão ( $T_f$ ) que separa a fase líquida da sólida/vítrea e a faixa de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

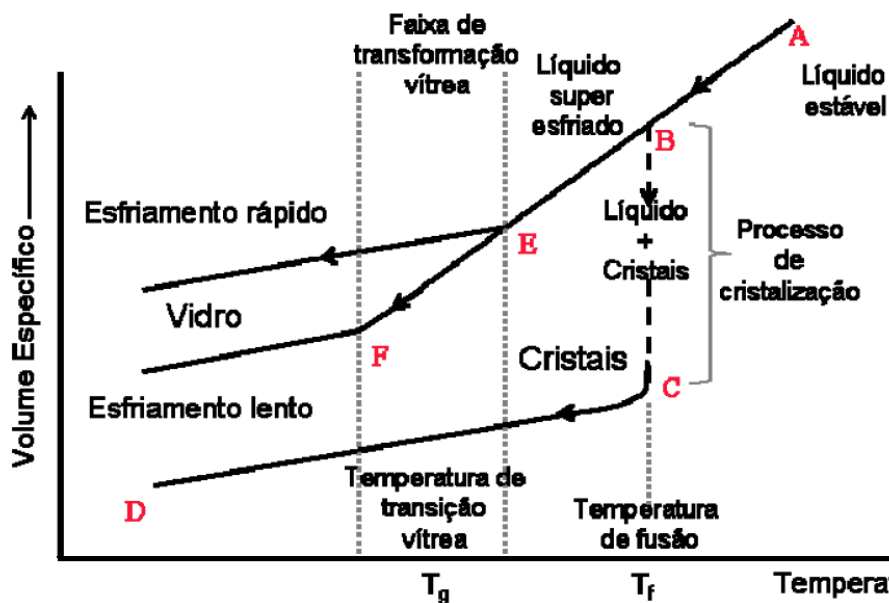


Figura 2.1: Variação do volume de cristais e vidros em função da temperatura (AKERMAN, 2000).

Do ponto **A** ao ponto **B** o material é ainda um líquido estável e ocorre a redução volumétrica do composto com a redução da temperatura devido às menores agitações térmicas de suas moléculas. A transição de fase observada na temperatura de fusão reduz abruptamente seu volume. Na fase líquida as moléculas aquecidas são mantidas livres com distribuição aleatória característica do estado líquido; estas sofrem ordenação na forma cristalina quando a energia térmica não é mais suficiente para mantê-las livres, trecho **BC**. A diminuição na taxa de redução volumétrica, inclinação da reta no trecho **CD**, é uma consequência da menor amplitude na movimentação dos átomos arranjados na forma cristalina.

Usualmente, como forma de evitar a cristalização, resfria-se o líquido rapidamente. Este tempo de resfriamento deverá ser rápido o suficiente para que o líquido estável da região **AB** torne-se um líquido “super-resfriado”, para temperaturas abaixo do ponto **B**, sem a possibilidade de cristalização. Temperaturas abaixo da representadas pelo ponto **E** proporcionam materiais com baixa viscosidade impossibilitando qualquer movimentação relativa entre suas moléculas. Neste caso o material tem a característica amorfa de um líquido.

Conforme pode ser observada a temperatura de transição ( $T_g$ ) não é definida por um ponto fixo, mas sim por uma faixa de temperatura de resfriamento, e dentro desta faixa  $T_g$  pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de resfriamento do

material. Este comportamento pode também ser esperado durante o processo de fabricação do vidro devido ao inevitável gradiente de temperatura das amostras. Na prática, o resfriamento experimentado pelas partes interna e externa (em contato com o meio ambiente) da amostra na fase de líquido “super-resfriado”, sofrem comportamentos distintos. O arranjo atômico da parte externa sofre um resfriamento mais rápido que o da parte interna e, conseqüentemente, tem menor probabilidade de cristalização devido ao tempo insuficiente para formá-los, enquanto o esfriamento mais lento da parte interna propicia maior probabilidade de aglomeração com característica cristalina. O gradiente de temperatura experimentado pela amostra vítrea devido às diferenças de temperatura entre o ambiente e seu interior causa tensões mecânicas internas que podem ser reduzidas após o recozimento abaixo de  $T_g$ .

### **2.1.2 - Teorias sobre a estrutura dos vidros**

Para explicar a formação de vidros foram desenvolvidas algumas teorias como os critérios de Goldschmid e as regras de Zachariasen.

De acordo com Goldschmit (GOLDSCHMIT, 1926), para se formar um vidro, um óxido deve respeitar a razão de 0,2 a 0,4 entre o raio iônico do cátion e raio iônico do oxigênio. Entretanto existem exceções, por exemplo, para o  $P_2O_5$  a razão de Goldschmidt é de 0,12 e sabe-se que este é um dos óxidos conhecidos como formador de vidros. Por outro lado, o óxido BeO, tem a razão entre os raios iônicos entre 0,2 e 0,4, porém, não vitrifica.

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932), que propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. A diferença entre uma estrutura cristalina e vítrea é ilustrada na Figura 2.2 para um óxido bidimensional imaginário.

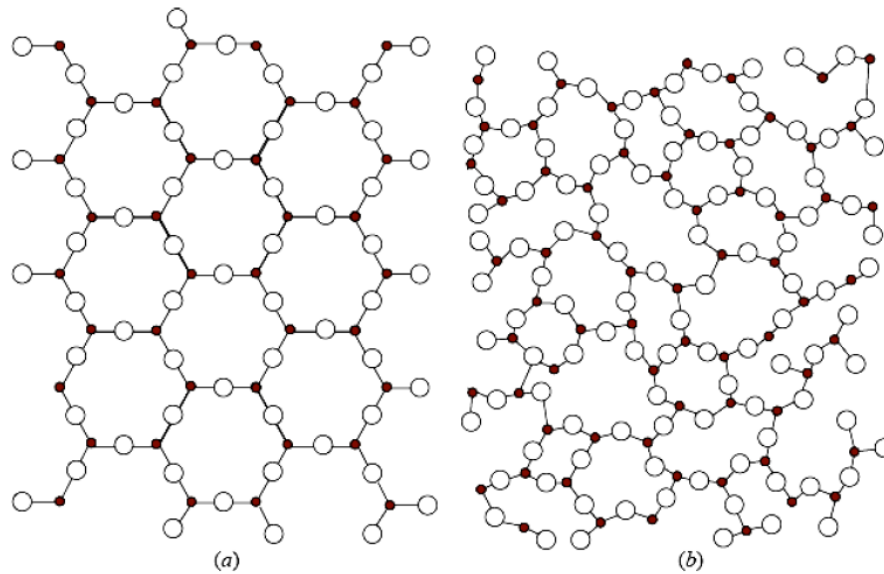


Figura 2.2: Representação bidimensional da estrutura de um composto hipotético  $A_2O_3$  (a) cristalino hipotético e do mesmo composto (b) na forma vítrea (ZACHARIASEN, 1932).

O modelo de Zachariasen considera as regras abaixo para a formação de vidros óxidos:

- Cada íon de oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions;
- O número de coordenação dos íons oxigênio em relação ao cátion central deve ser pequeno, 4 ou menos;
- O poliedro de oxigênio compartilha vértices, não arestas nem faces;
- Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados.

De acordo com Zachariasen os óxidos utilizados na fabricação dos vidros são tradicionalmente divididos em 3 grupos (MAIA, 2003):

- a) **Formadores** ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , etc.) que por si só podem formar uma rede tridimensional ao acaso, produzindo efetivamente a estrutura básica de um vidro. Como a estrutura da rede vítrea tende a um caráter covalente, ligações como Si-O formam vidros. Estes elementos tem tamanho suficiente para serem rodeados por 4 átomos. Entre os formadores, a sílica é o mais importante, uma vez que o oxigênio ligado ao silício é praticamente livre para assumir qualquer posição, atribuindo a este óxido um grande potencial para a formação de estruturas amorfas.



- b) **Modificadores** (CaO, Na<sub>2</sub>O, etc.) que tendem a se ligar ionicamente à rede vítrea como é o caso do Ca<sup>2+</sup>. Estes íons atuam quebrando ligações covalentes como Si-O-Si resultando em oxigênios não ligados. Os modificadores são de caráter básico, os átomos são maiores que os formadores, podem ser rodeados por mais de 4 átomos, mas não formam vidros.
- c) **Intermedirários** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc) têm caráter ácido ou básico, embora não sejam capazes de formar vidros sozinhos podem entrar na estrutura substituindo um formador ou um modificador. O alumínio pode substituir o silício na formação de ligações tipo Si-O-Al nos vidros de silicato, menos intensas que as Si-O-Si.

### 2.1.3 - O sistema vítreo CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

O sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi descoberto por Sheperd e colaboradores em 1909 durante estudos no sistema ternário MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SHEPHERD, RANKIN e WRIGHT, 1909). A formação de vidro neste sistema foi somente possível inicialmente em poucos miligramas, quando resfriado rapidamente. Somente a partir de 1940 uma atenção maior começou a ser dada a esses vidros, devido à descoberta de que a adição de pequenas quantidades de SiO<sub>2</sub> aumentava a estabilidade do vidro aluminosilicato de cálcio resultando num aumento significativo da quantidade do vidro obtido. Em 1955, Florence e colaboradores descobriram que os vidros da família aluminosilicato de cálcio poderiam ser utilizados para aplicações na região do infravermelho, desde que a banda de absorção da água em 2,9-3,0 μm, devido aos radicais OH, não fosse relevante. A maioria dessas composições, entretanto continha Fe, o que prejudicava a transmitância na região do visível (FLORENCE, GLAZE e BLACK, 1955).

Onoda e Brown (em 1970) investigaram cerca de 300 diferentes composições do vidro aluminosilicato de cálcio, tanto no sistema binário, ternário e quaternário (ONODA e BROWN, 1970). Os autores chegaram à conclusão de que o óxido de cálcio é essencial para a vitrificação. Foi observado também que no sistema ternário com pouca sílica: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>, a região que permite a formação de vidro está restrita a uma área onde a temperatura dos líquidos está abaixo de 1400 °C. Este resultado é consistente com a afirmação de que o vidro é usualmente formado em materiais que possuam uma temperatura de fusão abaixo de 1500 °C. Em temperaturas mais altas tem-se energia disponível para ativar o processo de nucleação ou crescimento de cristais.

Em 1978, Davy desenvolveu as primeiras composições de vidro aluminosilicato de cálcio, cuja preparação em vácuo eliminava a banda de absorção da água ( $\text{OH}^-$ ) (DAVY, 1978). Neste trabalho foi obtida pela primeira vez uma curva de transmitância ótica do vidro LSCAS semelhante à da safira, cuja transmissão se mantém alta até aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .

Em geral, os vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, além da boa transmitância no infravermelho médio possuem energia de fônons relativamente baixa ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) quando comparados aos vidros silicatos ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Enquanto que a temperatura de fusão é de aproximadamente  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura de vitrificação  $T_g$ , em torno de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Desta forma podem ser usados no desenvolvimento de componentes óticos que necessitam operar em ambientes hostis, como atmosferas corrosivas, altas temperaturas, etc. Eles são concorrentes diretos dos vidros fluoretos que apesar de possuírem energia mais baixa de fônons ( $500 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam baixa resistência à tração e ao choque térmico.

## **2.2 - Íons terras raras e metais de transição**

Para um vidro ser usado como um material luminescente, filtro ótico, ou para que tenha alguma propriedade espectroscópica específica é necessário que o hospedeiro tenha em sua composição algum dopante, usualmente metal de transição (MT) ou terra rara (TR). A fim de compreender o comportamento desses íons nos vidros LSCAS, faremos uma breve discussão sobre suas características atômicas fundamentais e quando inseridos em uma matriz vítrea.

### **2.2.1 - Os elementos terras raras**

O estudo dos terras raras iniciou em 1787 com a descoberta de um mineral chamado de “ytterbite” pelo geólogo sueco Carl Axel Arrhenius (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

Apesar de despertarem grande interesse na comunidade científica da época, por mais de um século não foram encontradas aplicações práticas para esses elementos.

Contudo, nas últimas décadas, os elementos terras raras tornaram-se cruciais no desenvolvimento de tecnologias e materiais avançados, incluindo catalisadores, ligas,

ímãs, ótica e lasers, baterias recarregáveis, conversores de energia solar e eólica e bio-análises (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

Atualmente, diversos objetos que usamos contêm terras raras: carros, telefones celulares, telas de dispositivos eletrônicos, lâmpadas fluorescentes, diodos emissores de luz (LEDs), fibras óticas, micro-motores, analisadores de imagens aplicados à medicina, além das aplicações militares como sistemas de orientação e binóculos de visão noturna (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

As três maiores aplicações dos terras raras estão nos catalisadores, nas ligas de terras raras e nos ímãs, totalizando aproximadamente de 59% do uso como ilustra a Figura 2.3. As outras aplicações como pós para polimento de lentes e telas, vidros ópticos para lentes e lasers e fósforos conversores de luz para lâmpadas fluorescentes e LEDs representam cerca de 30% (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

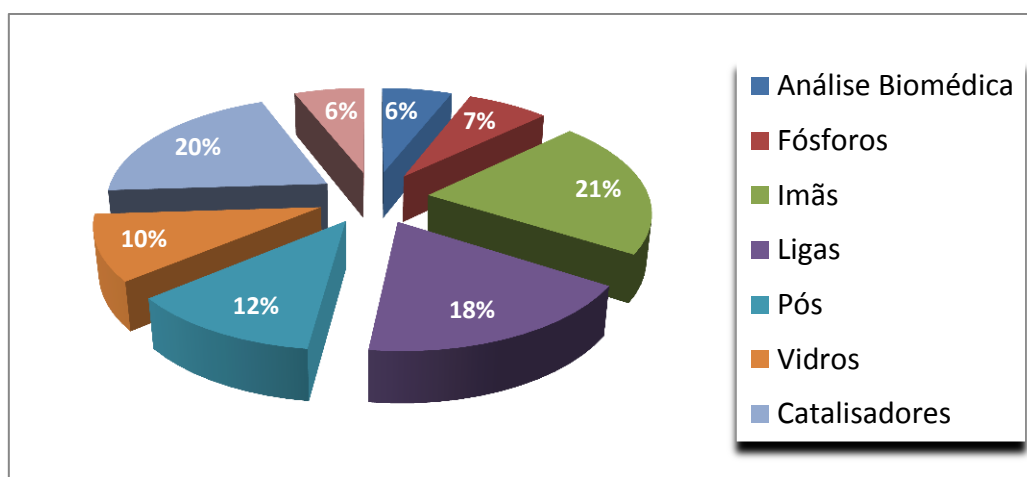


Figura 2.3: Porcentagem de terras raras usados em suas principais aplicações industriais em 2009.

A busca por novas aplicações para os elementos terras raras é contínua, porém, em contrapartida, já existe a preocupação com a escassez dos terras raras em todo o mundo. A abundância de terras raras na crosta da Terra varia entre 0,5 ppm (Tm, Lu) e 60 ppm (Y), no entanto, não é a mais baixa dos elementos químicos existentes, é maior do que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008ppm) (GREENWOOD, 1997).

A concentração de terras raras em minerais raramente excedem 8-10%, chegando em alguns raros casos a 14-15%. Além disso, os minerais contêm uma série de terras raras (normalmente La-Eu, Gd-Lu) com propriedades químicas muito semelhantes o

que torna muito difícil a separação dos elementos. Por isso, todas essas operações tornam-se longas, caras e poluentes (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

Estima-se que as grandes reservas de terras raras do mundo estão localizadas essencialmente na China (25-30%), Rússia (cerca de 20-25%), Estados Unidos, Canadá e Austrália (cerca de 20-25%), enquanto os restantes estão espalhados em vários países como Índia, Vietnã, Malásia, Sri Lanka, Tailândia, Brasil e Polônia.

Durante os últimos 15 anos, a produção de terras raras gradualmente deslocou-se para a China, que controla aproximadamente 96% da produção total e, portanto, domina o mercado, criando quotas para os seus compradores (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

No Brasil, em particular, a produção industrial em larga escala se dá através da exploração mineral da monazita, encontrada nas areias monazíticas do litoral. A produção brasileira é proveniente da monazita industrializada na INB (Indústrias Nucleares Brasileiras). Entretanto, a produção ainda restringe-se à separação das terras raras totais na forma de cloretos mistos.

Os elementos terras raras (TR) são categorizados por um grupo conhecido como lantanídeos e estão representados na tabela periódica da Figura 2.4

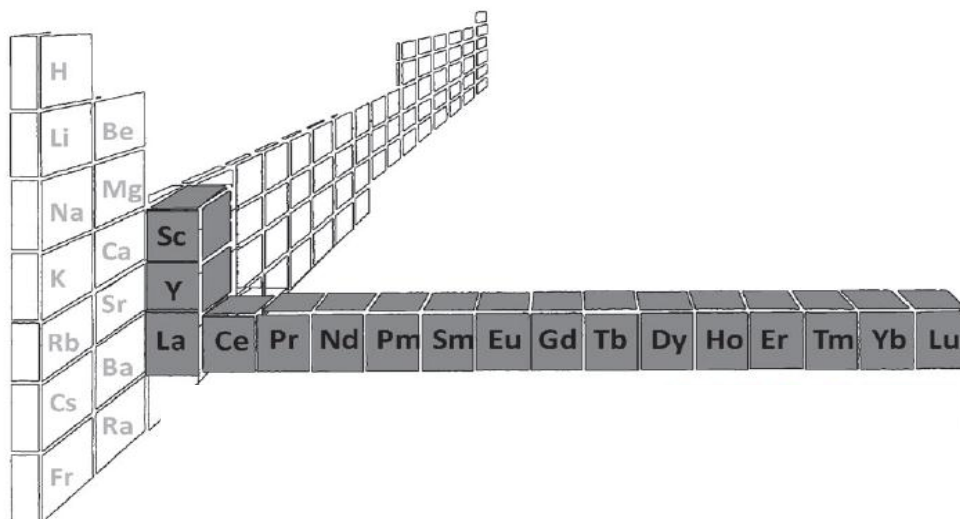


Figura 2.4: Posição dos elementos terras raras na tabela periódica e suas respectivas nomenclaturas. Figura adaptada da referência (ELISEEVA e BUNZLI, 2011).

Os lantanídeos (ou terras raras) são elementos químicos da família que compreende o escândio (Sc), o Ítrio (Y) e mais 15 elementos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu).

Os TR são mais estáveis quando são triplamente ionizados. A ionização trivalente (3+) desses elementos preferencialmente remove os elétrons  $6s$  e  $5d$ , levando a uma estrutura idêntica a do xenônio mais um certo número (1 - 14) de elétrons  $4f$ , ou seja,  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^N, 5s^2$  e  $5p^6$ , onde  $N = 1, \dots, 14$  (SUDO, 1997)

Os elétrons  $4f$  são parcialmente blindados pelos orbitais  $5s$  e  $5p$ . Essa blindagem resulta em transições óticas  $4f \rightarrow 4f$  que são na maioria das vezes insensíveis à matriz hospedeira e sofrem pequenas influências da rede, tais como vibrações ou variações da rede cristalina, ao contrário de muitas das transições óticas que ocorrem nos metais de transição, tais como o titânio.

Entretanto, além das transições intraconfiguracionais  $4f^N \rightarrow 4f^N$  para os sistemas com íons terras também podem ocorrer transições interconfiguracionais  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$  (BATISTA, 2003; VAN PIETERSON, 2001)]. Ao contrário das transições  $4f^N \rightarrow 4f^N$ , essas transições são permitidas por paridade, gerando intensas absorções e emissões com bandas alargadas para as transições  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ , da ordem de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . A dificuldade da investigação experimental sobre a transição eletrônica  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$  se deve ao fato desta transição se localizar na maior parte na região do ultravioleta.

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas e óticas, a característica mais importante dos íons terras raras é a contração lantanídea, ou seja, à medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência são atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores (MEARS *et al.*, 1985). Isso pode ser melhor compreendido analisando a estrutura eletrônica apresentada na Tabela 2.1, onde [Xe] representa a configuração eletrônica do Xenônio.

Em termos de extensão espacial, as funções de onda  $4f$  para o La ( $Z = 57$ ) posicionam-se fora da camada do Xenônio, mas para o Nd ( $Z = 60$ ) a contração é tão grande que o máximo (da função de onda) posiciona-se dentro das camadas fechadas  $5s^2 5p^6$  da estrutura do Xenônio. As consequências são níveis de energia com pequenos desdobramentos induzidos pelas matrizes e fracas relaxações não radiativas que

ocorrem através da emissão de fônons (RUNGE e TRISCHITTA, 1986). Em particular, os espectros no estado sólido dos íons  $4f$  praticamente retêm o seu caráter atômico. Isto sugere que é possível descrever seus níveis de energia como um modelo de um único íon, obtendo assim uma boa aproximação (HUFNER, 1978; MINISCALCO, 1993; URQUHART, 1988).

Tabela 2.1: Número atômico, símbolo atômico, configuração eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos terras raras (SUDO, 1997).

Número Atômico	Símbolo	Configuração	Raio	Configuração
		Eletrônica do Estado Fundamental	Iônico $TR^{3+}$ (Å)	Eletrônica do Íon trivalente
57	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	1,060	[Xe] $4f^0$
58	Ce	[Xe] $4f^2 6s^2$	1,034	[Xe] $4f^1$
59	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	1,013	[Xe] $4f^2$
60	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$	0,995	[Xe] $4f^3$
61	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$	-	[Xe] $4f^4$
62	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	0,964	[Xe] $4f^5$
63	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	0,950	[Xe] $4f^6$
64	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	0,938	[Xe] $4f^7$
65	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	0,923	[Xe] $4f^8$
66	Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	0,908	[Xe] $4f^9$
67	Ho	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	0,894	[Xe] $4f^{10}$
68	Er	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	0,881	[Xe] $4f^{11}$
69	Tm	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	0,870	[Xe] $4f^{12}$

Os elementos terras raras possuem características peculiares, eles absorvem e emitem sobre pequenos intervalos de comprimento de onda. Entretanto, quando inseridos nas matrizes vítreas as bandas de absorção e emissão costumam ser relativamente largas (DIAGONNET, 1993).

Devido ao efeito de blindagem, os elétrons  $4f$  são fracamente afetados pelos átomos vizinhos sendo os espectros essencialmente os mesmos em todas as matrizes.

O acoplamento Russell-Saunders (acoplamento  $LS$ ) é a forma mais frequentemente utilizada para identificar as transições eletrônicas. Nele  $L$  (momento angular orbital total) e  $S$  (momento de spin total) de todos os elétrons  $4f$  do íon são vetorialmente adicionados para formar o momento angular total  $J$  e os estados recebem a notação  $^{2S+1}L_J$  com degenerescência  $2S+1$ .

O ordenamento correto dos termos e níveis relacionado à configuração fundamental pode ser realizado por meio de uma série de regras propostas por Hund (HUND, 1927). Tais regras tiveram origem nas diversas observações experimentais e nos cálculos teóricos sobre os espectros atômicos. De acordo com a regra de Hund, no acoplamento  $LS$  o estado de menor energia é aquele que tem  $S$  e  $L$  com valores máximos. No entanto, se subcamada estiver com mais da metade de sua capacidade preenchida o nível fundamental do átomo será dado por  $J = J_{\text{máx}} = S_{\text{máx}} + L_{\text{máx}}$ , caso contrário  $J = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}|$ .

De acordo com o princípio de Exclusão de Pauli os elétrons de um átomo estão em estados quânticos diferentes. No entanto, diferentes estados podem ter a mesma energia, diz-se então que os estados são degenerados.

Quando um campo externo é aplicado, essa degenerescência pode ser removida, ou seja, ocorrem os desdobramentos dos estados, como resultado das diferentes interações entre os elétrons e o campo.

Os desdobramentos dos níveis de energia  $4f^N$  dependem das interações entre os elétrons e do acoplamento spin-órbita. A diferença de energia entre configuração  $4f^N$  e a configuração excitada de mais baixa energia é da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . A repulsão eletrostática elétron-elétron desdobra a configuração  $f$  nos termos caracterizados por  $^{2S+1}L$  originando desdobramentos da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Enquanto que a interação spin - órbita remove a degenerescência dos termos  $^{2S+1}L$  em  $^{2S+1}L_J$  provocando desdobramentos da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  (KANO, KINAMERI e SEKI, 1982).

A maioria das transições eletrônicas observadas para os íons TR é de baixa intensidade. Isso é devido à regra de Laporte, que determina que transições de dipolo elétrico entre dois estados de mesma paridade são proibidas ( $\Delta\ell = \pm 1$ ).

Neste trabalho o elemento terra rara európio (Eu), foi usado como material dopante dos vidros aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica. Sendo assim, veremos as características peculiares da configuração eletrônica do Eu nos seus diferentes estados de valência possíveis de serem encontrados nas matrizes vítreas.

## 2.2.2 - O európio

Materiais luminescentes podem ser definidos como aqueles capazes de emitir radiação eletromagnética, nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho quando excitados por diferentes tipos de energia. Sendo denominada de fotoluminescência a emissão provocada por radiação eletromagnética.

Como citado anteriormente, nas terras raras, os elétrons  $f$  estão blindados pelos elétrons dos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$  mais externos e as emissões ocorrem dentro da camada  $4f$  parcialmente preenchida. Dependendo do ambiente químico em que o íon Eu se localiza podemos observar pequenas variações na energia de seus níveis eletrônicos (MOLINA, 2003).

Na Figura 2.5 o diagrama de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  mostra a magnitude relativa entre as repulsões eletrônicas, o acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino que pode quebrar a degenerescência dos níveis em até  $2J+1$  subníveis se o número de elétrons  $f$  for par e em até  $J+1/2$  subníveis se o número de elétrons  $f$  for ímpar (MOLINA, 2003).

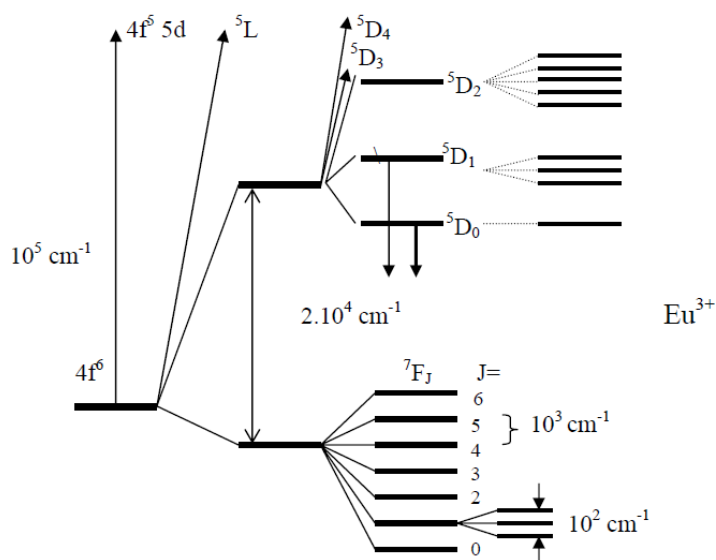


Figura 2.5: Diagrama de energia do európio considerando a ordem de grandeza dos valores de energia associados à configuração  $4f^6$  do íon európio, onde estão representadas as repulsões eletrônicas, o acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino.



Os estados excitados  ${}^5D_J$  ( $J = 0, 1, 2$  e  $3$ ) são bem separados dos estados de menor energia  ${}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ ). O nível emissor principal,  ${}^5D_0$ , e o estado fundamental,  ${}^7F_0$ , são não degenerados, levando a uma única transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  quando o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um único sítio cristalográfico, e a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é usualmente dada como transição de referência, sendo permitida por mecanismo de dipolo-magnético.

No entanto, quando a terra rara európio perde apenas dois elétrons ( $\text{Eu}^{2+}$ ), aparece a transição eletrônica com o nível fundamental  $4f^7$  e os níveis opticamente ativos ( $4f^65d$ ). As transições  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$  do  $\text{Eu}^{2+}$  são permitidas por paridade e normalmente observadas para baixas energias. Como estes níveis não possuem mais a blindagem dos níveis  $4f$ , as bandas de emissão são mais largas do que para o  $\text{Eu}^{3+}$  como pode ser notado ao comparar os diagramas de energia dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na Figura 2.6.

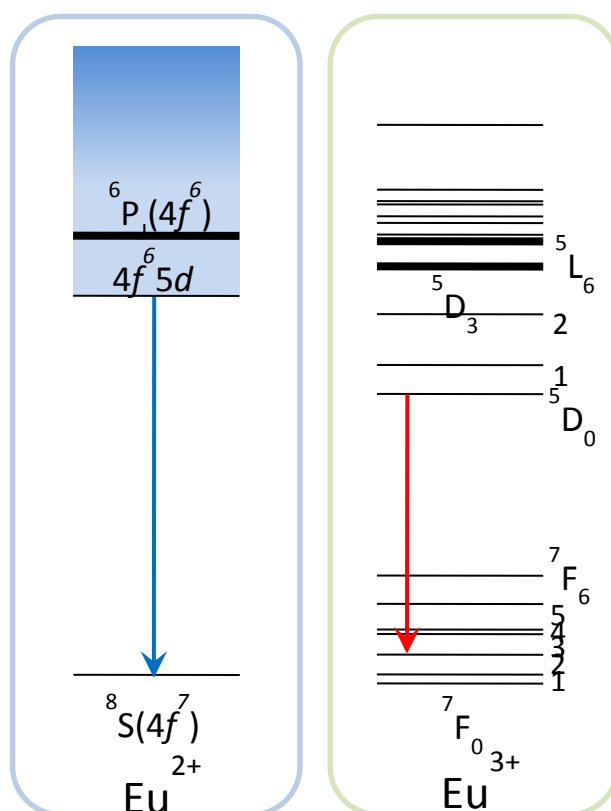


Figura 2.6: Níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , adaptada de (CARNALL *et al.*, 1989).

### 2.2.3 - Os elementos metais de transição

Desde o surgimento do primeiro laser de estado sólido ( $\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o laser de Rubi) as propriedades espectroscópicas dos íons metais de transição em cristais, e posteriormente em vidros, tem sido estudadas em detalhes (GAN, 1995).

Os metais de transição são elementos químicos que tem como característica o orbital  $d$  incompleto. A maioria dos metais de transição apresenta a habilidade de formar íons com carga variável adotando assim diferentes estados de valência (GAN, 1995), como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Número atômico, símbolo atômico, configuração eletrônica e estado de valência dos metais de transição (GAN, 1995).

<i>Número Atômico</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Configuração Eletrônica do Estado Fundamental</i>	<i>Estados de valência comuns</i>
21	Sc	$3d^1 4s^2$	$\text{Sc}^{3+}$
22	Ti	$3d^2 4s^2$	$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$
23	V	$3d^3 4s^2$	$\text{V}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{V}^{5+}$
24	Cr	$3d^4 4s^2$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Cr}^{5+}, \text{Cr}^{6+}$
25	Mn	$3d^5 4s^2$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{5+}, \text{Mn}^{6+}, \text{Mn}^{7+}$
26	Fe	$3d^6 4s^2$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
27	Co	$3d^7 4s^2$	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$
28	Ni	$3d^8 4s^2$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$
29	Cu	$3d^9 4s^2$	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$
30	Zn	$3d^{10} 4s^2$	$\text{Zn}^{2+}$

Nas matrizes vítreas os íons metais de transição são rodeados pelos ânions dos vizinhos mais próximos, geralmente os oxigênios denominados ligantes. Normalmente, esses íons podem ser coordenados por quatro (coordenação tetraédrica) ou seis oxigênios (coordenação octaédrica), conforme ilustra o exemplo da Figura 2.7. Estes

arranjos proporcionam uma minimização da energia de repulsão entre as camadas eletrônicas dos íons (FOX e FURUKAWA, 1981).

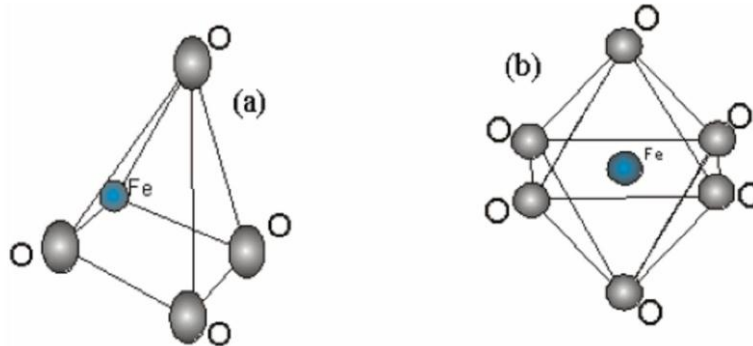


Figura 2.7: Coordenação dos cátions dos metais de transição em vidros. (a) tetraédrica e (b) octaédrica (FOX e FURUKAWA, 1981).

Os metais de transição são inseridos nos vidros na forma de óxidos, tornando estes materiais opticamente ativos e com a característica do estado de valência adquirido ao serem incorporados. As transições eletrônicas responsáveis pelas bandas absorção ou emissão dos vidros são criadas a partir dos desdobramentos dos orbitais  $d$  do íon dopante (MCCLEVERTY, 1999). Sendo assim, a diferença de energia entre os novos estados são dependentes da intensidade das interações com o campo ligante (átomos ou moléculas ligados diretamente ao íon metálico). O subnível  $d$  é formado por cinco orbitais degenerados conforme ilustrado na Figura 2.8 (FOX e FURUKAWA, 1981).

Quando o íon estiver sob uma simetria octaédrica ou tetraédrica, os orbitais  $d$  não serão mais degenerados. Na simetria octaédrica,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  são orbitais que apontam diretamente para os ligantes. Como os elétrons e os ligantes possuem a mesma carga e, portanto, se repelem, será necessária uma energia maior para permitir que os elétrons circulem nestes orbitais. Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  também são influenciados pela presença dos ligantes, porém de forma menos acentuada, pois esses orbitais não estão orientados diretamente para os ligantes.

Portanto, são formados dois grupos que possuem energias diferentes, ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) conhecidos como  $T_{2g}$  e ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ) denominado  $E_g$ . Na simetria tetraédrica acontece o inverso. Os orbitais  $T_2$  apontam diretamente para os ligantes, enquanto que os orbitais  $E$  para o espaço entre os ligantes, ou seja, o grupo  $T_2$  terá maior energia em

relação ao grupo  $E$  (DAVY, 1978). A Figura 2.9 representa o orbital  $d$  nas diferentes simetrias.

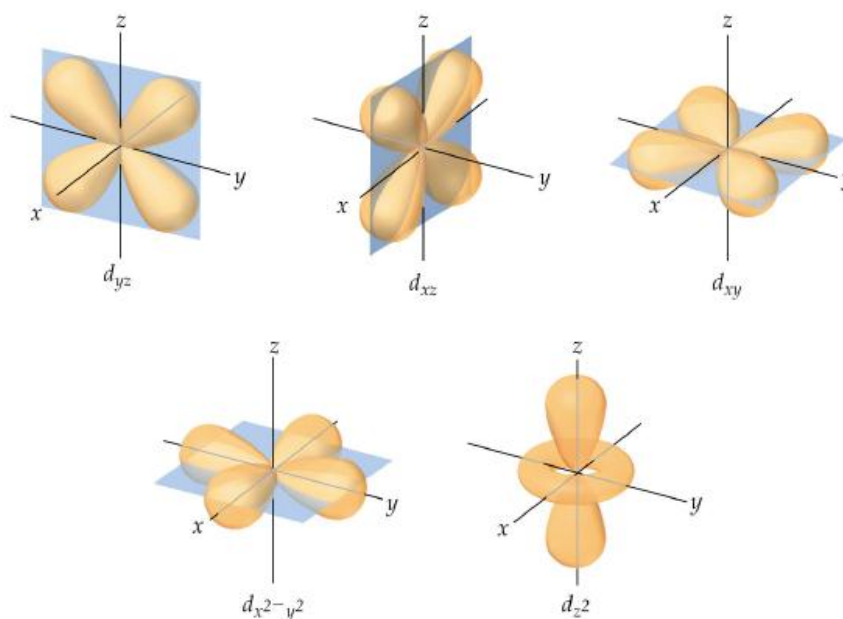


Figura 2.8: Representação dos orbitais  $d$ .

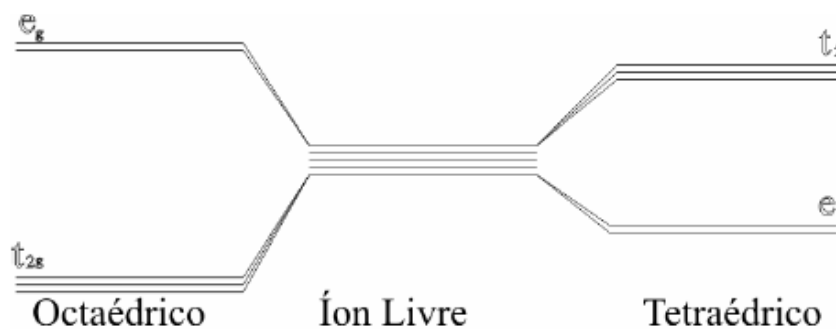


Figura 2.9: Níveis de energia dos orbitais  $d$  nas simetrias octaédricas e tetraédrico (GAN, 1995).

Vale ressaltar que os rótulos  $E_g$  e  $T_{2g}$  são utilizados para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa simetria octaédrica, enquanto que  $E$  e  $T_2$  para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa simetria tetraédrica.

Neste trabalho o elemento titânio também foi utilizado como dopante para no vidro LSCAS. O Ti é considerado um dos mais importantes dopantes para matrizes vítreas, pois materiais dopados com esse íon possuem características interessantes como alto ganho óptico da região do visível ao infravermelho próximo, banda larga de

emissão e ausência de absorção do estado excitado (MOULTON, 1986; BRUNOLD e GUDEL, 1996; HERENTRAUT, POLLNAU e KÜCK, 2002).

#### 2.2.4 - Titânio e o óxido TiO<sub>2</sub>

O titânio (Ti) apresenta quatro elétrons na valência ( $3d^2 4s^2$ ) sendo Ti (4+) o estado de valência mais estável. A energia necessária para a ionização do titânio na forma iônica  $Ti^{4+}$  é extremamente elevada, por isso os compostos de  $Ti^{4+}$  são geralmente covalentes (LEBEDEVA, 2008).

O óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pode apresentar-se em três modificações cristalinas: rutilo, anatase e brucita. Em todas elas o íon de Ti é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. O rutilo é a única fase estável do TiO<sub>2</sub>, enquanto anatásio e brucita são metaestáveis em todas as temperaturas (FISHER, 1972).

Os íons de titânio em vidros podem estar nos estados de valência  $Ti^{4+}$  e  $Ti^{3+}$ , a razão da formação de  $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  depende fortemente das condições de fusão e da composição dos vidros, na qual as propriedades óticas, estruturais, etc., são influenciadas (MORINGA, YOSHIDA e TAKEBE, 1994.).

Os dois números de coordenação mais comuns para o Ti (IV) são 4 e 6, com geometrias tetraédricas e octaédricas, respectivamente. Os compostos de titânio tetracoordenados ou hexacoordenados por oxigênios são bastante estudados. (PIZANI *et al.*, 2001; PINHEIRO *et al.*, 2002), (CALLISTER, 2002; YANG *et al.*, 2008)

O ambiente de coordenação do Ti para altas concentrações pode ser investigado por técnicas como a espectroscopia Mössbauer, porém para baixas concentrações de Ti o método não é indicado. A dificuldade de estudar ambiente local do Ti vem do seu caráter químico, como ele é comumente encontrado no estado de valência  $Ti^{4+}$ , não existe nenhum elétron 3d, e conseqüentemente, nenhuma absorção na região visível do espectro eletromagnético (WAYCHUNAS, 1987).

Neste contexto, a Estrutura próximo à borda absorção de raios X (XANES) torna-se relevante, pois é adequada para obter correlações diretas entre informações estruturais do sítio de Ti, particularmente em materiais onde o elemento químico Ti está presente em baixas concentrações (WAYCHUNAS, 1987; FARGES, BROWN JR e REHR, 1996; FARGES, 1997). Por outro lado, até o presente momento não foi desenvolvida uma teoria para a espectroscopia de XANES que explique completamente

as características espectrais dos íons MT (FARGES, BROWN JR e REHR, 1996). Por esse motivo as análises são limitadas às comparações entre estruturas de padrões de referência e amostras desconhecidas.

## **2.3 - A Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)**

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma poderosa ferramenta de investigação das propriedades estruturais de um material. XAS complementa a técnica de difração de raios X, pois determina a estrutura média local. Contudo, XAS apresenta a vantagem de identificar a estrutura local de amostras desordenadas tais como, vidros (Q. ZHANG, 2010; SAMPAIO *et al.*, 2010), nanopartículas (VILA *et al.*, 2008) e soluções (WILSON *et al.*, 2000).

Outras vantagens marcantes de XAS são: a especificidade do elemento a ser estudado e a sensibilidade ao estado químico de curto alcance. XAS pode fornecer informações estruturais como o estado de valência do átomo absorvedor, a identificação do átomo vizinho, as distâncias interatômicas e número de coordenação (BERRY e O'NEILL, 2004; CHEN *et al.*, 2001; YANO e YACHANDRA, 2009; RUSSELL e ROSE, 2004).

### **2.3.1 - Breve histórico do desenvolvimento da técnica de XAS**

A história do desenvolvimento do método experimental de XAS pode ser vista em detalhes nas referências (REHR e ALBERS, 2000; KAWAI, 2000; WENDE, 2004). O fenômeno de XAS foi observado pela primeira vez em 1920 por Frinche and Hertz. Entretanto, o entendimento desse fenômeno foi controverso por vários anos (FRICKE, 1920; HERTZ, 1920).

Em 1931, Kronig originalmente interpretou as oscilações XAS em materiais cristalinos como uma consequência das densidades de estados, conhecida como a teoria de longo alcance (KRONIG, 1931). Contudo, as tentativas de igualar os picos de EXAFS com as previsões teóricas falharam. No ano seguinte Kronig apresentou a teoria de curto alcance que explicou as oscilações EXAFS como um efeito da influência dos átomos vizinhos (KRONIG, 1932).

As duas teorias coexistiram até a publicação de uma nova teoria no início da década de 1970 por Sayer e colaboradores (SAYERS, STERN e LYTLE, 1971). O trabalho teve como enfoque o reconhecimento de que os padrões de interferência poderiam ser usados para obter informações quantitativas sobre a estrutura local ao redor de um átomo absorvedor de raios X.

Porém, surgiu outra importante questão: como fazer o tratamento teórico para os efeitos de espalhamento múltiplo? Em 1975, Lee e Pendry foram os primeiros a propor o tratamento teórico de espalhamentos múltiplos em termos do comprimento do caminho efetivo do fotoelétron (LEE e PENDRY, 1975). É importante salientar que as contradições existentes atualmente para um desenvolvimento completo da teoria de XAS estão na competição entre as forças de espalhamento e perdas inelásticas (REHR e ALBERS, 2000).

O estado excitado do fotoelétron não é infinitamente longo, mas decai em função do tempo e distância. O decaimento é devido às perdas inelásticas que ocorrem à medida que o fotoelétron atravessa o material e ao seu tempo de vida. O fato é que XAS não pode experimentar efeitos de longo alcance, mas apenas medir a estrutura atômica local dentro de uma região limitada pelo livre caminho médio, da ordem de dezenas de angstroms (REHR e ALBERS, 2000).

Entre 1930 e 1960, os espectros de XAS eram obtidos por tubos de raios X convencionais de baixa potência (LYTLE, 1999). No entanto, na década de 70 do século passado, XAS teve grande desenvolvimento com o uso da radiação síncrotron. Esta fonte de luz produz radiações da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  mais intensas do que as fontes convencionais (HOLLA, 2005).

Após a construção da primeira fonte de radiação síncrotron a qualidade dos dados e o tempo de aquisição dos espectros XAS foram aprimorados. Todavia, os espectros permitiram apenas a investigação da distância do vizinho mais próximo e de sua geometria local (STÜHR, SETTE e JOHNSON, 1984).

O primeiro espectro XAS medido usando radiação síncrotron foi obtido em 1974 (STERN, 1974). A técnica de XAS foi desenvolvida inicialmente no modo transmissão utilizando o monocromador e a câmara de ionização, seguida pelo modo fluorescência, que é baseado na utilização de detectores de estado sólido para o estudo de amostras diluídas (KINCAID e EINSENERGER, 1975).

Com a construção dos síncrotrons de segunda geração, o aumento da razão sinal-ruído e a estrutura fina da oscilação mais detalhada possibilitou a investigação dos picos da transformada de Fourier em distâncias maiores do que a do primeiro vizinho (MAGNAN *et al.*, 1991; HECKMANN *et al.*, 1994; LE FEVRE *et al.*, 1995).

Nos anos 90, quando os síncrotrons de terceira geração começaram a ser operados foi possível medir XAS com excelente resolução em energia e praticamente livre de ruídos (WEI *et al.*, 2006), permitindo assim, que XAS contribuísse de forma decisiva para diferentes campos de pesquisas incluindo a física e a química de materiais (YANO e YACHANDRA, 2009).

Existem aproximadamente 60 fontes de luz síncrotron em operação no mundo, elas estão representadas por círculos vermelhos na Figura 2.10.

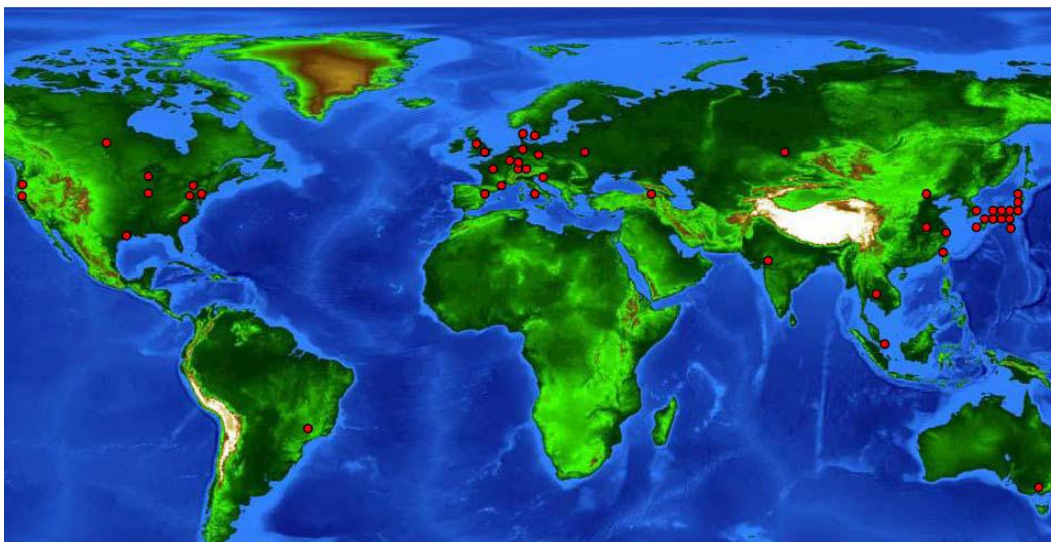


Figura 2.10: Fontes de Luz Síncrotron no Mundo. Fonte: [www.lightsources.org](http://www.lightsources.org).

Aproximadamente 20 delas são de terceira geração e estão listadas na Tabela 2.3. Algumas entraram em operação muito recentemente, como a britânica (DIAMOND) e a francesa (SOLEIL). Estes projetos novos representam uma resposta ao crescimento explosivo da demanda por luz síncrotron, resultante da grande gama de aplicações que se tornou possível com as fontes de terceira geração (REE, 2009).

Atualmente, pesquisadores do mundo todo estão trabalhando para superar os desafios técnicos associados com o desenvolvimento de uma fonte de radiação síncrotron de maior desempenho: a radiação síncrotron de quarta geração propensa a utilizar laser de elétrons livres de raios X duro (XFEL). Tal dispositivo teria intensidade



de duas ordens de grandeza maior e a largura do pulso seria de 2 ordens de grandeza menor comparadas às fontes de terceira geração (REE, 2009).

Tabela 2.3: Fontes de luz síncrotron de 3<sup>o</sup> geração em operação no mundo.

<i>Fonte de Luz</i>	<i>País</i>	<i>Energia (GeV)</i>	<i>Circunferência (m)</i>	<i>Operação</i>
<b>ALS</b>	EUA	1,9	196,8	1993
<b>ESRF</b>	França	6,0	844,4	1993
<b>TLS</b>	China	1,5	120	1993
<b>ELETTRA</b>	Itália	2,0/2,4	259	1994
<b>PLS</b>	Coréia	2,5	280,56	1995
<b>APS</b>	EUA	7,0	1104	1996
<b>Spring-8</b>	Japão	8,0	1436	1997
<b>LNLS</b>	<b>Brasil</b>	<b>1,37</b>	<b>93,2</b>	<b>1997</b>
<b>MAX-II</b>	Suécia	1,5	90	1997
<b>BESSY-II</b>	Alemanha	1,7	240	1999
<b>Siberia-II</b>	Rússia	2,5	124	1999
<b>NewSUBARU</b>	Japão	1,5	118,7	2000
<b>SLS</b>	Suíça	2,4-2,7	288	2001
<b>ANKA</b>	Alemanha	2,5	110,4	2002
<b>CLS</b>	Canadá	2,9	170,88	2003
<b>SPEAR-3</b>	EUA	3,0	234	2004
<b>SAGA-LS</b>	Japão	1,4	75,6	2005
<b>ASP</b>	EUA	3,0	216	2007
<b>DIAMOND</b>	Reino Unido	3,0	561,6	2007
<b>SOLEIL</b>	França	2,75	354,1	2007
<b>ESRF</b>	França	3,0	432	2009

Fonte: <http://cheiron2009.spring8.or.jp/lecture.htm>.

O Japão iniciou a construção do XFEL em 2006 nas instalações do Spring-8. Nos Estados Unidos, todos os esforços estão centralizados na multi-institucional Linac Coherent Light Source (LCLS), que tem como proposta a utilização de elétrons de 15 GeV, do National Accelerator Laboratory (SLAC), como fonte para o laser de elétrons

livres de aproximadamente 1,5 Å. Na Europa, em Hamburgo, na Alemanha, o XFEL está em construção desde 2009 (REE, 2009).

### **2.3.2 - A luz síncrotron no Brasil**

Os primeiros debates sobre a construção de uma fonte de luz síncrotron no Brasil ocorreram em 1981. O anel síncrotron tinha como objetivos a formação de mão de obra qualificada em ciência e tecnologia e o aumento do número de pesquisadores em física experimental no Brasil (BRUM, 2002). No entanto, a construção do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) iniciou-se somente em 1987, na cidade de Campinas, estado de São Paulo.

O projeto inicial de 1985 consistia num anel de armazenamento de elétrons de alto brilho de 2-3 GeV. A injeção seria feita por um acelerador linear (Linac) de 100-200 MeV porém, optou-se inicialmente pela construção de um Linac menor, de 50 MeV.

O feixe de elétrons foi observado pela primeira vez no Linac em dezembro de 1989. A primeira volta dos elétrons no anel de armazenamento foi observada em 1996, neste mesmo ano obteve-se o primeiro feixe armazenado. No segundo semestre de 1996, as primeiras linhas de luz foram instaladas. Finalmente, em 1997, a corrente acumulada atingiu 120 mA e a energia normal de operação atingiu 1,37 GeV (BRUM, 2002). Neste ano o LNLS foi inaugurado para os usuários.

No meado de 2001, o síncrotron começou a operar com um sistema de injeção mais eficiente com energia de 500 MeV, possibilitando atingir maiores correntes. O anel síncrotron opera atualmente com corrente de ~ 200 mA e com 1,37 GeV de energia. O LNLS é o único laboratório síncrotron existente na América latina (LNLS).

O anel do LNLS é composto por quinze linhas de luz experimentais organizadas em 5 grupos: difração de raios X (com as linhas de luz XRD1, XRD2 e XPD), cristalografia de macromoléculas (com as linhas de luz MX1 e MX2), espalhamento de raios X a baixos ângulos (com as linhas de luz SAXS1 e SAXS2), espectroscopia de fluorescência e absorção de raios X (com as linhas de luz XRF, XAFS1, XAFS2 e DXAS) e espectroscopia de raios X mole e ultravioleta (com linhas de luz PGM, SXS, TGM e SGM).

Todavia, a comunidade científica identificou a necessidade de uma nova fonte de luz síncrotron (também de terceira geração) para incrementar a competitividade do país

na geração de conhecimento e tecnologia. O projeto desta nova fonte foi iniciado no final de 2008 e tem como finalidade atingir altos níveis de desempenho com a produção de luz síncrotron de alta intensidade e espectro de energia muito mais amplo e estável.

A construção da nova fonte vai explorar as características mais importantes dos equipamentos de terceira geração: alto brilho, baixa emitância e coerência. Com essas características a nova fonte possibilitará pesquisas em sistemas reais de importância para o desenvolvimento de novos materiais, da metalurgia (corrosão e estrutura), geologia, engenharia civil e de outros sistemas sob condições extremas de temperatura e pressão, como por exemplo, da indústria petrolífera. Possibilitará também, trabalhos para a determinação de estruturas de proteínas de difícil cristalização de importância para a biologia e para a indústria de fármacos (LNLS). As principais características das instalações das fontes de luz síncrotron brasileiras estão resumidas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Principais características das fontes de luz síncrotron brasileiras.

<i>Características</i>	<i>LNLS atual</i>	<i>LNLS novo</i>
<b>Energia (GeV)</b>	1,37	3,0
<b>Diâmetro (m)</b>	30	137
<b>Número de linhas de dipolo</b>	24	20
<b>Número de trechos retos</b>	4	18
<b>Emitância (nm.rad)</b>	100	1,7

Fonte: <http://www.lnls.br>.

### 2.3.3 - O acelerador síncrotron do LNLS

Os principais componentes do atual acelerador síncrotron do LNLS estão esquematizados na Figura 2.11.

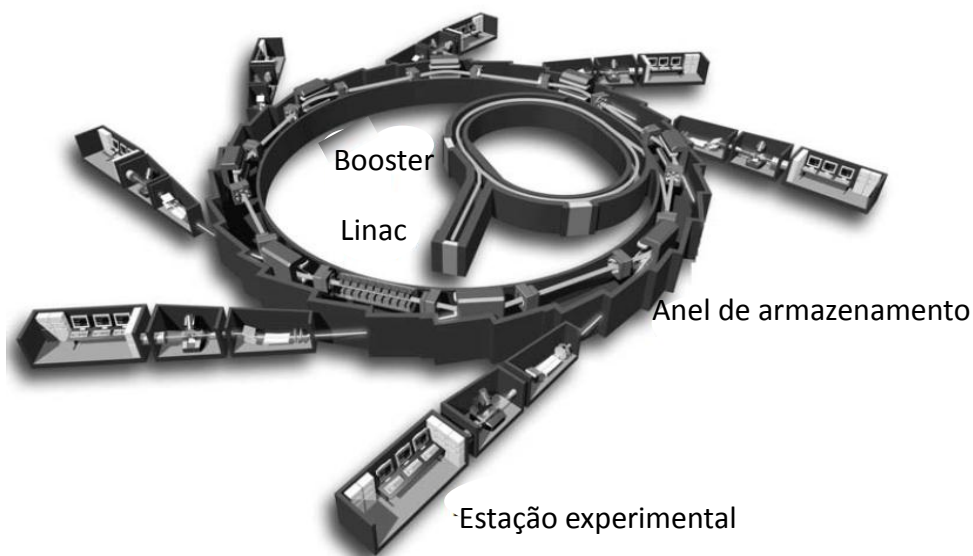


Figura 2.11: Esquema geral de um moderno acelerador síncrotron. Os elementos principais são mostrados: Linac, Booster, anel de armazenamento e as estações experimentais das linhas de luz.

A produção da radiação síncrotron inicia quando um filamento de tungstênio é aquecido e emite elétrons que são levados a um acelerador linear (linac) subterrâneo. Os elétrons pré-acelerados sobem até o amplificador (Booster), um acelerador circular que através de microondas e radiofrequências aumenta ainda mais a energia dos elétrons. Finalmente, depois de alcançarem velocidades relativísticas, os elétrons são injetados no anel de armazenamento sob alto vácuo que consiste de seções retas interligadas por dipolos. Para que as cargas elétricas sigam a trajetória circular do anel, fortes campos magnéticos são aplicados por estes dipolos (CONRADSON, 2000). À medida que as partículas altamente energéticas são defletidas por cada dipolo, elas perdem parte da sua energia na forma de radiação síncrotron, que é emitida tangencialmente e utilizada nas estações experimentais (CÉSAR, VICENTIN e TOLENTINO, 2000).

A possibilidade de alterar o comprimento de onda e o intenso brilho dessa radiação (número de fótons por volume) permitiu a realização de diversos experimentos que seriam impossíveis de serem feitos de outra maneira. Existem ainda outras importantes vantagens de usar os aceleradores síncrotrons como fontes de raios X. Num experimento de EXAFS, por exemplo, necessita-se de energia de aproximadamente 1000 eV e para obter dados de XAS de alta qualidade utiliza-se um grande fluxo de raios X. As fontes síncrotrons também fornecem alta estabilidade do fluxo de fótons, da energia e da posição do feixe.

### 3 - Preparação de Amostras e Técnicas de Caracterização

Nesta etapa do trabalho descreveremos os processos de preparação das amostras de vidro aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , e apresentaremos as técnicas de caracterização aplicadas.

#### 3.1 - Preparação de amostras

As amostras de vidro aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica (LSCAS) dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  foram preparadas no Laboratório de Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá. O método usado foi o de fusão a vácuo. Após a pesagem dos reagentes na estequiometria desejada, vide Tabela 3.1 e Tabela 3.2, a frita foi homogeneizada manualmente em um béquer por cerca de 10 minutos e a quantidade de amostra foi de 5g. Os óxidos utilizados eram de alto grau de pureza:  $\text{CaO}$  (99,95 %),  $\text{SiO}_2$  (99,999%),  $\text{MgO}$  (99,95%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,995%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,99%) e  $\text{TiO}_2$ (99,9%).

Tabela 3.1: Composição das amostras de LSCAS dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Composição (% em peso)					
CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Método de Preparo
47,4	7	4,1	41	0,5	FVD
47,4	7	4,1	40,5	1,0	CFV
47,4	7	4,1	39	2,5	CFV
47,4	7	4,1	37,5	4,0	CFV
47,4	7	4,1	36,5	5,0	FVD

Tabela 3.2: Composição das amostras de LSCAS dopadas com  $\text{TiO}_2$ .

Composição (% em peso)					
CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Método de Preparo
47,4	7	4,1	41	0,5	FVD
47,4	7	4,1	40	1,5	FVD
47,4	7	4,1	39	2,5	FVD
47,4	7	4,1	38	3,5	FVD

As amostras foram obtidas a partir de dois procedimentos para a fusão a vácuo:

- 1) Fusão a Vácuo Direta (FVD): após a homogeneização a frita foi colocada no cadinho de grafite e levada diretamente ao forno a vácuo. A temperatura foi aumentada lentamente, de tal forma que o vácuo fosse mantido. O processo para o preparo de uma única amostra levou cerca de 12 horas.
- 2) Calcinação antes da Fusão a Vácuo (CFV): após a homogeneização a frita foi calcinada ao ar, na temperatura de 1100°C por 1h, e em seguida colocada no cadinho de grafite e levada para fusão a vácuo. Isto reduziu o tempo para fazer a amostra, pois os gases provenientes do carbonato, CO<sub>2</sub>, foram eliminados mais rapidamente. O processo total na preparação destas amostras levou cerca de 4 horas.

Independente do método empregado, a fusão ocorre em cadinho de grafite e a uma temperatura de aproximadamente 1450 °C. Após a fusão a amostra foi deixada nessa temperatura cerca de 2h a fim de eliminar bolhas e obter melhor homogeneização.

Posteriormente ao refinamento foi feito o processo de resfriamento da amostra. Nele se desliga a potência elétrica aplicada ao resistor e move-se o cadinho para uma câmara localizada na tampa do forno, que também estava sob vácuo. Após o intervalo de 10 a 15 minutos o cadinho com a amostra foi retornado para a parte quente do forno, cuja temperatura era de aproximadamente 600 -700 °C. A amostra foi então deixada aí para o recozimento e o resfriamento até a temperatura ambiente. Não houve a necessidade de vazar o vidro para moldes, pois no caso do vidro LSCAS não há a aderência da amostra à superfície do cadinho de grafite. As amostras obtidas foram cortadas em serra de diamante em baixa rotação para o posterior polimento ótico.

A amostras dopadas com 0,5% e 5,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram feitas pelo método fusão a vácuo direta (FVD) pelo Prof. Jurandir Rohling , enquanto que as amostras dopadas com 1,0; 2,5% e 4,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas através do método de calcinação antes da fusão a vácuo (CFV) pelo Prof. Juraci A. Sampaio.

Além dessas, outro conjunto de amostras dopadas com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas pelo Prof. Antônio Neto Medina, no entanto, a concentração foi mantida constante em 2,5%. Neste conjunto uma única amostra foi feita por FVD, já as outras seis foram submetidas a diferentes tempos de calcinação antes da fusão que variaram entre 0,5 e

120 h. A relação das amostras como os respectivos tempos de calcinação estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição das amostras de LSCAS dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Amostra dopada com 2,5% (em peso)			
Nomenclatura	Tempo (h)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Método de Preparo
AM 319	0	-	FVD
AM 399	0,5	1000	CFV
AM 398	1	1000	CFV
AM 320	2	1050	CFV
AM 321	6	1050	CFV
AM 322	24	1050	CFV
AM 318	120	1050	CFV

### 3.2 - A técnica de XAS

Os raios X são radiações ionizantes altamente energéticas capazes de ejetar elétrons de um átomo específico. Como cada elétron tem uma energia de ligação atômica específica, o espectro da absorção de qualquer átomo em função da energia da radiação incidente apresentará características similares ao espectro da Figura 3.1. Uma das características principais do espectro de absorção é o intenso aumento da absorção conhecido como *borda de absorção*, que surge quando a energia dos raios X incidentes se iguala à energia de ligação do elétron ao átomo ( $E_0$ ).

A borda de absorção permite a identificação do elemento uma vez que é específica de cada átomo (vide anexo A), por outro lado o processo de absorção está relacionado às transições eletrônicas mostradas na Figura 3.2. Os elétrons 1s são excitados na borda de absorção K, elétrons 2s na borda  $L_1$  e os elétrons ocupando os níveis p são excitados nas bordas  $L_{2,3}$ . As relações entre os estados quânticos (de onde os elétrons são arrancados) e suas respectivas bordas de absorção estão resumidas na Tabela 3.4.

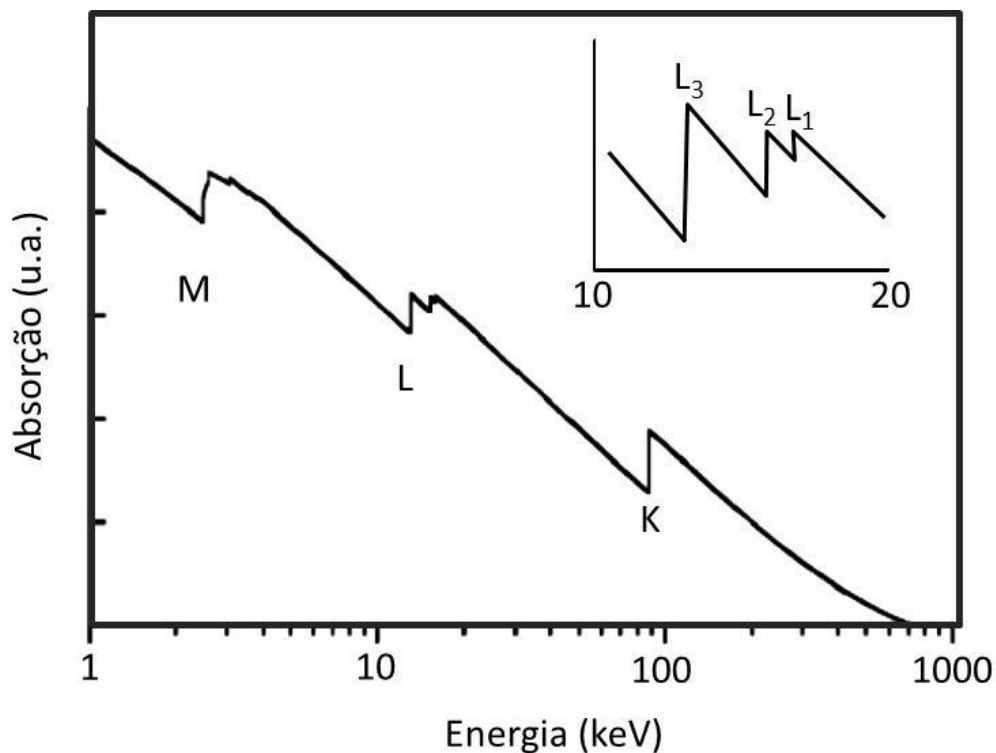


Figura 3.1: Espectro da absorção de raios X em função da energia dos fótons incidentes. As bordas de absorção são mostradas: K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> e M. Figura adaptada da referência (REHR e ALBERS, 2000).

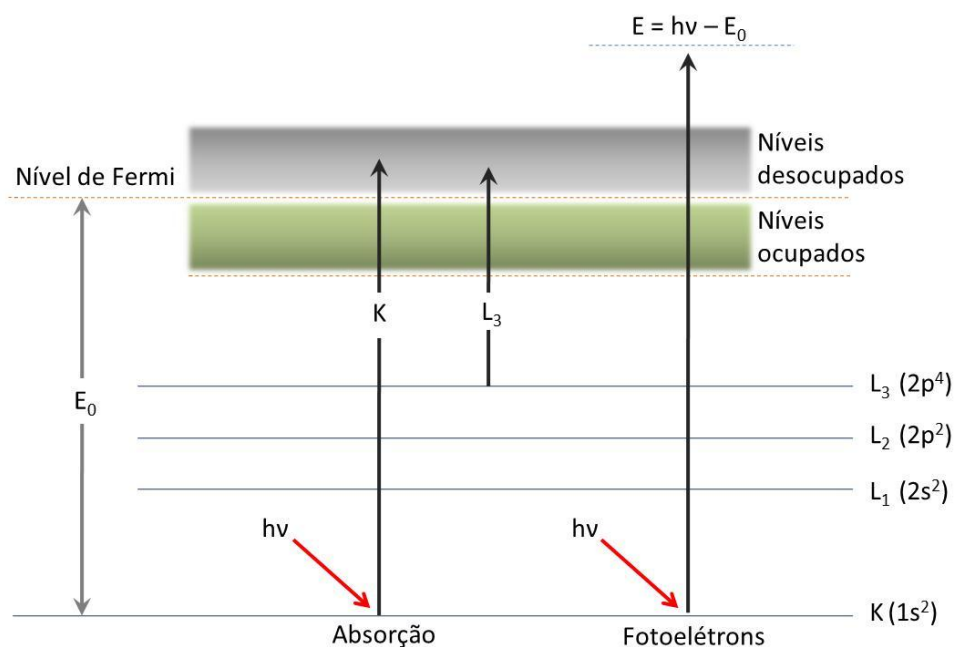


Figura 3.2: Relações entre as bordas de absorção de raios X e as excitações eletrônicas correspondentes. Figura adaptada da referência (BEADERN e BURR, 1967).  $E_0$  na figura refere-se à energia da borda de absorção.



Tabela 3.4: Relação entre estado quântico e borda de absorção.

<b>Estado inicial</b>	<b>Configuração eletrônica</b>
K	[1s]
L <sub>1</sub>	[2s]
L <sub>2</sub>	[2p <sub>1/2</sub> ]
L <sub>3</sub>	[2p <sub>3/2</sub> ]
M <sub>1</sub>	[3s]
M <sub>2</sub>	[3p <sub>1/2</sub> ]
M <sub>3</sub>	[3p <sub>3/2</sub> ]
M <sub>4</sub>	[3d <sub>3/2</sub> ]
M <sub>5</sub>	[3d <sub>5/2</sub> ]

Pode-se observar na Figura 3.1 que acima de cada borda de absorção (K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> e L<sub>3</sub>) existe uma estrutura oscilatória. Esta parte do espectro é rica em informações sobre ambiente local ao redor de um átomo absorvedor de raios X. Por isso, num experimento de XAS, uma varredura com alta precisão é feita em torno de uma borda previamente escolhida, como ilustra a Figura 3.3. Ao incidirmos um feixe de raios X de energia sintonizável abaixo da borda de absorção, definida como região de pré-borda, ocorrem transições interatômicas. Por outro lado, quando a energia do fóton incidente é maior do que a energia de ligação do elétron, esse é liberado do átomo e interage com os átomos vizinhos dando origem à estrutura oscilatória após a borda de absorção.

Podemos descrever qualitativamente esse processo da seguinte forma: o elétron arrancado se propaga pelo material como uma onda esférica, e ao encontrar um átomo vizinho, a nuvem eletrônica deste irá repelir o elétron fazendo com que ele seja retroespalhado. O estado final do elétron é uma onda estacionária constituída da soma da onda que sai do átomo central, com a onda que volta gerando assim um padrão de interferência que dá origem às oscilações de XAS. A Figura 3.4 fornece uma ilustração mais clara desse processo.

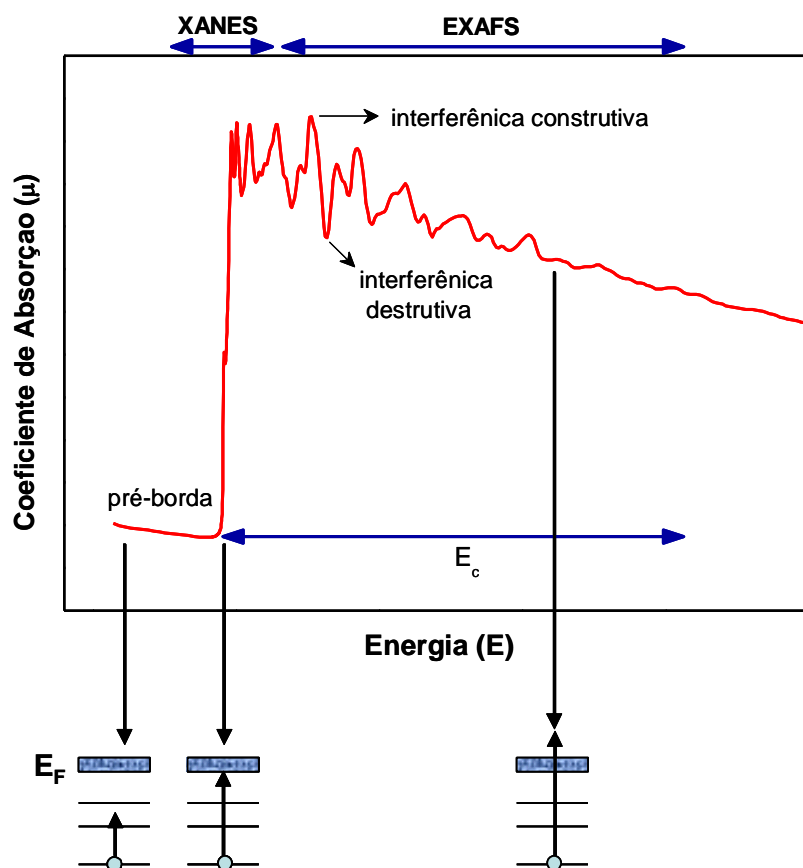


Figura 3.3: Um exemplo do espectro típico do sinal de XAS. As amplitudes máximas surgem devido às interferências construtivas e as amplitudes mínimas devido às interferências destrutivas.

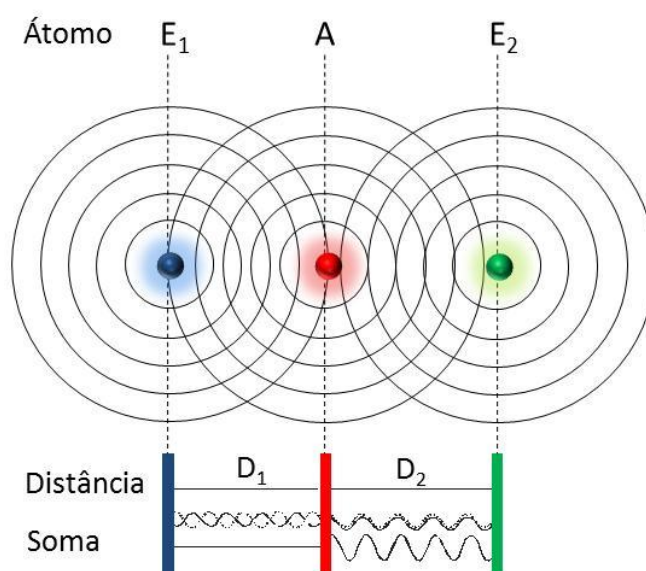


Figura 3.4: Explicação qualitativa das oscilações de XAS. O elétron ejetado é descrito pela onda saindo do átomo alvo (em vermelho), após ser retroespalhado pelos vizinhos (em azul e verde) forma os padrões de interferência.  $E_1$  e  $E_2$  são os átomos espalhadores.

Voltando a analisar o sinal de XAS da Figura 3.3, nota-se que o espectro pode ser dividido nas regiões de XANES (estrutura próximo à borda de absorção de raios X) e EXAFS (estrutura fina de absorção de raios X estendido). A região de XANES se estende desde a região de pré-borda ( $E < E_0$ ) até aproximadamente 50 eV acima da borda de absorção, onde começa EXAFS (REHR e ALBERS, 2000), cujo limite superior é definido pela razão sinal-ruído ou por outra borda de absorção.

Contudo, o valor de 50 eV utilizado para dividir as regiões de XANES e EXAFS é apenas convencional, podendo variar para diferentes materiais. Além disso, este número não é um consenso, alguns autores estimam que a região de XANES estende-se até 30 eV ou 40 eV após a borda de absorção (REHR e ANKUDINOV, 2005; AKSENOV *et al.*, 2006).

De forma mais ampla, o limite de XANES pode ser aproximado para aquele em que o comprimento de onda do elétron ejetado (fotoelétron) é igual à distância entre o átomo absorvedor e o átomo vizinho mais próximo, como ilustrado na Figura 3.5.

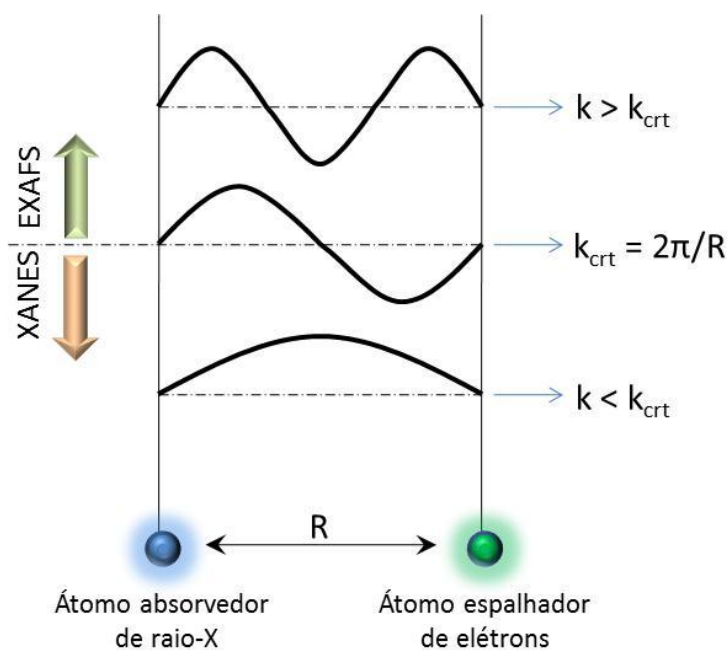


Figura 3.5: Distinção entre as regiões de XANES e EXAFS. A divisão entre as duas regiões existe para facilitar a interpretação dos dados de XAS.

Depois de ser arrancado do átomo alvo, o fotoelétron pode percorrer diversos caminhos até retornar ao átomo original, esses possíveis trajetos são denominados “caminhos de espalhamento”. Os “caminhos” podem ser classificados de acordo com o

número de vizinhos com o qual o elétron interage. Um caminho de “*espalhamento simples*” corresponde a uma única camada de coordenação. Já quando ocorrem “*espalhamentos múltiplos*” o fotoelétron é espalhado por diferentes camadas antes de retornar ao átomo alvo. Estes caminhos estão esquematizados na Figura 3.6.

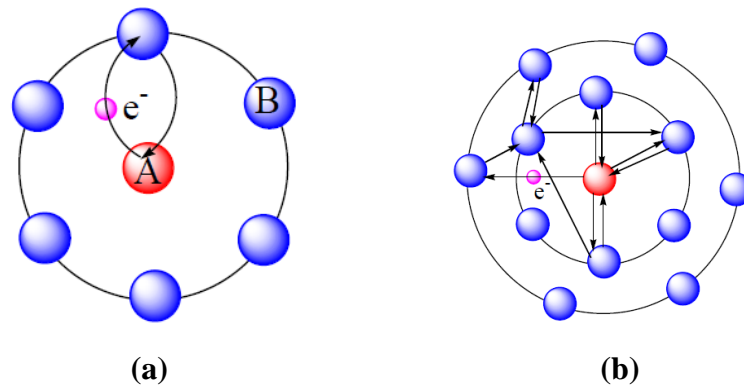


Figura 3.6: Caminho de espalhamento (a) simples e (b) múltiplo. O átomo central está representado pela esfera vermelha e os vizinhos pela esfera azul.

### 3.2.1 - Estrutura próximo à borda absorção de raios X (XANES)

Os princípios físicos de XANES e EXAFS são similares. Entretanto, a região de XANES requer um tratamento diferente, pois o fotoelétron tem baixa energia cinética tornando as interações com o ambiente local muito difíceis de interpretar (TEO, 1986).

Na região de XANES podem ocorrer transições de baixa energia entre os estados interatômicos, se as mesmas forem permitidas pela regra de seleção.

A energia de um elétron é definida pelo número quântico principal  $n$  (1, 2, 3...), pelo azimutal  $L$  (0, 1, 2,  $n-1$ ) e pelo momento angular total  $J$  ( $J = L+S$ ), sendo  $S$  o número de spin ( $\pm 1/2$ ). As transições eletrônicas obedecem à regra de seleção de dipolo, ou seja, só podem ocorrer entre os estados de energia onde  $\Delta L = \pm 1$ . Por exemplo, transições de um orbital  $p$  onde  $L=1$  para um orbital  $s$ , onde  $L=0$  é permitida. Mas, a transição de um orbital  $2s$  ( $n=2, L=0$ ) para um orbital  $1s$  ( $n=1, L=0$ ) é proibida.

Se não existirem estados disponíveis para serem ocupados, o elétron pode ser promovido para o contínuo. A partir daí, como possui baixa energia cinética, o fotoelétron emitido experimenta espalhamentos múltiplos ao interagir com elétrons de átomos vizinhos.

Existem vários fatores que podem influenciar o espectro de XANES incluindo a simetria local e o estado de valência. Além do mais, estes fatores alteram a posição da borda de absorção ( $E_0$ ).

Uma característica espectral já bem estabelecida na literatura é o crescimento do valor de  $E_0$  com o aumento do estado de valência atômico (CLARK-BALDWIN *et al.*, 1998; FERRET *et al.*, 1986; NAKAMATSU, MUKOYAMA e ADACHI, 1991). Esse efeito ocorre porque quando um átomo se oxida (perde os elétrons de valência), os elétrons remanescentes experimentam uma carga nuclear maior, e, portanto, necessitam de mais energia de raios X para serem ejetados do átomo (PENNER-HAHN, 2003). A relação entre a energia da borda e estado de valência é amplamente usada pela química de coordenação (KIRBY *et al.*, 1981).

Como mencionado anteriormente, quando ocorrem “*espalhamentos múltiplos*” o fotoelétron é espalhado por diferentes camadas de átomos antes de retornar ao átomo alvo, o que torna esse tipo de espalhamento bastante relevante na região de XANES. Em princípio, isso significa que é possível determinar a estrutura tridimensional do átomo absorvedor a partir das análises das características do espectro de XANES (GEORGE *et al.*, 1990). Essa sensibilidade deve-se, parcialmente, ao fato de que as diferenças geométricas entre os sítios locais alteram os caminho de espalhamento múltiplo, e, portanto, a estrutura oscilatória ao redor da borda de absorção.

A grande maioria das simulações XANES é qualitativa. Todavia, possuindo um representativo banco de dados de espectros de referências, comparações espectrais podem ser feitas para identificar a presença de um elemento químico numa amostra desconhecida (PENNER-HAHN, 2003).

### **3.2.2 - Estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS)**

O fenômeno de EXAFS é conhecido desde a década de 1930, porém só foi utilizado como ferramenta analítica nos anos 70. EXAFS é a estrutura oscilatória após a borda de absorção que pode estender-se até 1000 eV acima da borda. Para o padrão óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  as oscilações de EXAFS se estenderam até 600 eV, como mostra a Figura 3.7.

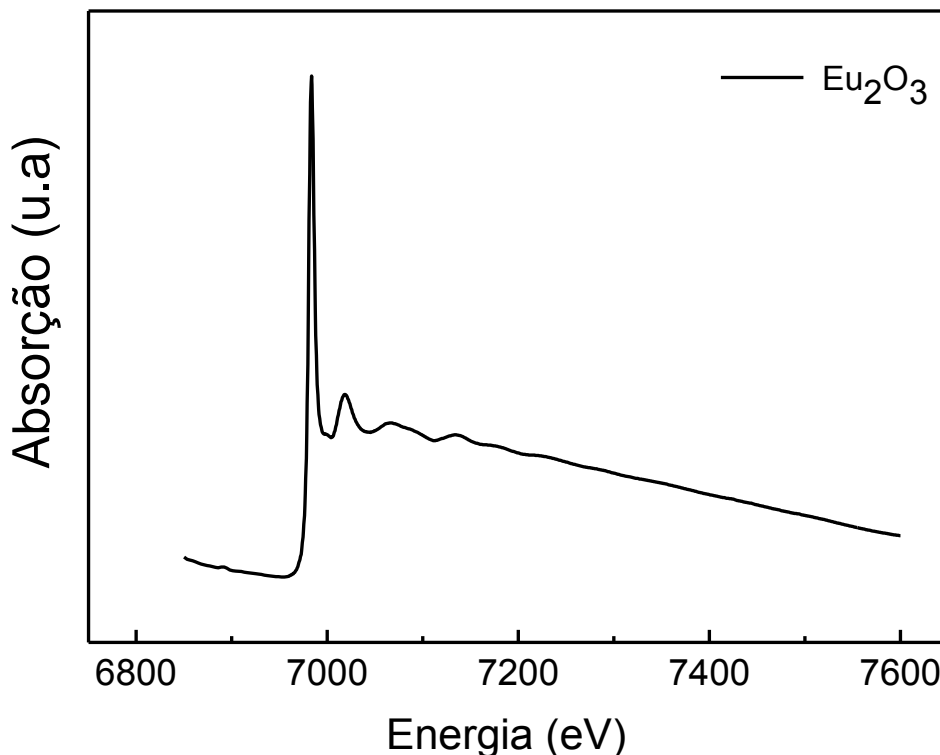


Figura 3.7: Espectro típico de EXAFS na borda  $L_{III}$  do Eu para o óxido  $Eu_2O_3$ .

O sinal de EXAFS surge pelo mesmo fenômeno físico de XANES, o efeito fotoelétrico. Os raios X incidentes após atingirem um átomo alvo, ejetam um fotoelétron de característica ondulatória que pode ser retroespalhado por átomos vizinhos. No entanto, na região EXAFS predominam os efeitos de espalhamento simples. Como já mencionado anteriormente, ao retornar ao átomo de origem, ocorrem interferências que dependem de fatores como: comprimento de onda do fotoelétron, distância entre o átomo alvo e o vizinho, e mudança na fase causada pelo espalhamento.

### 3.2.3 - A Equação EXAFS

Vários autores descreveram a teoria que originou a equação EXAFS utilizada para extrair os parâmetros estruturais de um material (CONRADSON, 2000; KONINGSBERGER e PRINS, 1988; SOTT, 1985).

Assumindo que toda a energia absorvida é usada para ejetar um elétron do átomo, parte dela é convertida em energia cinética do fotoelétron:

$$E = h\nu - E_o \quad (3.1)$$

sendo  $E_0$  a energia de ligação do elétron ao átomo e  $h\nu$  é a energia dos raios X incidentes. Quando um fotoelétron tem 15 eV ou mais de energia cinética, a interação entre o elétron livre e os átomos vizinhos torna-se desprezível e pode ser tratada como uma perturbação sobre o átomo isolado. Neste caso, somente o estado final do fotoelétron é perturbado pelos átomos vizinhos, enquanto o estado inicial não é afetado (REHR e ALBERS, 2000).

Na teoria de EXAFS é útil considerar o vetor de onda  $k$  da onda fotoelétrica:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.2)$$

$k$  está relacionado à energia cinética do fotoelétron por:

$$k = \sqrt{\frac{2 m_e (h\nu - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.3)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron e  $\hbar = h/2\pi$  e  $h$  a constante de Planck. As oscilações EXAFS tem aparência similar ao espectro da Figura 3.8.

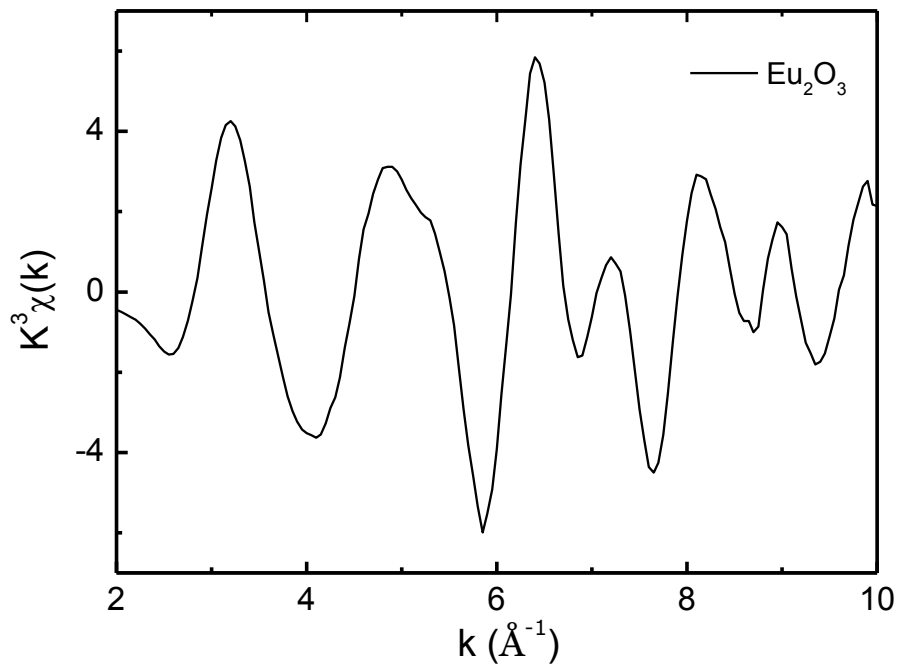


Figura 3.8: Ilustração esquemática das informações fornecidas num espectro de EXAFS para o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A amplitude das oscilações EXAFS é proporcional ao número de átomos espalhadores, a frequência é inversamente proporcional à distância dos átomos absorvedor-espalhador e a forma da onda é determinada pela dependência da energia do fotoelétron espalhado, que depende da identidade do átomo espalhador (PENNER-HAHN, 2003).

A equação EXAFS está relacionada à distância interatômica  $R_i$  dos átomos espalhadores e a outros parâmetros por:

$$\chi_i(k) = \frac{S_0^2 N_i |F_i(k, \pi)|}{k R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda} \text{sen} [2kR_i + \delta_i(k)] \quad (3.4)$$

$N_i$  é o número de átomos espalhadores do mesmo tipo numa mesma distância  $R_i$  do átomo absorvedor,  $|F_i(k, \pi)|$  é a amplitude de retroespalhamento, que representa a dependência da energia do espalhamento fotoelétron pelo átomo  $i$  e  $\delta_i(k)$  é a mudança de fase do fotoelétron espalhado pelo átomo  $i$ .

Existem dois fatores de amortecimento na equação acima:  $e^{-2R_i/\lambda}$ , que considera as perdas de energia dos fotoelétrons devido aos espalhamentos inelásticos, e o fator Debye-Waller:  $e^{-2\sigma_i^2 k^2}$ . Este representa o fato de existir mais do que uma distância absorvedor - espalhador, desta forma cada distância contribuirá para as oscilações EXAFS com frequências ligeiramente diferentes. As interferências destrutivas provocarão os amortecimentos das amplitudes de EXAFS. Tais efeitos também são intensificados pelos movimentos de vibração e pela desordem do material. O termo  $\sigma_i$  é o desvio quadrático médio da distância absorvedor-espalhador e a função seno representa a natureza ondulatória do fotoelétron.

Outro termo importante da equação EXAFS é o fator de redução eletrônico passivo  $S_0^2$ . Este é completamente determinado pelo átomo absorvedor, que inclui todos os elétrons passivos, exceto o fotoelétron. Os elétrons passivos do átomo excitado experimentam um novo potencial. Esse potencial diferente é umas das consequências da repulsão de Coulomb entre os elétrons. À medida que o átomo é excitado pela remoção do elétron, a blindagem do núcleo é removida, assim este provavelmente atrairá mais os elétrons reduzindo suas energias. O efeito resultante dos elétrons passivos é atenuar o sinal de XAS (JALILEHVAND, 2000).



A equação (3.4) para muitos caminhos de espalhamento simples do fotoelétron é a soma das contribuições de todos esses caminhos. Podendo então ser escrita como:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (3.5)$$

### 3.2.4 - Vantagens e limitações da técnica de XAS

Uma das propriedades mais importantes de XAS é a de ser específica a um determinado elemento. Além disso, o fato de que é possível obter um espectro de absorção de raios X de um elemento também significa dizer que este percebe tudo que está presente no material. Mesmo quando existem mais do que um sítio atômico é possível determinar os parâmetros estruturais de cada um deles (YANO e YACHANDRA, 2009).

Outra vantagem é que XAS não está limitada ao estado físico da amostra, a técnica pode ser usada para excitar átomos alvos em qualquer estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), e em todos os tipos de ambientes: sólidos cristalinos, vidros e soluções. Em condições experimentais controladas, XAS pode ser realizada em níveis de traço (<1000 ppm) (PENNER-HAHN, 2003).

Por outro lado, a técnica XAS, como qualquer técnica, também apresenta algumas restrições. Na região de EXAFS existem limitações intrínsecas além daquelas puramente experimentais. Um problema frequente é a incapacidade de distinguir átomos com números atômicos muito próximos como, por exemplo, C, N, O ou S, Cl, ou Mn, Fe.

Contudo, também é necessário ter cautela quando for decidir entre átomos que possuem Z bem separados, pois é possível obter igualmente bons ajustes usando átomos espalhadores que com Z muito diferentes (por exemplo, Mn ou Cl) que estão em distâncias distintas do átomo absorvedor. Isto é mais crítico quando existem picos de Fourier em longas distâncias (YANO e YACHANDRA, 2009).

As distâncias interatômicas normalmente são os parâmetros estruturais mais confiáveis de EXAFS. Contudo, no intervalo de energias em que os dados podem ser coletados, a resolução da determinação das distâncias pode estar limitada entre 0,1 Å e 0,2 Å devido a razões práticas como a presença de outra borda de absorção. Além disso, é difícil determinar se um pico de Fourier deve ser ajustado para uma distância com

parâmetro de desordem relativamente grande ou para duas distâncias com parâmetros de desordem muito reduzidos. Análises estatísticas cuidadosas levando em consideração o grau de liberdade dos ajustes devem anteceder essas análises.

Outra limitação é que a determinação do número de coordenação pode ser concretizada somente após a superação de dificuldades de análise impostas pela correlação existente entre os parâmetros  $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$  e  $N_j$ . O fator Debye-Waller é fortemente correlacionado com o número de coordenação, sendo assim, é preciso recorrer a outras informações que tornem a análise possível.

Portanto, é útil comparar o espectro de uma amostra desconhecida com o espectro de uma amostra de referência conhecida (desde que existam evidências das semelhanças entre suas estruturas), e então usar o fator Debye-Waller obtido para a amostra de referência nos ajustes (JALILEHVAND, 2000; PENNER-HAHN, 2003; YANO e YACHANDRA, 2009).

### 3.2.5 - Aspectos experimentais das medidas de XAS

Os experimentos foram realizados na linha de luz D08B-XAS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) ao redor da borda  $L_3$  do európio (6977 eV) e da borda K do titânio (4966 eV).

Os espectros XAS das amostras com Eu foram medidos no intervalo de 6850 a 7600 eV, com passos de energia de 3 eV entre 6850 – 6960; 0,5 eV entre 6960 – 7050 e 2 eV entre 7050- 7600 eV. A aquisição dos espectros das amostras com Ti foram feitas no intervalo de 4830 a 5600 eV, com passos de, respectivamente, 3; 0,5 e 2,0 eV para as regiões de 4830-4940, 4940-5050 e 5050-5600 eV.

Na Figura 3.9 é ilustrado um arranjo experimental da linha de luz do LNLS. Esta linha é composta basicamente por um monocromador, fendas e detectores.

Como pode ser observado, o feixe de raios X emitido pelo anel de armazenamento passa por uma fenda e posteriormente é direcionado para um monocromador de cristal duplo, vide Apêndice B. A intensidade do feixe de raios X antes do feixe incidir na amostra é monitorada pelo detector  $I_0$ , normalmente uma câmara de ionização (LEE *et al.*, 1981). A medida da intensidade do feixe após incidir na amostra pode ser obtida por uma câmara de ionização  $I_1$ , posicionada atrás da amostra (modo de transmissão), ou por um detector de estado sólido (modo de fluorescência). O experimento no modo

fluorescência difere do modo transmissão somente pelo posicionamento do segundo detector e pela orientação da amostra, tais métodos são descritos detalhadamente no Apêndice C.

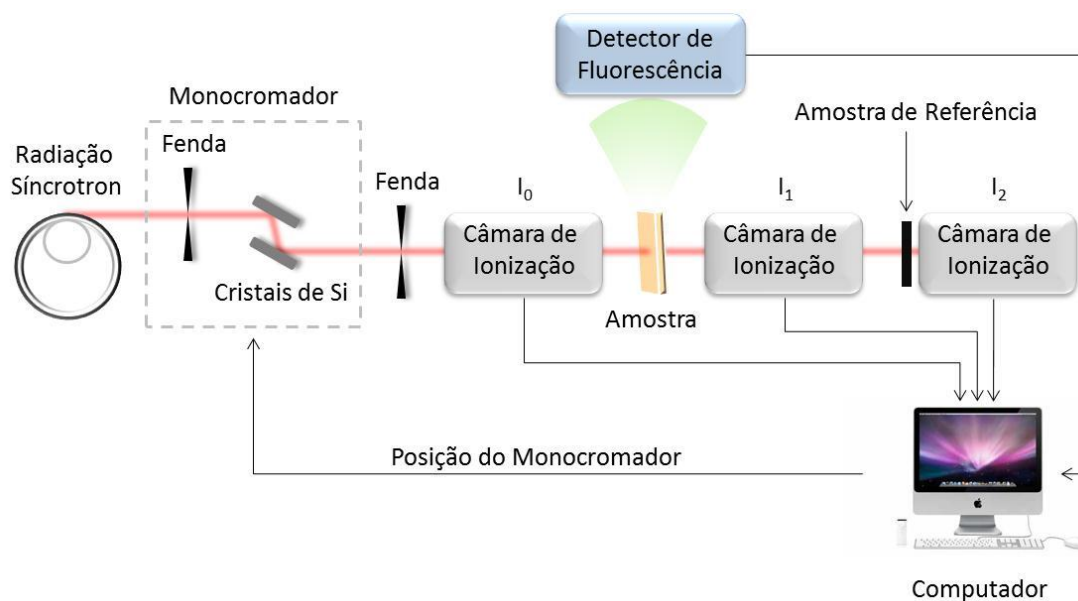


Figura 3.9: Esquema experimental da linha de XAS para medidas nos modos de transmissão e fluorescência.

É comum o uso de uma amostra padrão como referência para a correção da escala de energia, pois o monocromador pode desalinhar depois de várias varreduras. Para ajustar isso, um material com borda de absorção próxima ao átomo investigado, como lâminas feitas de Fe ou Cr, é colocado entre a câmara de ionização  $I_1$  e a câmara de ionização  $I_2$  usada para medir o seu espectro de absorção. As medidas da amostra de referência e das demais amostras são aferidas simultaneamente.

Neste trabalho, os padrões utilizados foram  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuGa}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e uma placa metálica de Ti. Estes foram medidos pelo modo transmissão, pois os elementos absorvedores (Eu ou Ti) estão presentes em altas concentrações (PIAMONTEZE, 2000). Para isso foram feitas membranas dos padrões cristalinos de forma que a quantidade de amostra resultasse num salto de energia de 100 eV.

Nas amostras de vidro dopado, os elementos absorvedores estão em baixa concentração, e por isso a relação sinal-ruído nas medidas de transmissão é muito baixa, optou-se assim pelo modo fluorescência nestes casos.

### 3.3 - Procedimento padrão de pré-análise dos dados de XAS

Para fazer o tratamento de dados de XAS existem vários programas disponíveis no mercado, tais como o WinXAS, EDA e IFEFFIT, alguns comerciais e outros livres. Na análise dos nossos dados de XAS foram usados dois programas desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Argonne National Laboratory: o IFEFFIT (NEWVILLE e LIVIQ, 1993; RAVEL e NEWVILLE, 2005) e o FEFF (REHR e ALBERS, 1990; REHR, ALBERS e SABINSKY, 1992),

O pacote IFEFFIT é composto por quatro programas de interface: o Athena que é utilizado para a pré-análise dos dados de absorção e para a análise de XANES, o Hephaestus que contém informações úteis de todos os elementos da tabela periódica, o Artemis que realiza o ajuste do sinal EXAFS teórico ao sinal experimental e o Atoms que escreve uma lista de coordenadas de posição a partir de informações cristalográficas. O programa FEFF utiliza as coordenadas geradas para o cálculo teóricos das oscilações EXAFS.

Existem critérios bem estabelecidos na literatura para a pré-análise dos dados de XAS, tal procedimento consiste no cumprimento das seguintes etapas: eliminação de pontos espúrios (deglitching), subtração das linhas de base de pré e pós-borda para a determinação do salto em energia, remoção da absorção para o átomo isolado ( $\mu_0$ ), calibração da energia, normalização, transformação do espectro para o espaço k, transformada de Fourier no espaço R e transformada de Fourier inversa.

A medida de XAS do padrão óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi escolhida para demonstrar todos os passos citados acima.

#### 3.3.1 - Eliminação dos pontos espúrios

Nos espectros XAS frequentemente aparecem sinais bastante estreitos e intensos devido aos efeitos de reflexão no cristal monocromador da linha de luz. Esses sinais são conhecidos como pontos espúrios que são muito maiores do que o sinal de XAS. Existem algumas formas de eliminar esses pontos espúrios na coleta de dados, uma delas é injetar uma mistura de gases nas câmaras de ionização, mas nem sempre se consegue bons resultados.

Como as larguras dos pontos espúrios são muito pequenas, pode parecer que eles não sejam relevantes, entretanto, eles provocam um alargamento das características espectrais na região de EXAFS e, conseqüentemente, interferem no espectro da transformada de Fourier. Portanto, é recomendado removê-los antes de prosseguir com a análise dos dados (WEI *et al.*, 2006). No programa Athena há duas rotinas para remover os *glitches*, como mostra a Figura 3.10.

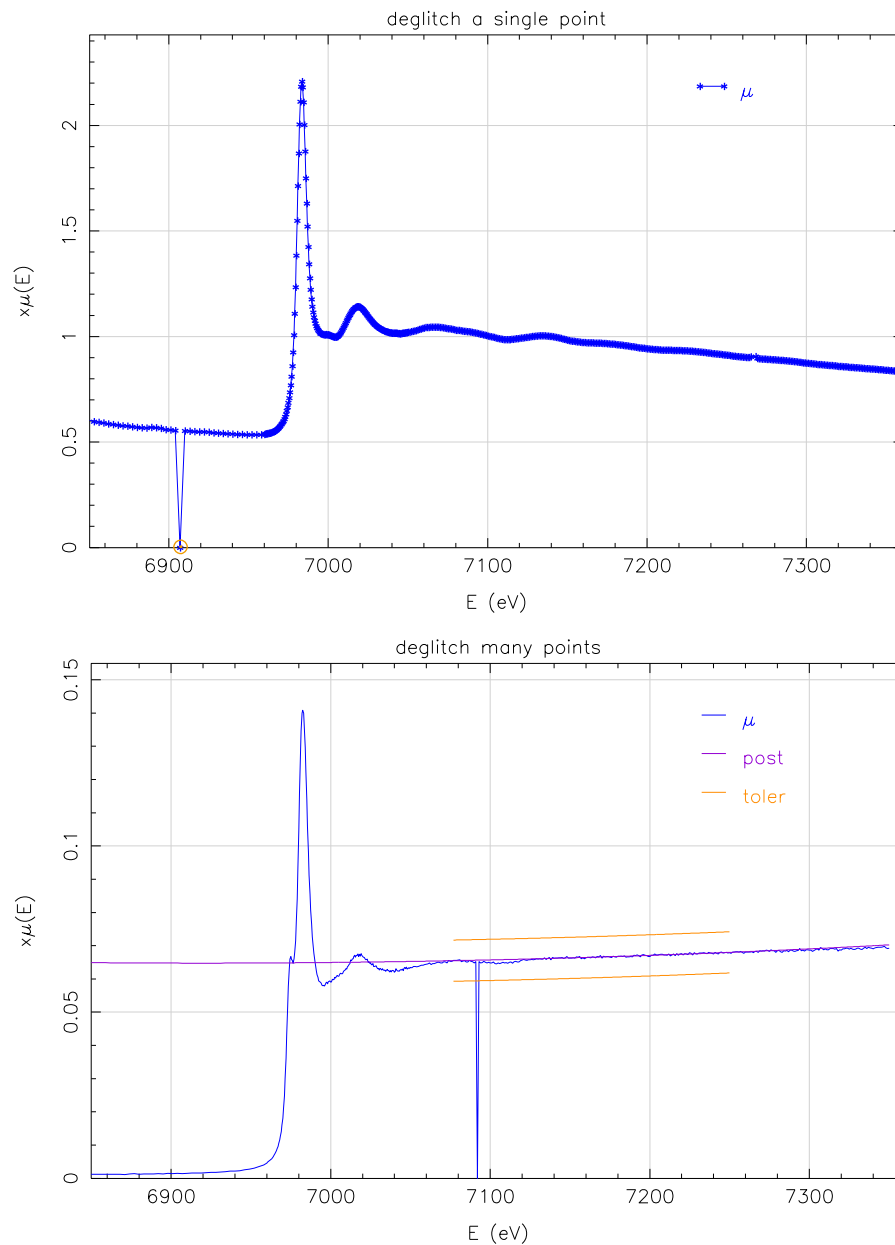


Figura 3.10: Remoção de pontos espúrios (deglitching) do espectro de absorção pelo método “deglitch a single point” e pelo método “deglitch many points”.

A primeira é “*deglitch a single point*”, que significa selecionar e apagar um ponto dos dados. A outra é “*deglitch many points*”, que permite apagar vários pontos, neste caso os dados são plotados em função da energia com um intervalo de tolerância acima e abaixo dos mesmos após 100 eV da borda de absorção. Qualquer ponto que se estenda acima ou abaixo deste intervalo é removido.

### 3.3.2- Remoção das linhas de pré-borda e pós-borda

Seguindo o roteiro no pré tratamento dos dados, o próximo passo é a remoção da linha de base (background) de pré-borda, que foi feita através do ajuste de uma função linear aos dados antes da borda de absorção e extrapolada para restante dos dados.

Na região após a borda foi realizado um ajuste similar (remoção de pós-borda) utilizando um polinômio quadrático (vide Apêndice D) e extrapolado para as energias menores, como representado na Figura 3.11.

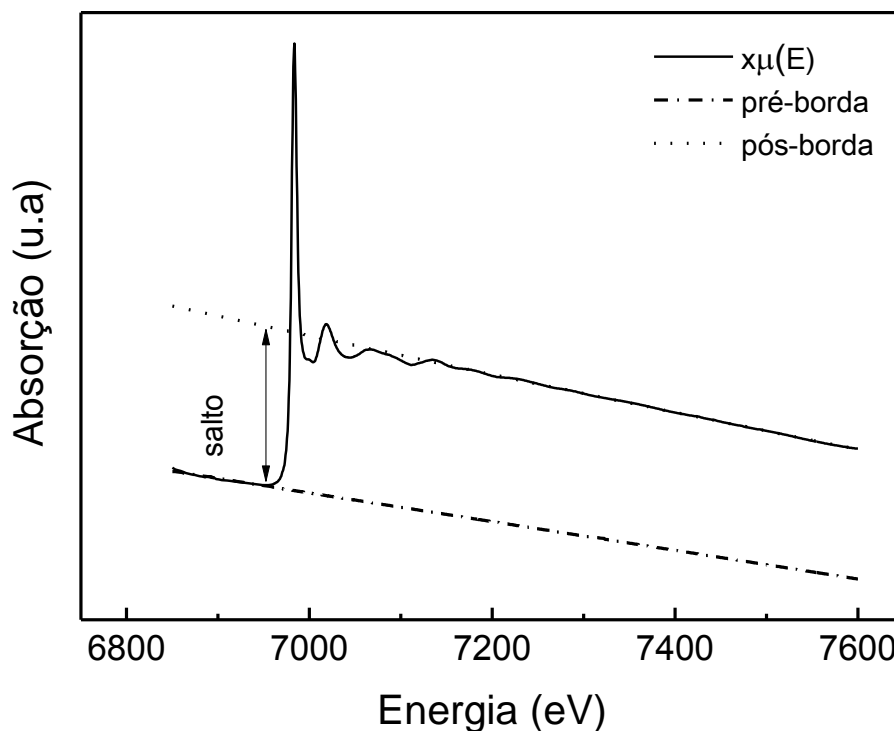


Figura 3.11: Ajuste das linhas de pré-borda e pós-borda. Um ajuste linear foi realizado na região pré-borda, na pós-borda utilizou-se um polinômio quadrático (com três termos) para representar a curva experimental.

Posteriormente, as duas funções são subtraídas do espectro e os dados são normalizados pelo valor do salto na posição da borda. O espectro resultante é mostrado na Figura 3.12.

Para as análises na região de XANES, o tratamento dos dados é feito até esta etapa. Contudo, para as análises na região de EXAFS inicialmente precisa-se extrair a parte oscilatória do espectro após a borda de absorção e colocá-la numa escala de amplitude adequada. Para isso, são necessárias as etapas: remoção da absorção atômica  $\mu_0$  (representando o átomo isolado), calibração da energia  $E_0$  e conversão para o espaço  $k$ .

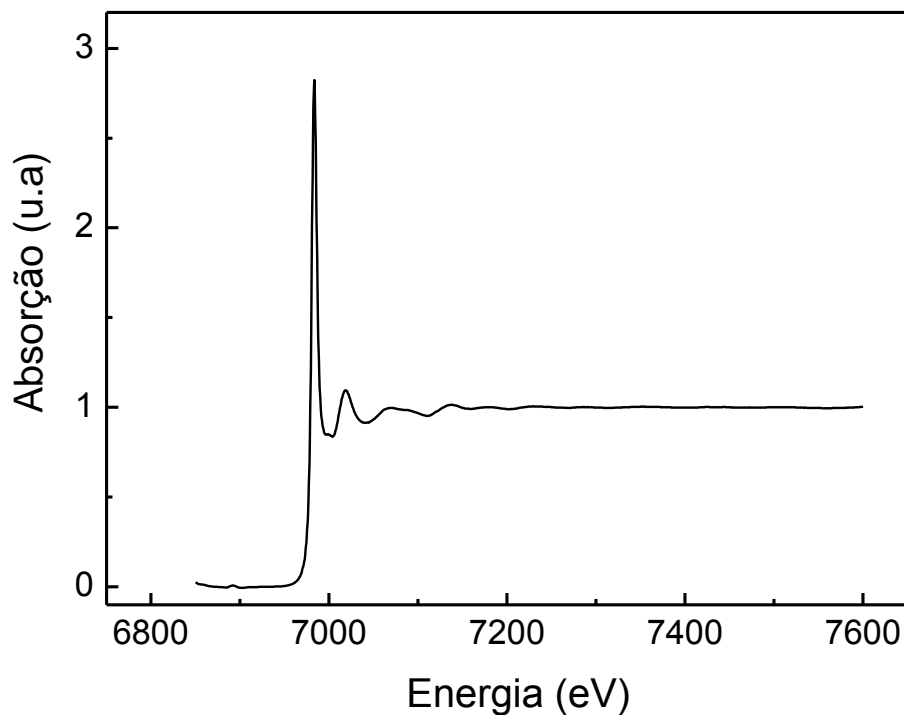


Figura 3.12: Espectro normalizado de XAS para o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

### 3.3.3 - Remoção da absorção atômica ( $\mu_0$ )

As oscilações EXAFS são definidas como a modulação no coeficiente de absorção de raios X:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (3.6)$$

na qual  $\mu$  é o coeficiente de absorção total medido e  $\mu_0$  é o coeficiente de absorção que seria observado na ausência dos efeitos de EXAFS.

O grande problema é definir  $\mu_0$ , pois este não pode ser medido. Na prática, as oscilações  $\chi(k)$  dos dados medidos possuem frequências mais altas do que  $\mu_0$ .

A função  $\mu_0$  na região acima da borda é normalmente determinada por uma função de suavização (smooth spline cúbica) que é ajustada aos dados experimentais para representar o perfil da curva, vide Apêndice C. Neste caso, o espectro na região de EXAFS é dividido em vários intervalos e a spline é ajustada para cada um deles a fim de simular o comportamento de  $\mu_0$  nesta região (WEI *et al.*, 2006). Consequentemente,  $\chi(k)$  não é medido diretamente, mas depende da aproximação feita para a função  $\mu_0$  (TEO, 1986). A Figura 3.13 exibe o ajuste da curva de  $\mu_0$  para o espectro de XAS de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

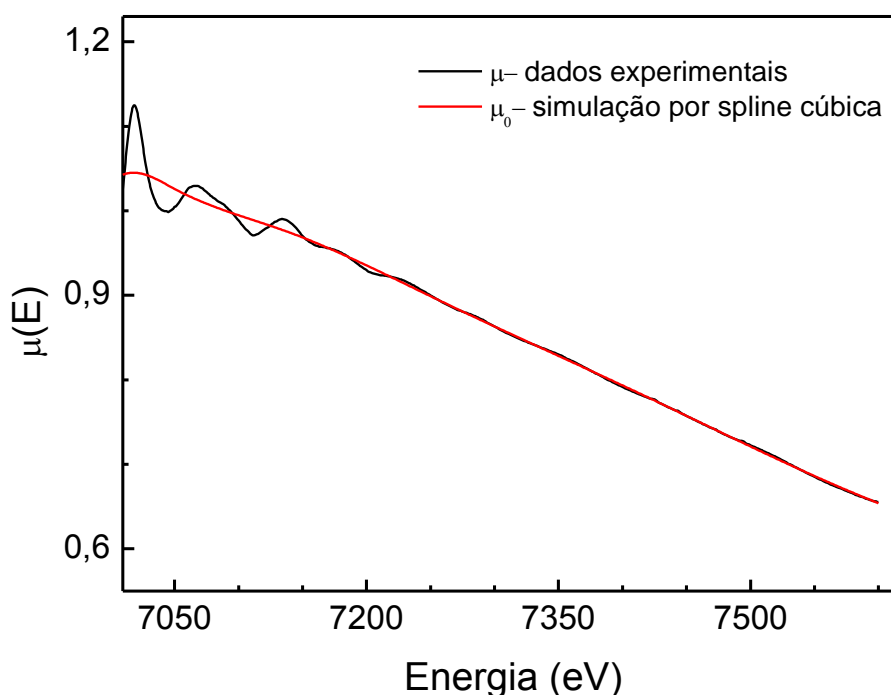


Figura 3.13: Ajuste de  $\mu_0$  aos dados depois da borda de absorção para o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Essa parte da pré-análise dos dados deve ser feita com muito cuidado, pois o uso de uma função de ajuste inadequada pode distorcer o sinal EXAFS. O uso de funções de suavização para simular  $\mu_0$  com alta frequência de oscilação pode levar ao ajuste das próprias oscilações do sinal EXAFS, tendo como consequência a perda de informação. Por outro lado, se for usada uma função que não acompanhe bem a variação de



inclinação da absorção atômica, após a subtração restarão oscilações de baixa frequência.

É nesta etapa que é definido um parâmetro crucial para as análises de EXAFS, o parâmetro de remoção dos sinais de fundo (background), denominado  $R_{\text{bkg}}$ . Este valor determina o valor abaixo do qual os componentes do espaço-R são removidos. O programa permite visualizar em tempo real a influência do fator  $R_{\text{bkg}}$  sobre a função  $\mu_0$ . Este aspecto será discutido mais detalhadamente na análise do comportamento da transformada de Fourier dos espectros (seção 3.3.5).

### 3.3.4 - Calibração da energia $E_0$ e conversão ao espaço $k$ .

A fim de correlacionar as oscilações depois da borda de absorção com a energia cinética do fotoelétron, a energia mínima para a ejeção do elétron ( $E_0$ ) foi determinada.  $E_0$  foi definida experimentalmente, para os padrões e para as amostras de vidro, usando a convenção do primeiro ponto de inflexão da borda de subida, isto é, o primeiro máximo da derivada do espectro XAS, como pode ser visto na Figura 3.14.

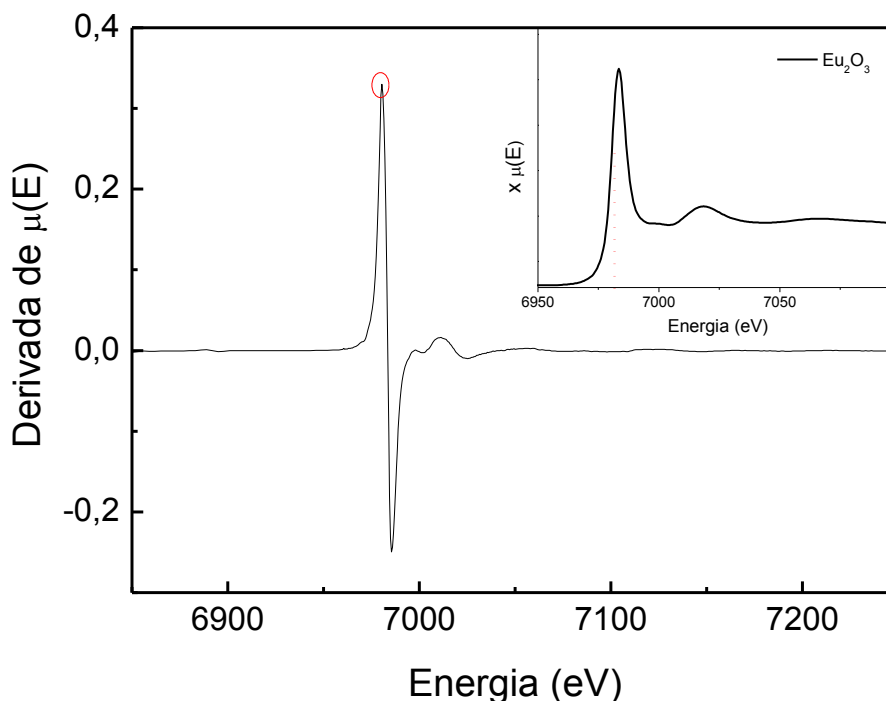


Figura 3.14: Derivada do espectro de absorção do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A linha tracejada vermelha no espectro de absorção do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  corresponde ao primeiro máximo da derivada.

Entretanto, nos espectros onde apareceram duas bordas de absorção, o segundo ponto de inflexão foi utilizado, pois é o que corresponde ao  $\text{Eu}^{3+}$ , igual do padrão cristalino usado.

Visto que  $\chi(k)$  na equação (3.6) é uma função dos vetores de onda  $k$  e não da energia, os dados foram convertidos para o espaço  $k$  usando a equação (3.3). Ao mesmo tempo  $\chi(k)$  foi multiplicado por  $k^n$  ( $n = 3$ ) para compensar o decaimento da amplitude da onda em altos valores  $k$ . A ponderação de  $k^3$  foi escolhida, pois os dados esmorecem rapidamente quando multiplicados por  $k^1$  e  $k^2$ . Os efeitos das diferentes ponderações podem ser vistos na Figura 3.15.

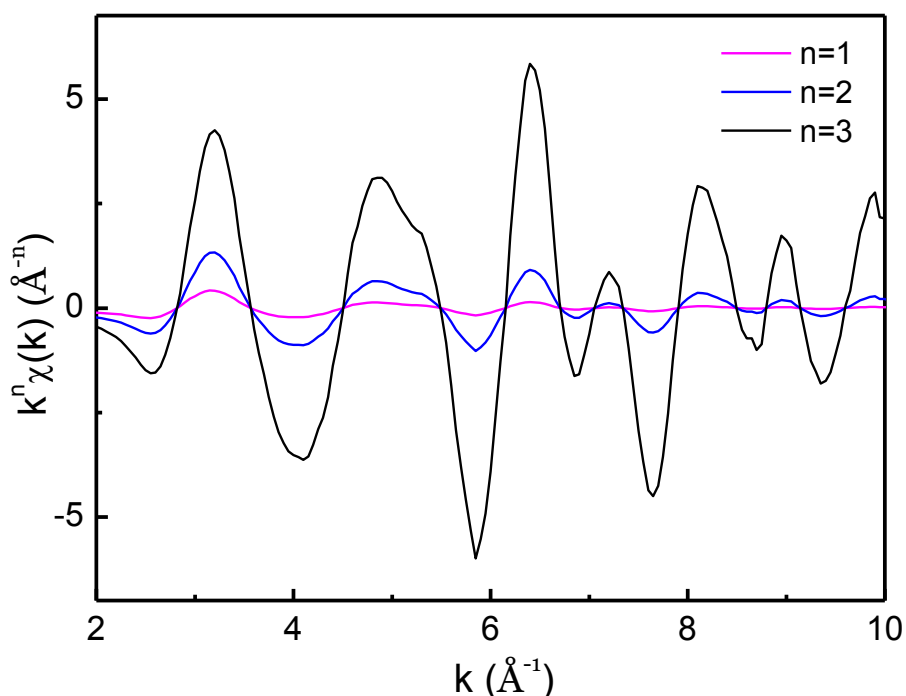


Figura 3.15: Sinal de EXAFS com as ponderações de  $k^1$ ,  $k^2$  e  $k^3$ .

Além disso, a variação da amplitude de retroespalhamento  $F_i(k, \pi)$  das oscilações EXAFS em função de  $k$  fornece uma indicação do peso atômico do elemento espalhador vizinho (RUSSELL e ROSE, 2004). A  $F_i(k, \pi)$  pode ser extraída do sinal de EXAFS de um componente de referência ou calculada teoricamente usando o programa FEFF. A Figura 3.16 exemplifica o comportamento das oscilações EXAFS calculadas para dois pares atômicos (absorvedor-espalhador): Eu-O e Eu-Eu.

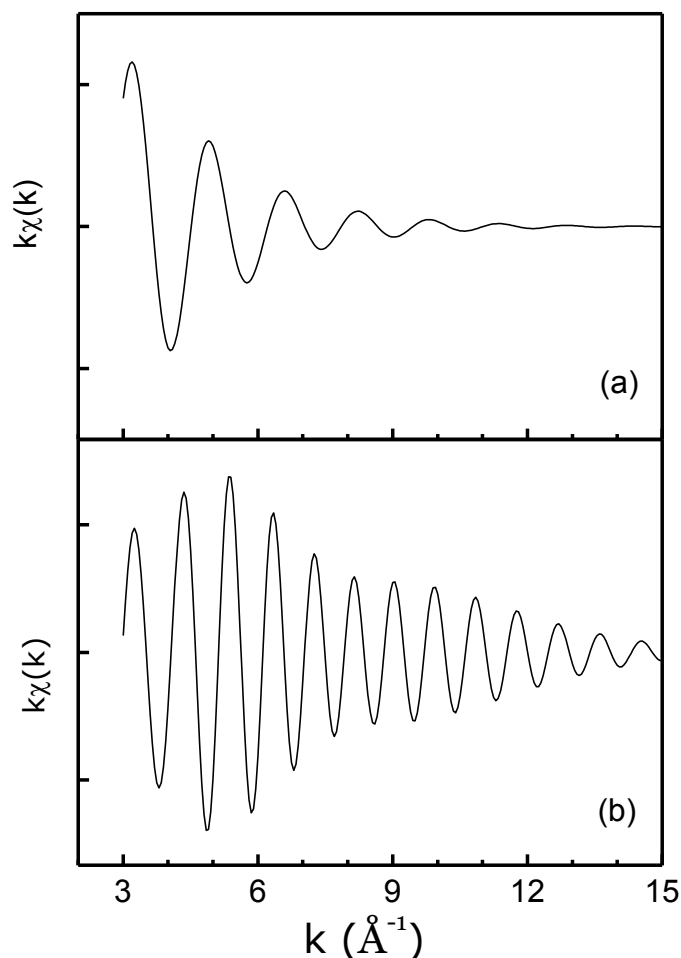


Figura 3.16: Oscilações de EXAFS calculadas para o átomo absorvedor Eu com (a) seis vizinhos de O em 2,35 Å e com (b) seis vizinhos de Eu em 3,61 Å.

Como pode ser observada, a oscilação de EXAFS para o caso do retroespalhamento gerado por um átomo leve, com  $Z$  baixo, como o oxigênio, apresenta um máximo para pequenos valores de  $k$  e depois decai rapidamente. Enquanto que, para o retroespalhamento gerado por um átomo vizinho pesado, com  $Z$  alto, como o európio, a oscilação se estende para valores maiores de  $k$

Portanto, ao fazermos ponderações no sinal de EXAFS pelos termos  $k^1$  e  $k^3$ , estamos na verdade enfatizando as contribuições de átomos vizinhos com, respectivamente, baixo e alto  $Z$ . Sendo assim, no espectro da transformada de Fourier, as esferas de coordenação que crescem com o aumento de  $n$  (*em*  $k^n$ ) devem ser oriundas de átomos com  $Z$  maior e as esferas que diminuem com o aumento de  $n$  provavelmente são oriundas de átomos com  $Z$  menor.

O número de coordenação  $N$  do átomo espalhador também gera efeitos nas oscilações EXAFS que podem ser facilmente percebidos na Figura 3.17. Neste caso, foi

utilizado um único par atômico (absorvedor-espalhador): Eu-O, considerando dois diferentes números de coordenação, 6 e 12, para a esfera vizinha constituída por átomos de oxigênios, localizados na distância interatômica de 3,61 Å em relação ao átomo absorvedor Eu.

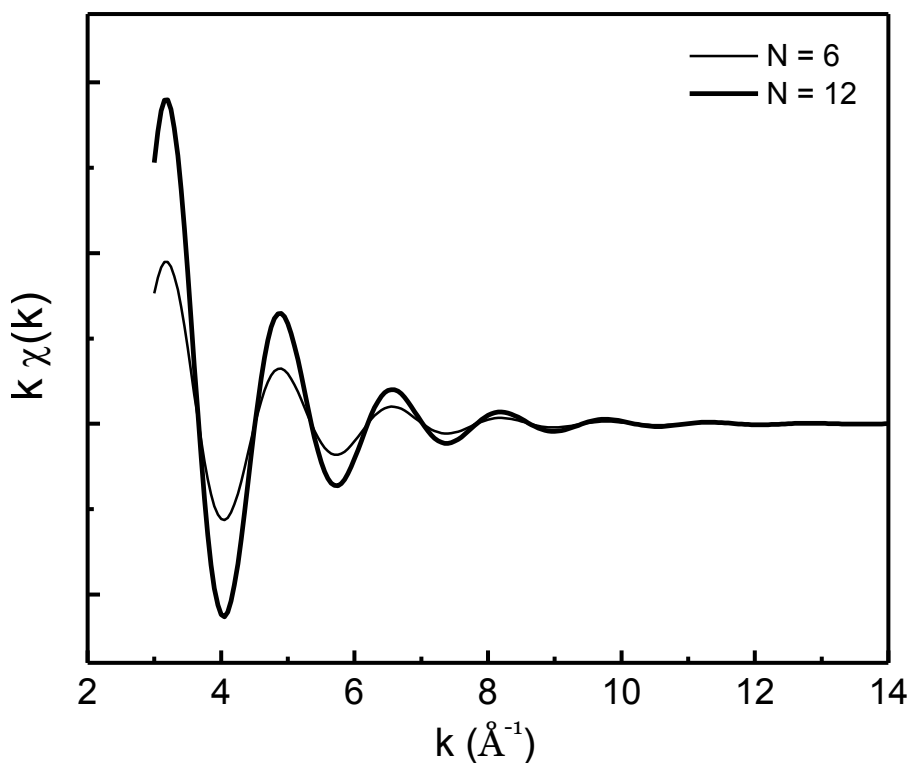


Figura 3.17: Oscilações EXAFS calculadas para o átomo absorvedor Eu com 6 e 12 átomos vizinhos de O em 2,35 Å.

De acordo com as simulações da Figura 3.17, a amplitude das oscilações EXAFS para os átomos espalhadores de oxigênios na coordenação 12 foi maior do que na coordenação 6. Desta forma, podemos constatar que o aumento do número de coordenação  $N$  aumenta a amplitude do sinal de EXAFS.

### 3.3.5 - Transformada de Fourier

Como já foi citado na seção 3.2.3, a função  $\chi(k)$  é a somatória de várias funções seno de diferentes frequências. A separação destas frequências é obtida através da transformada de Fourier (TF) da oscilação  $k^n \chi(k)$ :

$$TF(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k) k^n \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (3.7)$$

$W(k)$  é a função janela que minimiza os efeitos de borda (ondas) no início e no fim dos dados da TF devido ao intervalo finito entre  $k_{min}$  e  $k_{max}$  (BROWN *et al.*, 1988).  $k^n$  é usado para enfatizar a região de alto  $k$  de  $\chi(k)$ .

A transformada de Fourier converte a função  $k^n \chi(k)$  (espaço das frequências) para o espaço  $R$  (distância), produzindo uma pseudofunção de distribuição radial onde as posições dos picos estão relacionadas às distâncias entre o átomo alvo e o átomo espalhador.

Entretanto, cada pico da pseudo função de distribuição radial corresponde a uma contribuição ao sinal  $\chi(k)$  de uma ou mais esferas de retroespalhadores. A pseudofunção é útil na seleção de importantes caminhos de espalhamento e construção da função teórica.

Na equação (3.7) o fator da fase  $\delta_i(k)$  não foi incluído no argumento da função seno para tornar a equação mais simples. Daí a origem do nome pseudofunção de distribuição radial, pois a posição dos picos na TF não corresponde às distâncias interatômicas reais. Sem a correção de fase as posições dos picos da função radial são aproximadamente de 0,2 a 0,5 Å mais curtas do que as distâncias reais (WEI *et al.*, 2006).

Entretanto, a correção de fase da transformada de Fourier foi usada para corrigir as distâncias observadas na função de distribuição radial, bem como para enfatizar as contribuições do par de átomos absorvedor-espalhador escolhido (BROWN *et al.*, 1988). Isto foi realizado durante o ajuste dos dados.

Como explicado na seção anterior, os dados  $\chi(k)$  foram multiplicados por  $k^n$  para compensar o decaimento das oscilações no espaço  $k$  selecionado, provocando então uma queda brusca tendendo a zero na região fora desta faixa após aplicar a TF. Esta rápida mudança na amplitude gera os efeitos de borda em ambos os lados da transformada. Do mesmo modo, ao selecionar a região  $k$  para aplicar a TF escolhendo como limites os pontos dos dados onde  $\chi(k)$  vale zero também provoca um efeito similar (contrariamente ao conhecimento popular) (BUNKER, 1983a; BUNKER, 1983b). A função janela,  $W(k)$ , é usada para reduzir esse efeito de truncamento, ao fazer as oscilações no espectro se aproximarem mais lentamente do valor zero em  $k_{min}$  e  $k_{max}$ . Portanto, uma escolha errada da função  $W(k)$  pode acarretar na perda de

informações. A Figura 3.18 mostra duas janelas aplicadas aos dados de EXAFS e elucidada como a escolha errada de  $W(k)$  pode afetar a TF dos dados.

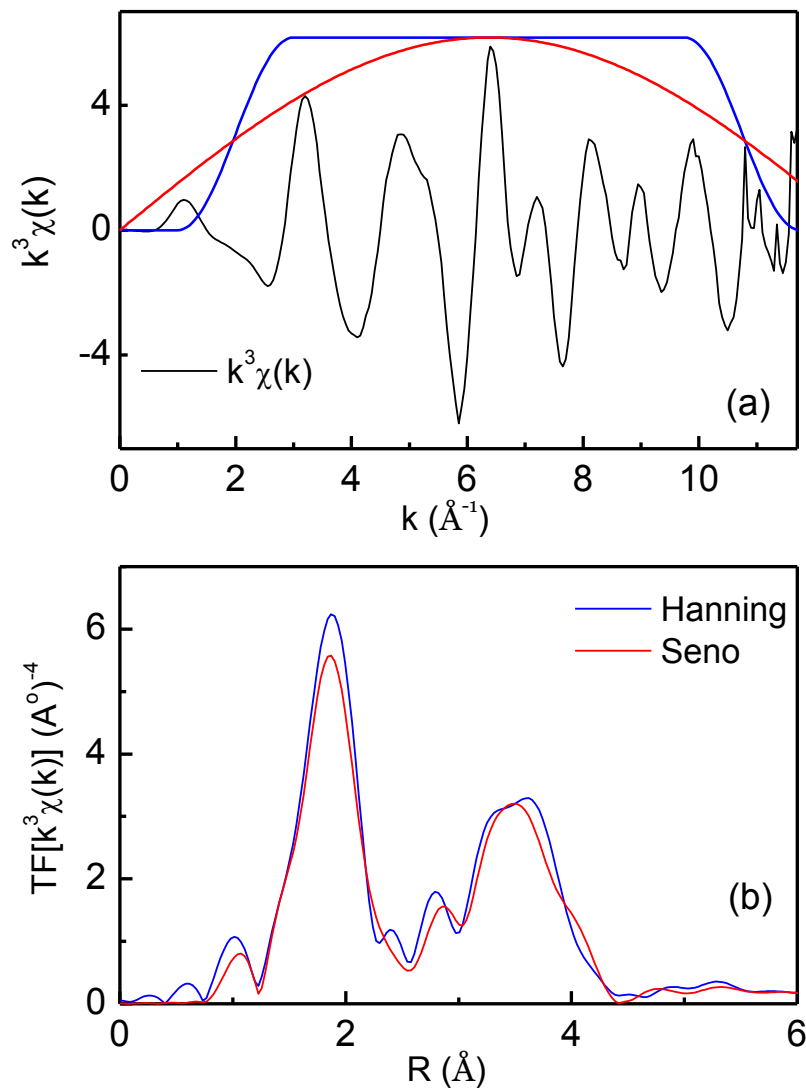


Figura 3.18: (a) Funções janelas, Hanning (em azul) e Seno (em vermelho), aplicadas ao dado experimental  $k^3\chi(k)$ , (b) transformada de Fourier do dado experimental  $k^3\chi(k)$  com a função Hanning e com a função Seno. O amortecimento das oscilações EXAFS pela função Seno deformou a TF.

Podemos observar que a função janela Hannning é mais apropriada do que a função seno, uma vez que o amortecimento das oscilações EXAFS  $k^3\chi(k)$  pela função seno deformou a TF. Muitas vezes o uso da função errada faz com que surjam pequenas oscilações no fim da TF.

O programa usado para a pré-análise permite usar diferentes funções janelas  $W(k)$ , são elas: Hannning, Kaiser-Bessel, Welch, Parzen e Seno, vide Apêndice E.

A largura da função janela  $W(k)$  afeta a largura dos picos da TF. Um menor intervalo em  $\Delta k$ , entre  $k_{min}$  e  $k_{max}$ , resulta em picos mais largos e, portanto, uma diminuição na resolução das distâncias próximas,  $AR$  (PENNER-HAHN, 2003).

Duas esferas de espalhadores com números atômicos parecidos podem ser separadas se elas são distintas o suficiente, em frequência, a ponto de provocar mudanças perceptíveis na amplitude de EXAFS. Isto acontece quando a diferença entre suas distâncias é maior do que a resolução dos picos  $AR$  limitada por (PENNER-HAHN, 2003):

$$AR \geq \frac{\pi}{2 k_{max}} \quad (3.8)$$

Para uma alta resolução, o maior valor possível de  $k_{max}$  deve ser usado. Na prática, este valor é restringido pelo ponto onde o nível de ruídos dos dados torna-se muito grande. O valor de  $k_{max}$  escolhido para as oscilações de EXAFS do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi de  $\approx 10,75 \text{ \AA}^{-1}$  resultando em  $AR \approx 0,14 \text{ \AA}$ . Logo, dois picos vizinhos da transformada de Fourier devem ter no mínimo este valor de separação para que sejam resolvidos em  $R$ .

A Figura 3.19 mostra as transformadas de Fourier para dois valores diferentes de  $k_{max}$ . Na primeira transformada foi usada toda extensão o do sinal medido e no outro foi apenas considerado o sinal medido até  $k_{max} = 10,75 \text{ \AA}^{-1}$ . Quando é utilizada toda a extensão em  $k$  do sinal EXAFS o primeiro pico (primeira esfera de coordenação) da TF exhibe um desdobramento. Tal desdobramento está associado à presença de diferentes distâncias interatômicas. Quando o intervalo da TF é truncado em  $k_{max} = 10,75 \text{ \AA}^{-1}$ , essas distâncias não são mais resolvidas e aparecem como um pequeno alargamento do pico.

Por outro lado, nos vidros existe uma dificuldade de se obter uma resolução  $AR$  pequena, já que o  $k_{max}$  é limitado pela desordem do sistema que adicionam ruídos ao sinal de EXAFS.

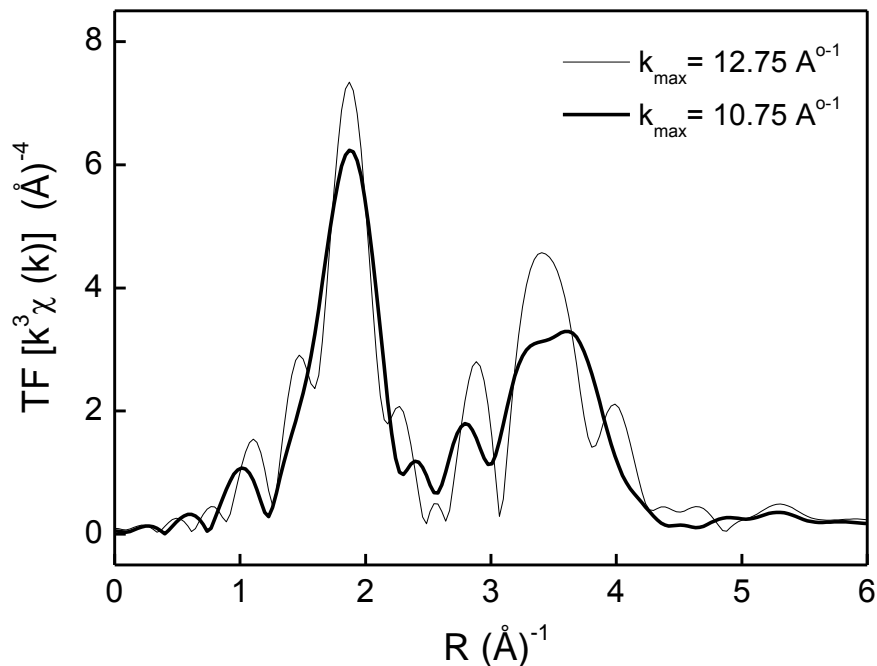


Figura 3.19: Transformadas de Fourier do sinal de EXAFS da amostra padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  com diferentes valores de  $k_{\text{max}}$ .

Como já foi citada em seções anteriores, a função de remoção de background atômico  $\mu_0$  é fortemente dependente do parâmetro  $R_{\text{bkg}}$  que especifica a frequência de corte (no espaço  $R$ ), entre as componentes de Fourier associadas com o *background* e as componentes associadas com os dados. Embora a remoção de *background* seja feita de forma automática pelo algoritmo do programa de análise, o usuário pode controlar esse parâmetro a fim de que a TF final tenha somente a contribuição dos dados de interesse.

No caso do óxido de európio cristalino,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , o vizinho mais próximo está em aproximadamente  $2,35 \text{ \AA}$ . Desta forma espera-se que o primeiro pico no espaço  $R$  esteja centrado próximo a  $2 \text{ \AA}$ . Esperamos também que a largura do pico seja tal que sua cauda se estenda até aproximadamente  $1,2 \text{ \AA}$  do centro do pico. Portanto, uma escolha adequada para o corte de Fourier seja algo em torno de  $R_{\text{bkg}} = 1,2 \text{ \AA}$ . Isto significa que o algoritmo de remoção do *background* automático vai entender que qualquer componente de Fourier abaixo de  $1,2 \text{ \AA}$  está associada ao *background* propriamente dito e deve ser removido quando o polinômio de ajuste utilizado for subtraído dos dados.

Na Figura 3.20 é apresentada a comparação entre vários valores do parâmetro de  $R_{\text{bkg}}$  usados para obtenção da Transformada de Fourier (TF) dos dados de EXAFS do padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Podemos observar que a curva para  $R_{\text{bkg}} = 0,8$  apresenta um falso pico centrado em aproximadamente  $0,9 \text{ \AA}$ . Isso significa que poucas componentes



de Fourier estão associadas ao *background*, ou seja, a *spline* utilizada ficou restrita a poucos nós, e conseqüentemente a poucos graus de liberdade para oscilar.

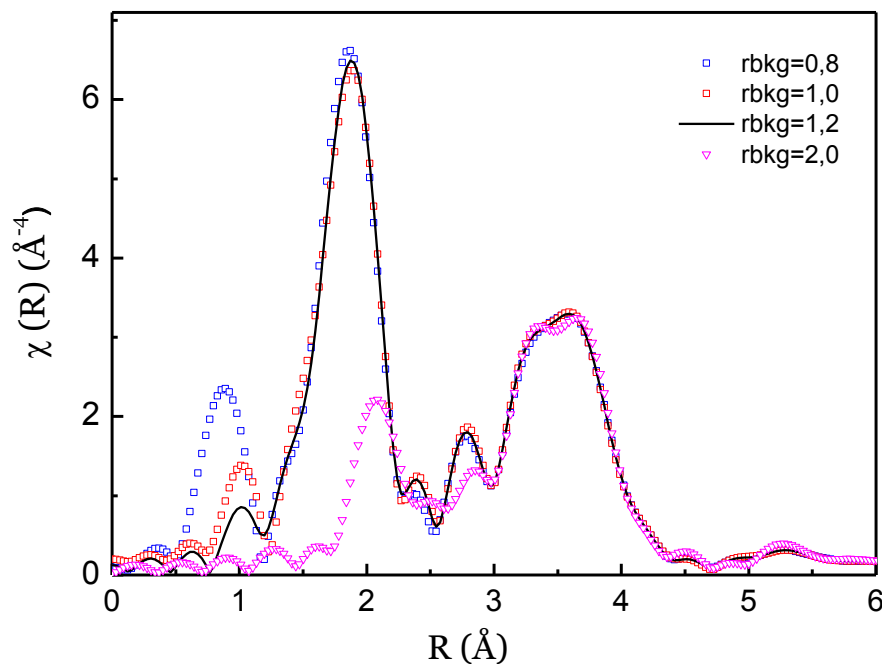


Figura 3.20: Influência do fator  $R_{\text{bkg}}$ , utilizado na remoção do background, na forma da Transformada de Fourier dos dados de EXAFS do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Conforme aumentamos o parâmetro  $R_{\text{bkg}}$  podemos perceber que há uma diminuição significativa dos picos em baixos valores de  $R$ . Todavia esse valor não deve ser tão alto a fim de interferir nos dados de fato. A escolha de  $R_{\text{bkg}} = 2,0$  não é satisfatória já que a *spline* será capaz de remover componentes de Fourier dos dados, ou seja, da primeira esfera de coordenação. Usar um valor muito grande de  $R_{\text{bkg}}$  leva a uma mudança significativa no primeiro pico  $\chi(R)$ , pois a função *background* tem liberdade suficiente para oscilar com frequências semelhante a dos dados. Isto resulta em uma redução da intensidade do primeiro pico, conforme pode ser observado.

A *spline* usada para calcular a função *background* tem um grau de liberdade de oscilação limitada e o número de nós da *spline* é determinado pelo critério de Nyquist (KONINGSBERGER e PRINS, 1988). Este número é proporcional à extensão dos dados no espaço  $k$  multiplicado pelo  $R_{\text{bkg}}$ , sendo que os nós são igualmente espaçados. Conseqüentemente a *spline* só pode ter componentes de frequências abaixo de  $R_{\text{bkg}}$ . Logo, para atender aos critérios acima devemos escolher um valor de  $R_{\text{bkg}}$  grande o suficiente para eliminar os picos indesejados em baixo  $R$ . Isto ocorre quando se escolhe

um valor de  $R_{\text{bkg}}$  de aproximadamente a metade da distância do vizinho mais próximo. Desta forma após várias tentativas encontramos que o melhor valor desse parâmetro para os dados aqui discutidos foi de  $R_{\text{bkg}} = 1,2 \text{ \AA}$ .

Deve-se ainda considerar que tal parâmetro depende do material investigado, da sua estrutura local em torno do absorvedor e das distâncias entre os vizinhos mais próximos.

### 3.3.6 - Transformada de Fourier inversa

Nesta etapa, uma região particular da TF é convertida de volta ao espaço  $k$  através da transformada de Fourier inversa que será utilizada nas análises adicionais.

A Figura 3.21 mostra a TF inversa para a primeira esfera de coordenação ao redor do átomo Eu no padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  obtida no intervalo de 1,2 e 2,9  $\text{\AA}$ .

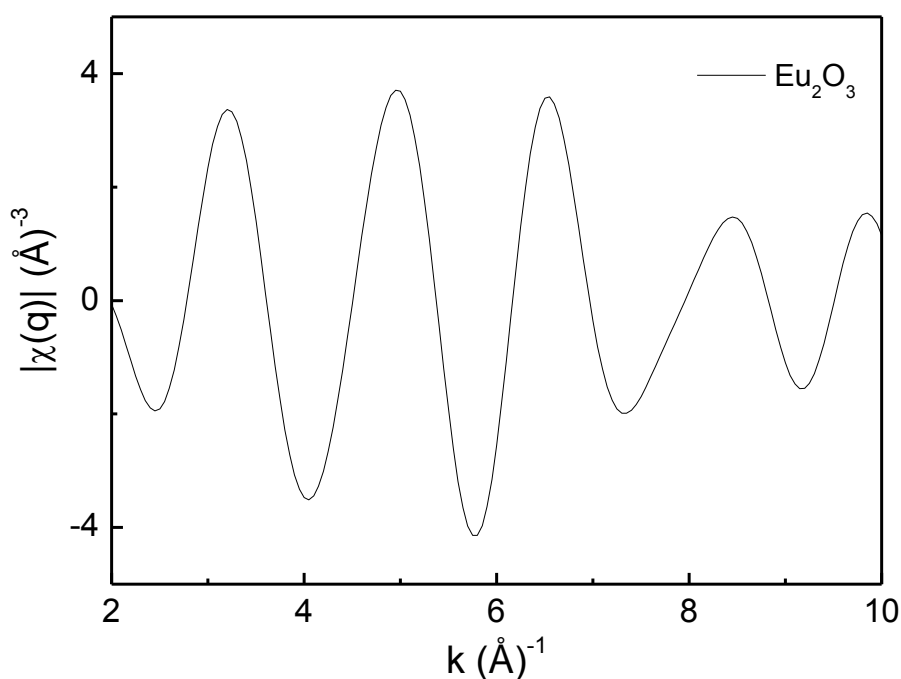


Figura 3.21: Transformada de Fourier inversa da primeira esfera de coordenação localizada na região entre 1,2 e 2,9  $\text{\AA}$  para o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

A TF inversa também foi realizada para as demais esferas de coordenação, estas serão apresentadas na seção dos resultados.

A TF inversa permite analisar separadamente as principais características de cada pico da TF e remover o máximo possível dos vestígios que não são descritos pela função teórica aplicada, tais como os picos em baixo  $R$ , originados pela baixa frequência das oscilações  $\chi(k)$ , que podem ocorrer devido a problemas, ou limitações, na eliminação da função *background*  $\mu_0$  (BUNKER, 1983a; BUNKER, 1983b; JALILEHVAND, 2000).

No presente estudo, a região ao redor de cada pico da TF foi selecionada cuidadosamente antes de realizar a TF inversa, pois quanto mais estreita for esta janela, mais  $\chi(q)$  torna-se parecida com a função seno. Se um pico inteiro puder ser incluído na janela do espaço  $R$ , a distorção da transformada inversa será mínima. Para garantir a similaridade destes efeitos no padrão e na amostra desconhecida (vidros) foi mantida a mesma largura no espaço  $R$ , porém, a posição atômica pode ser diferente dependendo da característica da amostra.

### 3.3.7 - Ajuste dos dados ao modelo teórico de EXAFS

Após obtermos a transformada de Fourier inicia-se a análise dos dados que consiste no ajuste de uma função teórica aos dados experimentais.

A função teórica usada para descrever as esferas isoladas  $\chi(q)$  foi baseada numa estrutura cristalina conhecida e construída através da equação (3.4). O padrão cristalino usado nesta tese foi o composto  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , cujos parâmetros cristalográficos foram obtidos na literatura especializada (CRYSMET) e confirmados pela difração de raios X.

A próxima etapa foi determinar a amplitude de retroespalhamento  $F(k, \pi)$  e mudança de fase  $\delta(k)$  das oscilações da amostra padrão, já que seus parâmetros estruturais ( $R$  e  $N$ ) eram conhecidos (REHR e ALBERS, 1990; REHR, ALBERS e SABINSKY, 1992; ZABINSKY *et al.*, 1996). Sendo assim, durante o ajuste do padrão,  $R$  e  $N$  foram mantidos fixos, enquanto os parâmetros variáveis foram refinados até alcançar um ajuste aceitável entre a função teórica e o espectro medido para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Na etapa final, quando o modelo incluiu todas as demais contribuições de espalhamento do espectro medido, o ajuste completo dos dados  $k^n \chi(k)$  foi realizado.

Todas essas contribuições devem ser consideradas na função teórica do espaço  $R$  selecionado. O programa FEFF, a partir das informações cristalográficas do modelo estrutural do padrão, calcula as contribuições de todos os caminhos possíveis nessa

região  $R$  e ignora os caminhos insignificantes. Os caminhos de espalhamento relevantes aparecem como picos na TF.

As análises dos dados das amostras de vidros aluminossilicato foram baseadas nos parâmetros  $F_i(k, \pi)$  e  $\delta_i(k)$  extraídos do mesmo par de átomos (alvo-espalhador) do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Para isso, novamente uma região do espaço  $R$  correspondendo a um determinado pico da TF foi selecionada para isolar a contribuição individual  $\chi_l(k)$ . Esta aproximação permitiu o cálculo da função teórica de EXAFS e o posterior refinamento dos parâmetros  $R$  e  $N$  e  $\sigma_l^2$  do vidro.

Esses procedimentos restringem as análises ao efeito de espalhamento simples e exigem um componente padrão adequado para considerar os efeitos do ambiente químico da esfera espalhadora sobre as funções da amplitude e da fase. Além disso, impõem que os fatores Debye-Waller da amostra dos vidros sejam determinados somente relativos à amostra padrão.

Como técnicas complementares, utilizamos a luminescência e a técnica de lente térmica que serão brevemente descritas nas demais seções deste capítulo.

### 3.4 - Luminescência

Luminescência é o processo pelo qual os elétrons situados em um nível excitado decaem radiativamente. Os elétrons que absorvem energia radiativa quantizada tendem a voltar ao estado fundamental, por meio da geração de fônons, isto é, transição não radiativa, ou por emissão da radiação. O experimento de luminescência permite caracterizar as bandas de emissão ótica do íon dopante inserido no material.

Um experimento foi montado no laboratório LCFIS-UENF para verificar a luminescência das amostras dopadas com európio em temperatura ambiente. As amostras foram excitadas no comprimento de onda 488 nm. Um esquema do arranjo experimental pode ser visto na Figura 3.22 e as espessuras das amostras dos vidros LSCAS medidos podem ser consultadas na Tabela 3.5.

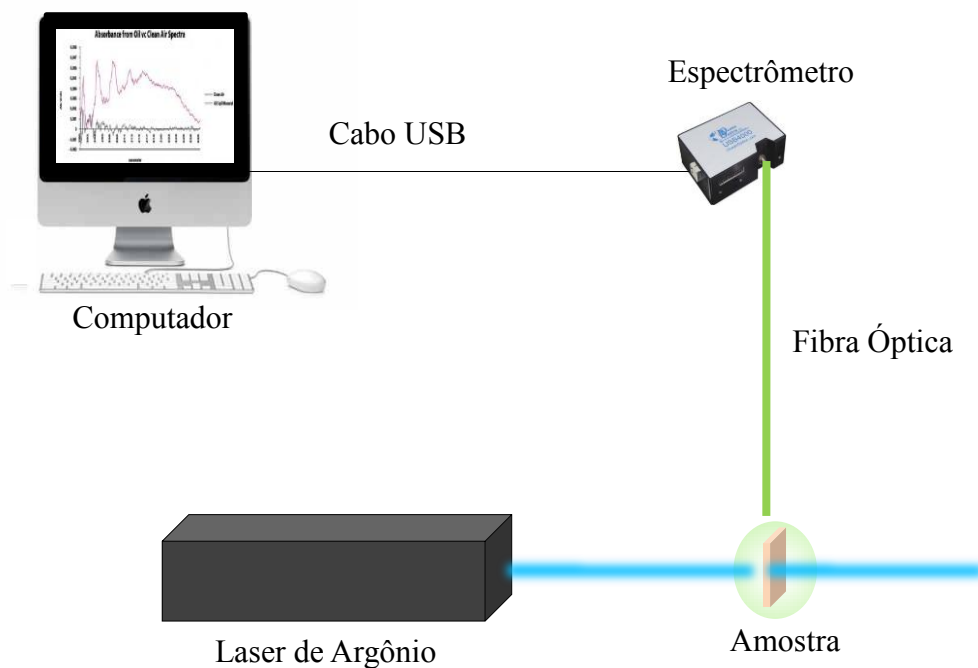


Figura 3.22: Montagem do experimento de luminescência com excitação em 488 nm. A excitação foi feita na face polida da amostra e a emissão verificada numa direção perpendicular à face de excitação.

Tabela 3.5: Espessuras das amostras de vidro LSCAS dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Nomenclatura	Concentração (%)	Espessura (cm)
<b>FUNDIDAS A VÁCUO DIRETA (FVD)</b>		
—	0,5	0,20
—	2,5	0,09
—	5	0,16
<b>CALCINADAS ANTES DA FUSÃO A VÁCUO (CVV)</b>		
—	1,0	0,16
—	2,5	0,16
—	4,0	0,16
<b>Am 320 (2 h)</b>		0,10
<b>Am 321 (6 h)</b>		0,09
<b>Am 322 (24 h)</b>	2,5	0,105
<b>Am 318 (120 h)</b>		0,106

Os espectros foram medidos através de um Espectrômetro Portátil da marca Ocean Optics modelo HR4000, com uma fibra acoplada ao suporte onde a amostra foi

fixada. O espectro de luminescência foi detectado através de uma câmera CCD e a aquisição do espectro foi feita pelo próprio *software* do espectrômetro. As amostras de vidro LSCAS foram mantidas na mesma posição no suporte para garantir que as medidas fossem realizadas sob condições quase que similares.

## **3.5 - Espectroscopia de lente térmica (LT)**

### **3.5.1 - O efeito de lente térmica**

Em 1964, foi realizada a primeira publicação sobre o efeito de Lente térmica pelos pesquisadores do laboratório Bell Telephone. Dentre eles estavam dois brasileiros, os professores Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. (GORDON *et al.*, 1964).

O fenômeno consistia num transiente da intensidade do laser, da ordem de milissegundos, que resultava no aumento do tamanho final do feixe. O alto intervalo de tempo deste transiente sugeria que o efeito era de ordem térmica e devido à semelhança do comportamento apresentado pelas amostras ao de uma lente esférica comum, o efeito foi chamado de Lente Térmica (LT).

A técnica de LT mede o calor gerado na amostra após a absorção da luz, através do monitoramento da intensidade de um feixe laser depois de atravessar a amostra.

Desde os primeiros registros acerca do efeito de LT, várias configurações experimentais foram desenvolvidas com o intuito de melhorar tanto o desempenho como a sensibilidade da técnica (SHELDON, KNIGHT e THORNE, 1982; SHEN, LOWE e SNOOK, 1992; SHEN, SOROKA e SNOOK, 1995). Porém, a configuração mais sensível utilizada hoje é a configuração de feixe duplo no modo descasado que será tratada em detalhes a seguir.

### **3.5.2 - O modelo de LT de feixe duplo no modo descasado**

A configuração de LT de feixe duplo no modo descasado é composta por dois lasers, um denominado feixe de excitação, que é usado para gerar a lente térmica, e outro de menor potência para provar a lente, denominado de feixe de prova. Estes se sobrepõem na amostra de modo que o diâmetro do feixe de prova fique maior do que o

feixe de excitação, por isso o nome descasado. A disposição dos lasers na amostra pode ser visualizada na Figura 3.23.

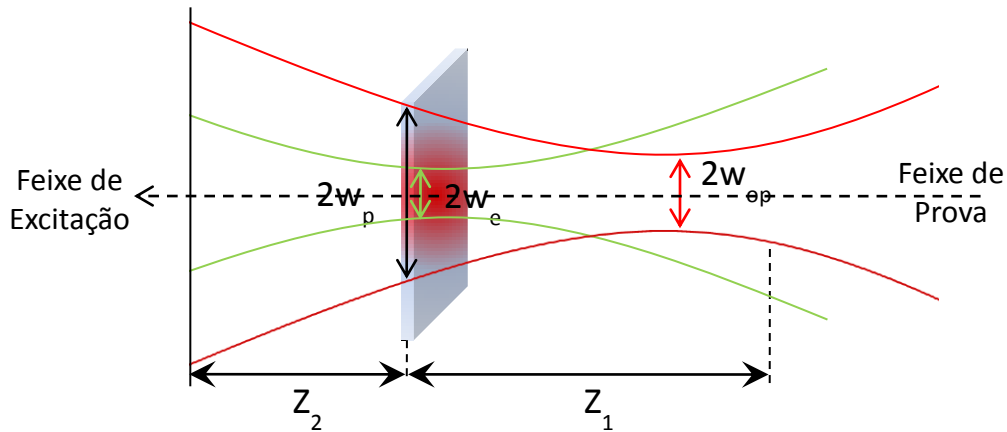


Figura 3.23: Configuração de feixe duplo no modo descasado. Onde  $w_e$  e  $w_{op}$  são os raios do feixe de excitação e prova nas respectivas posições focais e  $w_p$  é o raio do feixe de prova na amostra. Sendo  $Z_1$  a distância entre a amostra e foco do feixe de prova e  $Z_2$  a distância entre amostra e o plano detector.

Vários métodos foram propostos para descrever o modelo de lente térmica. O primeiro deles foi chamado de aproximação parabólica, na qual a evolução temporal do perfil de temperatura  $\Delta T(r)$  e conseqüentemente, do índice de refração  $\Delta n(r)$  na amostra eram dados por uma parábola (GORDON *et al.*, 1965; LEITE *et al.*, 1964).

Entretanto, o modelo que melhor descreve o efeito de LT é o modelo aberrante para configuração de feixe duplo de modo descasado proposto por Jun Shen (SHEN, LOWE e SNOOK, 1992). O modelo foi desenvolvido através da observação experimental, em que o sinal de lente térmica crescia com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do feixe de excitação na amostra (SHEN e SNOOK, 1993). O modelo aberrante também considera que a potência e o raio do feixe de prova são constantes na amostra e a variação da temperatura é puramente radial.

Para a derivação do modelo aberrante foram seguidos três passos principais:

- Determinação da variação de temperatura na amostra  $\Delta T(r, t)$  devido à energia absorvida;
- Determinação do índice de refração causada pelo aumento da temperatura na amostra;

- Determinação da intensidade do campo elétrico do laser de prova no detector.

As demonstrações dos passos mencionados acima podem ser consultadas em diversas referências facilmente encontradas na literatura (GORDON *et al.*, 1965; SHEN, LOWE e SNOOK, 1992; BAESSO, SHEN e SNOOK, 1994; INCOPERA *et al.*, 2006).

De acordo como o modelo aberrante a variação da intensidade do feixe de prova no campo distante provocado pelo efeito de lente térmica pode dado por:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left( \frac{w_{oe}^2}{8Dt_c} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (3.9)$$

A equação (3.9) descreve a variação temporal do sinal de LT no detector e foi usada nos ajustes experimentais de LT deste trabalho. Sendo  $I(0)$  o valor do sinal transiente  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  é zero,  $\theta$  é a diferença de fase induzida no feixe de prova após ter atravessado a amostra,  $t_c$  é o tempo característico para a formação de LT,  $w_{oe}$  é o raio da cintura do feixe de excitação e  $D$  a difusividade térmica do material analisado. Os parâmetros  $m$  e  $V$  são obtidos do arranjo experimental e dados por:

$$m = \left( \frac{w_p}{w_e} \right)^2 \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad (3.10)$$

onde  $w_p$  é o raio do feixe de prova na posição da amostra,  $Z_1$  a distância entre a cintura do feixe de prova até a posição da amostra, ou seja, distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova e  $Z_{cp}$  o parâmetro confocal do feixe de prova.

A amplitude do sinal de LT dada pelo parâmetro  $\theta$  é proporcional à variação de fase induzida pela lente térmica e dada por (SHEN, LOWE e SNOOK, 1992):

$$\theta = - \frac{P_e A_e L_{eff}}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.11)$$

Esta equação também pode ser escrita como:



$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e L_{eff}} = \frac{1}{K \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (3.12)$$

sendo  $P_e$  a potência de excitação do laser,  $K$  condutividade térmica,  $\lambda_p$  é comprimento de onda do feixe de prova,  $\frac{ds}{dT}$  é o coeficiente de caminho óptico,  $L_{eff} = \frac{(1-e^{-AL})}{A}$  é o comprimento efetivo da amostra, com  $L$  e  $A$  representando, respectivamente, a espessura real e o coeficiente de absorção da amostra.

O termo  $\varphi$  é a fração de energia absorvida que é transformada em calor, e pode é definida como:

$$\varphi = 1 - \eta \left( \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \quad (3.13)$$

na qual  $\lambda_{exc}$  é o comprimento de onda de excitação,  $\langle \lambda_{em} \rangle$  é o comprimento de onda de emissão médio, que é proporcional à energia emitida e  $\eta$  a eficiência quântica da fluorescência.

Normalmente a diferença de energia entre a excitação e a emissão é transferida ao sistema via emissão de fônons gerando calor. No caso de toda energia absorvida ser convertida em calor  $\varphi = 1$ . Para as amostras que luminescem, parte da energia absorvida não contribuirá para a formação da LT resultando em  $\varphi < 1$ . Neste caso é necessário considerar também a eficiência quântica de fluorescência.

O parâmetro  $\varphi$  foi determinado ao comparar os dados experimentais do vidro dopado ( $\Theta_{dop}$ ) com os dados obtidos para a matriz vítrea não dopada ( $\Theta_{ref}$ ), para isto foi considerado que as propriedades físicas eram similares, ou seja, que o termo  $\frac{1}{K \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right)$  manteve-se constante para todas as amostras, inclusive para matriz vítrea. Esta aproximação usualmente é considera para o caso de baixas concentrações de dopantes (ANDRADE *et al.*, 2001).

A condutividade térmica pode ser escrita por  $K = \rho c D$ , onde o termo  $\rho c$  representa o produto da densidade de massa  $\rho$  pelo o calor específico  $c$  e  $D$  a difusividade térmica. Sendo assim, a razão entre ( $\Theta_{dop}$ ) e ( $\Theta_{ref}$ ) pode ser escrita como (ANDRADE *et al.*, 2001):

$$\frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} = \frac{D_{dop}\varphi_{dop}}{D_{ref}\varphi_{ref}} = 1 - \eta\left(\frac{\lambda_{exc}}{\langle\lambda_{em}\rangle}\right) \quad (3.14)$$

### 3.5.3 - Montagem experimental de LT no modo descasado

Nos experimentos de lente térmica foi utilizado como laser de excitação um laser de Argônio no comprimento de onda de 488 nm e como laser de prova um laser de He-Ne operando em 632,8 nm com potência de aproximadamente 5 mW.

Para calibração dos experimentos de LT foi usada uma amostra de vidro ZBLAN cujas propriedades fototérmicas são bastante conhecidas na literatura (LIMA *et al.*, 2000).

A principal razão para usarmos o feixe de excitação com  $\lambda = 488 \text{ nm}$  foi a inexistência de um sistema de refrigeração adequado que permitisse o manuseio do laser de argônio para  $\lambda < 476 \text{ nm}$ . Somado a isto, ao consultarmos o espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concluímos que, dentre os comprimentos de onda disponíveis no nosso laboratório, 488 nm era o que resultava na maior absorção e consequentemente num maior efeito de LT. O espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com európio pode ser consultado na referência (ANDRADE *et al.*, 2006).

O arranjo experimental de lente LT do Laboratório de Ciências Físicas da UENF (LCFIS) é ilustrado na Figura 3.24. O feixe do laser de excitação é focalizado por duas lentes convergentes,  $L_1$  e  $L_2$  ( $f = 10 \text{ cm}$ ), de forma que o feixe se mantenha colimando. Entre essas lentes é posicionado um obturador (chopper) para controlar o tempo de exposição do feixe de excitação, que é definido de acordo com o tempo de resposta da amostra. O feixe em seguida é desviado por mais dois espelhos ( $E_1$  e  $E_2$ ) até uma terceira lente convergente ( $L_3$ ) de  $f = 17,5 \text{ cm}$  e incide na amostra. O suporte desta lente permite que um ajuste fino seja feito na direção vertical e horizontal à direção de propagação do feixe a fim de maximizar o sinal de LT. O feixe de excitação, após passar pela amostra incide no detector  $D_1$  cujo sinal é utilizado para disparar o osciloscópio digital. O feixe laser de He-Ne é focalizado pela lente convergente  $L_4$  de foco 20 cm, maior do que a da lente do feixe de excitação, garantindo que a suas posições focais fiquem descasadas. O alinhamento é feito de maneira que o laser de He-Ne cruze na cintura do feixe do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo de aproximadamente 1,5 graus (LIMA, 1999). Após passar

pela amostra, o feixe de He-Ne percorre um caminho de aproximadamente 2 m antes de chegar no detector  $D_2$ , garantindo assim que apenas o centro do feixe do laser seja detectado num campo distante. Para isso, mais três espelhos são utilizados para desviar o feixe:  $E_4$ ,  $E_5$  e  $E_6$ . O sinal é armazenado por um osciloscópio, conectado a um computador onde é feita a aquisição e a análise dos dados. A utilização de filtros na frente do detector  $D_2$  é necessária para eliminar sinais indesejáveis do laser de excitação.

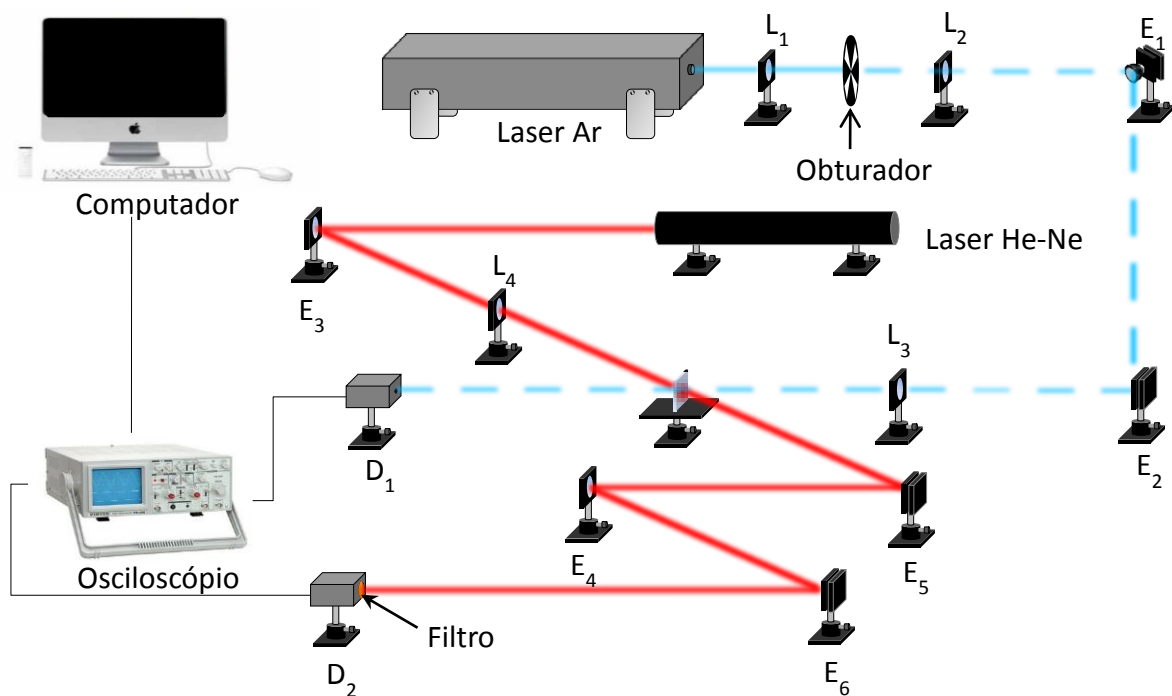


Figura 3.24: Arranjo experimental de LT na configuração de feixe duplo no modo descasado.

### 3.5.4 - Determinação dos parâmetros geométricos

A Figura 3.25 mostra um ajuste típico realizado utilizando a expressão  $w^2(z) = \left[ w_0^2 \left( 1 + \left( \frac{z}{Z_c} \right)^2 \right) \right]$  para obter os parâmetros geométricos. Sendo  $w_0$  o raio do feixe na posição focal e  $Z$  a posição ao longo do feixe. Através deste ajuste  $Z_c$  dos feixes de excitação e de prova foram encontrados, e de posse de tais valores as cinturas dos feixes dos mesmos foram calculadas através da relação  $Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ .

Na Tabela 3.6 encontram-se os valores de  $Z_c$  e das cinturas do laser de Argônio e He-Ne como também os parâmetros geométricos,  $m$  e  $V$ , que foram determinados utilizando a equação (3.10).

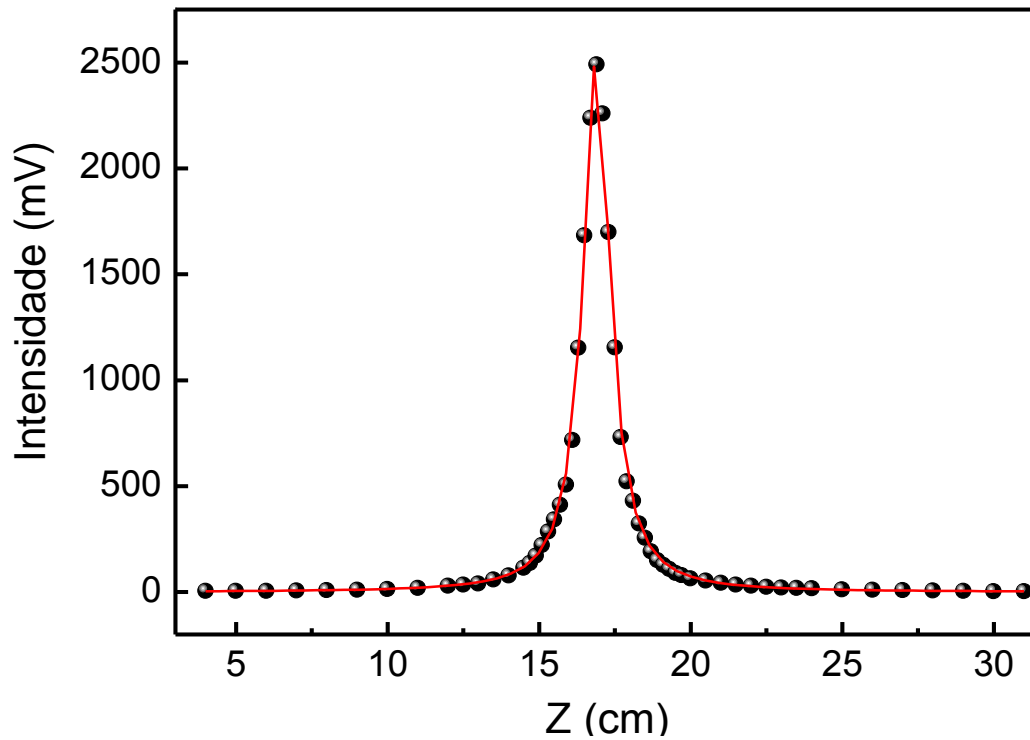


Figura 3.25: Ajuste do perfil de intensidade do laser de argônio com  $\lambda = 488$  nm.

Tabela 3.6: Parâmetros geométricos dos feixes de prova e de excitação.

$\lambda$ (nm)	488	632,8
$Z_c$ (cm)	$0,71 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,1$
$W_o$ ( $10^{-3}$ cm)	$3,3 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$
$w_p$ ( $10^{-3}$ cm)	-	$18,5 \pm 0,1$
$m$	31,5	31,5
$V$	-	1,8

## 4 - Resultados e Discussões

### 4.1 - Medidas de XANES na borda $L_{III}$ do európio

A Figura 4.1 apresenta os espectros de absorção de raios X medidos para os padrões cristalinos,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{EuGa}_4$ , como também para amostras vidros LSCAS preparadas pelos métodos de fusão a vácuo direta (FVD) e calcinação antes da fusão a vácuo (CFV).

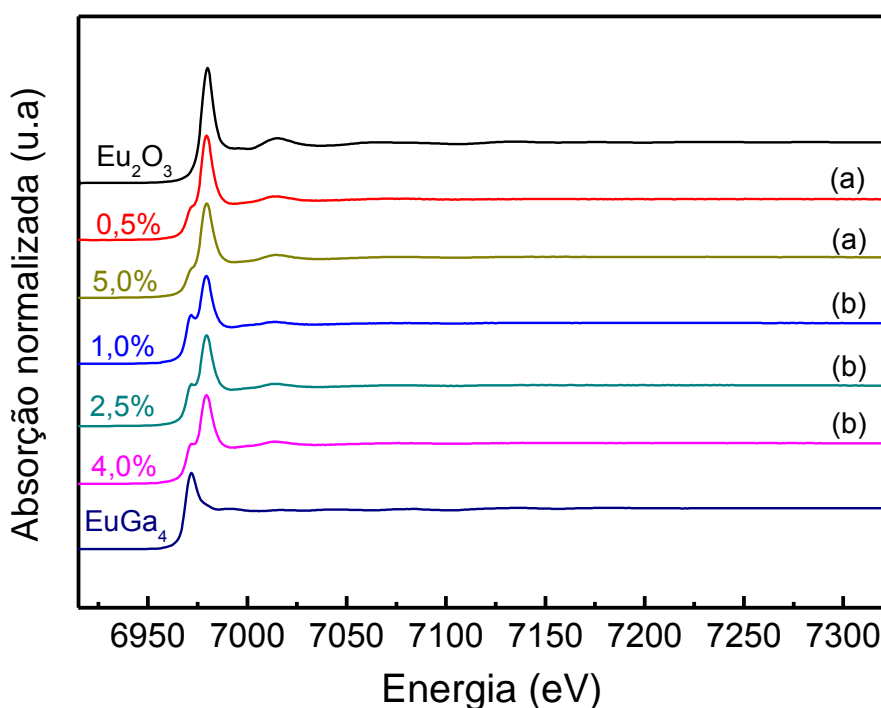


Figura 4.1: Espectros de absorção na borda  $L_{III}$  do európio para os padrões  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{EuGa}_4$  e para os vidros (a) LSCAS-FVD e (b) LSCAS-CFV.

Todos os espectros apresentados representam a média de pelo menos 3 varreduras a fim de reduzir os ruídos. Os espectros foram normalizados como demonstrado na seção 3.3.2 e estão deslocados verticalmente para uma melhor visualização.

Na Figura 4.2 foi feita uma ampliação desses espectros para o intervalo compreendido entre 6950 e 7030 eV, que é a região de XANES de interesse.

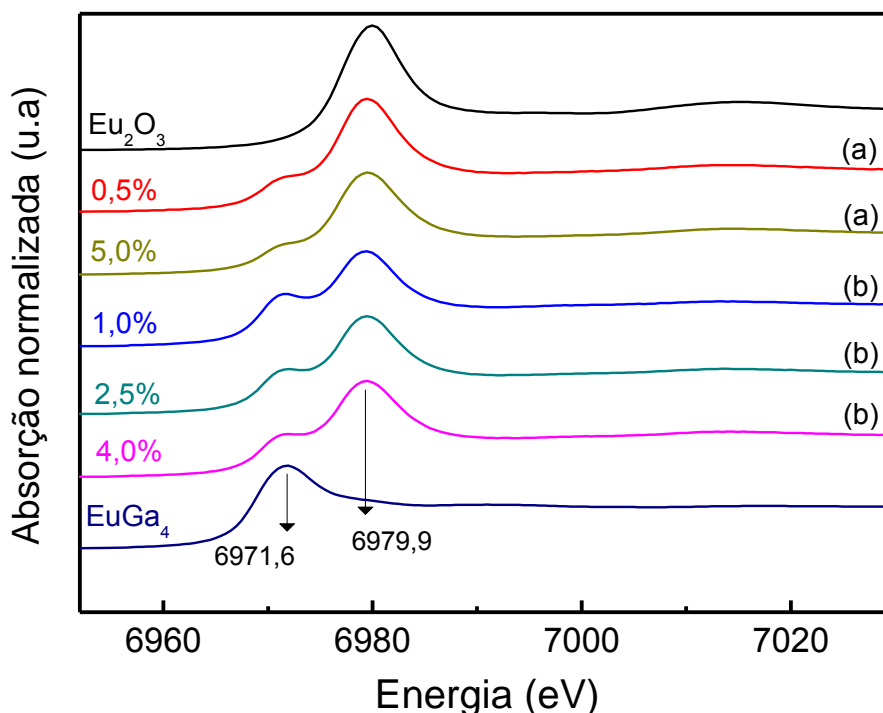


Figura 4.2: Ampliação na região de XANES dos espectros dos padrões  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $\text{EuGa}_4$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ) e dos espectros dos vidros (a) LSCAS-FVD e (b) LSCAS-CFV.

Na região de XANES verificamos que nos espectros dos padrões cristalinos surge apenas um pico de absorção, em 6971,6 eV para o padrão  $\text{EuGa}_4$  e em 6979,9 eV para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Nos espectros dos vidros observamos que há uma estrutura híbrida com dois picos de absorção, que ocorrem devido à transição eletrônica do Eu:  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ .

Vale ressaltar que, conforme a regra de seleção de dipolo ( $\Delta L = \pm 1$ ), a transição  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$  é possível para os estados finais com simetria  $d$  ou  $s$ . Entretanto, a probabilidade de absorção para a transição  $2p \rightarrow 5s$  é duas ordens de grandeza menor do que para a transição  $2p \rightarrow 5d$ , podendo então ser desprezada durante o processo de absorção.

A energia associada à transição  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$  é sensível ao preenchimento da banda  $4f$  do íon Eu, isto é, ao seu estado de valência que produz a blindagem eletrônica da transição. Sendo assim, quanto mais vazia estiver a banda  $4f$ , maior será a interação coulombiana atrativa entre o fotoelétron e o núcleo e mais deslocada para altas energias estará a borda de absorção, isto esclarece o fato da borda de absorção do espectro referente ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  estar localizada numa região de maior energia comparada a borda relacionada ao  $\text{Eu}^{2+}$ .

A presença de uma estrutura híbrida nos espectros das amostras de vidros dopados da Figura 4.2 é uma característica peculiar devido à valência mista do európio, onde cada um dos picos de absorção corresponde a uma configuração  $4f$ . O pico de mais baixa energia corresponde aos íons  $\text{Eu}^{2+}$  (em 6971,6 eV) e o de maior energia corresponde aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (em 6979,9 eV). Sendo a diferença de energia entre os picos de absorção correspondentes aos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  de aproximadamente 8 eV.

De fato, em vidros onde as duas valências do európio coexistem a separação característica entre as bordas é sempre maior do que 5 eV e na grande maioria dos casos entre 7 a 10 eV (KRILL, 1986).

Observamos na Figura 4.2 que os picos de absorção associados aos íons  $\text{Eu}^{2+}$  foram aparentemente mais acentuados nos espectros das amostras de vidros LSCAS-CFV. Para comprovar tal fato, o espectro de absorção de uma amostra de vidro dopada com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  preparada pelo método de fusão a vácuo direta (LSCAS-FVD) foi comparado com o espectro de uma amostra de vidro, de mesma dopagem, preparada pelo método de calcinação antes da fusão a vácuo (LSCAS-CFV), como mostra a Figura 4.3.

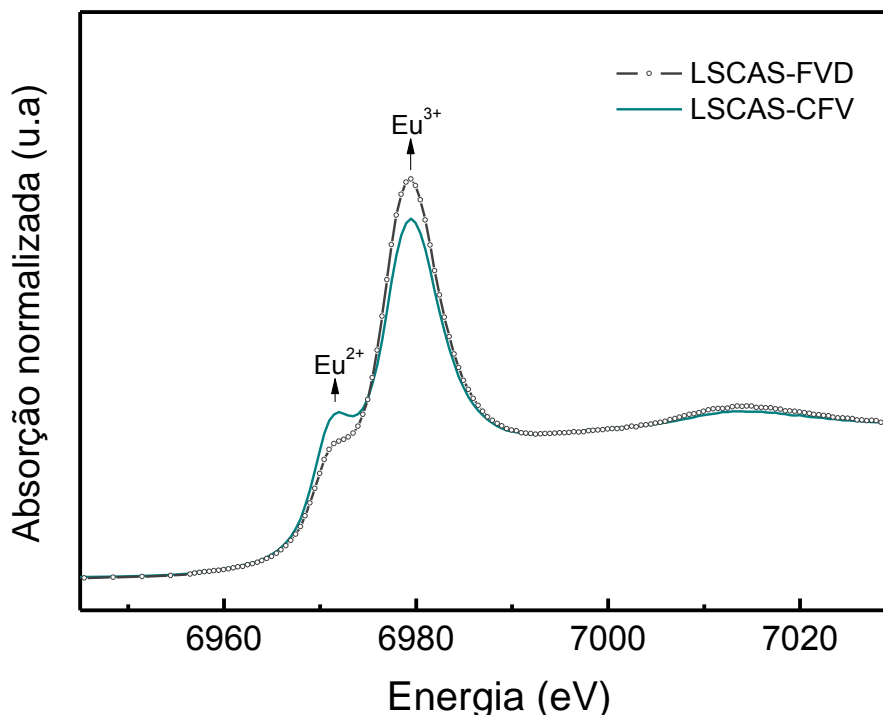


Figura 4.3: Espectros XANES normalizados das amostras de vidros LSCAS dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  fundida a vácuo direto (LSCAS-FVD) e calcinada antes da fusão a vácuo (LSCAS-CFV).

Ao compararmos as intensidades dos picos de absorção entre os espectros da Figura 4.3, notamos que a intensidade do pico referente ao  $\text{Eu}^{2+}$  é maior para a amostra LSCAS-CFV do que para a amostra LSCAS-FVD. Este resultado preliminar indicou que o processo de calcinação realizado modifica a porcentagem de íons  $\text{Eu}^{2+}$  no vidro.

Com o intuito de verificar a influência do tempo de calcinação sobre o estado de oxidação do íon Eu nos vidros LSCAS, foram preparadas mais seis amostras com a mesma concentração (2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e submetidas a diferentes tempos de calcinação. Os espectros de absorção na região de XANES destas amostras podem ser observados na Figura 4.4.

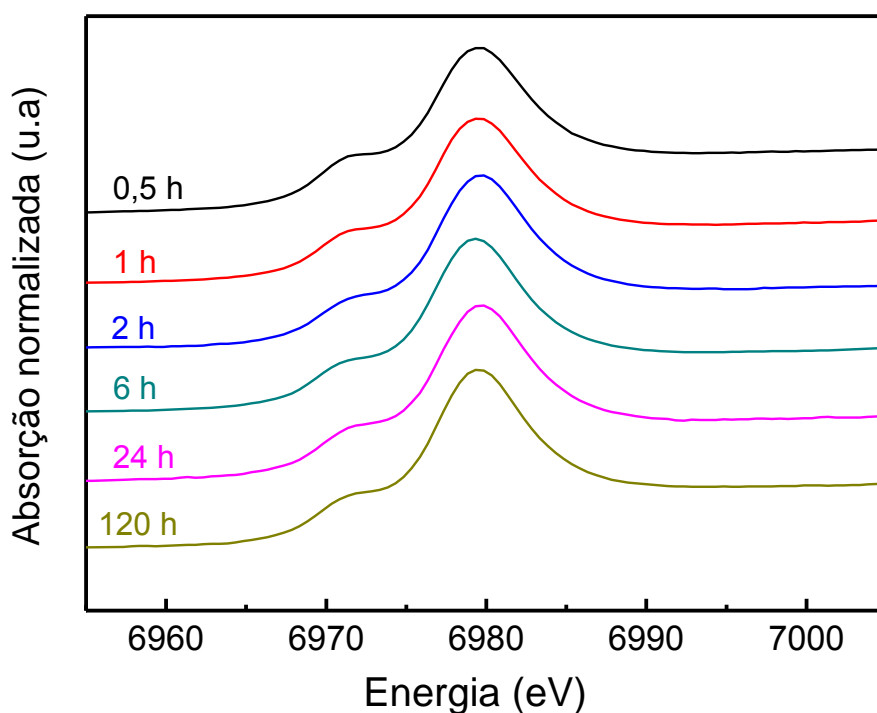


Figura 4.4: Ampliação na região de XANES para os vidros LSCAS dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  preparados em diferentes tempos de calcinação.

Vemos que os picos de absorção referentes às valências  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  estão presentes nos vidros LSCAS independentemente do tempo de calcinação.

Uma das vantagens de se usar a técnica de XANES é obter quantitativamente a porcentagem de diferentes estados de valência. Para tanto, o algoritmo utilizado possui dois métodos para determinação das intensidades dos picos de absorção. O ajuste por combinação linear é um deles e fornece de forma direta a porcentagem de  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  existente na amostra investigada através de uma combinação linear entre os espectros



dos padrões cristalinos conhecidos  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{EuGa}_4$ , o outro é o método de ajuste de pico que permite simular os dados de XANES usando funções analíticas como: arco-tangentes e gaussianas.

A Figura 4.5 apresenta os ajustes realizados pelo método de combinação linear para as amostras de vidros LSCAS-FVD (0,5 e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). As análises foram feitas na região de -20 a 20 eV e os resultados estão resumidos na Tabela 4.1.

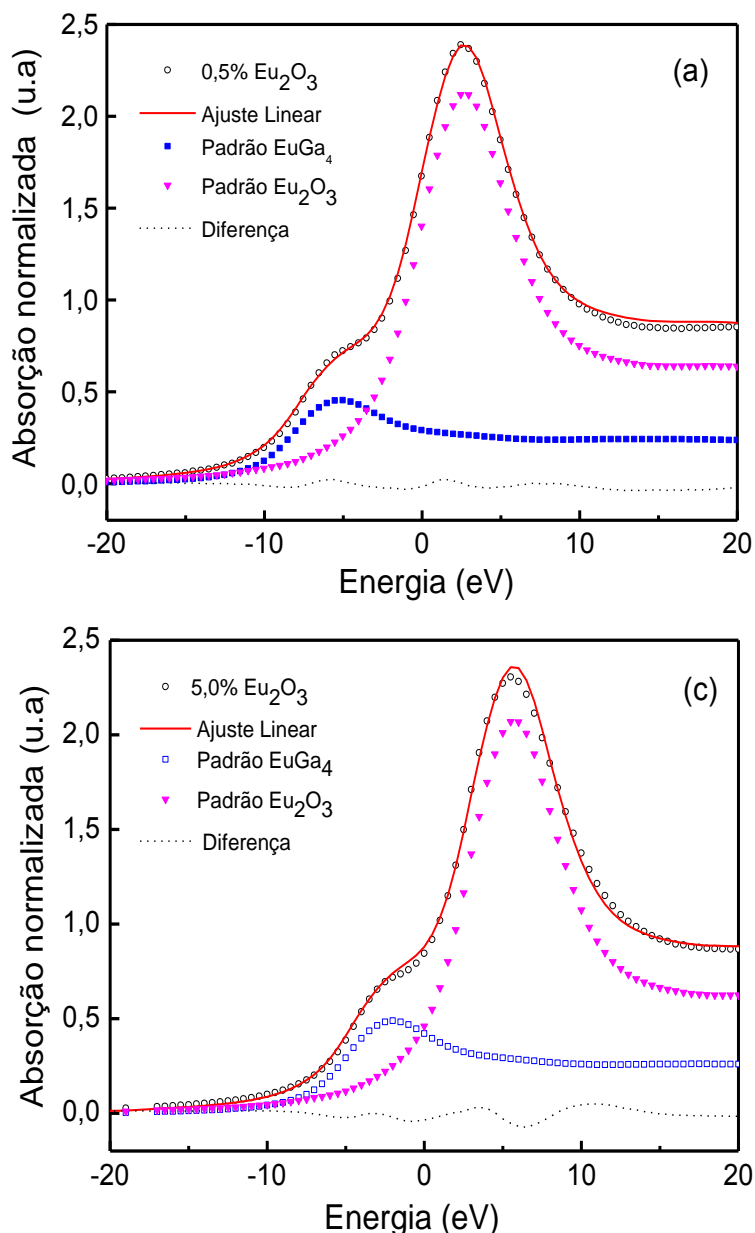


Figura 4.5: Ajuste dos dados por combinação linear dos padrões  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{Ga}_4$  para as amostras de vidros LSCAS-FVD dopados com (a) 0,5 e (b) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O valor da energia de transição para o  $\text{Eu}^{3+}$  refere-se a 0 eV no gráfico.

A Figura 4.6 mostra o mesmo método de ajuste por combinação linear para as amostras de vidros LSCAS-CFV (1,0; 2,5 e 4,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Os resultados estão resumidos na Tabela 4.1.

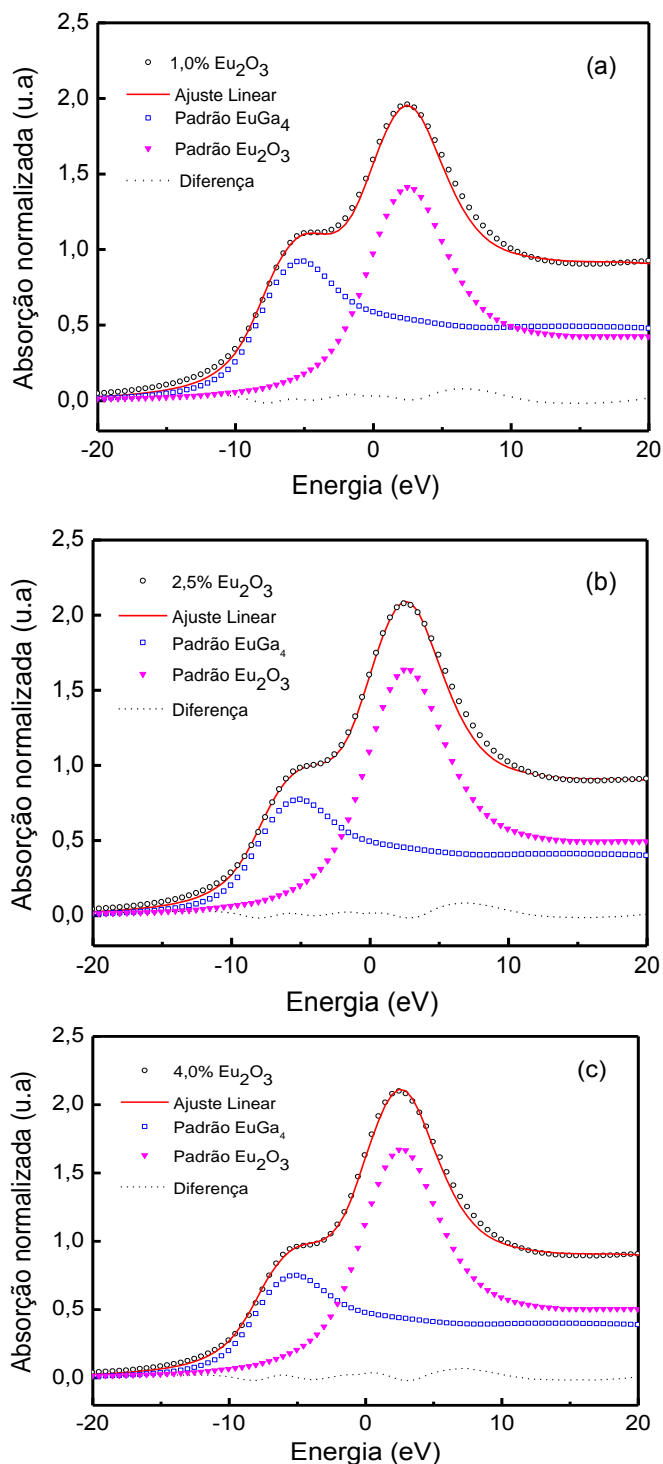


Figura 4.6: Ajuste por combinação linear dos padrões  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{Ga}_4$  para as amostras de vidros LSCAS-CFV dopados com (a) 1,0; (b) 2,5 e (c) 4,0 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O valor da energia de transição para o  $\text{Eu}^{3+}$  refere-se a 0 eV no gráfico.

Tabela 4.1: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS obtido pela combinação linear dos padrões.

Concentração (%)	Eu <sup>2+</sup> (%)	Eu <sup>3+</sup> (%)
<b>VIDROS FUNDIDOS A VÁCUO DIRETO (LSCAS-FVD)</b>		
<b>0,5</b>	24,5 ± 0,3	75,5 ± 0,3
<b>5,0</b>	26,0 ± 0,4	74,0 ± 0,4
<b>VIDROS CALCINADOS ANTES DA FUSÃO A VACUO (LSCAS-CFV)</b>		
<b>1,0</b>	49,5 ± 0,3	50,5 ± 0,3
<b>2,5</b>	41,7 ± 0,3	58,3 ± 0,3
<b>4,0</b>	41,3 ± 0,3	58,7 ± 0,3

De acordo como os resultados da Tabela 4.1, a porcentagem média de Eu<sup>2+</sup> para as amostras de vidros LSCAS-FVD foi de aproximadamente 25%, enquanto que para os LSCAS-CFV foi cerca de 44%. Este resultado indicou que o processo de calcinação na temperatura 1100 °C durante o intervalo de tempo de 1h ao qual foram submetidas as amostras (1,0% 2,5% e 4,0%) havia promovido um maior efeito de redução dos íons Eu<sup>3+</sup> para Eu<sup>2+</sup>.

Ajustes de XANES por combinação linear também foram realizados para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopado com 2,5% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e para o conjunto de amostras de vidro LSCAS, de mesma concentração, calcinadas com intervalos de tempos entre 0,5 a 120 h. Na Figura 4.7 é mostrado o ajuste feito para a amostra de vidro LSCAS-FVD e na Figura 4.8 são apresentados os ajustes para as amostras de vidros calcinadas. Os resultados dessas análises estão sumarizados na Tabela 4.2.

Uma observação importante que deve ser feita com relação às amostras calcinadas por diferentes tempos, refere-se às matérias-primas usadas em seus preparos, que foram diferentes das usadas para a fabricação das amostras de vidros LSCAS-CFV da Tabela 4.1 e iguais às usadas para preparar a amostra de vidro LSCAS-FVD dopado com 2,5% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

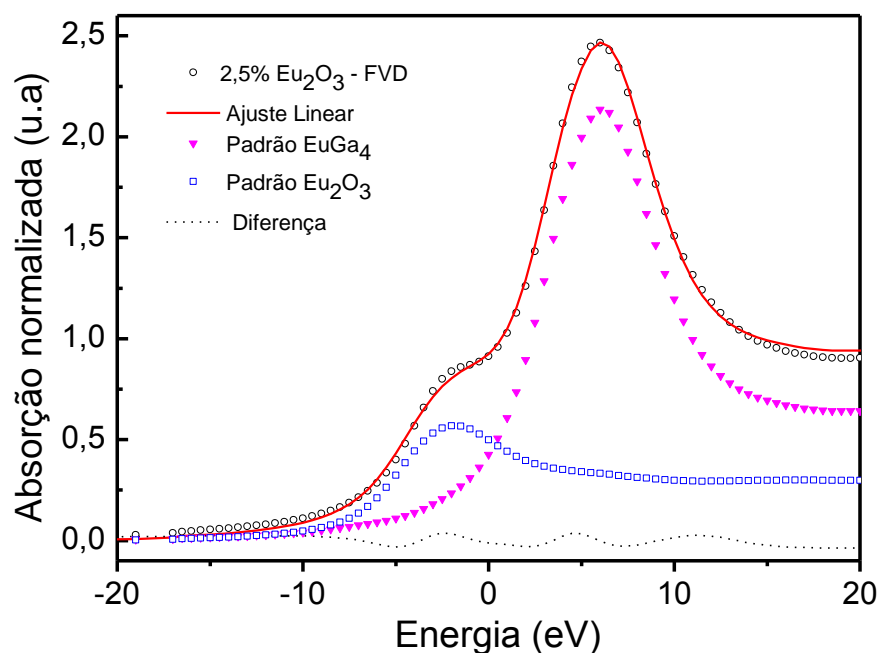


Figura 4.7: Ajuste por combinação linear para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopado com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Esta amostra está indicada na Tabela 4.2 pelo tempo de 0 h.

Tabela 4.2: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS calcinados em diferentes tempos obtido pela combinação linear dos padrões. Os dados da amostra de vidro LSCAS-FVD está indicado pelo tempo de 0 h.

Tempo (h)	$\text{Eu}^{2+}$ (%)	$\text{Eu}^{3+}$ (%)
0	$28,7 \pm 0,4$	$71,3 \pm 0,4$
0,5	$32,3 \pm 0,4$	$67,7 \pm 0,4$
1	$28,4 \pm 0,3$	$71,6 \pm 0,3$
2	$27,2 \pm 0,3$	$72,8 \pm 0,3$
6	$27,4 \pm 0,3$	$72,6 \pm 0,3$
24	$27,2 \pm 0,5$	$72,8 \pm 0,5$
120	$25,8 \pm 0,5$	$74,2 \pm 0,5$

Os resultados da Tabela 4.2 mostram que para o tempo de calcinação de 0,5 h a quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  no vidro LSCAS foi de 32,3% já para a calcinação de 120 h a quantidade  $\text{Eu}^{2+}$  foi de 25,8%. Isto indica que a porcentagem  $\text{Eu}^{2+}$  para este conjunto de vidros calcinados tende a diminuir à medida que o tempo de calcinação aumenta.

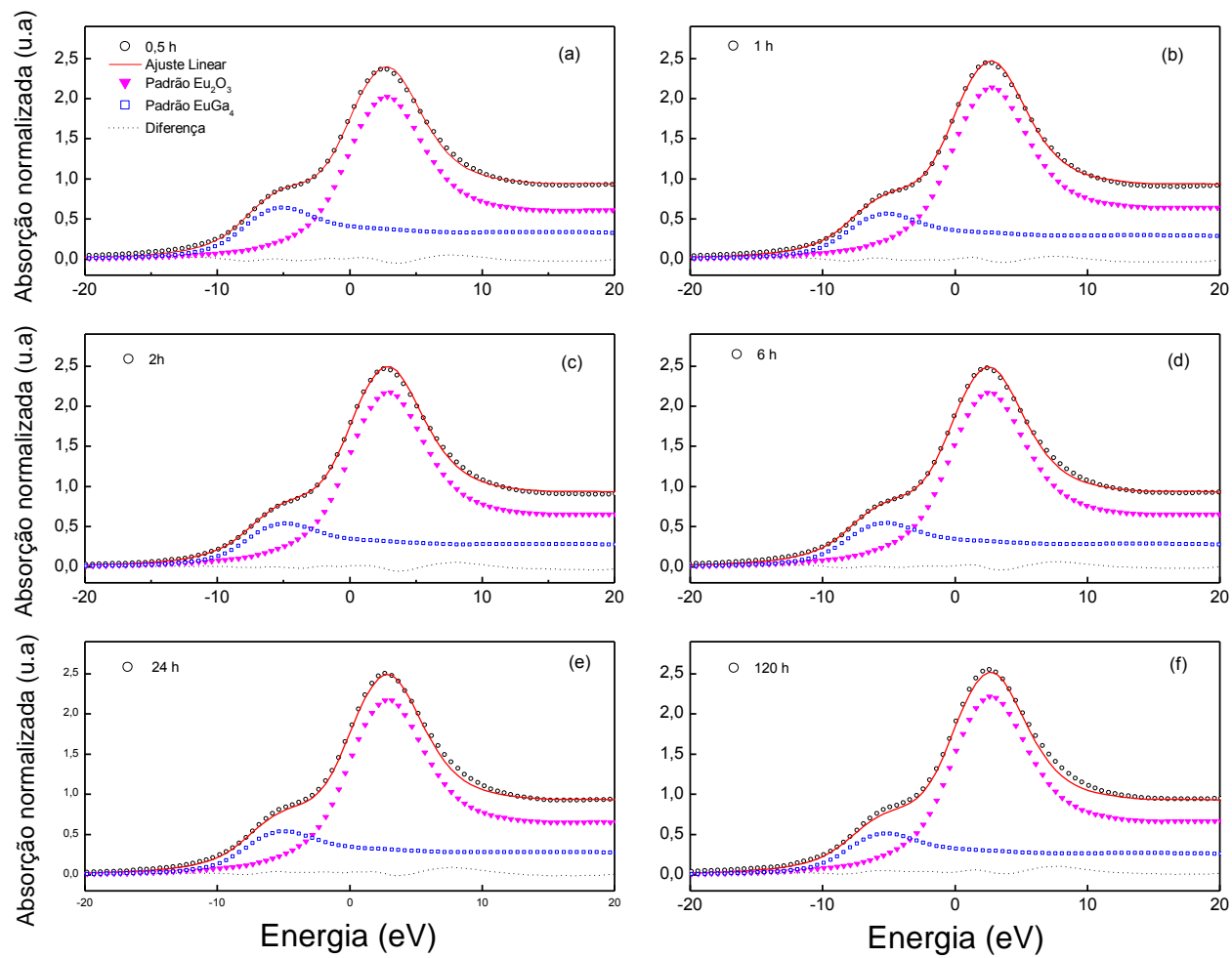


Figura 4.8: Ajuste por combinação linear para a amostra de vidro LSCAS calcinadas por a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h, (d) 6h, (e) 24h e (f) 120h.

Em princípio, era de se esperar que resultados de XANES das amostras de vidro LSCAS-CFV fossem semelhantes. Entretanto, para os vidros LSCAS-CFV apresentados na Tabela 4.1 a porcentagem média de  $\text{Eu}^{2+}$  foi de 44%, enquanto que para o conjunto de vidros calcinados da Tabela 4.2 o valor médio encontrado foi de aproximadamente 28%. Ou seja, obtivemos para o conjunto de amostras de vidros LSCAS-CFV um valor próximo aos dos vidros LSCAS-FVD. Portanto, para esse conjunto de vidros LSCAS o processo de calcinação não alterou de forma significativa a redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em relação aos vidros preparados pelo método de FVD.

Uma possível explicação para tal discrepância dos dados das amostras calcinadas da Tabela 4.1 com as da Tabela 4.2 (ou seja, no primeiro caso tem-se  $\approx 40\%$  de  $\text{Eu}^{2+}$  enquanto que no segundo caso tem-se  $\approx 28\%$  dos íons nesse estado de valência) seria a utilização de duas matérias-primas de purezas diferentes. No entanto, essa é ainda uma incógnita que precisa ser melhor investigada.

Outro método proposto na literatura para a análise de XANES consiste em fazer uma simulação dos espectros de absorção de raios X usando funções matemáticas. Desta forma resolvemos investigar também a redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  através deste método conhecido como ajuste de pico.

O método de ajuste de pico para a simulação dos dados na região de XANES, quando existem dois estados de valência, utiliza duas funções arco-tangentes e duas gaussianas como ilustram os exemplos da Figura 4.9. A função arco-tangente descreve o comportamento aproximado do espectro de absorção no infinito (fisicamente representa o processo de transição do elétron para o estado contínuo). Como o európio apresenta duas bordas de absorção separadas, referentes aos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , foram usadas duas funções arco-tangentes. As duas funções gaussianas utilizadas representam o tempo de vida do estado excitado. Os resultados desses ajustes estão nas Tabelas 4.3 e 4.4.

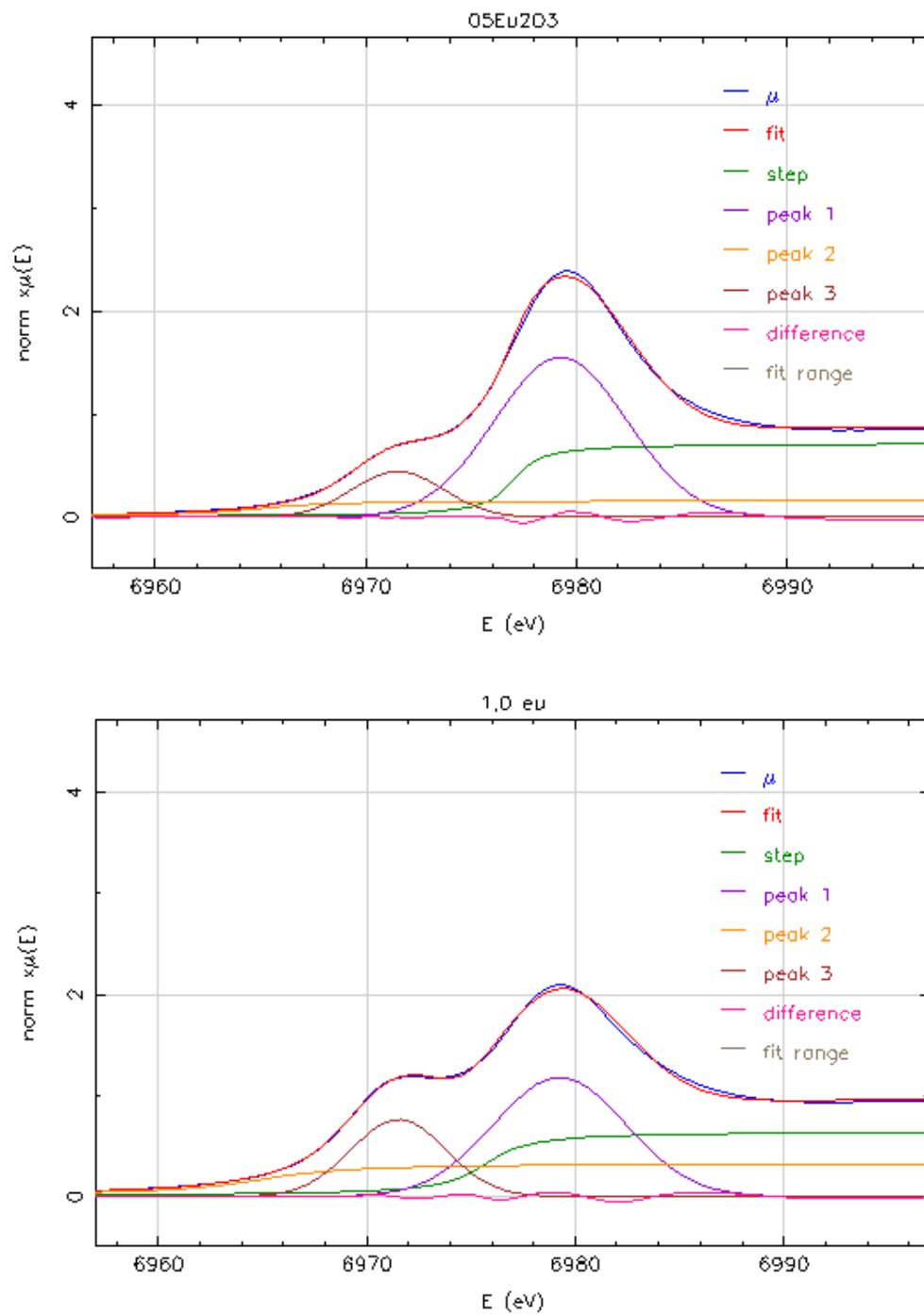


Figura 4.9: Ajuste de Pico para os vidros dopados com 0,5 e 1% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  usando distribuições gaussianas (peak 1 e peak 2). A linha azul representa o espectro observado, a linha vermelha o ajuste, as linhas laranja e verde representam as funções arco-tangentes e a linha rosa é a diferença do ajuste.

Tabela 4.3: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS obtido pelo método de ajuste de pico.

<b>Concentração (%)</b>	<b>Eu<sup>2+</sup> (%)</b>	<b>Eu<sup>3+</sup> (%)</b>	<b>Fator R</b>
<b>VIDROS FUNDIDOS A VÁCUO DIRETO (LSCAS-FVD)</b>			
<b>0,5</b>	16,7	83,3	0,00041
<b>5,0</b>	13,7	86,3	0,00025
<b>VIDROS CALCINADOS ANTES DA FUSÃO (LSCAS-CFV)</b>			
<b>1,0</b>	31,9	68,1	0,00033
<b>2,5</b>	25,1	74,9	0,00027
<b>4,0</b>	24,6	75,4	0,00024

Tabela 4.4: Estado de valência (em porcentagem) dos íons de Eu nos vidros LSCAS calcinados por diferentes tempos obtido pelo método de ajuste de pico. A amostra LSCAS-FVD está indicada pelo tempo de 0h.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Eu<sup>2+</sup> (%)</b>	<b>Eu<sup>3+</sup> (%)</b>	<b>Fator R</b>
<b>0</b>	16,4	83,6	0,00029
<b>0,5</b>	18,2	81,8	0,00031
<b>1</b>	16,9	83,1	0,00032
<b>2</b>	14,3	85,7	0,00036
<b>6</b>	17,9	82,1	0,00061
<b>24</b>	14,4	85,6	0,00039
<b>120</b>	13,9	86,1	0,00045

De acordo com a Tabela 4.3 a quantidade média aproximada de Eu<sup>2+</sup> para os vidros LSCAS-FVD foi de 15% e de 27 % para os vidros LSCAS-CFV. Os resultados apresentados na Tabela 4.4 mostram que o processo de redução dos íons de Eu diminui com o tempo de calcinação. Foi observado também que o valor obtido, ~ 16%, para as amostras de 2,5% calcinadas para diferentes tempos coincide com os valores dos vidros LSCAS-FVD. Portanto, os resultados do método de ajuste de pico (Tabela 4.3 e 4.4) estão qualitativamente de acordo com os resultados obtidos pelo método de combinação linear.



No entanto, os métodos de combinação linear e análise de pico mostraram, respectivamente, que a razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  era de 25/75 e 15/85 para os vidros LSCAS-FVD, 44/56 e 27/73 para os vidros LSCAS-CFV e 28/72 e 16/84 para os vidros calcinados em função do tempo.

Uma importante questão a ser discutida sobre estes resultados é a diferença na proporção  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  entre os dois métodos de análises citados. Inicialmente, os resultados entre os dois métodos podem parecer inconsistentes, porém, depois de insistentes pesquisas e discussões foi possível chegar a uma conclusão sobre a dinâmica desses dois procedimentos de análise de XANES a fim de justificar a discrepância dos resultados.

A princípio, ao conhecer o algoritmo que o programa Athena utiliza e começarmos as análises de XANES para o estado de valência, desejávamos alcançar um resultado único ou mesmo conseguir uma correspondência entre os valores encontrados através dos ajustes por combinação linear e por ajuste de pico. Entretanto, isto não foi possível, pois de acordo com a literatura (NEWVILLE e RAVEL, 2008), no método de ajuste de pico as funções gaussianas e arco-tangentes utilizadas para gerar uma função matemática semelhante aos dados não tem nenhuma relação direta com o número de padrões que são utilizados num ajuste por combinação linear. No método de ajuste de pico, as funções gaussianas e arco-tangentes são independentes uma das outras, além do mais, suas alturas, larguras e posições podem ser ajustadas isoladamente. Por outro lado, no método por combinação linear, a relação entre as posições dos picos e suas respectivas alturas não podem variar.

Contudo, ambos os métodos funcionam bem para as análises de XANES. O que determina qual método mais adequado a ser utilizado é a quantidade de informações que se tem sobre as amostras investigadas. Um consenso na comunidade científica sugere que, se nada é sabido sobre a amostra, o ajuste de pico deve ser usado, por outro lado, se a composição da amostra é conhecida o ajuste por combinação linear deve ser feito (NEWVILLE e RAVEL, 2008).

## 4.2 - Medidas de EXAFS na borda $L_{III}$ do európio

Na Figura 4.10 são apresentados os espectros de absorção de raios X, no intervalo de 6900 a 7350 eV, da amostra cristalina  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e dos vidros dopados com diferentes

concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  obtidos pelos métodos de fusão a vácuo direta (LSCAS-FVD) e calcinação antes da fusão a vácuo (LSCAS-CFV).

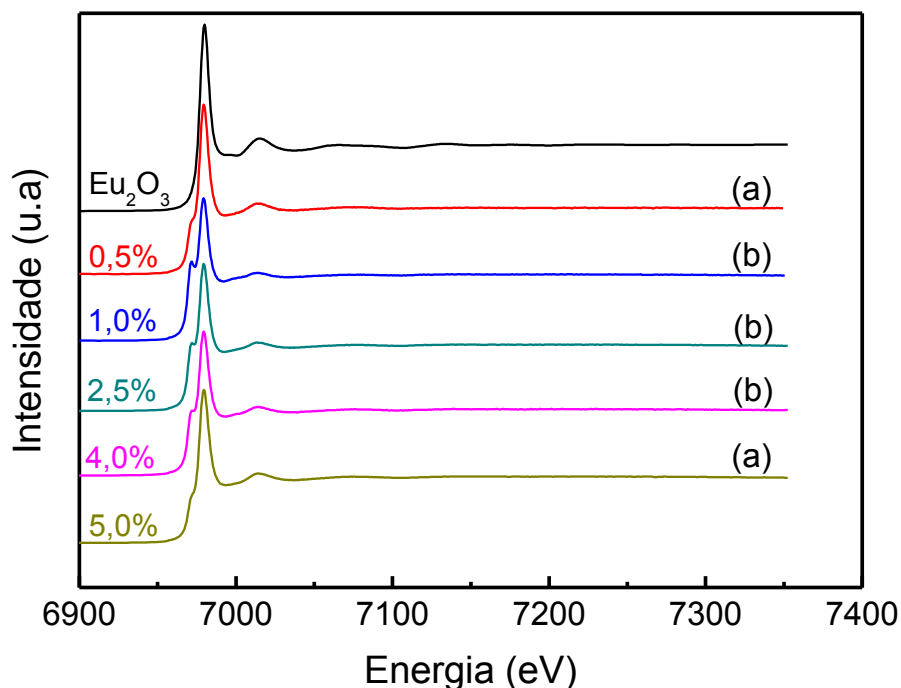


Figura 4.10: Espectros de absorção de raios X normalizados obtidos na borda  $L_{III}$  do Eu para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e para os vidros (a) LSCAS-FVD e (b) LSCAS-CFV.

Podemos observar a grande semelhança entre os espectros dos vidros em toda a sua extensão. Contudo, para as análises de EXAFS estamos interessados na região acima de 7050 eV, onde amplitudes das oscilações são bem menores do que na região de XANES.

A região de EXAFS é mostrada na Figura 4.11 na qual fica evidente a diferença do perfil de decaimento das oscilações EXAFS em função da energia entre o padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e os vidros LSCAS dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As oscilações acima da borda de absorção para o padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  estendem-se por uma faixa mais longa em energia. Contudo, o espectro apresenta uma queda na amplitude que é consequência dos espalhamentos inelásticos ao quais está submetido o fotoelétron dentro do material. Nos vidros, a diminuição das amplitudes das oscilações EXAFS é mais crítica devido à desordem atômica a longo alcance, característica dos materiais não cristalinos.

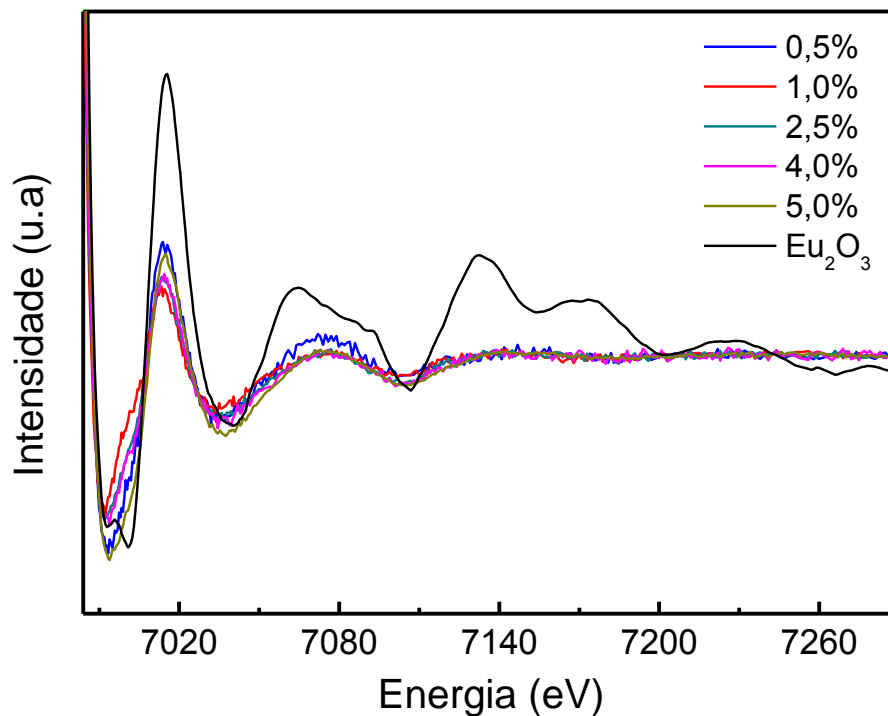


Figura 4.11: Espectro de absorção de raios X na região de EXAFS para os vidros LSCAS e para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

As oscilações EXAFS  $\chi(k)$  foram extraídas utilizando a equação (3.6). Os sinais de EXAFS foram isolados numa escala de amplitudes apropriada após serem realizadas as etapas de pré-análise: remoção de pré e pós-borda; remoção da absorção atômica  $\mu_o$ ; calibração de energia e conversão ao espaço  $k$ , conforme demonstrado na seção 3.3.

Após a conversão para o espaço  $k$ , o espectro da amostra de vidro LSCAS dopada com 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi escolhido para que verificássemos os efeitos das diferentes ponderações,  $k^1$ ,  $k^2$  e  $k^3$ , sobre as oscilações EXAFS das amostras investigadas, como mostra a Figura 4.12.

Visto que as oscilações EXAFS na estrutura vítrea esmorecem rapidamente quando os dados são multiplicados por  $k^1$  ou  $k^2$ , escolhemos para o espectro dos vidros a ponderação  $k^3$  igual ao do padrão cristalino. Na Figura 4.13 podem ser visualizadas, num mesmo gráfico, as oscilações EXAFS do padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e dos vidros LSCAS.

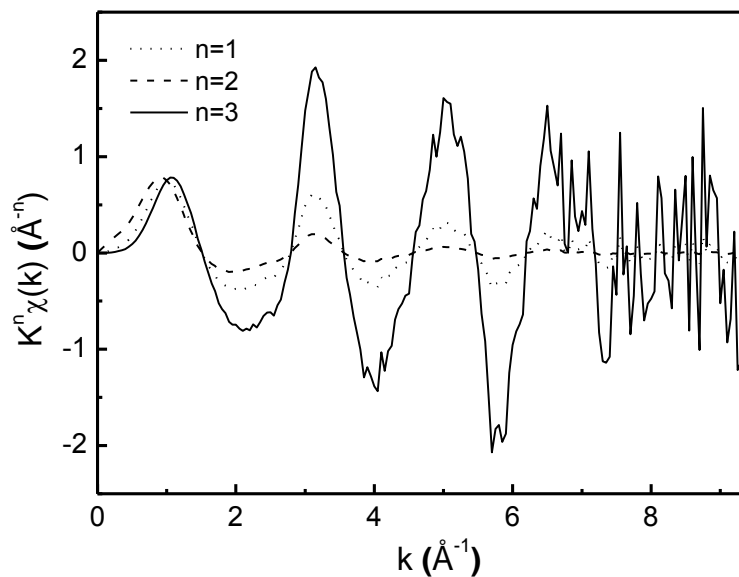


Figura 4.12: Oscilações EXAFS com ponderações  $k^1$ ,  $k^2$  e  $k^3$  para a amostra de vidro LSCAS dopada com 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

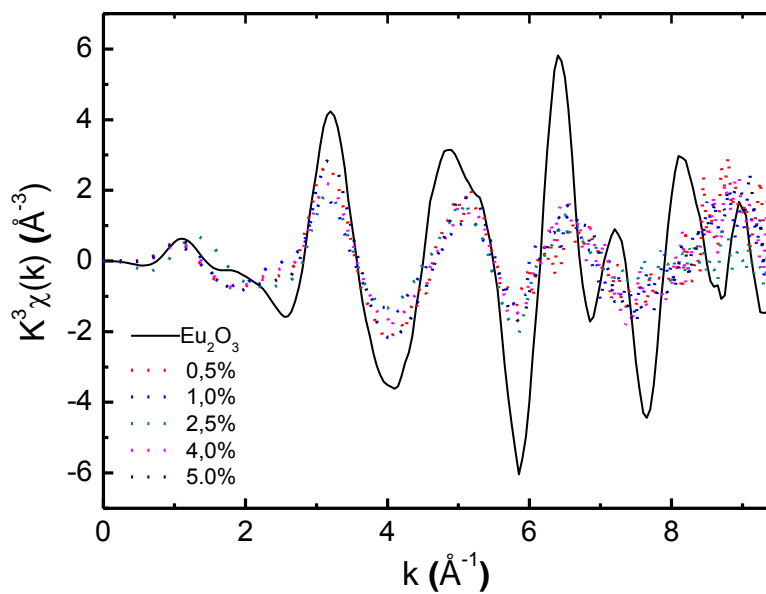


Figura 4.13: Oscilações EXAFS usando ponderação  $k^3$ , para o padrão de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e para as amostras de vidro LSCAS-FVD (0,5 e 5,0%) e LSCAS-CFV (1,0; 2,5 e 4,0%).

Na Figura 4.13 podemos verificar que os espectros dos vidros possuem aproximadamente as mesmas frequências e amplitudes. Todavia, a falta de ordem de longo alcance além de reduzir rapidamente a amplitude das oscilações, acarreta o aumento do ruído conforme aumenta o valor do vetor de onda  $k$ , particularmente, para valores acima de  $8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Conseqüentemente, os vidros não apresentam uma boa relação sinal/ruído como o padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Isto acarreta a limitada resolução  $\Delta R$  no espaço real (equação 3.8) com a qual é possível resolver as diferentes distâncias európio-vizinho.

No caso do espectro medido para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  utilizamos um  $k_{max} \cong 10,75 \text{ \AA}^{-1}$ , o que resultou numa resolução  $\Delta R = 0,14 \text{ \AA}$  como demonstrado na seção 3.3.5. Já para os espectros dos vidros foi definido um  $k_{max} \cong 7,85 \text{ \AA}^{-1}$  e logo,  $\Delta R = 0,21 \text{ \AA}$ .

Na Figura 4.13 também verificamos que o padrão cristalino apresenta um espectro mais complexo, sendo nítida a diferença entre o sinal de EXAFS de um padrão cristalino e de um vidro dopado com o mesmo íon. Porém, a comparação direta entre eles, para baixo  $k$ , sugere que a vizinhança local dos íons európio é muito similar entre os vidros dopados, porém é diferente da vizinhança do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Tendo isolado as oscilações EXAFS  $\chi(k)$ , o passo seguinte foi escolher uma faixa de valores de  $k$  e uma janela adequada para fazer a Transformada de Fourier (TF). Ao realizar tal procedimento, cada frequência de oscilação senoidal no espaço dos vetores de onda  $k$  é convertida num pico no espaço das distâncias  $R$ , fornecendo assim uma pseudo função de distribuição radial dos átomos vizinhos ao redor do átomo alvo Eu.

Conforme descrito na seção 3.3.5, o fator de remoção de background  $R_{bkg}$  e a função janela  $W(k)$  desempenham um papel fundamental na obtenção da transformada de Fourier dos dados EXAFS. Após analisarmos cautelosamente o comportamento dos espectros em função da mudança desses parâmetros, escolhemos como mais apropriado para os dados de EXAFS dos vidros a janela Hanning na faixa de  $2 < k < 7,85 \text{ \AA}^{-1}$  e  $R_{bkg} = 1,2 \text{ \AA}$ .

A Figura 4.14 mostra as transformadas de Fourier do sinal de EXAFS para o padrão cristalino e para os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Podemos notar que a TF do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  difere-se acentuadamente das TF das amostras de vidro LSCAS dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Notamos também que no intervalo compreendido entre 1 e 2  $\text{ \AA}$  as TF dos vidros são muito semelhantes, todavia no intervalo entre 2,5 e 4,5  $\text{ \AA}$  podem ser observadas pequenas diferenças, principalmente para o vidro menos dopado: 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os pequenos picos acima de 4,0  $\text{ \AA}$  não podem ser associados de maneira confiável à existência de esferas de coordenação em torno do absorvedor, já que o material investigado, por ser vidro, não possui uma organização atômica de longo alcance.

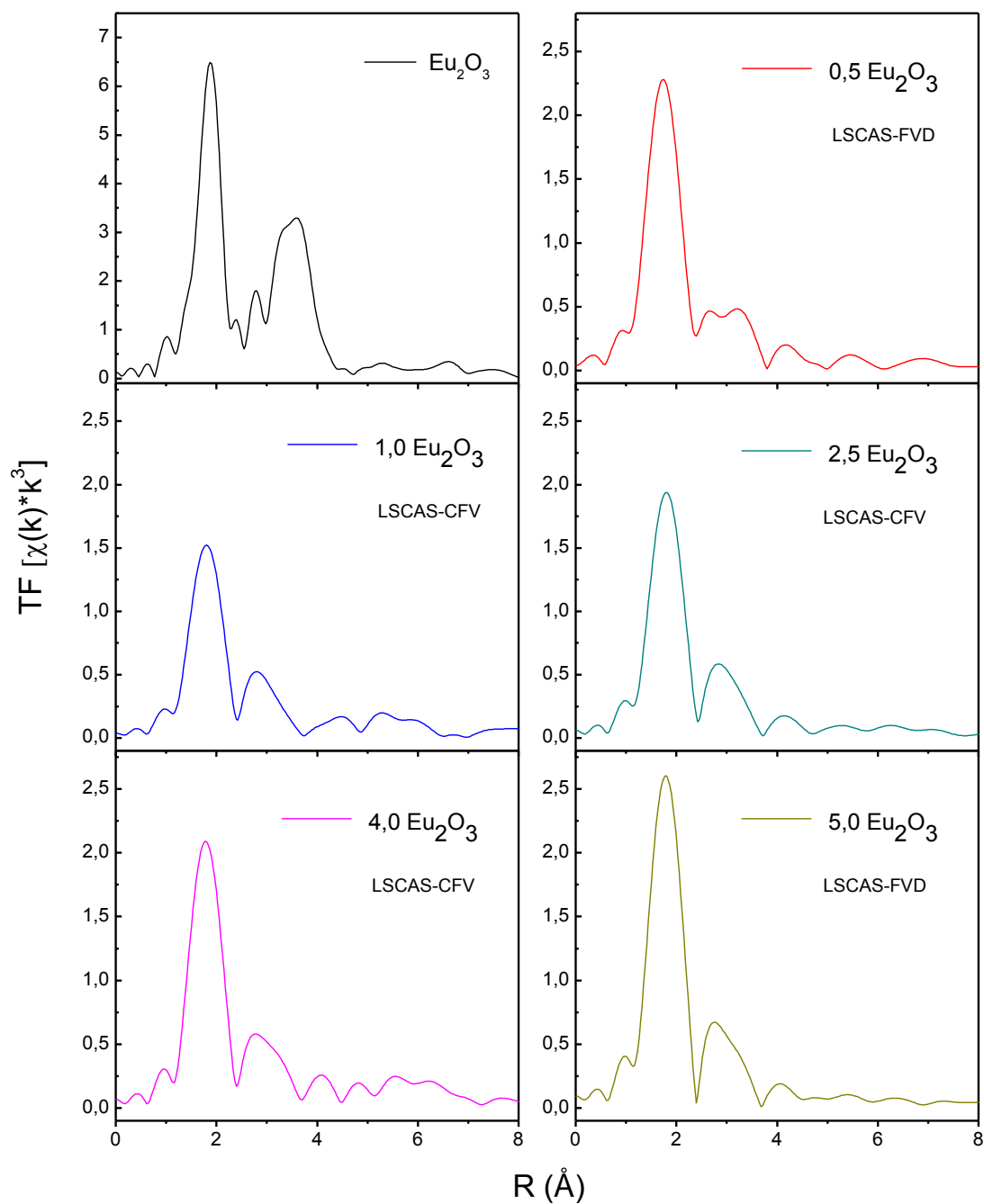


Figura 4.14: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e para os vidros LSCAS-FVD (0,5 e 5,0 %) e LSCAS-CFV (1,0 ; 2,5 ; 4,0%) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

As transformadas de Fourier dos vidros estão novamente plotadas na Figura 4.15. Para uma melhor visualização, o gráfico foi ampliado na região entre 0 e 4,5  $\text{\AA}$ .

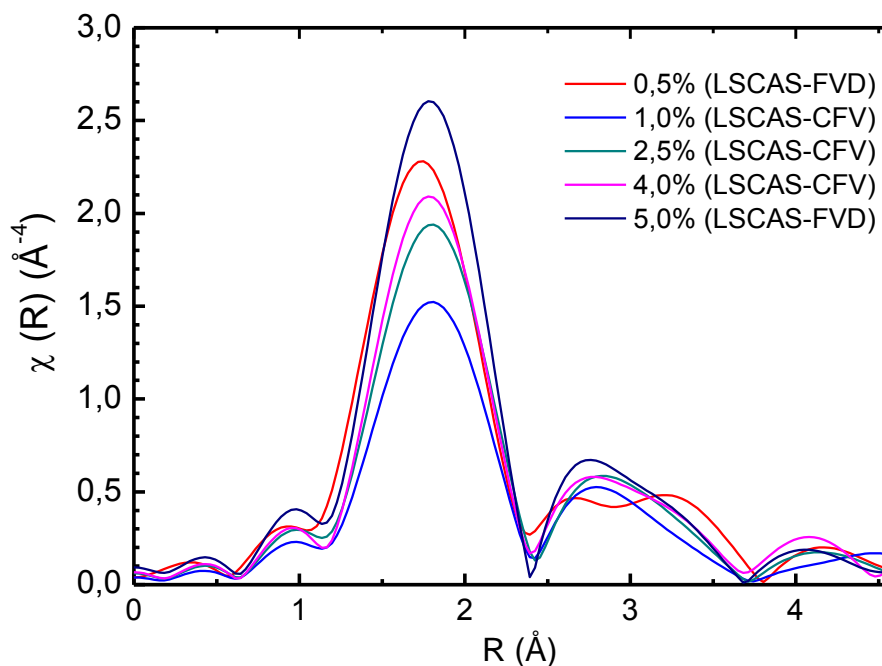


Figura 4.15: Transformada de Fourier dos vidros dopados com 0,5 e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (LSCAS-FVD) e com 1,0; 2,5; 4,0% (LSCAS-CFV).

Podemos observar um aspecto interessante sobre a transformada de Fourier, a amplitude do primeiro pico foi maior para as amostras de vidro LSCAS-FVD do que para as amostras de vidros LSCAS-CFV. A amplitude do pico da TF está diretamente relacionada ao número de vizinhos espalhadores na respectiva esfera de coordenação. Logo, poderíamos esperar que o número de vizinhos da primeira esfera de coordenação fosse maior nos LSCAS-FVD em relação aos vidros LSCAS-CFV. No entanto, isto só poderá ser confirmado após os ajustes dos dados.

A maneira que usamos para quantificar esse comportamento da amplitude da TF foi através do ajuste do espectro experimental com o modelo teórico. Este modelo foi construído baseado nos dados cristalográficos do padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Existem várias bases de dados cristalográficos que podem ser consultadas, a mais usada atualmente é a CRYSMET que faz parte do banco de dados disponibilizados pela CAPES. A consulta a essa base forneceu apenas uma estrutura cristalina para o composto  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Na Tabela 4.5 são apresentados os dados cristalográficos utilizados para produzir o modelo estrutural teórico utilizado nos ajustes dos dados experimentais.

Tabela 4.5: Ficha cristalográfica para o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<b>Grupo espacial: <math>Ia-3 (206)</math></b>						
<b>Parâmetros de rede:</b>						
	<b>a</b> = 10,86831	<b>b</b> = 10,86831	<b>c</b> = 10,86831			
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$			
<b>Coordenadas espaciais:</b>						
<b>átomo</b>	<b>x</b>	<b>Y</b>	<b>z</b>	<b>Sítio</b>	<b>ocupação</b>	
Eu	0,25	0,25	0,25	Eu <sub>1</sub>	1	
Eu	0,96938	0	0,25	Eu <sub>2</sub>	1	
O	0,3941	0,1540	0,3801	O	1	

Referência: Z.Heiba, Y.Akin, W.Sigmund, Y.S.Hascicek. J. Appl. Crystallogr. vol. **36** 1411- 1416 (2003).

Entretanto, para confirmar que o padrão utilizado possuía as características acima, foi realizada uma medição de difração de raios X, na faixa de  $15^\circ < 2\theta < 100^\circ$ , em passos de 0,02, a cada 4s, usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , com 40 kV/30 mA. Aos dados experimentais foi ajustado um difratograma teórico, cujos parâmetros foram refinados pelo método de Rietveld. Os resultados obtidos comprovaram que o grupo espacial  $Ia-3$  reproduz as intensidades e posições de todos os picos de Bragg e o refinamento de Rietveld forneceu o parâmetro  $a = 10,84 \text{ \AA}$ .

Vale ressaltar que os parâmetros obtidos pelo refinamento não alteraram os caminhos de espalhamento e suas posições atômicas em relação aos dados fornecidos pelo CRYSMET. Portanto, o modelo teórico usado para obter todos os possíveis caminhos entre o átomo central Eu e seus vizinhos retroespalhadores foi simulado com base nos parâmetros cristalográficos da Tabela 4.5.

Para fazer essa simulação utilizamos dois programas, o primeiro programa é chamado *ATOMS* o qual tem como finalidade gerar um arquivo com os sítios cristalinos equivalentes. O arquivo gerado é então utilizado pelo programa FEFF7 que gera todos os caminhos incluindo o número de vizinhos em cada esfera de coordenação, distâncias interatômicas e amplitudes, além de espalhamentos simples e múltiplos.

Na Figura 4.16 é mostrada a interface do programa Artemis utilizado para fazer o ajuste do modelo calculado com os dados experimentais da TF.



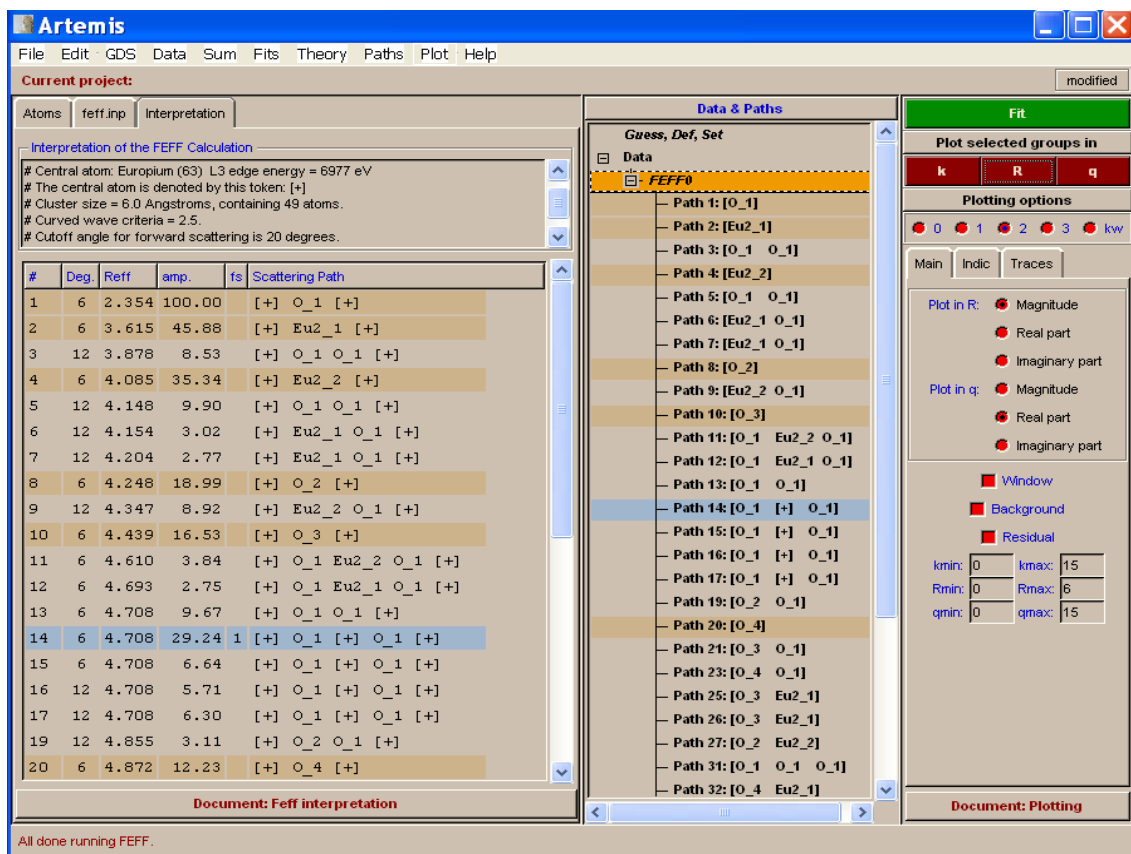


Figura 4.16: Interface do programa Artemis que é utilizado para fazer o ajuste do modelo teórico com os dados das TF experimentais.

No lado esquerdo da Figura 4.16 são apresentados os primeiros 20 caminhos. Podemos visualizar os valores calculados para o primeiro caminho, cuja degenerescência é igual a 6, com a distância efetiva  $R_{eff} = 2,354 \text{ \AA}$  entre o átomo central Eu e os primeiros seis vizinhos de oxigênios no tipo O, com amplitude 100. Além desse caminho, foram calculados ao todo 113 caminhos dentro de um alcance de  $7 \text{ \AA}$ , totalizando 13 caminhos de espalhamento simples. O ajuste é feito considerando apenas aqueles caminhos que melhor reproduzem o espectro teórico.

Sendo assim, dentre os caminhos listados na Figura 4.16 consideramos somente aqueles que representam os espalhamentos simples até  $4,5 \text{ \AA}$ .

Além do primeiro caminho, os caminhos 2, 4, 8, e 10 com os valores de amplitudes, respectivamente de: 45,88; 35,34; 18,99 e 16,53 foram os que mais contribuíram para as oscilações EXAFS e a conseguinte TF.

Os espalhamentos múltiplos existentes até a distância de  $4,5 \text{ \AA}$ , representados pelos caminhos: 3, 5, 6, 7 e 9, na Figura 4.16, foram excluídos dos ajustes devido ao

fato de suas amplitudes serem muito baixas, e, portanto, não contribuírem de forma expressiva para o espectro experimental.

Com intuito de esclarecer a contribuição de cada esfera de coordenação para a TF, na Figura 4.17 o espectro medido do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi plotado junto aos caminhos de espalhamento simples 1, 2, 4, 8, e 10 calculados pelo FEFF.

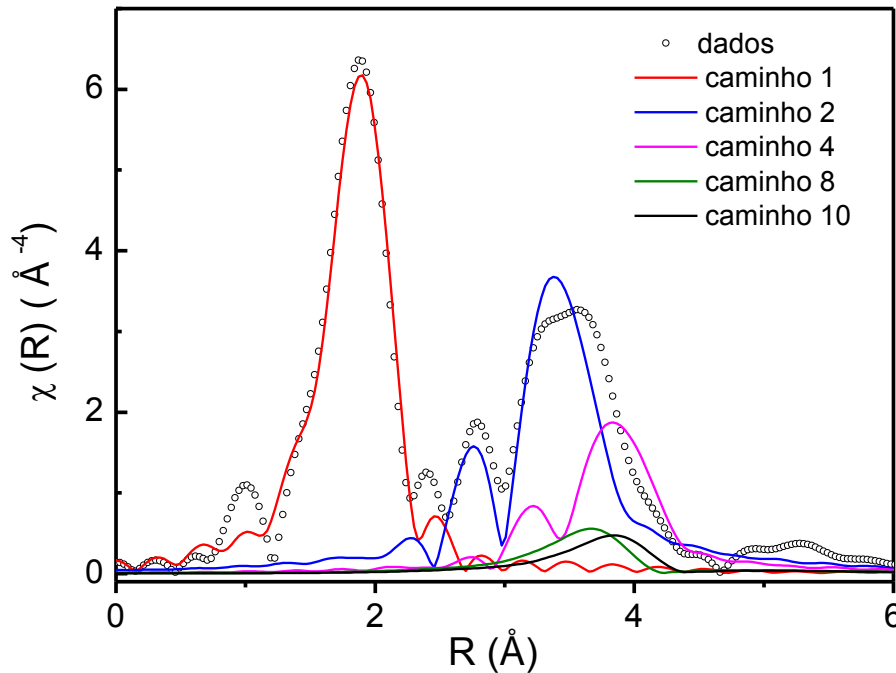


Figura 4.17: Contribuição dos caminhos de espalhamento à magnitude da transformada de Fourier do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

É fácil notar que a primeira esfera de coordenação (primeiro pico da transformada de Fourier) corresponde somente ao primeiro caminho de espalhamento, entretanto, a quarta esfera de coordenação é composto pela contribuição de quatro caminhos diferentes: 2, 4, 8 e 10.

A princípio pode parecer um problema, pois aparentemente a amplitude do caminho 2 é maior do que a quarta esfera de coordenação da TF, além disso,  $\chi(k)$  é a soma das contribuições de todos os caminhos situados a uma mesma distância média.

Contudo, considerando a parte imaginária da transformada de Fourier, ilustrada na Figura 4.18, observamos que os caminhos: 2, 4, 8 e 10 estão fora de fase, desta forma a superposição entre eles é parcialmente destrutiva.

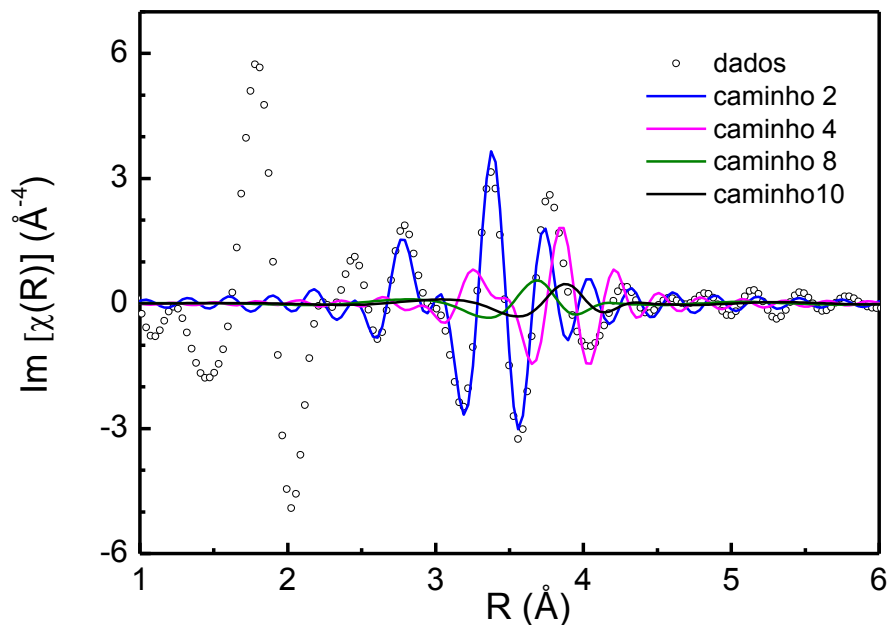


Figura 4.18: Parte imaginária da transformada de Fourier do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Outro fator importante a considerar é a amplitude de retroespalhamento  $F_i(k, \pi)$  da  $i$ -ésima esfera de coordenação (equação 3.4).

O retroespalhamento é um fenômeno de natureza ressonante, sendo assim  $F_i(k, \pi)$  assume valores maiores para fotoelétrons com energias iguais às energias dos orbitais do átomo vizinho (KONINGSBERGER *et al.*, 2000). Como cada átomo vizinho possui uma configuração eletrônica única no estado fundamental, para cada valor de número atômico  $Z$  existirá um único padrão de retroespalhamento em função do número de onda  $k$  do fotoelétron espalhado.

No sistema vítreo LSCAS existe ao entorno do átomo Eu outros átomos além do oxigênio e európio, são eles: silício, magnésio, cálcio e alumínio, os quais de alguma forma interferem nos retroespalhamentos causadores das oscilações EXAFS. A Figura 4.19 mostra a contribuição desses elementos químicos para a amplitude de retroespalhamento  $F(k, \pi)$ . Esta figura foi feita de acordo com os dados retirados das referências (TEO e LEE, 1979; MCKALE *et al.*, 1988).

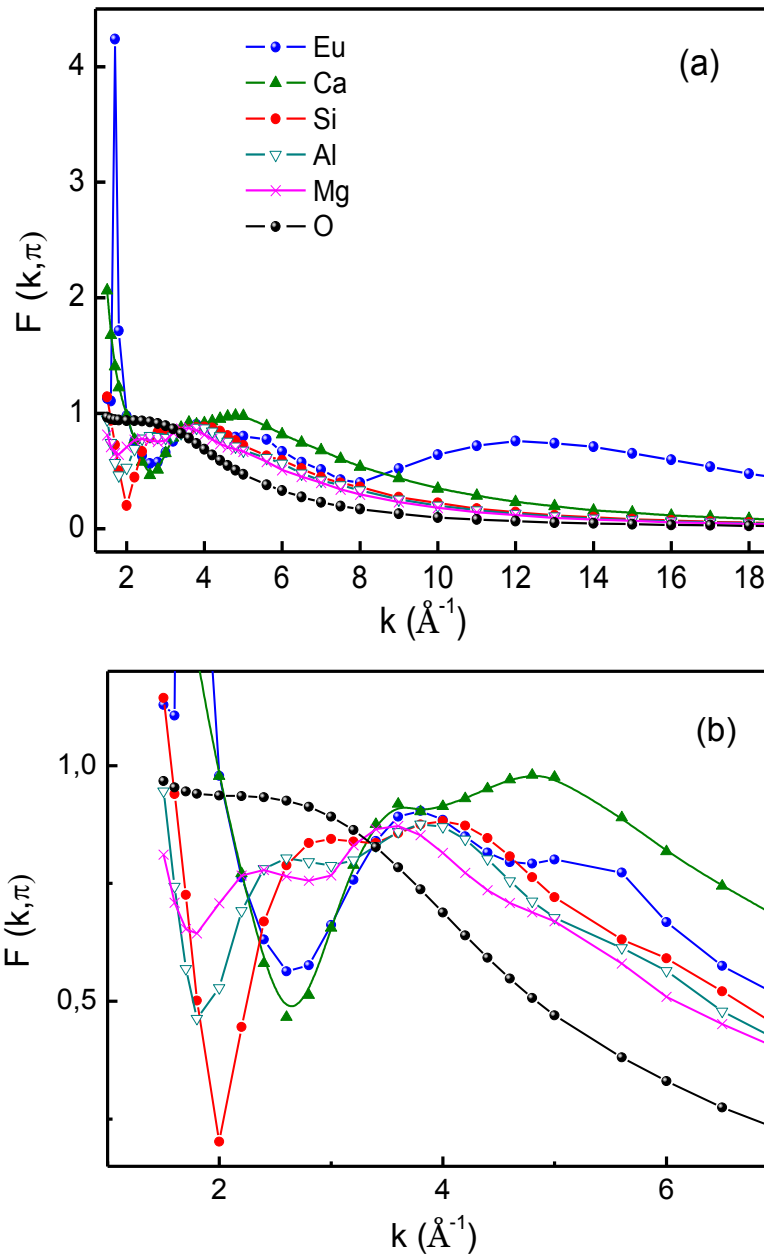


Figura 4.19: (a)  $F_i(k, \pi)$  em função de  $k$  para os átomos presentes no vidro LSCAS, (b) ampliação da região entre  $2$  e  $7 \text{\AA}^{-1}$ .

Na ordem crescente de número atômico, temos o átomo de oxigênio com  $Z = 8$ , magnésio  $Z = 12$ , alumínio  $Z = 13$ , silício  $Z = 14$  e európio  $Z = 63$ .

Como pode ser observado na Figura 4.19 para os átomos de menor número atômico  $Z$  (neste caso o oxigênio),  $F_i(k, \pi)$  é maior para pequenos valores de  $k$  e diminui rapidamente com o aumento de  $k$ . À medida que  $Z$  aumenta aparecem máximos em valores intermediários de  $k$ , é o caso do Mg, Al, Si e Ca. No caso do európio, que é

o átomo com  $Z$  mais elevado, os máximos de  $F_i(k, \pi)$  se estendem para grandes valores de  $k$ .

Portanto, esse comportamento característico de  $F(k, \pi)$  com  $Z$  permite distinguir nas análises de EXAFS, os diferentes elementos espalhadores, desde que estes não tenham números atômicos muito próximos. A influência de  $Z$  do átomo vizinho na amplitude de retroespalhamento foi previamente demonstrada na seção 3.3.4.

Na Figura 4.20 é mostrado o ajuste da TF do padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  no intervalo de 1,2 a 4,5 Å e na Figura 4.21 é apresentada a TF inversa e seu ajuste considerando a janela de 1,2 a 4,5 Å.

Através deste ajuste foi possível identificar que existem 6 átomos de O na distância de  $2,35 \pm 0,02$  Å, 6 átomos de Eu em  $3,61 \pm 0,02$  Å, 6 átomos de Eu em  $4,07 \pm 0,02$  Å, 6 átomos de O em  $4,23 \pm 0,02$  Å e 6 átomos de O em  $4,42 \pm 0,02$  Å. Estes dados estão na Tabela 4.6, onde também se encontram os parâmetros estruturais do padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  retirados de outros trabalhos encontrados na literatura (GOSH, PRIOLKAR e PATRA, 2007; QI *et al.*, 2007)

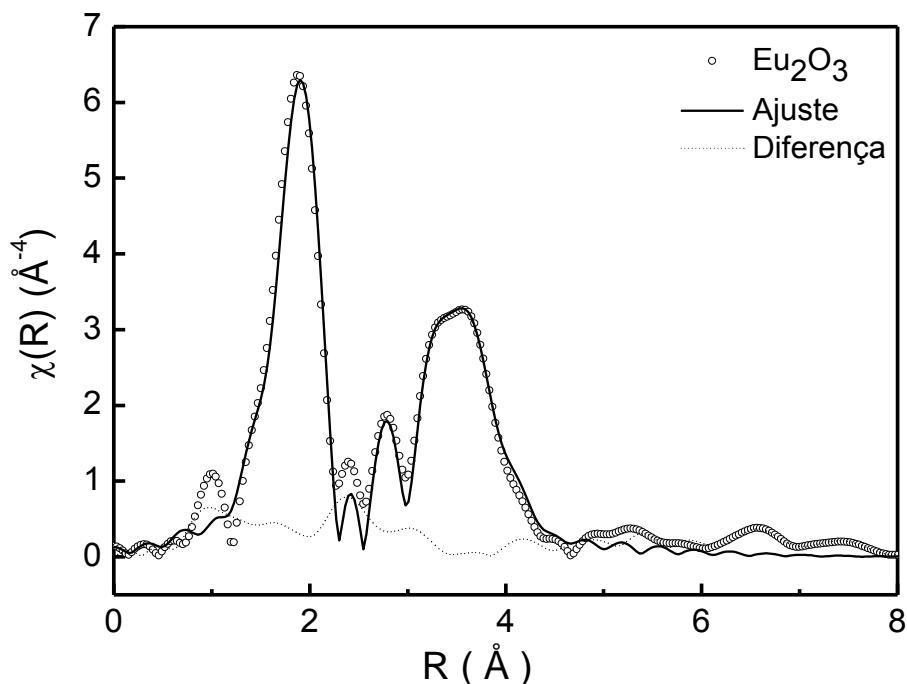


Figura 4.20: Ajuste da TF no intervalo de 1,2 a 4,5 Å para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

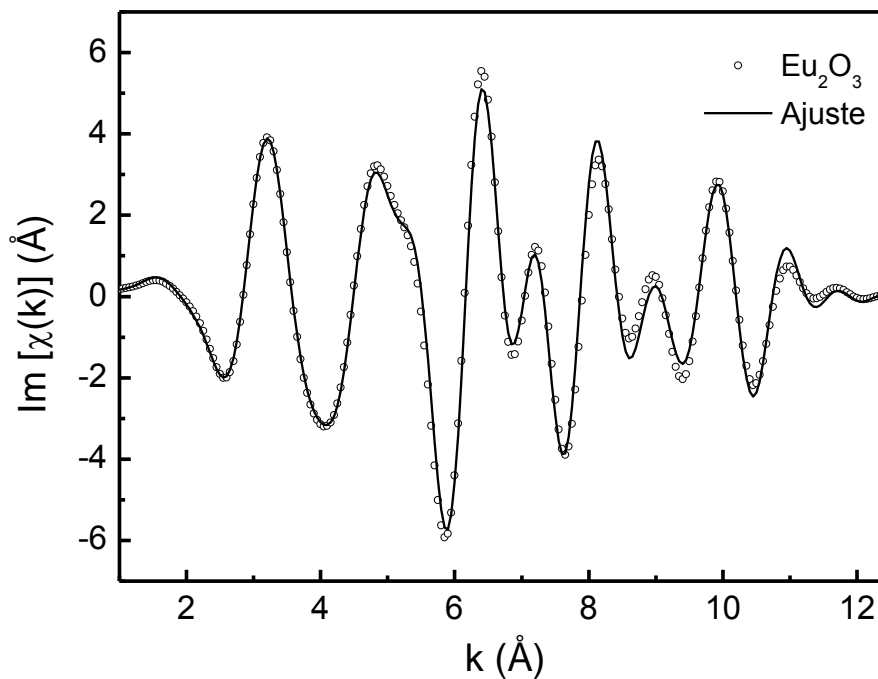


Figura 4.21: Ajuste da TF inversa no intervalo de 1,2 a 4,5 Å para o padrão de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Tabela 4.6: Dados de EXAFS para o padrão  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<i>Eu - vizinho</i>	<i>N</i>	<i>R (Å)</i>	$\sigma^2 (\text{Å}^2)$	$\Delta E$ (eV)
<i>Nesta tese</i>				
<i>Eu-O</i>	6	$2,35 \pm 0,01$	$0,008 \pm 0,001$	2,81
<i>Eu-Eu</i>	6	$3,61 \pm 0,01$	$0,008 \pm 0,001$	2,15
<i>Eu-Eu</i>	6	$4,07 \pm 0,01$	$0,012 \pm 0,002$	2,15
<i>Eu-O</i>	6	$4,24 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,005$	6,08
<i>Eu-O</i>	6	$4,43 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,005$	6,08
(QI <i>et al.</i> , 2007)				
<i>Eu-O</i>	6	$2,37 \pm 0,01$	$0,005 \pm 0,001$	3.3
<i>Eu-Eu</i>	6	$3,64 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,001$	1.1
<i>Eu-Eu</i>	6	$4,14 \pm 0,01$	$0,019 \pm 0,007$	1.1
(GOSH, PRIOLKAR e PATRA, 2007)				
<i>Eu-O</i>	7	$2,32 \pm 0,01$	$0,009 \pm 0,001$	-
<i>Eu-Eu</i>	9	$3,64 \pm 0,01$	$0,012 \pm 0,001$	-
<i>Eu-Eu</i>	8	$4,05 \pm 0,02$	$0,017 \pm 0,003$	-
<i>Eu-Eu</i>	16	$4,59 \pm 0,04$	$0,030 \pm 0,007$	-

Podemos observar que os três primeiros pares de átomos (Eu-O, Eu-Eu e Eu-Eu) foram observados no nosso modelo teórico como também nos modelos dos demais trabalhos citados. Do mesmo modo, os valores das distâncias ( $R$ ) que encontramos para eles estão próximos aos valores médios obtidos na literatura (GOSH, PRIOLKAR e PATRA, 2007; QI *et al.*, 2007).

No entanto, algumas diferenças foram notadas como, por exemplo, o número de coordenação 6, encontrado nesta tese, para os três primeiros caminhos de espalhamento. Este resultado coincide com o trabalho de Qi *et al.*, mas não são iguais ao trabalho de Gosh *et al.*, em que o número de coordenação cresce à medida que a distância aumenta. Além disso, de acordo com o nosso modelo, mais dois pares de átomos Eu-O contribuem para a TF até 4,5 Å, enquanto que no trabalho de Qi *et al.* não há outro par de átomos e no trabalho de Gosh *et al.* existe apenas um par de Eu-Eu em 4,59 Å.

Todavia, nenhum dos trabalhos reportados na literatura apresentou informações específicas para o respectivo padrão medido de maneira que nos permitisse presumir o motivo das discrepâncias encontradas. Vale ressaltar ainda que não obtivemos sucesso ao tentarmos reproduzir o nosso espectro experimental a partir dos conjuntos de parâmetros estruturais fornecidos pelos ajustes apresentados nos trabalhos de Gosh e Qi. Além disso, somente Qi *et al.* apresentou os valores do parâmetro de ajuste  $\Delta E$ , o qual depende do tipo de átomo espalhador que exerce grande influência na fase do sinal de EXAFS.

Na prática, para modelos óxidos utilizam-se três parâmetros  $\Delta E$  distintos: um para representar a primeira esfera de coordenação, ou seja, os primeiros oxigênios espalhadores, outro para representar a segunda esfera de oxigênios e um terceiro para todos os outros átomos espalhadores remanescentes. Podemos observar que  $\Delta E < 10$  eV, isso segundo Newville e Ravel garante que o ajuste seguiu a um procedimento rigoroso na escolha dos parâmetros envolvidos. (NEWVILLE e RAVEL, 2008).

Na Figura 4.22 podemos verificar que o ajuste para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopado com 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi muito satisfatório, fato que pode ser comparado quando aplicamos a TF inversa, apenas na região entre 1,2 a 4,5 Å, e constatamos que a oscilação de EXAFS teórica se ajusta perfeitamente aos dados experimentais, como mostra a Figura 4.23.

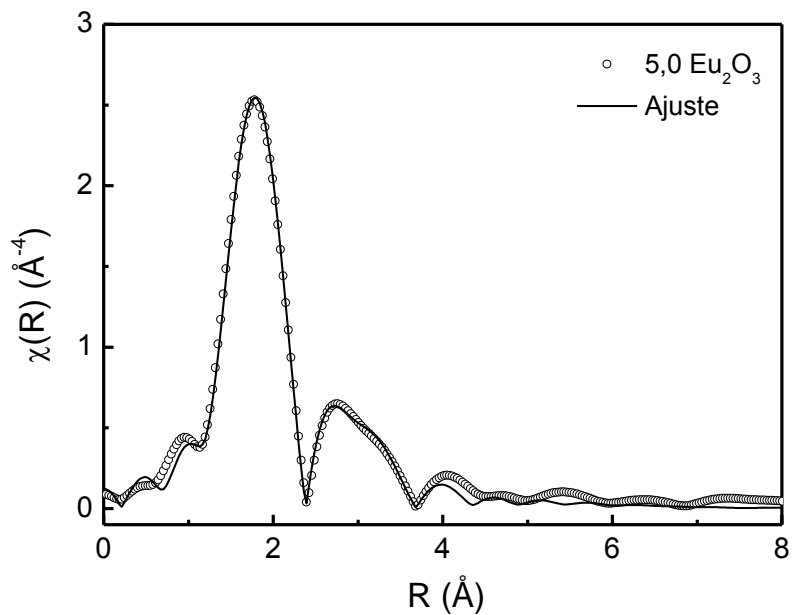


Figura 4.22: Ajuste da TF para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopada com 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

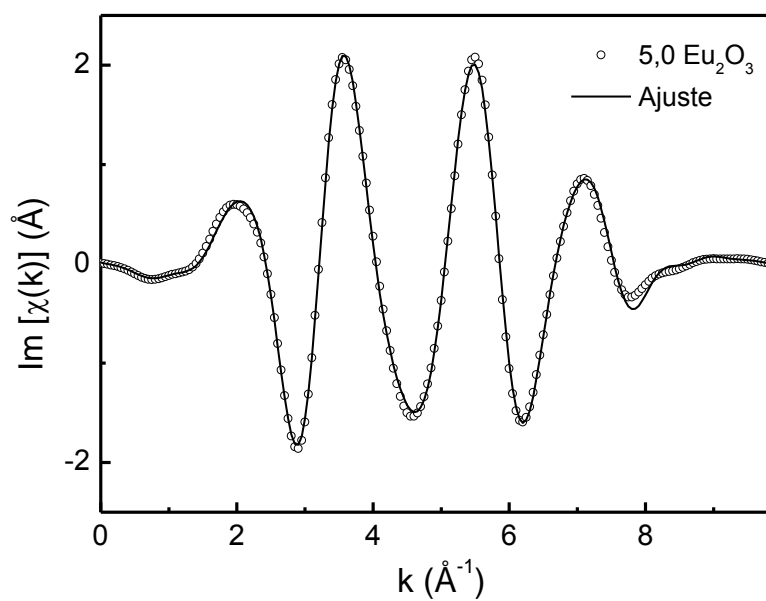


Figura 4.23: Ajuste da TF inversa para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopada 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  no intervalo de 1,2 a 4,5 Å.

O mesmo intervalo de ajuste foi mantido para as amostras LSCAS-CFV, tomamos como exemplo o vidro dopado com de 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cujas TF e TF inversa são mostradas, respectivamente, nas Figura 4.24 e Figura 4.25.



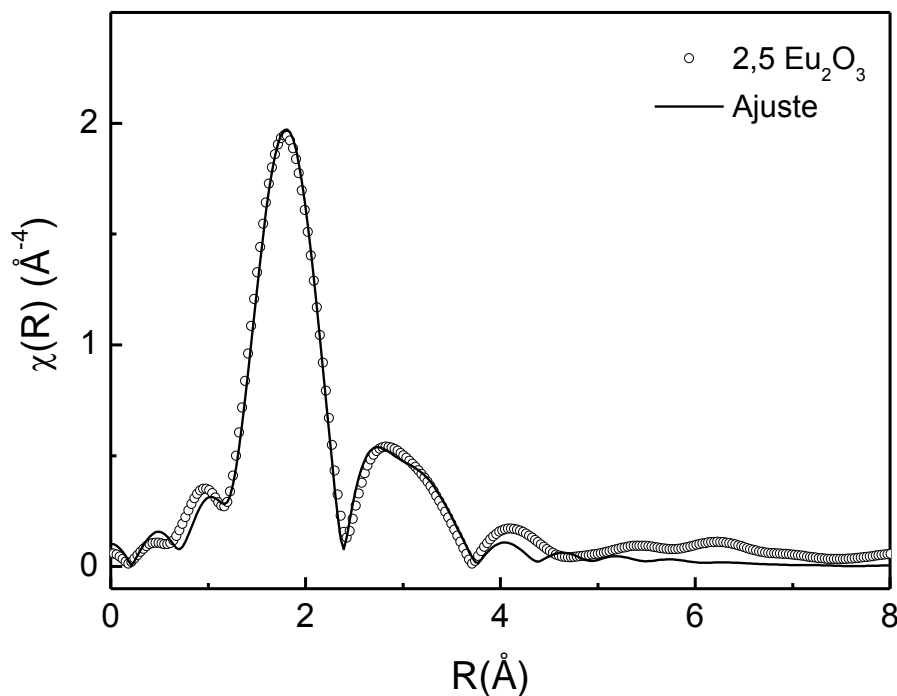


Figura 4.24: Ajuste da TF para a amostra de vidro LSCAS-CFV dopada com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

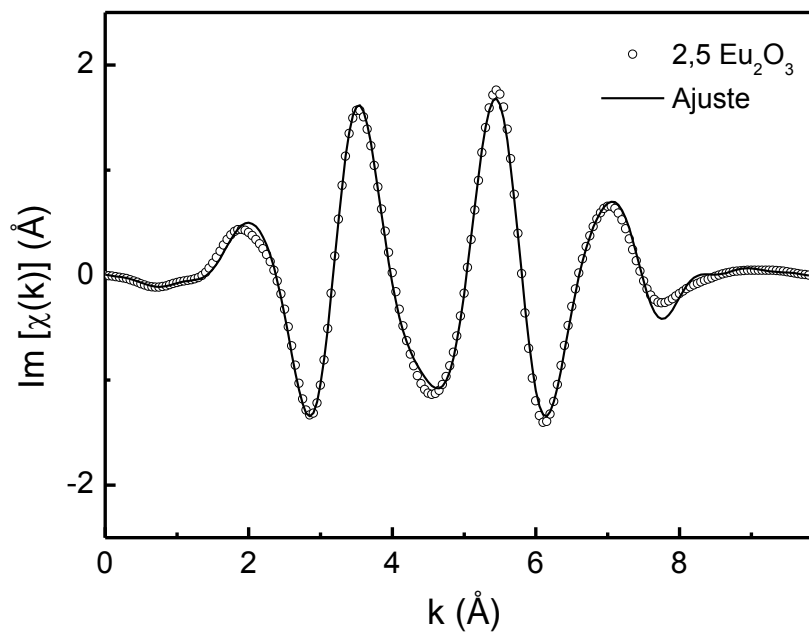


Figura 4.25: Ajuste da TF inversa para a amostra de vidro LSCAS-CFV dopada 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  no intervalo de 1,2 a 4,5 Å.

Os parâmetros estruturais obtidos para os vidros preparados pelo método de fusão a vácuo direta e outros parâmetros de ajuste podem consultados na Tabela 4.7. A fim de facilitar a discussão dos resultados também incluímos nesta tabela os parâmetros estruturais do padrão medido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Tabela 4.7: Dados de EXAFS para o padrão e para os vidros LSCAS-FVD dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<i>Eu - vizinho</i>	<i>N</i>	<i>R (Å)</i>	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E$ (eV)	$\chi^2$
<b><math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math></b>					
<i>Eu-O</i>	6	2,35 ± 0,01	0,009 ± 0,001	2,8	
<i>Eu-Eu</i>	6	3,61 ± 0,01	0,008 ± 0,001	2,2	
<i>Eu-Eu</i>	6	4,07 ± 0,01	0,012 ± 0,002	2,2	358
<i>Eu-O</i>	6	4,24 ± 0,01	0,013 ± 0,005	6,1	
<i>Eu-O</i>	6	4,43 ± 0,01	0,013 ± 0,005	6,1	
<b>0,5 <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> (LSCAS-FVD)</b>					
<i>Eu-O</i>	4	2,31 ± 0,02	0,015 ± 0,001	1,3	
<i>Eu-X</i>	16	3,57 ± 0,02	0,048 ± 0,002	8,4	
<i>Eu-X</i>	2	4,04 ± 0,02	0,083 ± 0,007	8,4	141
<i>Eu-X</i>	4	4,20 ± 0,02	0,082 ± 0,007	6,3	
<i>Eu-X</i>	6	4,39 ± 0,02	0,082 ± 0,007	6,3	
<b>5,0 <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> (LSCAS-FVD)</b>					
<i>Eu-O</i>	4	2,32 ± 0,01	0,014 ± 0,001	1,5	
<i>Eu-X</i>	16	3,58 ± 0,01	0,042 ± 0,002	6,4	
<i>Eu-X</i>	2	4,05 ± 0,01	0,074 ± 0,008	6,8	80
<i>Eu-X</i>	4	4,21 ± 0,01	0,074 ± 0,008	6,8	
<i>Eu-X</i>	6	4,40 ± 0,01	0,074 ± 0,008	6,8	

Na Tabela 4.8 podem ser consultados os parâmetros estruturais e de ajuste obtidos para os vidros preparados pelo método de calcinação antes da fusão a vácuo.

Comparando os resultados da Tabela 4.7 e da Tabela 4.8 verificamos que para o primeiro caminho de espalhamento (Eu-O) o número de coordenação encontrado foi de  $N = 4$  para os vidros LSCAS-FVD, enquanto que para os vidros LSCAS-CFV foram encontrados os valores de  $N = 2$  para a amostra menos dopada e de  $N = 3$  para as demais amostras. Para os outros caminhos de espalhamento remanescentes, os números de coordenação,  $N$ , foram idênticos entre os vidros LSCAS, diferenciando apenas do padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Entretanto, para os vidros, não foi possível identificar o tipo de vizinho existente, já que estamos estudando uma estrutura amorfa constituída por

diferentes átomos, além do Eu e do O, que também contribuíram para o sinal de EXAFS, como por exemplo, Mg, Al, Si e Ca. Sendo assim, os átomos vizinhos nesses caminhos de espalhamento estão indicados pela incógnita X.

Tabela 4.8: Dados de EXAFS para o padrão e para os vidros LSCAS-CFV dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<i>Eu - vizinho</i>	<i>N</i>	<i>R (Å)</i>	$\sigma^2 (\text{Å}^2)$	$\Delta E$ (eV)	$\chi^2$
<b>1,0 <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> (LSCAS-CFV)</b>					
<i>Eu-O</i>	2	$2,34 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,003$	1,8	128
<i>Eu-X</i>	16	$3,60 \pm 0,01$	$0,042 \pm 0,004$	6,7	
<i>Eu-X</i>	2	$4,07 \pm 0,01$	$0,070 \pm 0,03$	7,3	
<i>Eu-X</i>	4	$4,23 \pm 0,01$	$0,069 \pm 0,03$	7,3	
<i>Eu-X</i>	6	$4,42 \pm 0,01$	$0,069 \pm 0,03$	7,3	
<b>2,5 <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> (LSCAS-CFV)</b>					
<i>Eu-O</i>	3	$2,34 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,001$	1,9	128
<i>Eu-X</i>	16	$3,60 \pm 0,01$	$0,042 \pm 0,002$	7,0	
<i>Eu-X</i>	2	$4,07 \pm 0,01$	$0,070 \pm 0,017$	7,2	
<i>Eu-X</i>	4	$4,23 \pm 0,01$	$0,070 \pm 0,017$	7,2	
<i>Eu-X</i>	6	$4,42 \pm 0,01$	$0,070 \pm 0,017$	7,2	
<b>4,0 <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> (LSCAS-CFV)</b>					
<i>Eu-O</i>	3	$2,33 \pm 0,01$	$0,012 \pm 0,001$	1,8	128
<i>Eu-X</i>	16	$3,59 \pm 0,01$	$0,042 \pm 0,003$	7,0	
<i>Eu-X</i>	2	$4,06 \pm 0,01$	$0,068 \pm 0,020$	7,2	
<i>Eu-X</i>	4	$4,22 \pm 0,01$	$0,067 \pm 0,020$	7,2	
<i>Eu-X</i>	6	$4,41 \pm 0,01$	$0,067 \pm 0,020$	7,2	

A distância interatômica dos caminhos de espalhamento foram similares para todos os vidros, independente do método de preparo das amostras.

O parâmetro de desordem  $\sigma^2$  foi menor para o padrão cristalino, enquanto que para os vidros aumentou com a distância, este resultado já era esperado uma vez que o  $\sigma^2$  representa a desordem do sistema estudado. Como as amostras foram todas medidas na temperatura ambiente, o aumento de  $\sigma^2$  se deve possivelmente ao crescimento da desordem estrutural do sistema vítreo, que foi semelhante entre os vidros investigados.

Na estatística Gaussiana, o valor de  $\chi^2$  reduzido para um ajuste perfeito deve ser igual a 1. Embora o programa utilizado tenha feito uso da estatística Gaussiana, foi obtido um valor de  $\chi^2 \gg 1$ , como esperado, já que os dados de EXAFS não possuem uma distribuição estatística Gaussiana, e o ajuste não é propriamente descrito pelo método estatístico.

Para que tivéssemos um valor de  $\chi^2 \sim 1$  deveríamos satisfazer uma infinidade de condições ideais para o experimento. Todavia, no experimento de EXAFS temos um número muito grande de fontes de erros sistemáticos, incluindo resposta do detector, não homogeneidade da amostra, flutuações do feixe incidente, desalinhamento da amostra, que são maiores que os erros estatísticos.

Portanto, os valores de  $\chi^2$  aqui apresentados servem apenas como guia para verificar quão próxima está uma curva ajustada dos dados experimentais. Deve-se considerar também que conforme aumenta o número de esferas de coordenação maior é o erro a ser levado em conta.

### 4.3 - Medidas de luminescência para o vidro dopado com Eu

Os espectros de luminescência para os vidros LSCAS-FVD, LSCAS-CFV e para o conjunto de vidros, dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , calcinados por diferentes tempos são mostrados na Figura 4.26, Figura 4.27 e Figura 4.28, respectivamente. As medidas de luminescência foram realizadas com um laser de argônio em 488 nm, como fonte de excitação, na potência fixa de 56 mW.

Como pode ser observado nos espectros de luminescências, as amostras de vidros LSCAS dopadas com európio possuem uma larga banda de emissão na região do visível com alguns picos mais definidos, sendo o maior deles localizado em aproximadamente 615 nm.

Geralmente, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  exibem picos de emissões bem definidas na região entre 550 ~ 750 nm. Portanto, o alargamento de banda observado nos espectros também sugere uma superposição da banda  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  com as bandas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{(j=0,1,2,3,4)}$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  incorporados na matriz vítrea LSCAS.

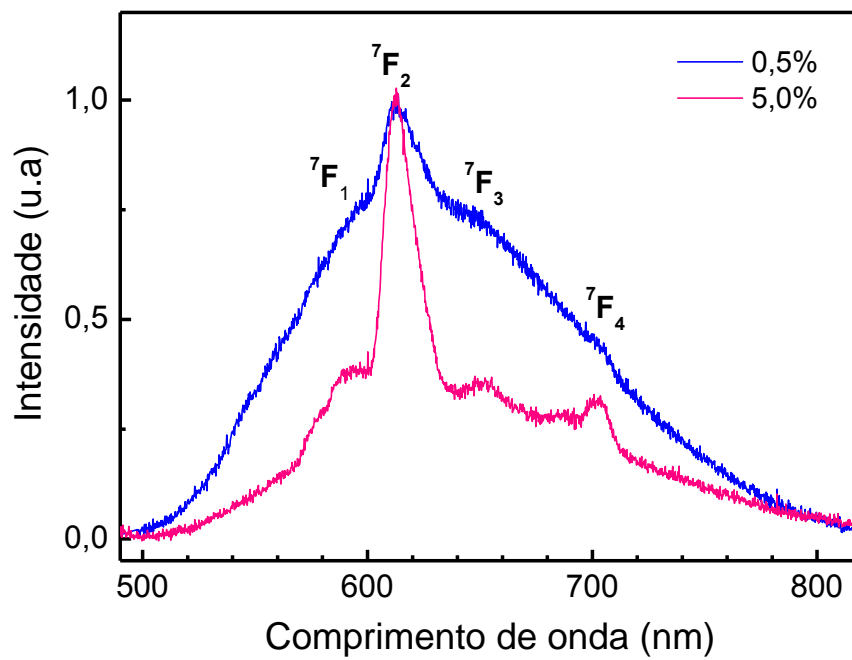


Figura 4.26: Espectro de luminescência dos vidros LSCAS-FVD.

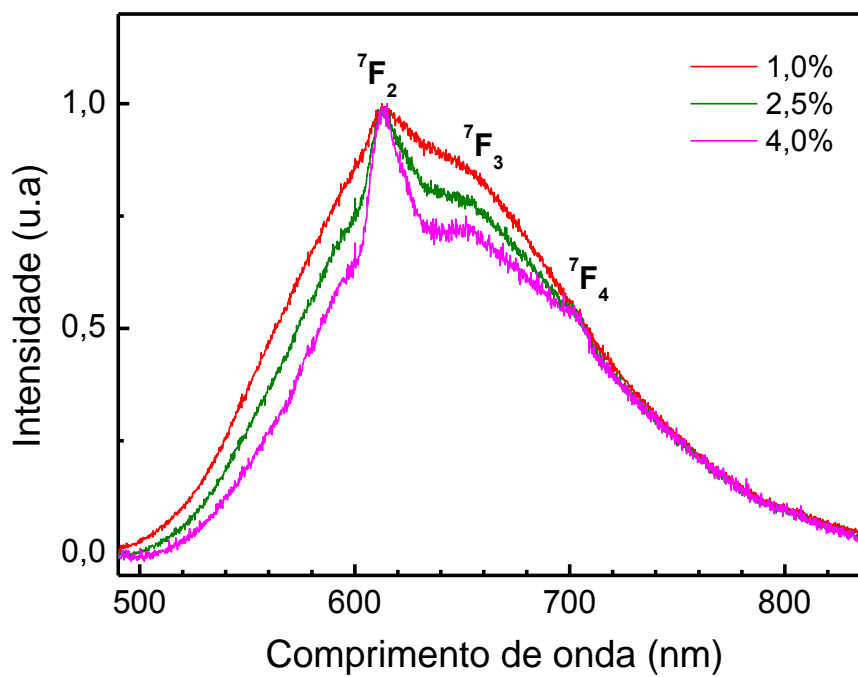


Figura 4.27: Espectro de luminescência dos vidros LSCAS-CFV.

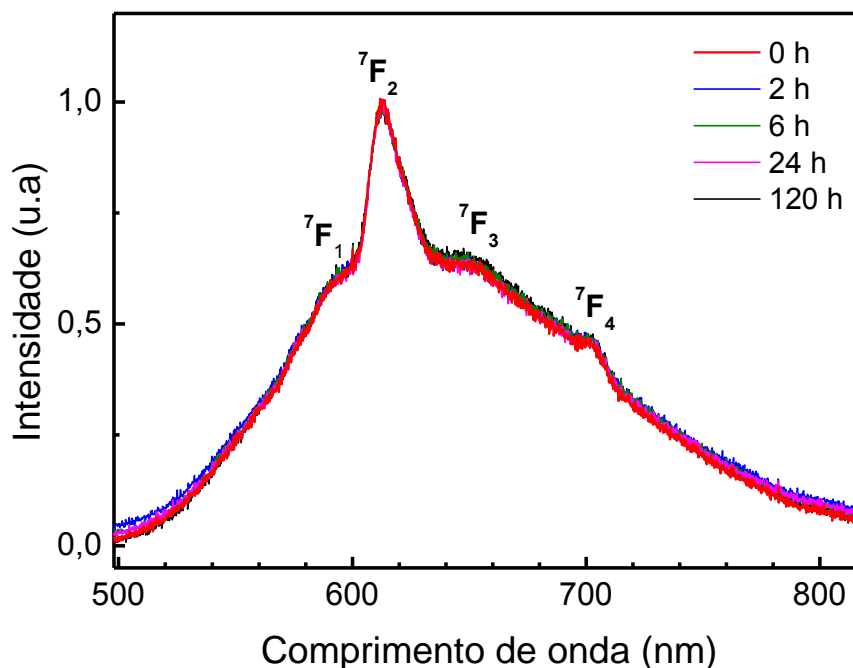


Figura 4.28: Espectro de luminescência dos vidros LSCAS dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  calcinados por diferentes tempos. A amostra de vidro LSCAS-FVD está indicada pelo tempo de 0h.

Na Figura 4.27, na qual estão os espectros do conjunto de amostras de vidro LSCAS-CFV, podemos observar que o efeito de superposição sobre os picos de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  são maiores. Isto indica uma maior contribuição dos íons  $\text{Eu}^{2+}$ , uma vez que a emissão dos  $\text{Eu}^{2+}$  são mais largas devido à grande extensão espacial das funções de onda  $5d$  comparada com as funções  $4f$ . O aumento da influência dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  nessas amostras também foi notado a partir das análises feitas anteriormente utilizando a técnica de XANES (seção 4.1), em que os resultados obtidos pelos dois métodos de análises, combinação linear e ajuste de pico, mostraram que a porcentagem  $\text{Eu}^{2+}$  era maior nas amostras de vidro LSCAS-CFV do que nas amostras de vidro LSCAS-FVD, bem como naquelas dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  submetidas a diferentes tempos de calcinação.

Entre as emissões referentes aos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , apenas a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (572-580 nm) é permitida pela regra de seleção de dipolo magnético (com  $\Delta J = 1$ ). Esta transição independe do ambiente ao redor do íon, por isso sua intensidade é um bom parâmetro para detectar íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos vidros (ZHANG *et al.*, 2010). As demais transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2,4}$ , são transições de dipolo elétrico proibidas por paridade. Entretanto, a baixa simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no vidro LSCAS, promove a hibridização dos orbitais  $f$

com orbitais de paridades opostas possibilitando as emissões. Em particular, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (580-638 nm) é sensível à ligação química entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e o oxigênio de maneira que, o aumento da sua intensidade está diretamente ligado ao grau de covalência da ligação Eu-O (KAM e BUDDHUDU, 2004).

A ausência de emissões a partir dos níveis excitados de  ${}^5D_{J(=1,2,3)}$  é atribuída a energia de fônons encontrada no vidro LSCAS ( $\cong 800 \text{ cm}^{-1}$ ), ou seja, quando  $\text{Eu}^{3+}$  são excitados para qualquer nível acima do  ${}^5D_0$ , uma rápida relaxação não-radiativa via emissão de multifônons ocorre para este nível, de onde iniciam-se as transições radiativas dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , como mostra o diagrama de  $\text{Eu}^{3+}$  da Figura 2.6.

O efeito de relaxação não-radiativa também explica a baixíssima intensidade da banda atribuída à transição permitida por dipolo  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (638 – 671 nm) (ZHANG *et al.*, 2010).

## 4.4 - Medidas de lente térmica

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos usando a técnica de lente térmica de três conjuntos de amostras, sendo eles: o conjunto formado pelos vidros LSCAS-FVD, o conjunto referente às amostras de vidros LSCAS-CFV e o conjunto de amostras dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  calcinadas durante o intervalo de: 0, 2, 6, 24 e 120 horas.

### 4.4.1 - Difusividade térmica do vidro LSCAS dopado com európio

A difusividade térmica é considerada uma propriedade importante já que na escolha dos materiais lasers é indicado aquele com alto valor de difusividade, o que favorece uma rápida dissipação de calor e evita danos ao desempenho do dispositivo. Da Figura 4.29 até a Figura 4.30 são apresentados os gráficos do sinal de LT para uma amostra de cada conjunto descrito anteriormente, com os respectivos ajustes teóricos que forneceram os resultados de  $\theta$  (amplitude do sinal de LT) e  $D$  (difusividade térmica).

Podemos observar que a formação de lente térmica foi convergente ( $ds/dT > 0$ ), característica de vidros óxidos, ou seja, houve um efeito de autofocalização do feixe após atravessar a amostra.

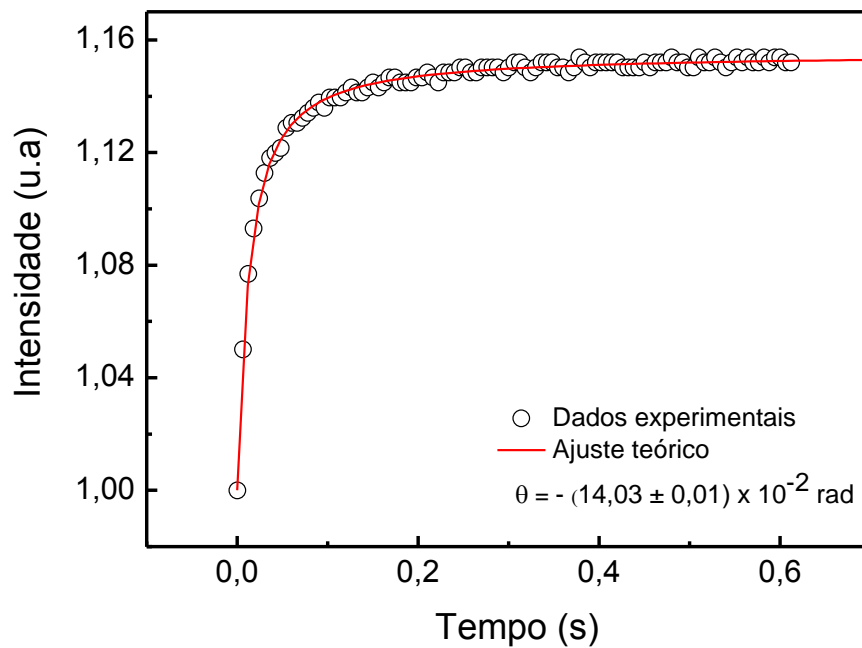


Figura 4.29: Sinal característico de LT para o vidro LSCAS-FVD dopado com 0,5 % (em peso) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm com  $P = 25,5 \text{ mW}$ .

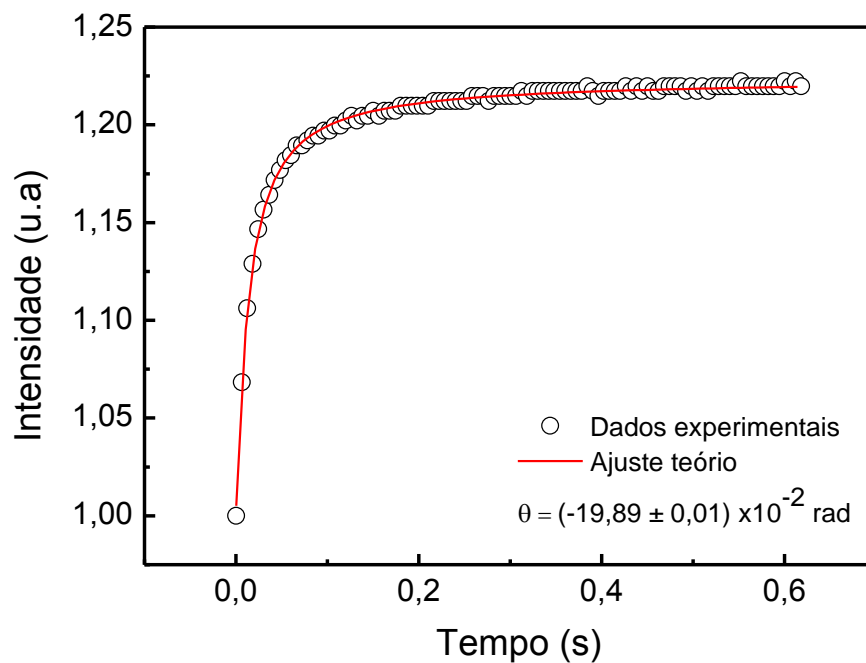


Figura 4.30: Sinal característico da LT para o vidro LSCAS-CFV dopado com 4,0 % (em peso) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm com  $P = 16,4 \text{ mW}$ .



Com o intuito de determinar precisamente a difusividade térmica  $D$ , vários transientes foram medidos para diferentes valores da potência de excitação. Os dados do sinal de LT ( $\theta$ ) em função da potência de excitação incidente para os vidros LSCAS-FVD e para os vidros LSCAS-CFV dopados com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  são mostrados na Figura 4.32 e na Figura 4.33.

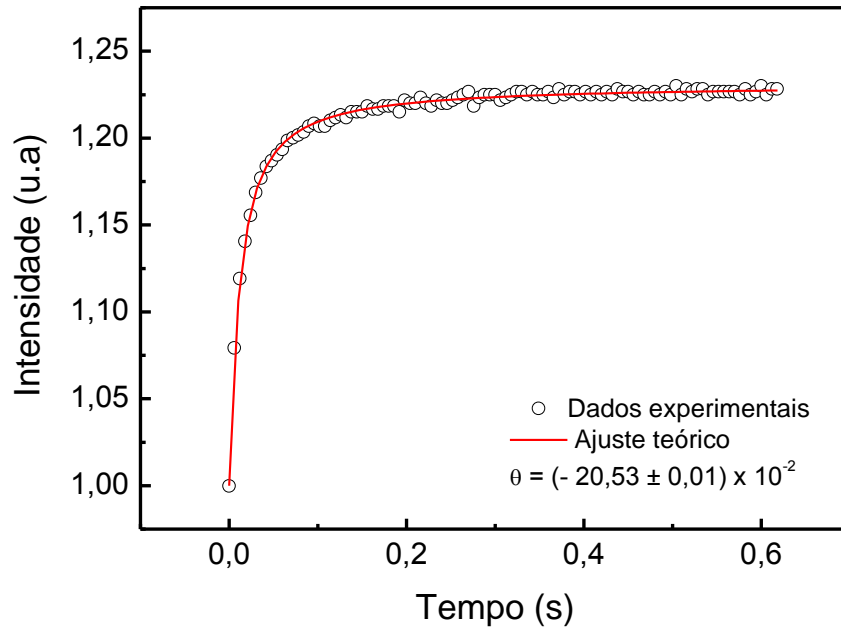


Figura 4.31: Sinal característico da LT para o vidro dopado com 2,5 % (em peso) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm com  $P = 23,2$  mW.

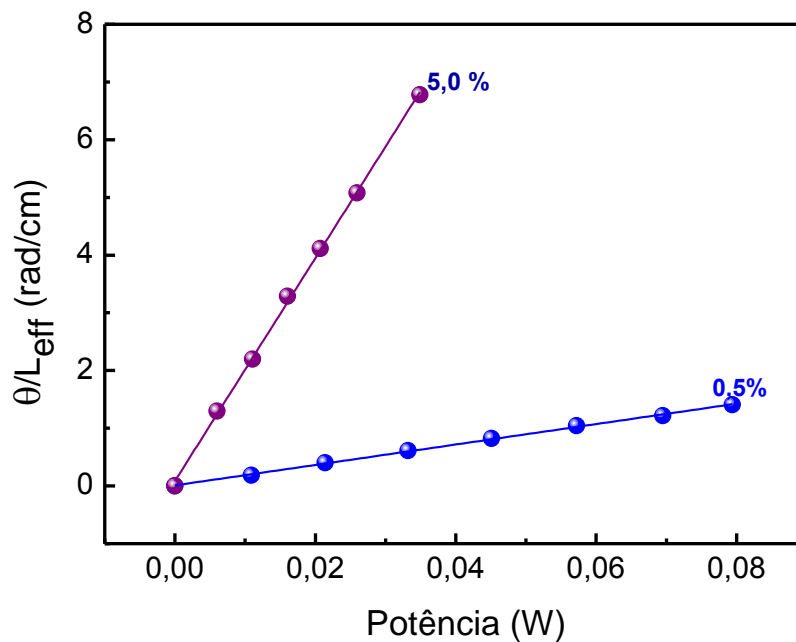


Figura 4.32: Amplitude do sinal ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva da amostra  $L_{\text{eff}}$  em função da potência de excitação, com  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm, para os vidros LSCAS-FVD.

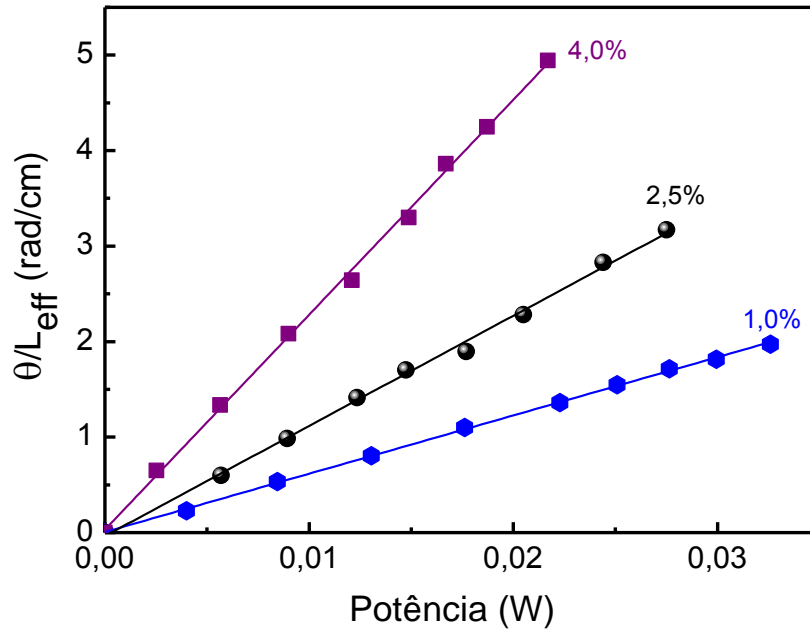


Figura 4.33: Sinal de LT ( $\theta$ ) normalizado pela espessura efetiva da amostra  $L_{eff}$  em função da potência de excitação, com  $\lambda_{exc} = 488$  nm, para os vidros LSCAS-CFV.

Observa-se uma dependência linear entre  $\theta/L_{eff}$  e a potência incidente, estando esse comportamento de acordo com a equação (3.11). Também pode ser notado que os valores de  $\theta/L_{eff}$  aumentam com o aumento da concentração  $Eu_2O_3$ , desta forma pode-se concluir que quanto maior a concentração de európio mais calor é gerado na amostra, o que resulta num maior efeito de LT.

O valor de  $L_{eff}$  foi usado no lugar de  $L$  (espessura real da amostra), com o objetivo de minimizar os erros, uma vez que só se deve usar a aproximação  $L_{eff} \sim L$  quando o produto da absorção pela espessura da amostra for menor do que um ( $AL < 1$ ) (ANDRADE, 2002), o que não é o caso das amostras LSCAS dopadas com  $Eu_2O_3$  investigadas neste trabalho.

A Figura 4.34 reúne os resultados da difusividade térmica  $D$  obtidos para os vidros LSCAS-FVD e LSCAS-CVF dopados com diferentes concentrações  $Eu_2O_3$ , estes valores também estão listados na Tabela 4.9. Os resultados da difusividade térmica para as amostras dopada 2,5% de  $Eu_2O_3$  calcinadas por diferentes tempos serão mostrados na Tabela 4.10.

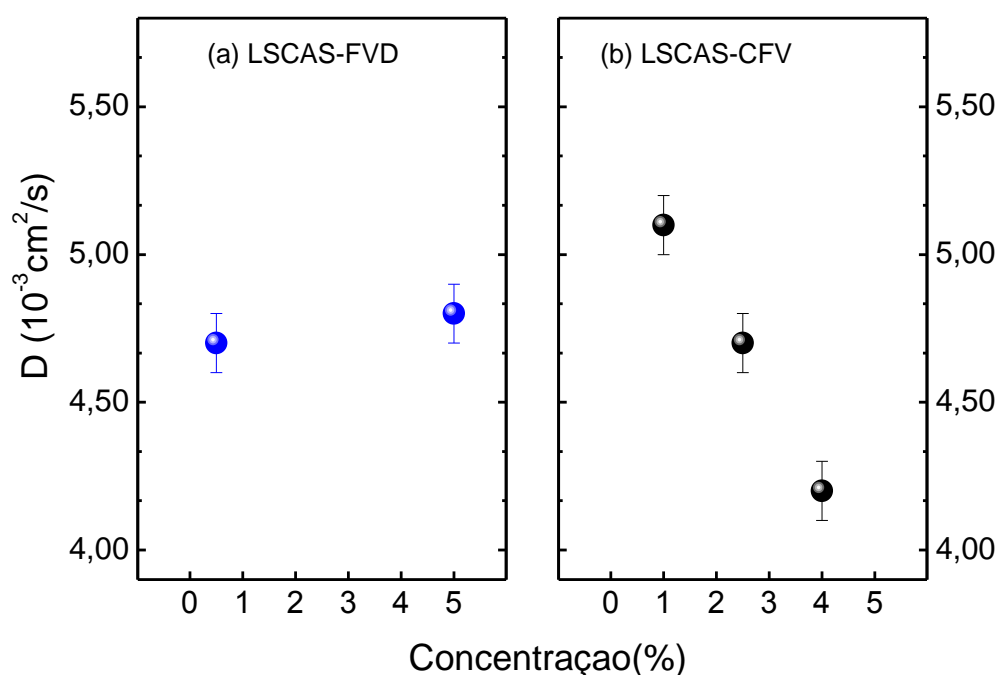


Figura 4.34: Difusividade térmica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nos vidros (a) LSCAS-FVD (b) LSCAS-CFV.

Tabela 4.9: Difusividade dos vidros LSCAS-FVD e dos vidros LSCAS-FVD.

<i>Difusividade Térmica (<math>10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</i>		
<b><math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> ( % )</b>	<b>LSCAS-FVD</b>	<b>LSCAS-CFV</b>
0,5	$4,7 \pm 0,1$	-
1,0	-	$5,1 \pm 0,1$
2,5	-	$4,7 \pm 0,1$
4,0	-	$4,2 \pm 0,1$
5,0	$4,8 \pm 0,1$	-

De acordo com os resultados acima, para os vidros LSCAS-FVD a difusividade térmica permaneceu praticamente constante no valor de  $(4,7 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , enquanto que para os vidros LSCAS-CFV a difusividade térmica diminuiu linearmente com a concentração.

Comportamento semelhante ao dos vidros LSCAS-CFV foi observado para a matriz vítrea LSCAS dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (SAMPAIO e GAMA, 2004). Estes autores estudaram as propriedades térmicas, mecânicas e estruturais destes vidros e concluíram

que o decréscimo da difusividade térmica ocorre em virtude do aumento do número de oxigênio não-ligados na rede vítrea que dificultam a dissipação do calor. Por outro lado, verificamos na Tabela 4.9 que a difusividade dos vidros LSCAS-FVD não-variou, o que acreditamos ser devido aos cristalites observados, que prejudicou a passagem dos lasers de excitação e de prova pelo material. Contudo, os valores de difusividade térmica obtidos para as amostras LSCAS-FVD estão de acordo com os encontrados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (ANDRADE *et al.*, 2006).

Na Tabela 4.10 podem ser consultados os resultados obtidos para as difusividades térmicas dos vidros dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  calcinados por tempos distintos. De acordo estes dados, o valor da difusividade térmica praticamente não mudou com o tempo de calcinação para o as os vidros dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , uma vez que os valores estão dentro do erro experimental.

Tabela 4.10: Difusividade para os vidros LSCAS dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  submetidos a diferentes tempos de calcinação. A amostra de vidro LSCAS-FVD está indicada por 0h.

<i>Difusividade térmica (<math>10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</i>		
<i>Amostras</i>	<i>Tempos (h)</i>	<i>D</i>
AM 319	0	$4,5 \pm 0,1$
AM 321	2	$4,6 \pm 0,1$
AM 320	6	$4,5 \pm 0,1$
AM 322	24	$4,6 \pm 0,1$
AM 318	120	$4,9 \pm 0,2$

#### 4.4.2 - Eficiência quântica do vidro LSCAS dopado com európio

A eficiência quântica de luminescência  $\eta$  é um dos parâmetros óticos mais relevantes dos vidros, sendo definida como a razão entre o número de decaimentos radiativo e o número total de decaimentos a partir de um determinado estado de energia do sistema. Nos materiais que possuem baixa  $\eta$ , uma grande parcela da energia absorvida é transformada em calor prejudicando o rendimento do material ótico a ser desenvolvido. A determinação da eficiência quântica é um desafio, particularmente em sólidos, com vários resultados conflitantes na literatura (JACINTO *et al.*, 2006).

Contudo, a técnica de LT já está bem estabelecida e é considerada uma poderosa ferramenta na determinação deste parâmetro (JACINTO *et al.*, 2008).

Com o objetivo de determinar a eficiência quântica, os dados usados na Figura 4.32 e Figura 4.33 foram ajustados com uma função linear,  $\theta/L_{eff} = a + bP$ , obtendo as constantes  $a$  e  $b$  para cada amostra. Sendo  $b = \frac{\theta}{PL_{eff}}$ . O parâmetro  $\Theta$  de cada amostra, definido na equação (3.12), foi calculado após normalizar o  $b$  pelo coeficiente de absorção  $A$ .

O coeficiente de absorção foi determinado através do simples método de transmitância onde as potências do feixe de luz foram medidas antes e depois de atravessar a amostra. A Figura 4.35 apresenta os valores das potências transmitidas em função das potências incidentes para a amostra de vidro LSCAS-FVD dopado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O ajuste linear dos pontos forneceu a transmitância da que foi usada para calcular o coeficiente de absorção ótica através da equação de Beer-Lambert (KONINGSBERGER e PRINS, 1988). Para a amostra em questão foi encontrado  $A = (1,87 \pm 0,02) \text{ cm}^{-1}$ .

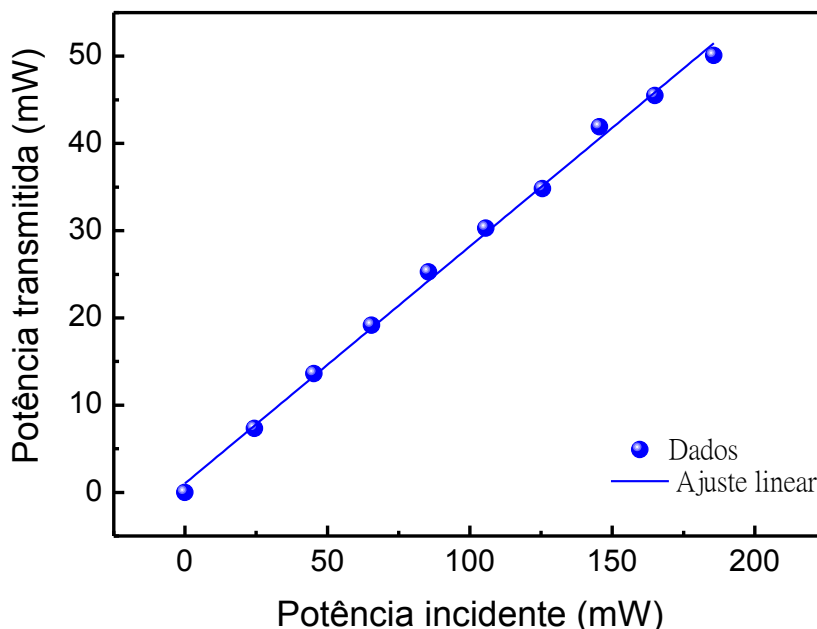


Figura 4.35: Potência transmitida versus potência incidente para o vidro LSCAS-FVD com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 4.36 encontram-se os valores do coeficiente de absorção ótica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para as demais amostras de vidros LSCAS-FVD, para

as amostras de vidros LSCAS-CFV e para a matriz vítrea cujo valor encontrado foi  $A = (0,10 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$ .

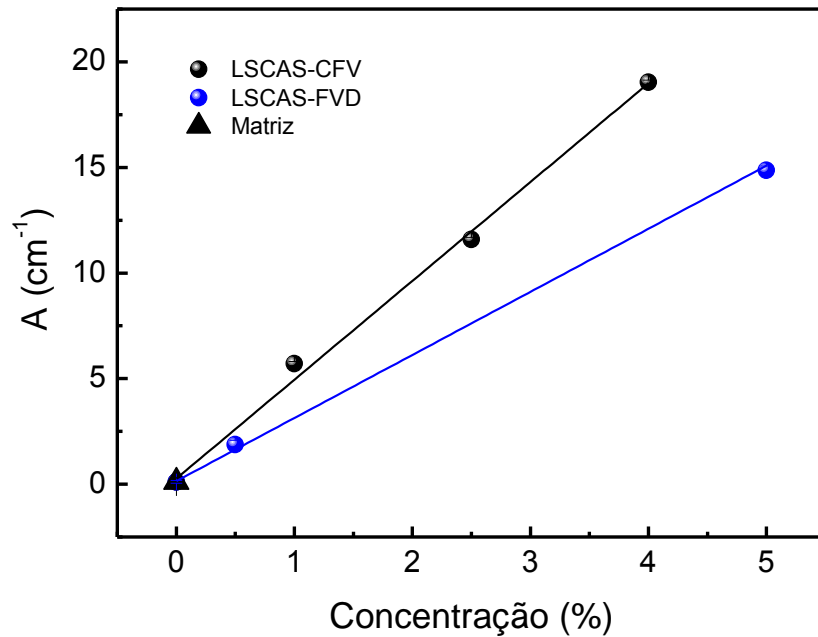


Figura 4.36: Coeficiente de absorção óptica em 488 nm para os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os círculos na cor preta representam as amostras LSCAS-CFV (1,0%; 2,5% e 4,0%), os azuis representam LSCAS-FVD (0,5 e 5,0%) e o triângulo a matriz vítrea LSCAS.

Observamos que o coeficiente de absorção aumentou à medida que a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  foi acrescentada na rede vítrea, o que é um indicador de que não houve nenhum tipo de perda do dopante durante o processo de fabricação das amostras.

As medidas de absorção também foram realizadas para o grupo de amostras dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e calcinadas por tempos distintos. De acordo os resultados, o valor médio do coeficiente de absorção óptico  $A$  para este conjunto de amostras foi aproximadamente  $7,9 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ , os valores do coeficiente de absorção óptico  $A$  estão listados na Tabela 4.11.

Para determinar os valores de  $\eta$  dos vidros dopados foi utilizada uma amostra de referência, a matriz LSCAS, cujos valores medidos para a difusividade térmica e para  $\frac{\theta}{PA_{Leff}}$  foram, respectivamente,  $D_r = 5,75 \pm 0,05 \text{ cm}^2/\text{se}$   $\Theta_r = 12,2 \pm 0,5 \text{ W}^{-1}$ . Neste caso, como discutido na seção 3.5.2, supõe-se que  $\rho c ds/dT$  são aproximadamente os mesmos tanto para a amostra de referência quanto para as amostras dopadas.

Tabela 4.11: Coeficiente de Absorção óptico da amostra em função do tempo de calcinação para o vidro dopado com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<i>Amostra</i>	<i>Tempo de tratamento térmico (h)</i>	<i>A (cm)<sup>-1</sup></i>
AM 319	0	7,9± 0,2
AM 320	2	7,8 ± 0,1
AM 321	6	7,8 ± 0,1
AM 322	24	8,0 ± 0,1
AM 318	120	8,1 ± 0,1

Desta forma a eficiência quântica de fluorescência  $\eta$  foi obtida usando a equação (3.13), na qual foram usados o comprimento de onda de emissão médio  $\langle\lambda_{em}\rangle = 613 \text{ nm}$  e o comprimento de onda de excitação  $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ . O valor de  $\langle\lambda_{em}\rangle$  foi determinado a partir das análises dos espectros de luminescência (Figura 4.26, Figura 4.27 e Figura 4.28), em que foram realizadas médias ponderadas para cada um dos espectros, considerando o valor da intensidade de emissão de cada comprimento de onda.

Na Tabela 4.12 são resumidos os resultados obtidos para a eficiência quântica, bem como os parâmetros utilizados para determiná-las.

Tabela 4.12: Parâmetros dos vidros LSCAS dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<b>Concentração (%)</b>	<i>L<sub>eff</sub> (cm)</i>	$\frac{\theta}{PAL_{eff}} \text{ (W)}^{-1}$	$\varphi$	$\eta$
<b>LSCAS - FVD</b>				
<b>0,5</b>	0,18 ± 0,01	9,45 ± 0,3	0,65	0,44 ± 0,01
<b>5,0</b>	0,06 ± 0,01	10,7 ± 1,9	0,76	0,28 ± 0,02
<b>LSCAS - CFV</b>				
<b>1,0</b>	0,10 ± 0,01	10 ± 0,2	0,70	0,37 ± 0,01
<b>2,5</b>	0,08 ± 0,01	9,92 ± 1,2	0,72	0,35 ± 0,01
<b>4,0</b>	0,05 ± 0,01	12,1 ± 1,6	0,80	0,24 ± 0,01

Normalmente o valor da eficiência quântica diminui a medida que a concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta na rede vítrea. Uma das suposições reportadas na literatura para explicar tal redução, é que os íons terras raras sofrem relaxação não radiativa, transferindo para os íons mais próximos parte da energia que possuíam no estado excitado inicial. Estes por sua vez decaem não radiativamente para o estado fundamental. Logo, parte da energia de excitação se transforma em calor dentro do vidro (JACINTO *et al.*, 2008).

A medida da eficiência quântica de fluorescência  $\eta$  em função do tempo de calcinação para as amostras dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  estão na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Parâmetros dos vidros LSCAS dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  calcinados por diferentes tempos.

<i>Amostras</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>L<sub>eff</sub> (cm)</i>	$\frac{\theta}{PAL_{eff}} (W)^{-1}$	$\varphi$	$\eta$
<b>AM 319</b>	0	0,07 ± 0,01	12,5 ± 1,7	0,73	0,24 ± 0,02
<b>AM 320</b>	2	0,07 ± 0,01	12,2 ± 0,4	0,82	0,23 ± 0,01
<b>AM 321</b>	6	0,07 ± 0,01	12,1 ± 0,7	0,82	0,23 ± 0,02
<b>AM 322</b>	24	0,07 ± 0,01	12,3 ± 0,5	0,83	0,21 ± 0,01
<b>AM 318</b>	120	0,07 ± 0,01	10,6 ± 0,9	0,76	0,30 ± 0,02

Como pode ser observada, a eficiência quântica  $\eta$  das amostras foram parecidas  $\sim 0,24 \pm 0,01$ , mesmo para a amostra LSCAS-FVD (AM 319). No entanto, as amostras calcinadas em função do tempo apresentaram um valor de  $\eta$  bem diferente da amostra de vidro LSCAS-CFV dopada com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  da Tabela 4.13, sendo assim, acreditamos que os diferentes reagentes utilizados na preparação das amostras também tenham interferido nesses resultados.

#### 4.5 - Medidas de XANES na borda *K* do titânio

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos quando utilizamos a técnica de XANES para obter o estado de valência e o ambiente de coordenação do elemento Ti na matriz vítrea LSCAS. As análises foram feitas seguindo o procedimento proposto pelos autores Waychunas e Brown, em que se comparam os espectros de absorção de padrões



conhecidos de Ti com os espectros de amostras desconhecidas (WAYCHUNAS, 1987; BROWN *et al.*, 1988).

A Figura 4.37 apresenta os espectros de absorção de raios X na região de 4900 a 5400 eV coletados para os padrões cristalinos de  $\text{TiO}_2$  nas fases rutilo e anatase e para os vidros LSCAS dopados nas concentrações de 0,5; 1,5; 2,5 e 3,5% de  $\text{TiO}_2$ .

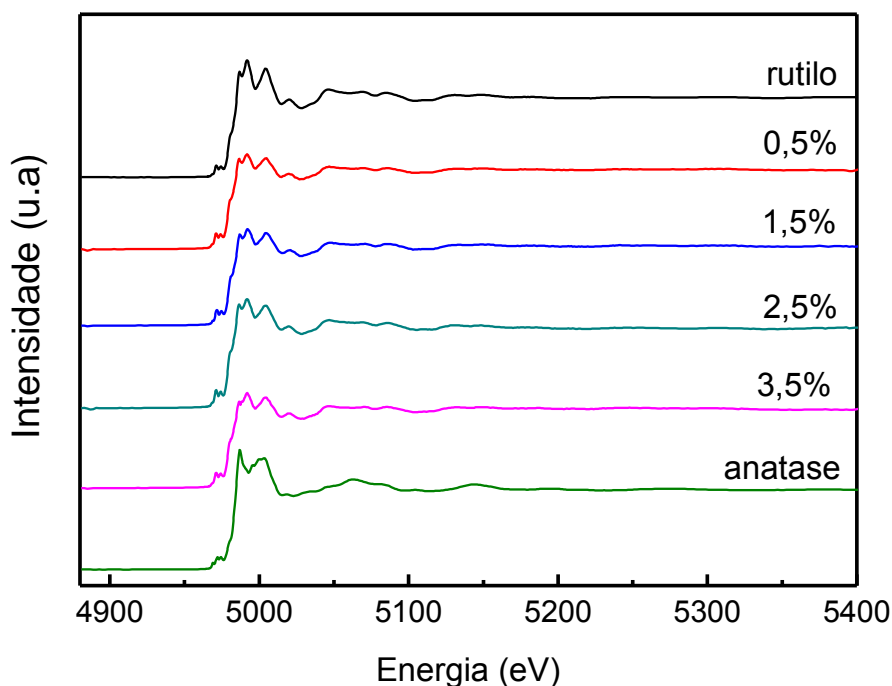


Figura 4.37: Curvas de absorção normalizadas obtidas na borda K do Ti para os padrões de  $\text{TiO}_2$  (rutilo e anatase) e para os vidros LSCAS dopados com  $\text{TiO}_2$ .

Comparando esses espectros na região entre 4950 e 5400 eV, notamos que as curvas de absorção de raios X dos vidros são similares entre si e muito parecidas com a curva de absorção de raios X do padrão cristalino  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo. Este resultado chama atenção, pois o óxido de  $\text{TiO}_2$  utilizado para a fabricação dos vidros LSCAS era constituído por 88 % da fase anatase e 12 % da fase rutilo, o que pode ser explicado pelo fato da fase rutilo ser a fase mais estável do óxido  $\text{TiO}_2$  (FISHER, 1972).

De maneira geral, nota-se também na Figura 4.37 que o aumento da concentração do óxido  $\text{TiO}_2$  na composição do vidro LSCAS não causou mudanças consideráveis nas transições características antes e depois da borda de absorção. Entre aproximadamente 4960 e 5020 eV está localizada a região de XANES, enquanto que acima de 5020 eV as oscilações possuem amplitudes mais reduzidas e compreendem a região de EXAFS.

Na Figura 4.38 são mostrados os espectros de XANES dos padrões cristalinos de  $\text{TiO}_2$  nas fases rutilo e anatase. Podemos observar em ambos os espectros três picos de pré-borda característicos de estruturas octaédricas, comumente chamados de  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ , localizados em  $\sim 4968,8$ ;  $4971,5$  e  $4974,3$  eV, respectivamente. Os picos  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são atribuídos às transições de estado ligado  $1s \rightarrow 3d$  (ou  $2p$  do O) no átomo Ti (FARGES, 1997). Esta transição é proibida pela regra de seleção de dipolo, mas torna-se permitida quando ocorre uma mistura dos orbitais p-d.

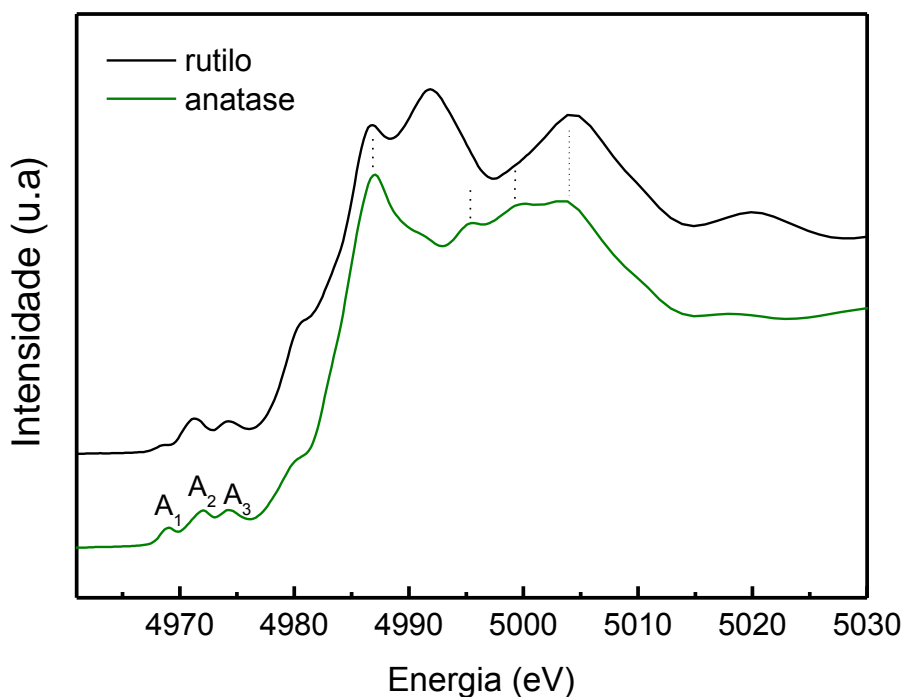


Figura 4.38: Espectro de XANES dos padrões de  $\text{TiO}_2$  nas fases rutilo e anatase.

Além disso, na Figura 4.38, notamos um “ombro” na subida da borda de absorção dos espectros dos padrões e logo após alguns picos mais intensos (3 para o rutilo e 4 para o anatase) que se estendem até aproximadamente 5010 eV. A presença destes picos ocorre devido ao espalhamento múltiplo da onda fotoelétrica pelos átomos vizinhos localizados nas primeiras esferas de coordenação, ao redor do átomo de titânio (WAYCHUNAS, 1987).

Na Figura 4.39 podemos comparar os espectros de XANES dos vidros com os espectros dos padrões rutilo e anatase. Nos espectros dos vidros observamos a presença dos três picos de pré-borda de baixa intensidade. O primeiro pico ( $A_1$ ) apresenta a intensidade mais baixa, similarmente aos padrões octaédricos de  $\text{TiO}_2$ . A intensidade do

pico  $A_2$  aumenta com a distorção do sítio octaédrico (baixa simetria) e o possível deslocamento para menores energias é um indicativo a mais de que o valor do número de coordenação é menor, uma vez que um único e intenso pico é observado nos padrões Ti com coordenação tetraédrica (SCHWARTZ *et al.*, 2007). Como é o caso do padrão cristalino  $Ba_2TiO_4$  analisado por Farges (FARGES, 1997), em que se verifica que há apenas o pico  $A_2$  em 6967 eV.

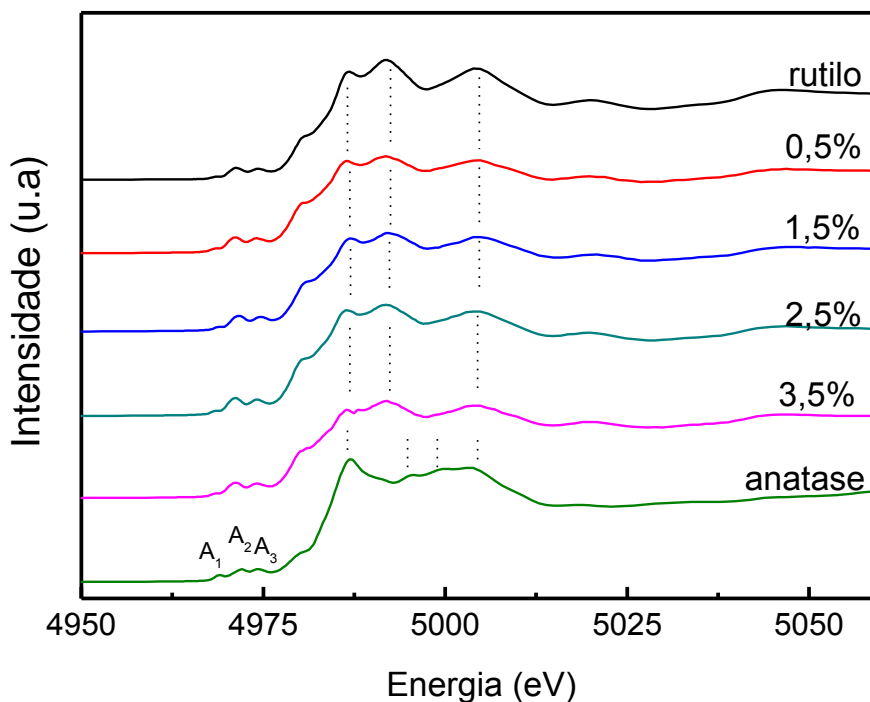


Figura 4.39: Espectro de XANES para os padrões de  $TiO_2$  e para os vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com  $TiO_2$ . O padrão cristalino chamado de anatase, na verdade, contém 12% da fase rutilo.

Por outro lado, as amostras de vidro LSCAS apresentaram os 3 picos  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  o que indica que a coordenação do Ti é octaédrica. Os valores da altura e posição do pico  $A_2$  para o espectro do  $Ba_2TiO_4$  determinados por Farges podem ser consultados na Tabela 4.14.

As análises quantitativas de XANES na borda K do titânio usualmente são realizadas através da reprodução do espectro de absorção utilizando o método de ajuste de pico que fornece informações relevantes, como a posição e altura dos picos pré-borda. Os valores da altura e posição do pico  $A_2$  para o espectro do  $Ba_2TiO_4$  determinados por Farges estão listados na Tabela 4.14.

Os nossos ajustes de XANES foram feitos considerando o modelo proposto por Villan e colaboradores, em que se realiza a soma de uma função arco-tangente, que descreve o comportamento do espectro no infinito (fisicamente representa a transição para o contínuo) com uma função lorentziana (representando o tempo de vida do “buraco”) e com convoluções gaussianas (representando as pequenas absorções, como também o alargamento experimental) (VILLAIN, GALOISY e CALAS, 2010).

Na Figura 4.40 é apresentado o ajuste realizado para o padrão de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase. Os dados obtidos a partir dessa análise são resumidos na Tabela 4.14, que contém os valores de posição e das alturas normalizadas dos picos de absorção desde a pré-borda ( $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ ) até a região da borda principal (constituída pelos demais picos de absorção ajustados entre  $\sim 4960$  e  $5000$  eV).

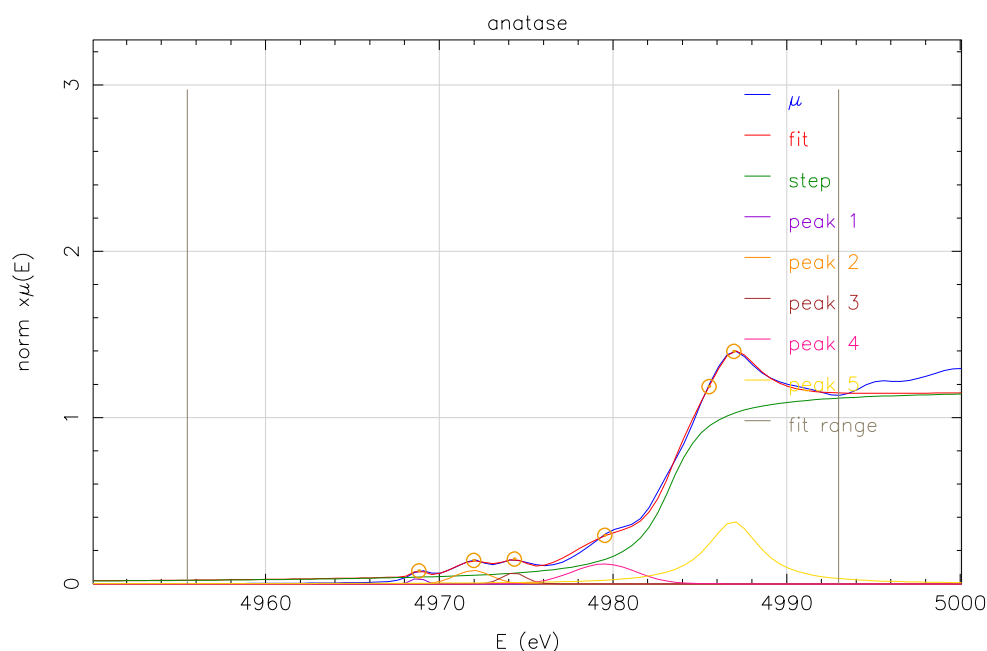


Figura 4.40: Ajuste do espectro XANES na borda k do Ti para o padrão  $\text{TiO}_2$  anatase. A linha azul representa o espectro observado, a arco-tangente é a função degrau (step) e as linhas verticais delimitam a região do ajuste.

A Figura 4.14 mostra o ajuste obtido para a fase rutilo, cujos dados também foram incluídos na Tabela 4.14. Os ajustes de XANES obtidos para os vidros LSCAS podem ser observados na Figura 4.42 até a Figura 4.45, todos os dados obtidos a partir destas análises podem ser consultados na Tabela 4.14.

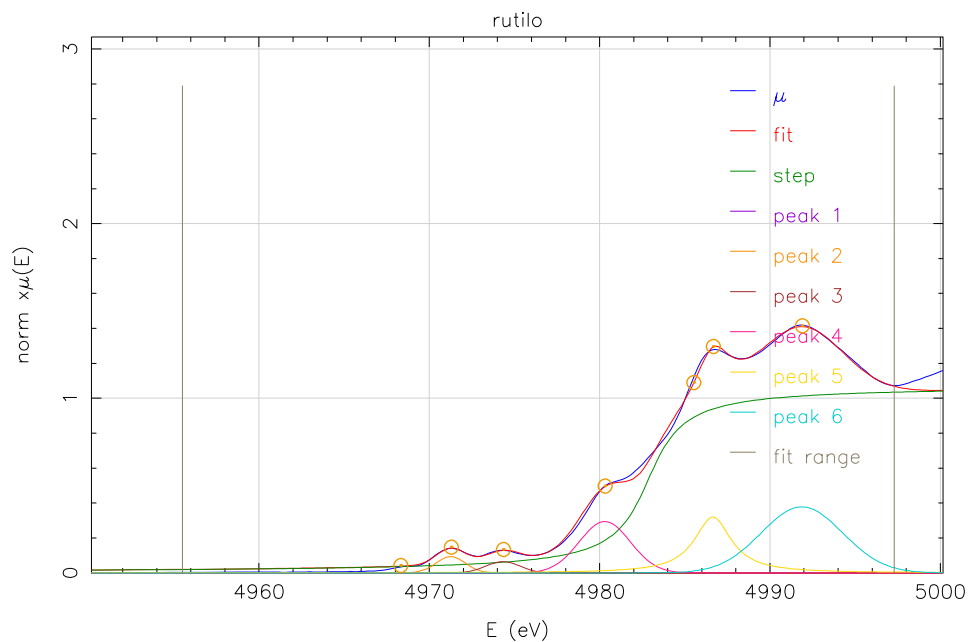


Figura 4.41: Ajuste do espectro XANES na borda k do Ti para o padrão TiO<sub>2</sub> rutilo.

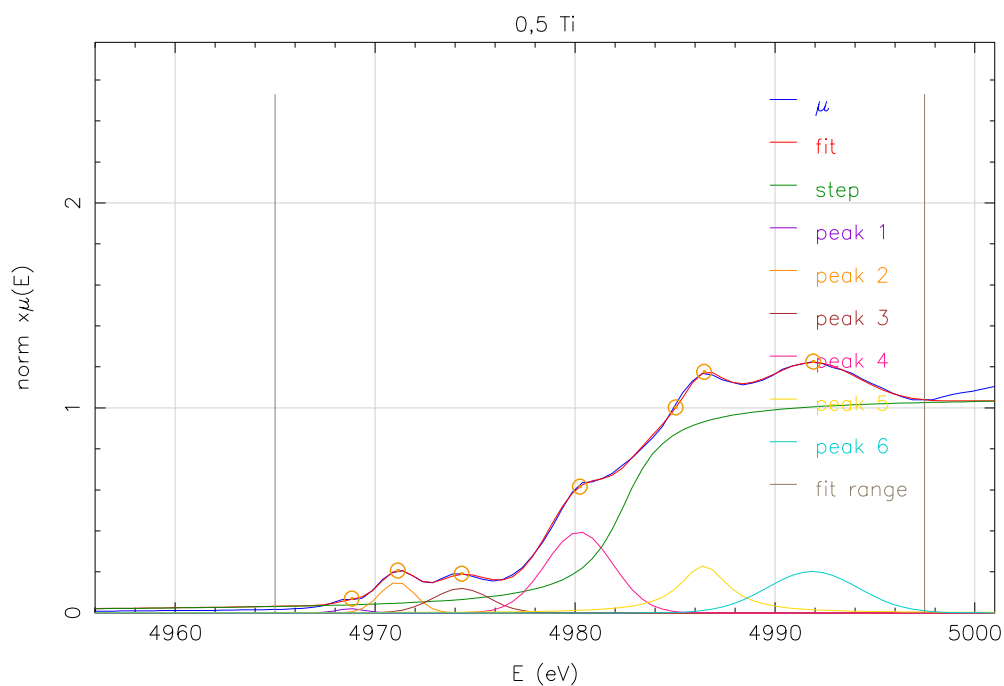


Figura 4.42: Ajuste do espectro de XANES para o vidro LSCAS dopado com 0,5% de TiO<sub>2</sub>.

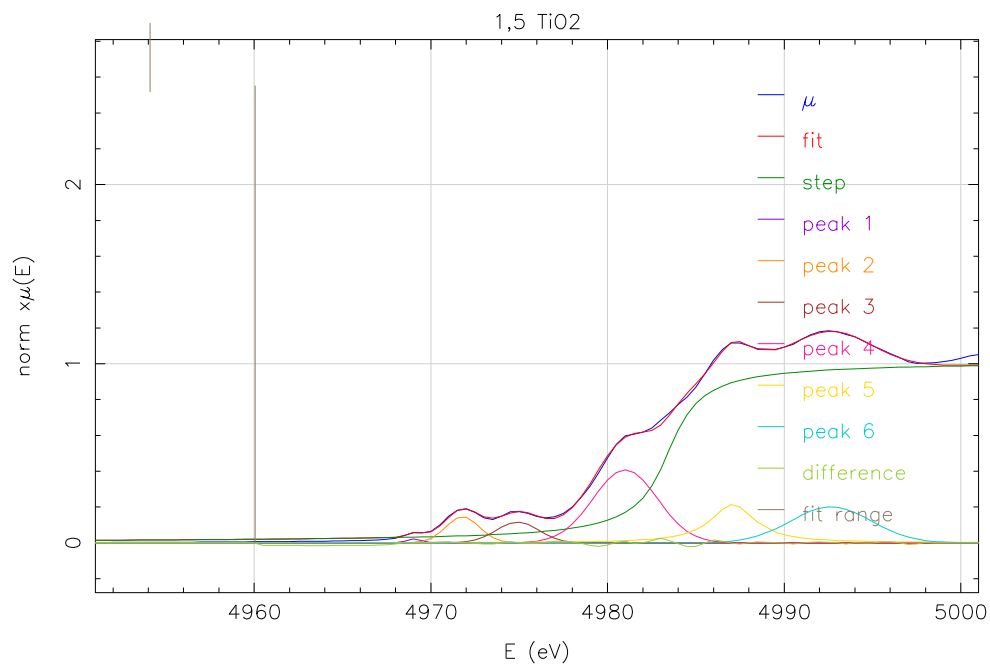


Figura 4.43: Ajuste do espectro de XANES para o vidro LSCAS dopado com 1,5 % de TiO<sub>2</sub>.

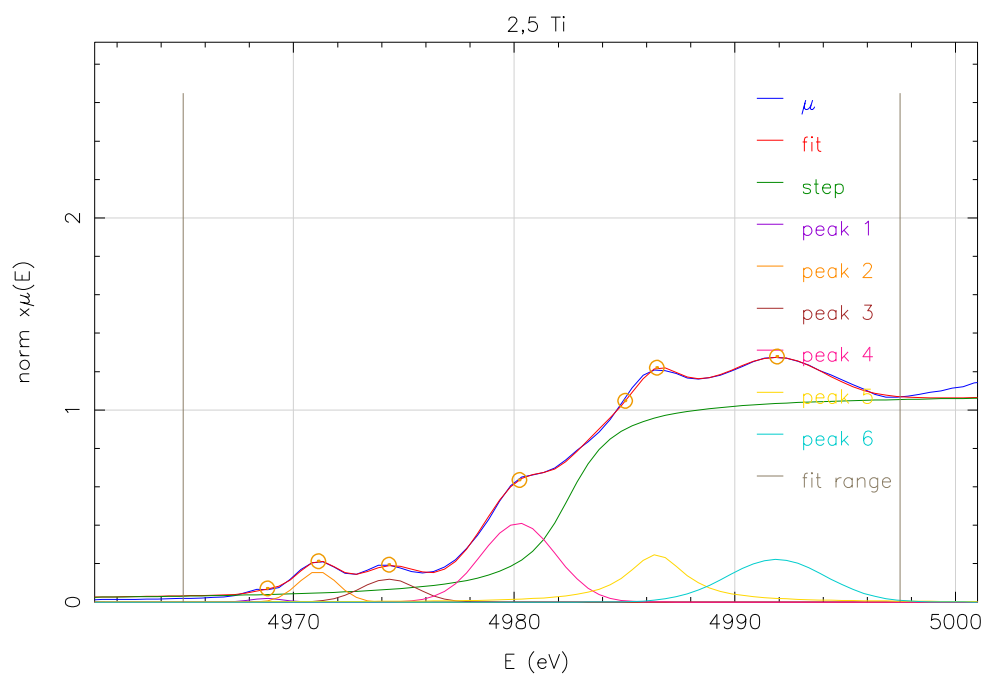


Figura 4.44: Ajuste do espectro XANES para o vidro LSCAS dopado com 2,5 % de TiO<sub>2</sub>.

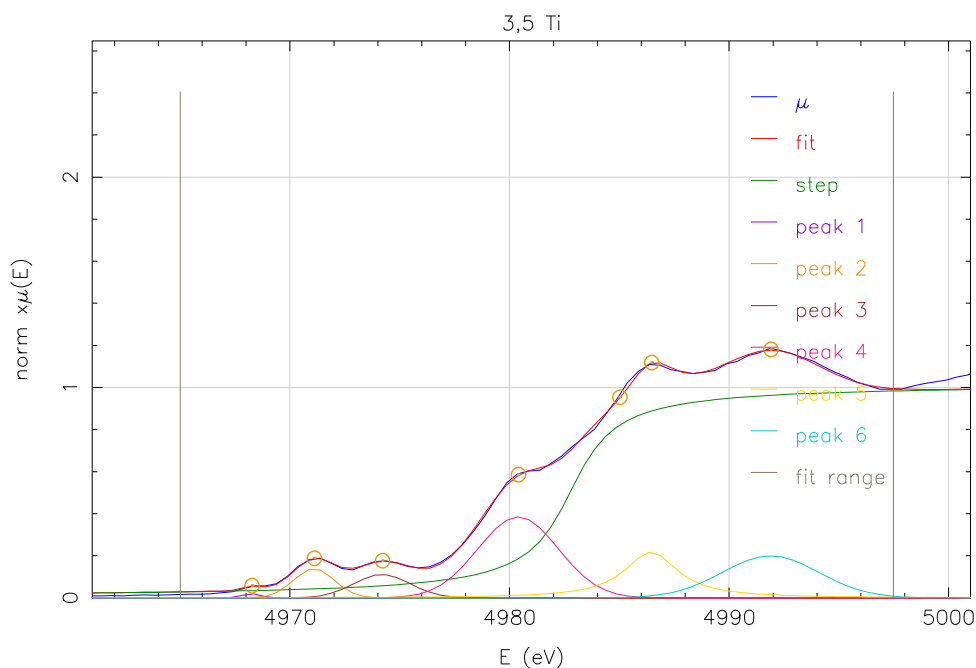


Figura 4.45: Espectro XANES ajustado para o vidro LSCAS dopado com 3,5 % de  $\text{TiO}_2$ .

Podemos constatar que as posições dos picos de pré-borda para os vidros LSCAS ( $A_1 \sim 4968,8$  eV;  $A_2 \sim 4971,3$  eV e  $A_3 \sim 4974,3$  eV), listados na Tabela 4.14, são similares às posições encontradas para os padrões de  $\text{TiO}_2$ . No entanto, em geral, as alturas dos picos  $A_2$  dos vidros foram maiores do que as alturas  $A_2$  dos padrões medidos, para o rutilo e o anatase as alturas obtidas foram de  $\sim 0,20 \pm 0,01$  enquanto que para os vidros o valor médio encontrado foi de  $\sim 0,35 \pm 0,02$ . Além disso, para os vidros, a posição dos picos da borda principal ( $\sim 4980,3$ ;  $4986,6$  e  $4991,8$  eV) coincidiram com a do padrão rutilo. Particularmente para os dois últimos picos da borda principal as variações das alturas podem ser atribuídas ao efeito de espalhamento múltiplo do fotoelétron pelos átomos das primeiras esferas de coordenação vizinhas. Desta forma, a intensidade e altura dos picos são sensíveis aos detalhes do arranjo geométrico dos ligantes ao redor do átomo central Ti, o que explica o fato destes picos serem menores e mais largos para estruturas desordenadas, como é o caso do vidro LSCAS. Por exemplo, para o padrão rutilo as alturas determinadas para esses picos foram, respectivamente, 1,32 e 2,28; enquanto que para os vidros LSCAS foram encontradas as alturas, respectivas, de: 1,05 e 1,15 (0,5%  $\text{TiO}_2$ ); 1,01 e 1,16 (1,5%  $\text{TiO}_2$ ); 1,22 e 1,23 (2,5%  $\text{TiO}_2$ ) e 0,93 e 1,16 (3,5%  $\text{TiO}_2$ ).

Normalmente, ambas as energias e alturas normalizadas de  $A_2$  são usadas para distinguir a simetria de coordenação ao redor do átomo Ti. Farges e colaboradores (FARGES, BROWN JR e REHR, 1996) coletaram um extenso conjunto de espectros de pré-borda para padrões cristalinos com diferentes coordenações e demonstraram que a utilização concomitante de ambas as posição e altura resultavam numa estimativa mais confiável.

Tabela 4.14: Dados da pré-borda e da borda principal para os padrões de  $TiO_2$  e vidros LSCAS.

<i>Amostra</i>	<i>Pré-borda</i>					
	Posição ( $A_1$ )	Altura	Posição ( $A_2$ )	Altura	Posição ( $A_3$ )	Altura
Anatase	4968,8	0,03	4971,5	0,20	4974,3	0,11
Rutilo	4968,3	-	4971,3	0,21	4974,3	0,16
0,5% $TiO_2$	4968,8	0,03	4971,1	0,33	4974,3	0,42
1,5% $TiO_2$	4968,8	0,02	4971,1	0,35	4974,3	0,35
2,5% $TiO_2$	4968,8	0,04	4971,1	0,36	4974,3	0,38
3,5% $TiO_2$	4968,3	0,03	4971,1	0,34	4974,2	0,39
$Ba_2TiO_4^{**}$	-	-	4967,8	1	-	-
<b>Erro</b>		<b>0,01</b>		<b>0,02</b>		<b>0,04</b>
<i>Amostra</i>	<i>Borda Principal</i>					
	Posição	Altura	Posição	Altura	Posição	Altura
Anatase	4979,5	0,55	4986,9	2,17	-	-
Rutilo	4980,3	1,12	4986,6	1,32	4991,8	2,28
0,5% $TiO_2$	4980,2	1,66	4986,4	1,05	4991,8	1,15
1,5% $TiO_2$	4980,2	1,66	4986,4	1,01	4991,8	1,16
2,5% $TiO_2$	4980,2	1,73	4986,4	1,22	4991,8	1,23
3,5% $TiO_2$	4980,3	1,92	4986,4	0,93	4991,8	1,16
$Ba_2TiO_4^{**}$	4974,0	-	4979,5	-	4983,8	-
<b>Erro</b>		<b>0,08</b>		<b>0,13</b>		<b>0,11</b>



A Figura 4.46 contém os dados obtidos por Farges e colaboradores, bem como os dados obtidos de nossas medidas para o anatase e rutilo, os quais representam a coordenação octaédrica ( $^{[6]}\text{Ti}$ ). A razão de usarmos estes padrões foi comparar nossas medidas de XANES com as medidas da literatura, garantindo assim a confiabilidade das análises dos vidros LSCAS dopados com  $\text{TiO}_2$ .

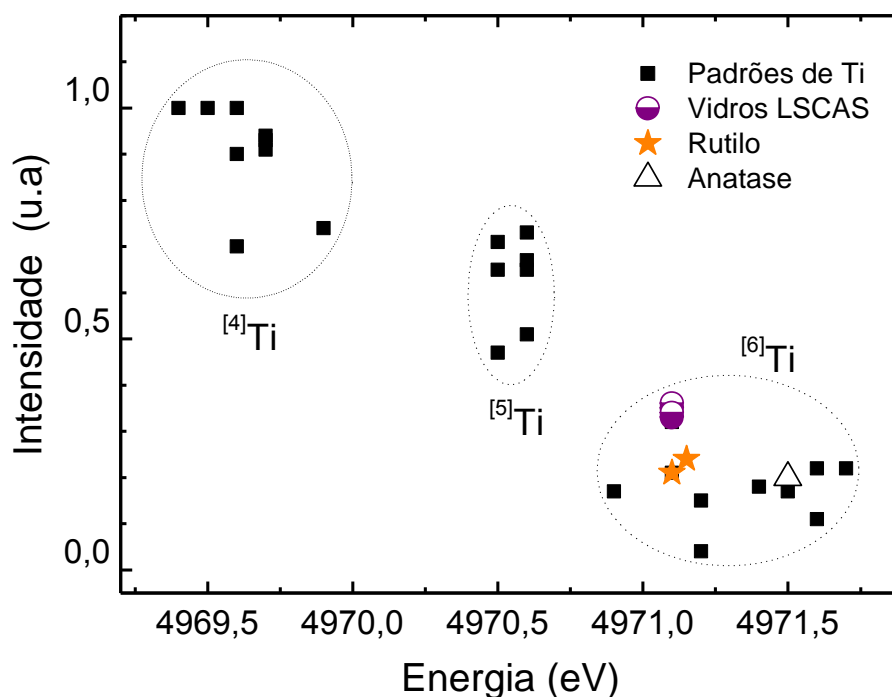


Figura 4.46: Altura normalizada versus a posição da energia do segundo pico de pré-borda  $A_2$  para componentes padrões do Ti (■) e para os vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  (círculos semipreenchidos). O símbolo estrela representa os resultados obtidos para o padrão rutilo e  $\Delta$  para o padrão anatase medidos. São mostrados os três respectivos domínios para as coordenações  $^{[4]}\text{Ti}$ ,  $^{[5]}\text{Ti}$  e  $^{[6]}\text{Ti}$ .

Na Figura 4.46 existem três domínios definidos representando cada ambiente de coordenação do Ti: tetraédrico ( $^{[4]}\text{Ti}$ ), intermediário ( $^{[5]}\text{Ti}$ ) e octaédrico ( $^{[6]}\text{Ti}$ ). Os componentes de referência da literatura representando a coordenação  $^{[4]}\text{Ti}$  e  $^{[5]}\text{Ti}$  apresentaram uma variação máxima de 0,5 eV para a posição em energia, sendo a posição das referências  $^{[4]}\text{Ti}$  2 eV menor do que as referências com coordenação  $^{[6]}\text{Ti}$ . Os picos dos padrões anatase e rutilo medidos mostraram um desvio de até 0,4 eV em relação aos outros padrões de simetria  $^{[6]}\text{Ti}$ , contudo, estas medidas estão de acordo com o trabalho de Farges e colaboradores (FARGES, BROWN JR e REHR, 1996).

A precisão de nossas medidas foi sistematicamente verificada pela repetição de um padrão (rutilo), como pode ser notada através das duas medidas incluídas (estrelas) na Figura 4.46, as quais indicaram uma reprodutibilidade de 0,1 eV. As pequenas diferenças observadas entre as duas medidas do padrão rutilo deve-se fatores experimentais como o desalinhamento do monocromador, instabilidade do feixe e tamanho vertical das fendas.

A partir da comparação entre os padrões de  $\text{TiO}_2$  medidos e os vidros LSCAS, notamos que a intensidade de  $A_2$  foi maior para os vidros do que para os padrões anatase e rutilo. De acordo com a literatura, a energia dos picos de pré-borda são insensíveis às mudanças nas distâncias Ti-O, mas suas intensidades estão relacionadas ao grau de hibridização d-p que acompanha a distorção do sítio octaédrico (STOYANOV, LANGENHORST e STEINLE-NEUMANN, 2007). Portanto, esses resultados indicam que nos vidro LSCAS os átomos Ti estão presentes numa coordenação octaédrica distorcida. Vale ressaltar que o uso individual da posição ou da altura de  $A_2$  não é suficiente para obter o número de coordenação do íon Ti, principalmente para os casos onde coordenações mistas coexistem (WAYCHUNAS, 1987).

Os espectros dos padrões de Ti metálico e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  foram medidos para que pudessemos determinar os estados de valência do elemento Ti no vidro LSCAS. Sendo assim, na Figura 4.47 estão os espectros XANES dos padrões Ti metálico e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (anatase) que representam as valências zero,  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , respectivamente.

Inicialmente, determinamos a posição da borda de absorção para cada um dos espectros. A borda é normalmente determinada pelo primeiro ponto de inflexão do espectro de absorção de raios X, ou seja, o primeiro máximo da derivada. Entretanto, os espectros dos padrões Ti metálico e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentam transições de pré-borda resultando em pelo menos dois pontos de inflexão, o que dificultou a determinação precisa da posição da borda. Contudo, nas nossas medidas, a posição da borda de absorção (em energia) foi definida como o ponto localizado na metade da altura da borda (transição  $1s \rightarrow 4p$ ). Desta forma obtivemos 4973,5 eV para o o Ti metálico, 4977,5 eV para o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e 4983,5 eV para o  $\text{TiO}_2$ .

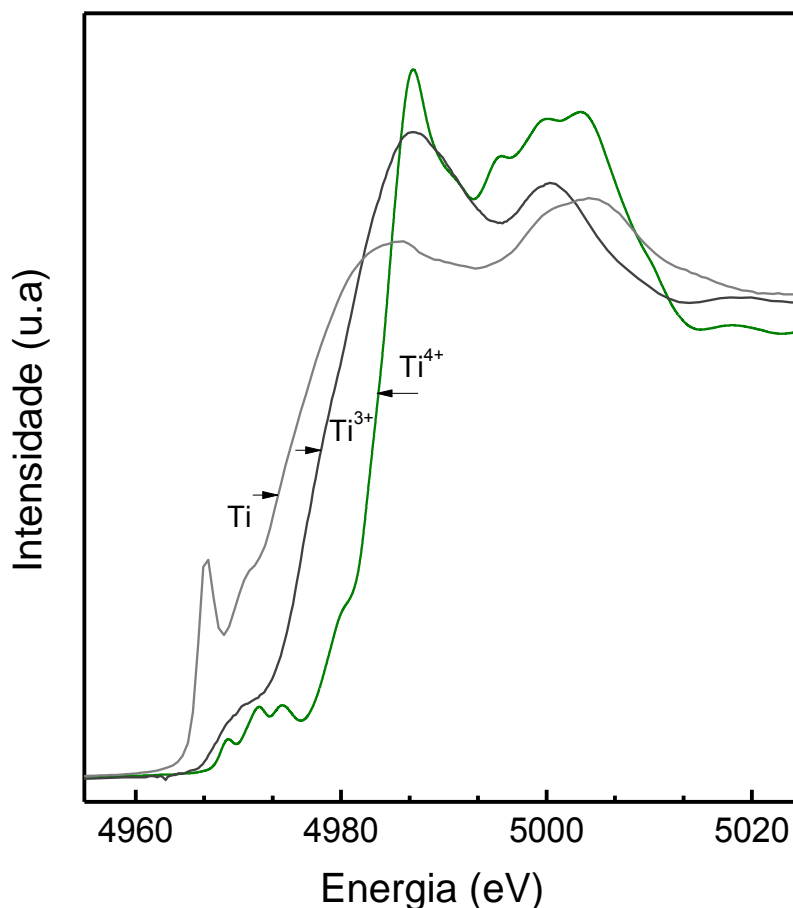


Figura 4.47: Espectro XANES dos padrões Ti (0),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ) e  $\text{TiO}_2$  anatase ( $\text{Ti}^{4+}$ ). A seta indica a posição obtida para a borda de absorção do Ti (4973,5 eV),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (4977,9eV) e  $\text{TiO}_2$  (4983,5).

Podemos observar que a posição da borda de absorção foi deslocada para regiões de energia mais alta com o aumento o estado de valência, conforme é amplamente estabelecido na literatura (GRUNES, 1983).

Na Figura 4.48 é possível comparar a posição da borda de absorção dos espectros XANES coletados para os vidros LSCAS com os espectros dos padrões  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (anatase).

Para todos os vidros investigados encontramos o mesmo valor para a borda de absorção: 4979,8 eV. Portanto, os espectros dos vidros estão numa posição intermediária entre os espectros de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (anatase), o que indica a presença de ambos  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  em todas as amostras vítreas investigadas. Esse resultado é similar aos resultados dos trabalhos encontrados na literatura que por meio de outros métodos de análise também detectaram as valências  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  nos vidros LSCAS dopados com Ti (ANDRADE *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2010). Isto mostra que o procedimento de fusão

a vácuo direta (FVD) adotado para estas amostras, descrito na seção 3.1, favorece a formação de  $\text{Ti}^{3+}$  nos vidros LSCAS, diferentemente do que ocorre quando vidros são preparados ao ar (DE SOUZA *et al.*, 2000; MORINAGA, YOSHIDA e TAKEBE, 1994; HASHIMOTO, NASU e KAMIYA, 2006).

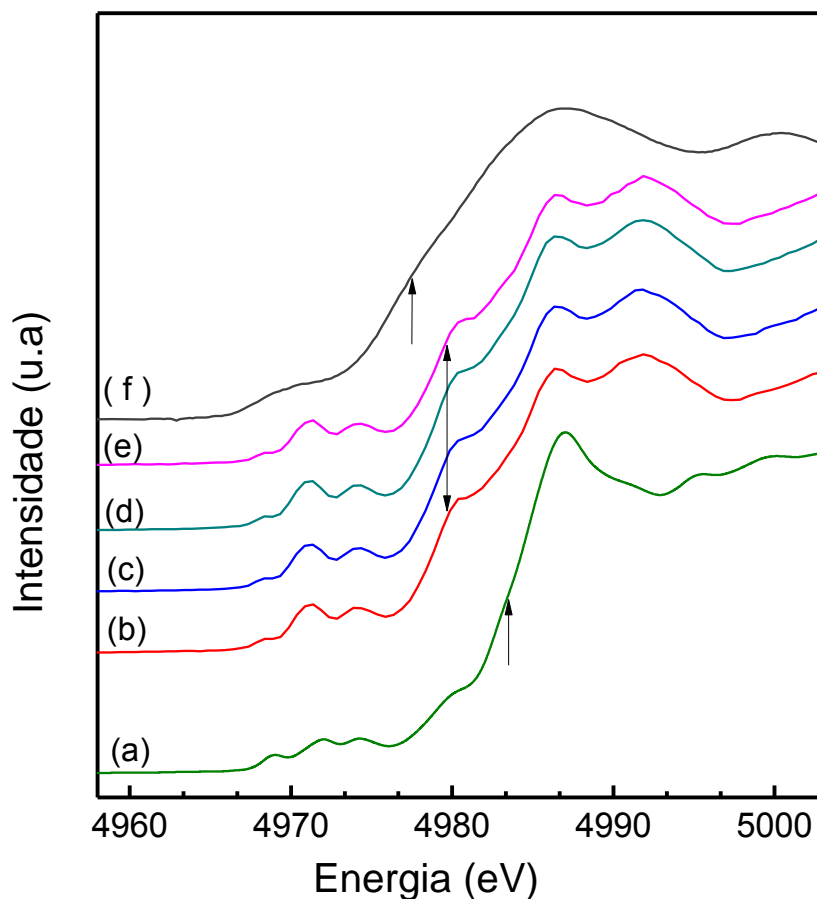


Figura 4.48: Espectro XANES o (a) anatase, (b) 0,5 TiO<sub>2</sub>, (c) 1,5 TiO<sub>2</sub>, (d) 2,5 TiO<sub>2</sub>, (e) 3,5 TiO<sub>2</sub> e (f) folha metálica de Ti. A seta indica a posição da borda de absorção do Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4977,5 eV), dos vidros LSCAS (4979,8 eV) e do TiO<sub>2</sub> (4983,5).

Contudo, as análises de XANES, usando o método de análise de pico, não permitiram quantificar o percentual dos estados de valência  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  para os íons de Ti nos vidros LSCAS, como foi feito anteriormente para o íon európio. O motivo desta limitação foi que os espectros de XANES dos vidros LSCAS dopados com TiO<sub>2</sub> apresentaram uma única borda de absorção, mesmo existindo os dois estados de valência  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ .

A presença das duas fases do dopante TiO<sub>2</sub>, rutilo e anatase, gerou muitos questionamentos durante as análises dos vidros, pois o óxido TiO<sub>2</sub> era formado por 88%

da fase anatase, e no entanto, os espectros de absorção de raios X dos vidros LSCAS foram semelhantes ao do padrão rutilo. Tal fato inviabilizou a realização das análises de EXAFS, já que não chegamos a um consenso sobre qual dos padrões de  $\text{TiO}_2$  seria mais indicado para extrair as informações cristalográficas, utilizadas para produzir o modelo estrutural teórico que é ajustado ao dados experimentais.

Somado a isso, encontramos no banco de dados CRYSMET, uma série com 5 estruturas cristalinas para o óxido  $\text{TiO}_2$ , com diferentes parâmetros cristalográficos. Contudo, pretendemos dar continuidade a este estudo, realizando uma investigação minuciosa de todas as variáveis mencionadas para que possamos entender com clareza como se comportam os parâmetros estruturais de desordem, o número de coordenação e a distância interatômica nos vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$ .

## 5 – Conclusão e Perspectivas Futuras

Nesta tese aplicamos a espectroscopia de absorção de raios X (XANES, EXAFS) para investigar os estados de valência e as características estruturais dos vidros aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica (LSCAS) dopados com os óxidos  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ .

As análises de XANES para as amostras de vidros LSCAS com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foram feitas usando os métodos de combinação linear e de ajuste de pico, que forneceram, respectivamente, a proporção (percentual)  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  de, 25/75 e 15/85 para os vidros LSCAS-FVD, 44/56 e 27/73 para os vidros LSCAS-CFV e 28/72 e 16/84 para os vidros calcinados em função do tempo. Os resultados de ambos os métodos de análise concordaram qualitativamente, embora os valores das proporções percentuais tenham sido distintos, portanto, consideramos os dois métodos adequados para as análises de XANES. Os resultados também mostraram que a pureza dos reagentes utilizados para preparar os vidros LSCAS foi crucial para o processo de redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ . Além disso, as análises dos espectros de luminescências para os vidros LSCAS também indicaram uma maior contribuição dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  nos vidros LSCAS-CFV, o que corroborou com os dados obtidos por XANES.

Nossos resultados de EXAFS mostraram que as oscilações acima da borda de absorção estenderam-se por uma faixa mais longa para o padrão cristalino  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  do que para os sistemas vítreos LSCAS estudados, conseqüentemente a resolução do espectro da transformada de Fourier foi melhor para o padrão (0,14 Å) do que para os vidros (0,21 Å). Considerando os dois diferentes métodos de preparo das amostras de vidros LSCAS dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , percebemos que tanto os vidros LSCAS-FVD quanto os vidros LSCAS-CFV apresentaram o ambiente químico ao redor do átomo Eu parecidos. Os ajustes das amostras de vidros LSCAS-FVD revelaram que o európio está coordenado com 4 oxigênios na primeira esfera de coordenação localizada numa distância radial  $\sim 2,31 \pm 0,02$  Å, enquanto que para as amostras de vidros LSCAS-CFV foram encontrados  $\sim 3$  oxigênios em  $2,34 \pm 0,02$  Å. Para as demais esferas de coordenação os caminhos de espalhamento foram idênticos para todos os vidros, independentemente do método de preparo. No entanto, a partir da segunda esfera de coordenação o elemento atômico vizinho ao átomo absorvedor Eu não foi identificado nas amostras de vidros LSCAS, onde foram encontrados 16 átomos em  $\sim 2,60$  Å, 2

átomos em  $\sim 4,05$  Å, 4 átomos em  $\sim 4,22$  Å e 6 átomos em  $\sim 4,41$  Å. Quanto à desordem, vale ressaltar que elas aumentaram de maneira semelhante conforme as esferas de coordenação se afastavam do átomo absorvedor Eu, o que significa que o ambiente químico local ao redor do átomo de Eu sofreu o mesmo tipo de desordem, independentemente do processo de preparação do vidro.

Em relação às propriedades térmicas e óticas determinadas pela técnica de LT, observamos que a difusividade térmica permaneceu praticamente constante no valor de  $(4,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s para os vidros LSCAS-FVD, enquanto que para os vidros LSCAS-CFV a difusividade diminuiu de  $(5,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s para o vidro dopado com 1,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $(4,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s no vidro dopado com 4,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Acreditamos que o decréscimo da difusividade foi devido ao aumento do número de oxigênios não-ligados na estrutura vítrea. A eficiência quântica de todos os vidros investigados diminuiu com a concentração, o que pode ser explicado pela maior geração de calor no interior da amostra devido à transferência de energia entre os íons TR. Para os vidros calcinados em função do tempo (2,5% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a eficiência quântica foi  $\sim 0,24 \pm 0,02$ , ou seja, menor do que o valor de  $0,35 \pm 0,01$  obtido para o vidro LSCAS-CFV (2,5% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Acreditamos que as diferentes matérias-primas utilizadas para o preparo das amostras tenham influenciado essas medidas.

Portanto, como perspectiva futura, pretendemos preparar amostras de vidros LSCAS dopadas com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando matérias-primas iguais, para que seja possível realizar uma análise sistemática sobre os estados de valência e os parâmetros estruturais dos vidros LSCAS fabricados pelos métodos de FVD e CFV.

Utilizando a técnica de XANES identificamos que a coordenação do íon Ti está presente nos vidros LSCAS numa simetria octaédrica distorcida, e em dois estados de valência: Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup>, entretanto, não foi possível determinar a proporção de cada um deles. A presença das duas fases, rutilo e anatase, no dopante TiO<sub>2</sub> usado para a preparação das amostras de vidros LSCAS, inviabilizou a realização das análises de EXAFS, já que não chegamos a um consenso sobre qual dos padrões de TiO<sub>2</sub> seria mais indicado para extrair as informações cristalográficas a serem utilizadas nos cálculos teóricos das oscilações EXAFS. Contudo, pretendemos continuar investigando o sistema vítreo LSCAS dopado TiO<sub>2</sub> a fim de realizar uma análise criteriosa dos parâmetros estruturais fornecidos por EXAFS.

## 6 – Referências

- AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro, in CETEV - Centro Técnico De Elaboração Do Vidro, 2000.
- AKSENOV, V. L. et al. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams. *Crystallography Reports*, v. 51, p. 908-935, 2006.
- ANDRADE, A. A. C. Aplicações da técnica de Lente Térmica e Z-Scan ao estudo de sólidos dopados. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2002.
- ANDRADE, A. A. et al. Thermal lens measurements of fluorescence quantum efficiency in Nd<sup>3+</sup>-doped fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 284, p. 255-260, 2001.
- ANDRADE, A. A. et al. Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by thermal lens spectrometry. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3624-3627, 2006.
- ANDRADE, L. et al. Spectroscopic assignments of Ti<sup>(3+)</sup> and Ti<sup>(4+)</sup> in titanium-doped OH(-) free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti<sup>(3+)</sup> ions. *Physical Review B*, v. 78, p. 224202, 2008.
- BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-mismatched thermal Lens determination of temperature-coefficient of optical-path length in soda lime glass at different wavelenghts. *Journal of Applied Physics*, v. 75, p. 3732-3737, 1994.
- BARBASOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. 1<sup>a</sup> ed: McGraw-Hill Comp, 1997.
- BASAVAPOORNIMA, C. et al. Effect of high pressure on photoluminescence properties of Eu<sup>(3+)</sup> K-Ba-Al-fluorophosphate glasses. *Journal Alloys and Compounds*, v. 509, p. 1172-1177, 2011.
- BATISTA, H. J. Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos. Tese de doutorado. Recife. 2003.
- BEADERN, J. A.; BURR, A. F. Reevaluation of X ray atomic energy levels. *Reviews of modern physics*, v. 39, p. 125-142, 1967.
- BERRY, A. J.; O'NEILL, H. S. C. A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses. *American Mineralogist*, v. 89, p. 790-798, 2004.
- BISWAS, A. et al. Er<sup>3+</sup>-doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for optical signal amplification at 1.5  $\mu$  m. *Applied Physics Letters*, v. 82, p. 2389, 2003.



- BROWN, G. E. J.; FARGES, F.; CALAS, G. X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. In *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*. Review Mineral, v. 32, p. 317-409, 1995.
- BROWN, G. et al. X-ray absorption spectroscopy and its applications in Mineralogy and Geology. In: HAWTHORNE, F. *Spectroscopic methods in mineralogy and spectroscopy*. Washington, DC.: Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, v. 18, 1988. Cap. 11, p. 431-512.
- BRUM, A. J. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. São Paulo em Perspectiva, v. 16, n. 4, p. 48-56, 2002.
- BRUNOLD, T. C.; GUDEL, H. U. Near-infrared emission from  $\text{MnO}_2^{-4}$  in various host lattices. *Chemical Physics Letters*, v. 249, p. 77-80, 1996.
- BUNKER, G. XAFS Class Notes, 1983a. Disponível em: <http://sparky.csrii.iit.edu/xafsdocs>. Acesso em: 1 mar. 2009.
- BUNKER, G. XAFS Class Notes. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, v. 207, p. 437-444, 1983b.
- BURDEN, R.; FAIRES, J. *Análise Numérica*. São Paulo: Editora Thomsom, 2003.
- CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A, 2002.
- CARNALL, W. T. et al. A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single-Crystal  $\text{LaF}_3$ . *Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 3443-3457, 1989.
- CÉSAR, J. C.; VICENTIN, F. C. .; TOLENTINO, H. C. N. Aplicação de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, p. 363-377, 2000.
- CHEN, G. et al. Study of structural changes in amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  by EXAFS under in situ laser irradiation. *Solid State Commun*, v. 120, p. 149-153, 2001.
- CHOI, Y. et al. Oxidation state and local coordination of chromium dopant in soda-lime-silicate and calcium-aluminate glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 329, p. 370-376, 2000.
- CICCONI, M. et al. Europium structural environment in a sodium disilicate glass by XAS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, p. 1749-1753, 2010.

- CLARK-BALDWIN, K. et al. The limitations of X-ray absorption spectroscopy for determining the structure of zinc sites in proteins. When is a tetrathiolate not a tetrathiolate? American Chemical Society, v. 120, p. 8401-8409, 1998.
- CONRADSON, D. XAFS - A Technique to Probe Local Structure. Los Alamos Science, v. 26, p. 422-435, 2000.
- CRAMER, S. P. In: KONINGBERGER, D. C.; PRINS, R. X-ray Absorption Spectroscopy. New York: Wiley, v. 92, 1988. p. 257-320.
- DAVY, J. R. Development of calcia-alumina glasses for use in the infrared spectrum. Sheffield: Glass Technology, v. 16, 1978. p.32-36.
- DAVY, J. R. Glass Technology. 2: ed., v. 19, p.32, 1978.
- DE SOUZA, D. F. et al. Energy transfer and the 2.8- $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped low silica content calcium aluminate glasses. Physical Review B, v. 62, p. 3176, 2000.
- DIAGONNET, M. J. F. Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers. New York: Marcel Dekker, 1993.
- DOUALAN, J. et al. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8  $\mu\text{m}$ . Optical Materials, v. 24, p. 563, 2003.
- ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. New Journal of Chemistry, v. 35, p. 1165-1176, 2011.
- FARGES, F. Coordination of  $\text{Ti}^{4+}$  in silicate glasses: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K edge. American Mineralogist, v. 82, p. 36-43, 1997.
- FARGES, F.; BROWN JR, G. E.; REHR, J. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts.1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 3023-3038, 1996.
- FARNAN, I. et al. Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses. Nature, v. 31 - 35, p. 358, 1992.
- FERRET, T. et al. Orbital-collapse effects in photoemission from atomic Eu. Physical Review A, v. 34, p. 2858-2864., 1986.
- FISHER, D. W. X ray band spectra and molecular-orbital structure of rutile  $\text{TiO}_2$ . Physical Review B, v. 5, p. 4219-4225, 1972.
- FLORENCE, J. M.; GLAZE, F. W.; BLACK, M. H. Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses. Journal of research of the national bureau of standards, v. 55, p. 231-237, 1955.

- FOX, K.; FURUKAWA, T. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. *Journal of Chemical Physics*, Tennessee, v. 75, n. 7, p. 3226-3237, 1981.
- FRICKE, H. The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium. *Physical Review*, v. 16, p. 202-2015, 1920.
- GAN, F. *Laser materials*. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific, 1995.
- GASKEL, P. H. Structure and properties of glasses-how far do we need to go? *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 222, p. 1-12, 1997.
- GEORGE, G. et al. L-Edge spectroscopy of molybdenum compounds and enzymes. *Journal of the American Chemistry Society*, v. 112, p. 2541-2548, 1990.
- GOLDSCHMIT, V. *Skrifter norske videnskaps*. Oslo: matematishi-Naturwiss. Klasse 1, v. 7, 1926.
- GORDON, J. P. et al. Long transient effects in lasers with inserted liquids samples. *American Physics Society*, v. 9, p. 501, 1964.
- GORDON, J. P. et al. Long transient effects in Lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, v. 1, p. 36, 1965.
- GOSH, P.; PRIOLKAR, K. R.; PATRA, A. Understanding the local structures of Eu and Zr in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  oxide and coated  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals by EXAFS study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 571-578, 2007.
- GREAVES, G. N. *Sen. S.Adv. Phys*, v. 1, p. 56, 2007.
- GREENWOOD, N. N. *Chemistry of the Elements*. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Butterworth Heinemann, 1997.
- GRUNES, L. A. Study of the K edge of 3d transitions metals in pure and oxide form by X-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, v. 27, p. 2111-2131, 1983.
- HASHIMOTO, T.; NASU, H.; KAMIYA, K. *Journal of American Ceramic Society*, v. 89, p. 2521-2527, 2006.
- HECKMANN, H. et al. Crystallographic structure of cobalt films on Cu(001): elastic deformation to a tetragonal structure. *Surface Science*, v. 62-72, p. 312, 1994.
- HERENTRAUT, D.; POLLNAU, M.; KÜCK, S. Epitaxial growth and spectroscopic investigation of  $\text{BaSO}_4:\text{Mn}^{6+}$  layers. *Applied Physics B*, v. 75, p. 59-62, 2002.
- HERTZ, G. Z. Über die absorptionsgrenzen in der L-serie. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 3, p. 19-25, 1920.

- HIGBY, P. L. et al. Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 126, p. 209-215, 1990.
- HOLLA, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 327-336.
- HU, X. et al. Preparation and luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$  xerogels. *Optical Materials*, v. 29, p. 1327–1331, 2007.
- HUFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. New York: Academic Press, 1978.
- HUND, F. *Linienpektren und periodisches system der Elemente*. Berlin: Springer, 1927.
- INCOPERA, F. et al. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 6. ed. Chinchester: John Wiley, 2006.
- JACINTO, C. et al. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3582–3597, 2006.
- JACINTO, C. et al. Thermal lens and heat generation of Nd:YAG lasers operating at 1.064 and 1.34  $\mu\text{m}$ . *Optics Express*, v. 16, p. 6317-6323, 2008.
- JAKLEVIC, J. et al. Fluorescence detection of exafs: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films. *Solid State Commun*, v. 23, p. 679-682, 1977.
- JALILEHVAND, F. *Structure of hydrated ions and cyanide complexes by x-ray absorption spectroscopy*. PhD Thesis. Department of Chemistry. Royal Institute Technology. Stockholm. 2000.
- KAM, C. H.; BUDDHUDU, S. Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}:\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-YF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$  glasses. *Physica B*, v. 344, p. 182-189, 2004.
- KANO, T.; KINAMERI, K.; SEKI, S. A red phosphor of high lumen equivalent  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . *Journal of The Electrochemical Society*, v. 129, p. 2296, 1982.
- KAWAI, J. *Absorption techniques in x-ray spectrometry*. Chishester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. p. 13288-13315.
- KINCAID, B.; EINSENBERGER, P. Synchrotron Radiation Studies of the K-Edge Photoabsorption Spectra of Kr,  $\text{Br}_2$ , and  $\text{GeCl}_4$ : A Comparison of Theory and Experiment. *Physical Review Letters*, v. 34, p. 1361-1964, 1975.

- KIRBY, J. et al. State of manganese in the photosynthetic apparatus. 2. X-ray absorption edge studies on manganese in photosynthetic membrane. *Journal of the American Chemical Society*, v. 103, p. 5537-5542, 1981.
- KISHIMOTO, Y. et al. Blue light emission from  $\text{Eu}^{2+}$  ions insol-gel-derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses. *Journal of Luminescence*, v. 129, p. 1055-1059, 2009.
- KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. 2. ed. New York: John Wiley & Son, 1989.
- KONINGSBERGER, D. C. et al. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, v. 10, p. 143-155, 2000.
- KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. *X-ray absorption: principles, Applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. New York: Wiley interscience publication, 1988.
- KRILL, G. J. *Phys. Colloques*. C8-907-C8-914. 1986.
- KRONIG, R. Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 70, p. 317-323, 1931.
- KRONIG, R. Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren. III. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 75, p. 468-475, 1932.
- LE FEVRE, P. et al. Adsorption site, growth, and structure of Co on Cu(111) determined by multiple-scattering analysis of x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, v. 52, p. 11462-11466, 1995.
- LEBEDEVA, G. A. Formation of a liquation structure in titanium-containing aluminosilicate glass. *Glass and Ceramics*, v. 65, p. 9-10, 2008.
- LEE, P. A. et al. Extended x-ray absorption fine structure—its strengths and limitations as a structural tool. *Reviews of Modern Physics*, v. 53, p. 769-806, 1981.
- LEE, P. A.; PENDRY, J. P. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, v. 11, p. 2795-2911, 1975.
- LEITE, R. et al. Low absorption measurement by means of the thermal lens effect using an He-Ne laser. *Applied Physics Letters*, v. 5, p. 141-143, 1964.
- LIMA, S. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, p. 215-227, 2000.

- LIMA, S. et al. High values of gain cross section and luminescence quantum efficiency in OH-free  $Ti^{3+}$ -doped low-silica calcium aluminosilicate glass. *Optics Letters*, v. 35, p. 1055-1058, 2010.
- LIMA, S. M. Aplicações da técnica de lente térmica em materiais ópticos. Tese de Mestrado. São Carlos: USP. 1999.
- LIN, H. et al. Infrared and visible fluorescence in  $Er^{3+}$ -doped gallium tellurite glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 398, p. 146-150, 2004.
- LIU, G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Berlin: Tsinghua University Press and Springer- Verlag berlin Heidelberg, 2005.
- LNLS. : LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON, Campinas-SP. Disponível em: <<http://www.lnls.br>>. Acesso em: ago. 2011.
- LOEWENSTEIN, W. The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, v. 39, p. 92, 1954.
- LOURENÇO, S. et al.  $Eu^{3+}$  photoluminescence enhancement due to thermal energy transfer in  $Eu_2O_3$ -doped  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $PbO_2$  glasses system. *Journal of Luminescence*, v. 131, p. 850-855, 2011.
- LYTLE, F. W. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended x-ray absorption fine structure. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 6, p. 123-134, 1999.
- MAGNAN, H. et al. Structure of thin metastable epitaxial Fe films on Cu(100): Reconstruction and interface ordering by coating. *Physical Review B*, v. 67, p. 859–862, 1991.
- MAIA, S. B. O vidro e sua fabricação, Rio de Janeiro, n. Iterciência, 2003.
- MARIMUTHU, K. et al. Structural and Spectroscopic investigations on  $Eu^{3+}$  doped alkali fluoroborate glasses. *Solid State Sciences*, v. 11, p. 1297-1302, 2009.
- MCCLEVERTY, J. *Chemistry of the first-row transition metals*. Pergamon: University Oxford Press, 1999.
- MCKALE, A. G. et al. Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 110, p. 3763-3768, 1988.
- MEARS, R. et al. Neodymium-doped silica single-mode fibre lasers. *Electronics Letters*, v. 21, p. 738-740, 1985.

- MINISCALCO, W. J. In Rare earth doped fiber lasers and amplifiers. Stanford: Stanford university press, 1993. p. 19.
- MOESGAARD, M. et al. Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 4471-4483, 2010.
- MOLINA, C. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como matrizes para compostos foto/eletroluminescentes de íons lantanídeos. Tese de doutorado.. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2003.
- MORAIS, D. C. *Calculo Numérico Computacional, Teoria e Prática*. 2ª. ed. São Paulo: Atlas, 1994.
- MORINAGA, K.; YOSHIDA, H.; TAKEBE, H. Compositional dependence of absorption-spectra of  $Ti^{3+}$  in silicate, borate, and phosphate glasses. *Journal of the American Chemistry Society*, v. 77, p. 3113-3118, 1994.
- MOULTON, P. F. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 3, p. 125, 1986.
- NAKAMATSU, H.; MUKOYAMA, T.; ADACHI, A. Theoretical X-ray Absorption Spectra of SF<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>S. *Journal of Chemical Physics*, v. 95, p. 3167-3174, 1991.
- NEVVILLE, M. IFEFFIT, 2009. Disponível em: <[Http://cars.chicago.edu/feffit/refman/node142.html](http://cars.chicago.edu/feffit/refman/node142.html)>. Acesso em: 11 dezembro 2011.
- NEVVILLE, M.; LIVIQ, P. Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Physical Review B*, v. 47, p. 14126-14131, 1993.
- NEVVILLE, M.; RAVEL, B. IFEFFIT- XAFS Analysis using Ifeffit. Apresenta as discussões da comunidade científica sobre as análises de XAS., 2008. Disponível em: <<http://www.mail-archive.com/ifeffit@millenia.cars.aps.anl.gov/msg01329.html>>. Acesso em: 30 novembro 2011.
- NOVATSKI, A. Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com  $Ti^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  para a geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente. Tese de Doutorado. Maringá-PR. 2009.
- ONODA, G. Y.; BROWN, S. D. Low silica glasses based on calcium aluminates. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 53, p. 311-316, 1970.
- PEI, Z.; ZENG, Q.; SU, Q. The application and a substitution defect model for  $Eu^{3+}$  -  $Eu^{2+}$  reduction in non-reducing atmospheres in borates containing  $BO_4$  anion groups. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, p. 9-12, 2000.
- PENG, M. et al. Study on the reduction of  $Eu^{3+}$  -  $Eu^{2+}$  in  $Sr_4A_{11}4O_{25}$ : Eu prepared in air atmosphere. *Chemical Physics Letters*, v. 371, p. 1-6, 2003.

- PENNER-HAHN, J. E. X-ray Absorption Spectroscopy. In: MCCLEVERTY, J. A.; MEYER, T. J. Comprehensive Coordination Chemistry II. Toronto: Lever, A.B.P., v. 2, 2003. p. 159-186.
- PIAMONTEZE, C. Vizinhança química de Érbio em a-Si:H. Dissertação de mestrado. IFGW-Unicamp. Campinas. 2000.
- PINHEIRO, C. et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>. Applied Physics A A, v. 77, p. 81-85, 2003.
- PIZANI, P. et al. Photoluminescence of disordered ABO<sub>3</sub> perovskites. Applied Physics Letters, v. 77, p. 824-826, 2001.
- Q. ZHANG, X. L. Y. Q. Q. D. J. R. Q. Z. J. Q. C. Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere. Opticl Materials, v. 32, p. 427-431, 2010.
- QI, Z. et al. Local structure of nanocrystalline Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu studied by X ray absorption Spectroscopy. Journal of Physical Chemistry C, v. 11, p. 1945-1950, 2007.
- RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, v. 12, p. 537-541, 2005.
- REE, M. Overview of synchrotron radiation. In: AOFSSRR SCHOOL,3. Spring-8, Japan, 2009. Disponível em: <<http://cheiron2009.spring8.or.jp/lecture.html>>. Acesso em: 15 ago. 2011.
- REHR, J. J.; ALBERS, R. C Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. Physical. Review. B , v. 41, p. 8139, 1990.
- REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. Reviews of Modern Physics, v. 72, p. 621-654, 2000.
- REHR, J. J.; ALBERS, R. C.; SABINSKY, S. I. High-order multiple-scattering calculations of x-ray-absorption fine structure. Physical Review Letters, v. 69, p. 3397-3400, 1992.
- REHR, J. J.; ANKUDINOV, A. L. Progress in the theory an interpretation of xanes. Coordination Chemistry Review, v. 249, p. 131-140, 2005.
- RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals. Physical Review , v. 174, p. 429-438, 1968.



- ROY, F. et al. "48% power conversion efficiency in single pump gain-shifted thuliumdoped fibre amplifier. *Electronics Letters*, v. 37, p. 943-945, 2001.
- RUNGE, P. K.; TRISCHITTA, P. R. *Undersea lightwave communications*. New York: IEEE Press, 1986.
- RUSSELL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4613-4635, 2004.
- SAMPAIO, J. A. *Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo-USP. São Carlos. 2001.
- SAMPAIO, J. A.; GAMA, S. EXAFS investigation of local structure of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in low-silica calcium aluminate glasses. *Physical Review B*, v. 69, p. 104203 1-7, 2004.
- SAMPAIO, J. et al. Study on the observation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, p. 1-5, 2010.
- SAYERS, D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. *Physical Review Letters*, v. 27, p. 1204-1207, 1971.
- SCHUMAKER, L. L. *Spline functions: basic theory*. 3<sup>a</sup>. ed. Vanderbilt University, Tennessee: Cambridge Mathematical Library, 2007.
- SCHWARTZ, V. et al. Structural investigation of Au catalysts on  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  supports: nature of the local structure of Ti and Au atoms by EXAFS and XANES. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 17322-17332, 2007.
- SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Applied Optical*, v. 21, p. 1663-1669, 1982.
- SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser-induced mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*, v. 2-3, p. 385-396, 1992.
- SHEN, J.; SNOOK, R. D. A radial finite-model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite-model. *Journal Applied Physics*, v. 73, p. 5286-5288, 1993.
- SHEN, J.; SOROKA, A. J.; SNOOK, R. D. Model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection. *Journal of Applied Physics*, v. 78, p. 700-708, 1995.

- SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. E. The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia. *American Journal of Science*, v. 28, p. 293-333, 1909.
- SOTT, R. A. Measurement of metal-ligand distances by EXAFS. *Methods Enzymol*, v. 117, p. 414-459, 1985.
- STEIMACHER, A. Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ . Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para obtenção do título de Doutor em Física. Maringá. 2008.
- STERN, E. A. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, v. 10, p. 3027-3037, 1974.
- STOYANOV, E.; LANGENHORST, F.; STEINLE-NEUMANN. *American Mineralogist*, v. 90, p. 577-586, 2007.
- STÜHR, J.; SETTE, F.; JOHNSON, A. L. Near-edge X-ray-absorption fine-structure studies of chemisorbed hydrocarbons: bond lengths with a ruler. *Physical Review Letters*, v. 53, p. 1684-1687, 1984.
- SUDO, S. *Optical Fiber Amplifiers: Materials, Devices, and Applications*. Boston: Artec House, 1997.
- TEO, B. K. *EXAFS: Basic principles and data-analysis*. New York: Springer-Verlag, 1986.
- TEO, B.; LEE, P. A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 101, p. 2815-2832, 1979.
- URQUHART, P. Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers, 135, 1988. 385-407.
- VAN PIETERSON, L. Charge transfer and  $4f^N-4f^{N-1}5d$  luminescence of lanthanide ions. Tese de doutorado. Netherlands. 2001.
- VARGA, G. Teste de modelo estatísticos para estrutura a termo no brasil. *Revista Brasileira de Economia*, v. 63, p. 361-394, 2009.
- VILA, F. et al. Dynamic structure in supported Pt nanoclusters: Real-time density functional theory and x-ray spectroscopy simulations. *Phys. Rev. B*, v. 78, n. 12, p. 121404, 2008.
- VILLAIN, O.; GALOISY, L.; CALAS, G. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, p. 2228-2234, 2010.

- WARREN, B. E. X-ray determination of the structure of glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 17, p. 249, 1934.
- WAYCHUNAS, G. A. *American Mineralogist*, v. 72, p. 89-101, 1987.
- WEI, S. et al. XAFS Application in Condensed Matters, 2006. Disponível em: <[http://www.paper.edu.cn/index.php/default/advanced\\_search/resultQuickSearch?type=0&judge=0&filename=xafs](http://www.paper.edu.cn/index.php/default/advanced_search/resultQuickSearch?type=0&judge=0&filename=xafs)>. Acesso em: 1 set. 2011.
- WENDE, H. Recent advances in x-ray absorption spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, v. 67, p. 2105-2181, 2004.
- WILSON, K. et al. Extended x-ray absorption fine structure from hydrogen atoms in water. *Physical Review Letters*, v. 85, p. 4289-4292, 2000.
- WONG, J.; ANGELL, C. A. *Glass structure by spectroscopy*. New York: Dekker, 1976.
- WRIGHT, A. C.; LEADBETTER, A. J. Diffraction studies of glass structure. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 17, p. 122-145, 1976.
- YANG, X. et al. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 1172-1174, 2008.
- YANO, J.; YACHANDRA, V. K. X-ray absorption spectroscopy. Special issue, "basics and applications of biophysical techniques in photosynthesis and related processes". *Photosynthesis Res.*, 2009. (In Press).
- ZABINSKY, S. et al. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, v. 52, p. 2995-3009, 1996.
- ZABINSKY, S. I. Multiple scattering theory of XAFS. PhD thesis of University of Washington, 1993.
- ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- ZHANG, Q. et al. Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere. *Optical Materials*, v. 32, p. 427-431, 2010.



## *Apêndice B*

### **Monocromador e Fendas da Linha de Luz D08B-XAS2**

O monocromador da linha D08B-XAS2 DO LNLS é constituído por dois monocristais de silício, cortados na direção dos planos cristalinos (111), que selecionam qualquer energia do intervalo de 3 KeV a 12 KeV. O primeiro cristal seleciona a energia desejada e o segundo redireciona o feixe numa direção paralela ao feixe incidente.

A rotação do monocromador permite selecionar a energia desejada através da condição de difração de Bragg, escrita em termos de energia:

$$E = \frac{hc}{2d\sin(\theta)} \quad (\text{B.1})$$

onde  $d$  é a distância interplanar,  $c$  a velocidade da luz e  $h$  a constante de Planck.

A resolução em energia das medidas de XAS é afetada pelo erro na distância interplanar, por isso utiliza-se cristais de alta qualidade como monocromadores. O ângulo  $\theta$  também é uma provável fonte de erro que prejudica a resolução em energia, de modo que, quanto maior é a divergência  $\Delta\theta$  do feixe sobre o monocromador pior é a resolução em energia. Com o intuito de coletar o maior número de fótons, a fenda antes do monocromador é aberta ao máximo. Porém, devido à divergência angular dos raios X sobre o monocromador, há um espalhamento do feixe em energias na direção vertical, e conseqüentemente, a resolução é prejudicada (KNOLL, 1989).

A abertura mais adequada para a fenda pode ser escolhida ao realizar duas varreduras em energia ao redor da borda de absorção de um elemento químico, de modo que, as aberturas das fendas sejam diferentes para cada uma delas. A abertura das fendas deve ser alterada até que uma mudança na resolução entre as varreduras seja observada. A escolha pelo tamanho da abertura das fendas estará clara, à medida que a intensidade dos picos de absorção ao redor da borda for comprometida. Na prática, em baixas energias, é mais conveniente abrir bastante a fenda posicionada antes do monocromador (aproximadamente 2 mm) e usar somente a fenda que fica após do monocromador para definir a resolução. A dimensão horizontal das fendas normalmente é determinada pelo tamanho da amostra, desta forma, o deslocamento horizontal da amostra não é um fator crítico.

## Apêndice C

### Medidas de XAS nos modos de Transmissão e Fluorescência

#### C.1 - O modo transmissão

O modo de transmissão é um método muito simples aplicado para medir o coeficiente de absorção de uma dada amostra. Neste experimento a amostra é alinhada perpendicularmente ao feixe de raios X, este esquema pode ser visualizado na Figura C.1.

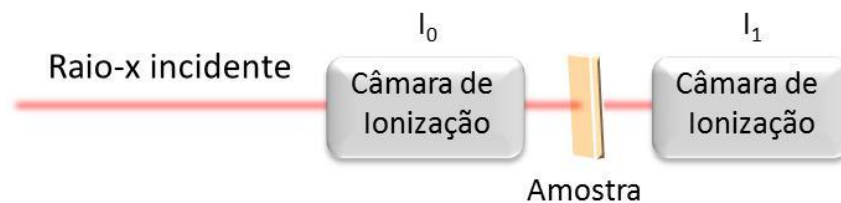


Figura C.1: Esquema experimental do modo transmissão.

Ao atravessar a amostra, o feixe tem sua intensidade  $I$  atenuada por uma quantidade que é determinada pelas características de absorção do material que está sendo irradiado. Para um comprimento de caminho  $dx$ , a radiação através do material diminui por uma quantidade  $dI$  dada por (KONINGSBERGER,., *et al.*, 2000):

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (C.1)$$

onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente. A integração desta equação resulta na lei de Beer-Lambert:

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (C.2)$$

sendo  $I_t$  a intensidade transmitida do feixe de raios X e  $I_0$  a intensidade incidente. A expressão acima pode ser definida como:

$$\mu(E) x = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (\text{C.3})$$

Os detectores utilizados para medir  $I_0$  e  $I_t$  são câmaras de ionização preenchidas com ar ou com outros gases inertes (como  $N_2$ , Ar, He, etc) como mostra a Figura C.2.

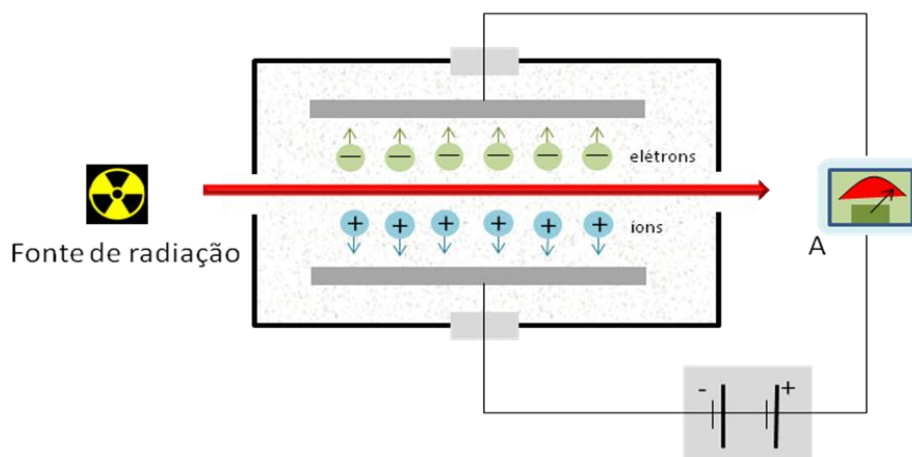


Figura C.2: Câmara de ionização.

Os raios X ao passar pelo gás ionizam parte de seus átomos, e os elétrons emitidos são capturados pelo terminal positivo. A corrente resultante é amplificada para posteriormente ser convertida em voltagem, que é lida e armazenada num computador como a medida da intensidade do detector (BEADERN e BURR, 1967; TEO, 1986).

A principal vantagem da câmara de ionização é a facilidade de manuseio. A escolha do gás ou da mistura de gases que vão ser inseridos dentro da câmara depende da energia e da absorção desejada do feixe incidente. Quanto maior a energia dos fótons de raios X, maior deve ser o número atômico dos átomos do gás, pois os raios X tornam-se mais penetrantes com o aumento da energia e, conseqüentemente, são menos absorvidos. Logo, aumentando o número atômico maior será a absorção do feixe (BROWN,., *et al.*, 1988).

Na prática, indica-se o produto  $\mu x \approx 3$  para o gás que irá preencher as câmaras de ionização (REHR e ALBERS, 2000). Entretanto, a intensidade da absorção pode ser diminuída por um conjunto de fatores experimentais, tais como a não homogeneidade das amostras, fluorescência das amostras, harmônicos, eficiência do detector com a variação da energia, etc. (JALILEHVAND, 2000).

A Figura C.3 mostra o gráfico  $I_1/I_0$  versus a energia incidente para diversos gases.

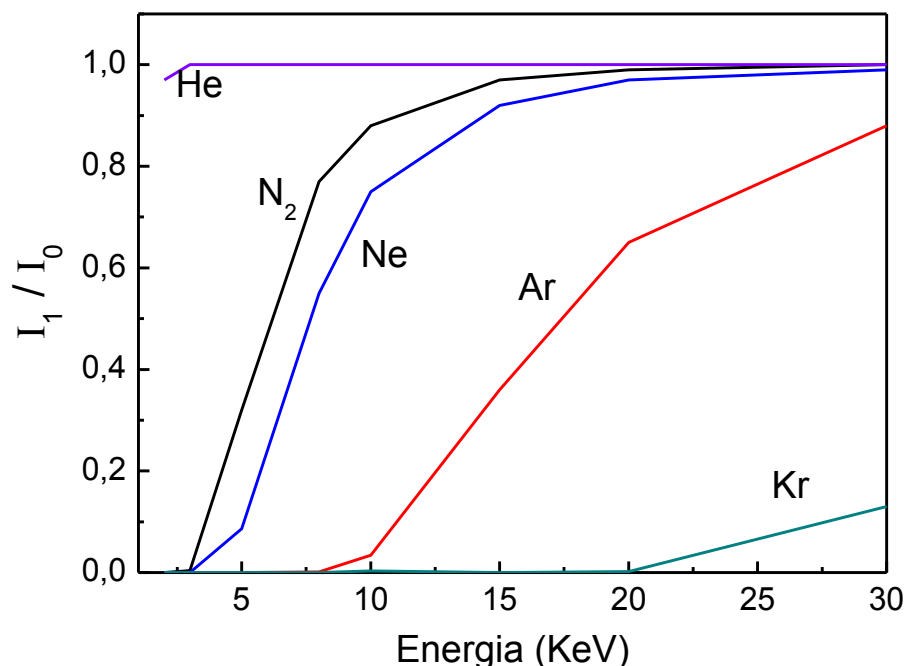


Figura C.3:  $I_1/I_0$  em função da energia para diferentes gases inseridos numa câmara de ionização de 30 cm. Fonte: <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/mes/xafs/index.html>.

Alguns cuidados devem ser tomados ao realizar medidas no modo de transmissão, o processo de decaimento do fotoelétron por fluorescência torna a amostra uma fonte secundária de raios X. Por isso quando a amostra é colocada muito próxima às câmaras de ionização  $I_0$  e  $I_1$ , fótons de raios X podem entrar nelas. Se entrar em  $I_1$  a intensidade dos fótons transmitidos aumentará e provocará a diminuição na absorção medida,  $\log(I_0/I_1)$ . Na câmara  $I_0$  os fótons adicionais podem aumentar a absorção medida e então, provocar um aumento na amplitude do sinal EXAFS. A fim de evitar tais efeitos, a amostra é mantida distante das câmaras (KONINGSBERGER e PRINS, 1988; JALILEHVAND, 2000).

Geralmente no modo transmissão é utilizado para amostras concentradas. Quando menos do que 3% da absorção total da amostra é do elemento estudado, a razão sinal-ruído diminui muito nos experimentos no modo de transmissão, nessas situações, a razão sinal ruído é maior nos experimentos por fluorescência. Por isso, o experimento de XAS no modo de fluorescência se aplica a sistemas diluídos onde a precisão da medida é limitada pelo número de átomos absorvedores (JAKLEVIC,., *et al.*, 1977).



## C.2 - O modo fluorescência

Como já discutido anteriormente, em alguns casos, é mais vantajoso medir a absorção de raios X pelo modo fluorescência. Na Figura C.4 está esquematizado o arranjo experimental para uma medida de fluorescência.

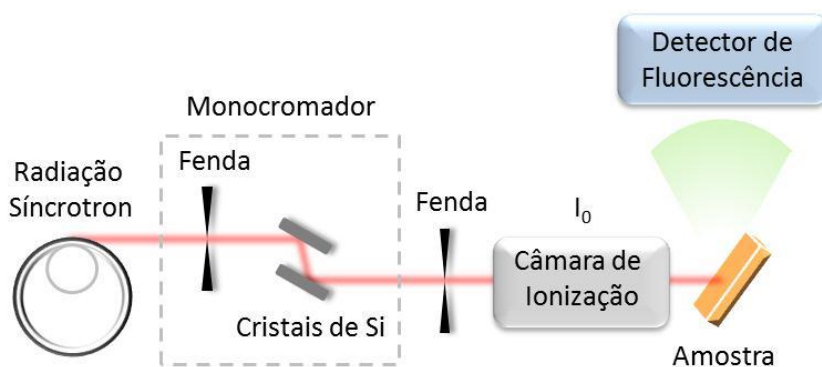


Figura C.4: Esquema experimental de fluorescência.

Quando a energia de raios X é suficiente, o átomo emite um elétron, criando um buraco. O estado excitado do átomo, dura aproximadamente  $10^{-15}$  s. Durante o processo de relaxamento outro elétron de um nível mais energético ocupa o buraco deixado.

A energia em excesso é liberada por diferentes mecanismos, via emissão de fótons (fluorescência) ou via processo não radiativo pela ejeção de elétrons Auger, ilustrados na Figura C.5. Estes fenômenos competem entre si e são dependentes do número atômico do átomo alvo. O processo Auger é dominante para elementos leves ( $Z < 20$ ) enquanto que, para elementos mais pesados, o decaimento por fluorescência é mais provável (KONINGSBERGER e PRINS, 1988).

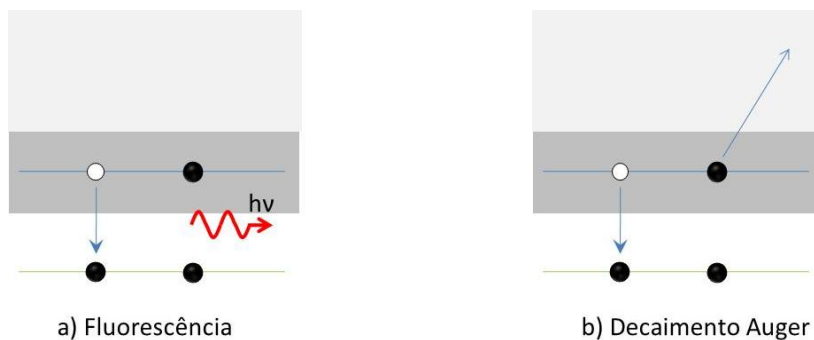


Figura C.5: Processos de decaimento por (a) fluorescência e (b) elétrons Auger.

As possíveis transições fluorescentes no átomo são nomeadas como ilustra a Figura C.6. Uma emissão K surge a partir dos níveis  $n \geq 2$  para  $n = 1$ . Uma emissão L surge a partir de transições de  $n \geq 3$  para  $n = 2$ , e assim por diante.

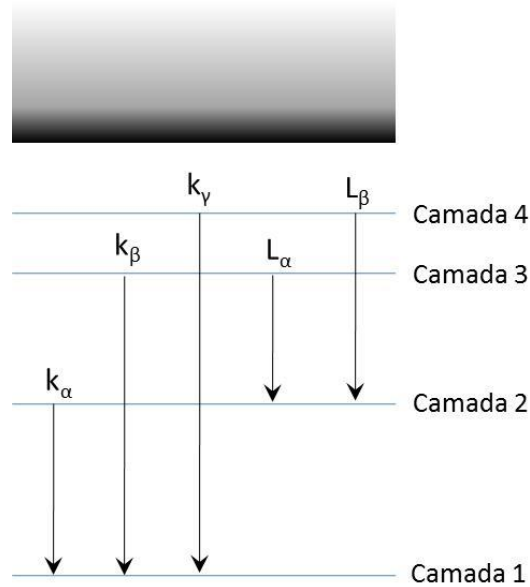


Figura C.6: Linhas de emissão de raios X. A nomenclatura usual para as linhas de emissão consecutivas K e L são mostradas.

A intensidade da fluorescência normalmente é medida por um detector de estado sólido de germânio, este dispositivo pode ser visto na Figura C.7.



Figura C.7: Detector de germânio normalmente utilizado nas medidas de fluorescência. Ele deve ser mantido resfriado com nitrogênio líquido (reservatório criogênico ao lado do detector).

O detector de germânio é formado por 15 canais, sendo o canal central responsável por 50 % de todo o sinal de fluorescência obtido. A capacidade de contagem dos dados de um detector de estado sólido é de aproximadamente 40.000 contagens/s, podendo ser usados para o estudo de amostras com concentrações abaixo de ppm (PIAMONTEZE, 2000).

Os detectores de estado sólido de germânio possuem a grande vantagem de serem capazes de medir todo o espectro de fluorescência dos raios X e de identificar outros elementos na amostra.

A discriminação em energia é importantíssima, pois permite suprimir outras linhas de fluorescência e coletar somente as linhas de fluorescência de interesse. Isso permite diminuir bruscamente a intensidade de fundo de escala e aumentar a razão sinal/ruído (PIAMONTEZE, 2000). A Figura C.8 mostra dois espectros medidos no modo fluorescência e transmissão, respectivamente.

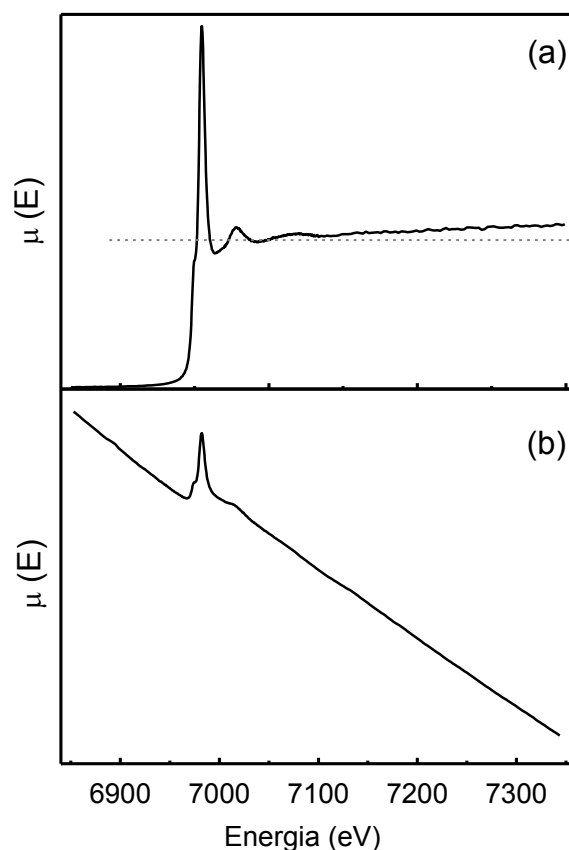


Figura C.8: Espectro de absorção na borda  $L_3$  do európio para o vidro aluminato de cálcio dopado com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . a) Medida por fluorescência, b) transmissão. A linha tracejada no espectro de fluorescência foi utilizada para facilitar a visualização do aumento da fluorescência com a energia.

O aumento do background no experimento de fluorescência é devido à diminuição da absorção de raios X que geralmente ocorre com o aumento de energia incidente. Sendo assim, o feixe penetrará mais profundamente aumentando o volume efetivo da amostra, conseqüentemente, mais raios X fluorescentes serão produzidos e detectados.

## Apêndice D

### Splines

De qualquer curso de análise numérica, sabe-se que a classe de polinômios algébricos do tipo:

$$P_n(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0 \quad (\text{D.1})$$

em que  $n$  é um inteiro não-negativo e  $a_0, \dots, a_n$  são constantes, permite mapear os pontos disponíveis numa função tão próximo quanto for desejável (BURDEN e FAIRES, 2003).

Uma aproximação polinomial seccionada (*piecewise*), também conhecida como spline, tem sido muito usada para representar curvas de dados em diferentes áreas de conhecimento, tais como agricultura, economia, geofísica, meteorologia, entre outras (SCHUMAKER, 2007).

O procedimento para obter uma spline consiste em dividir o domínio de uma função em intervalos e construir uma aproximação polinomial de ordem relativamente baixa para cada um dos intervalos. Sendo assim, splines são definidas como sendo polinômios segmentados de grau “ $n$ ” cujos valores da função e suas primeiras “ $n-1$ ” derivadas passam continuamente nos pontos onde se juntam. As abscissas desses pontos de junção são chamadas de “nós” (MORAIS, 1994).

A interpolação por spline pode ser descrita como um conjunto de polinômios lineares, quadráticos ou cúbicos segmentados (VARGA, 2009).

O polinômio mais simples é o que gera uma interpolação linear, com dois termos e grau 1:

$$P_n(x) = a_n + b_n x \quad (\text{D.2})$$

A spline linear é considerada a mais simples, pois não permite que se interpole exatamente mais do que dois pontos. Contudo, podemos adicionar mais um grau ao polinômio para tornar mais suave a evolução da função aproximada, assim teremos um aproximação polinomial quadrática:

$$P_n(x) = a_n + b_n x + c_n x^2 \quad (\text{D.3})$$

Para a simulação da absorção atômica  $\mu_o$ , nos dados de EXAFS, é utilizada a spline cúbica, que é mais flexível e adequada para expressar funções que caracterizam a ocorrência de fenômenos complexos (ZABINSKY, 1993).

O polinômio que gera uma spline cúbica possui 4 termos e grau 3:

$$P_n(x) = a_n + b_n x + c_n x^2 + c_n x^3 \quad (\text{D.4})$$

A Figura D.1 ilustra a interpolação de um conjunto de pontos  $h(x)$  utilizando os métodos linear, quadrático e cúbico. Como pode ser observado neste exemplo, apenas a interpolação cúbica foi flexível o suficiente para passar pelos quatro pontos dos dados.

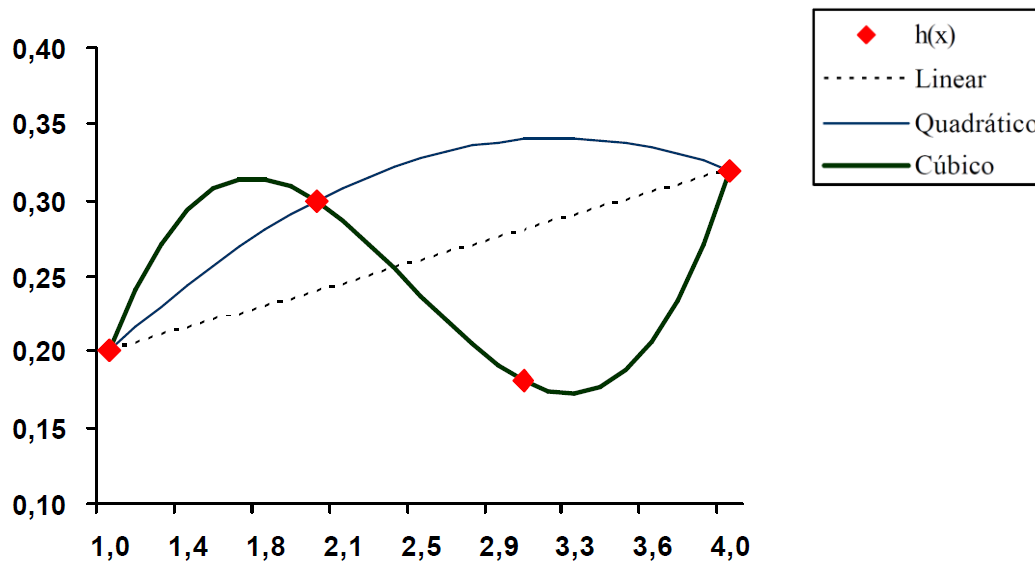


Figura D.1: Exemplo ilustrativo de interpolação linear, quadrática e cúbica (VARGA, 2009).

## Apêndice E

### Funções Janelas da Transformada de Fourier

As funções janelas usadas na Transformada de Fourier das oscilações EXAFS minimizam os efeitos de borda no início e no fim dos dados. Existem cinco funções janela opcionais que podem ser usadas no programa Artemis, são elas: Hanning, Kaiser-Bessel, Parzen, Welch e Seno, sendo as duas primeiras as mais usadas nas análises EXAFS (NEWVILLE, 2009).

Inicialmente, uma breve descrição dessas funções janela é fornecida na Tabela E.1. Em seguida, para efeito de comparação, os gráficos ilustrativos de cada função são mostrados na seguinte sequência: Hanning (Figura E.1), Parzen, (Figura E.2), Welch (Figura E.3), Seno (Figura E.4) e Kaiser-Bessel (Figura E.5).

Tabela E.1: Funções janelas da transformada de Fourier (NEWVILLE, 2009).

Função Janela	Descrição
Hanning	oscila conforme a função $\cos^2(k)$
Parzen	varia de forma linear com $k$
Welch	varia de forma linear com $k^2$
Seno	oscila conforme a função $\sin(k)$
Kaiser-Bessel	oscila conforme uma função de Bessel modificada

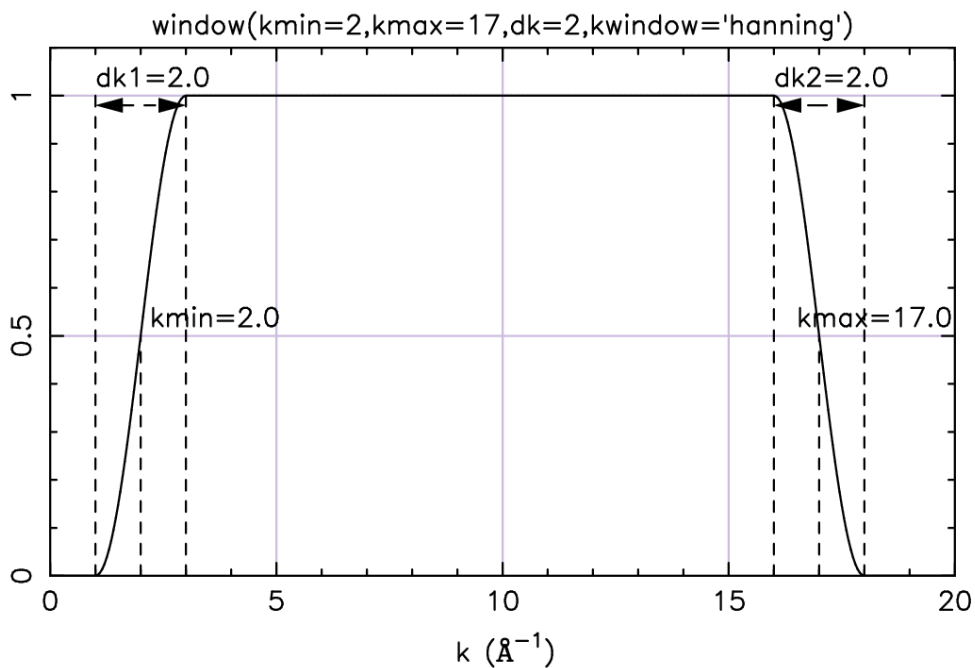


Figura E.1: Função janela Hanning na região  $2 \leq k \leq 17 \text{ \AA}^{-1}$ , com  $dk = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Nesta região  $dk$  a função oscila com  $\cos^2(k)$ .

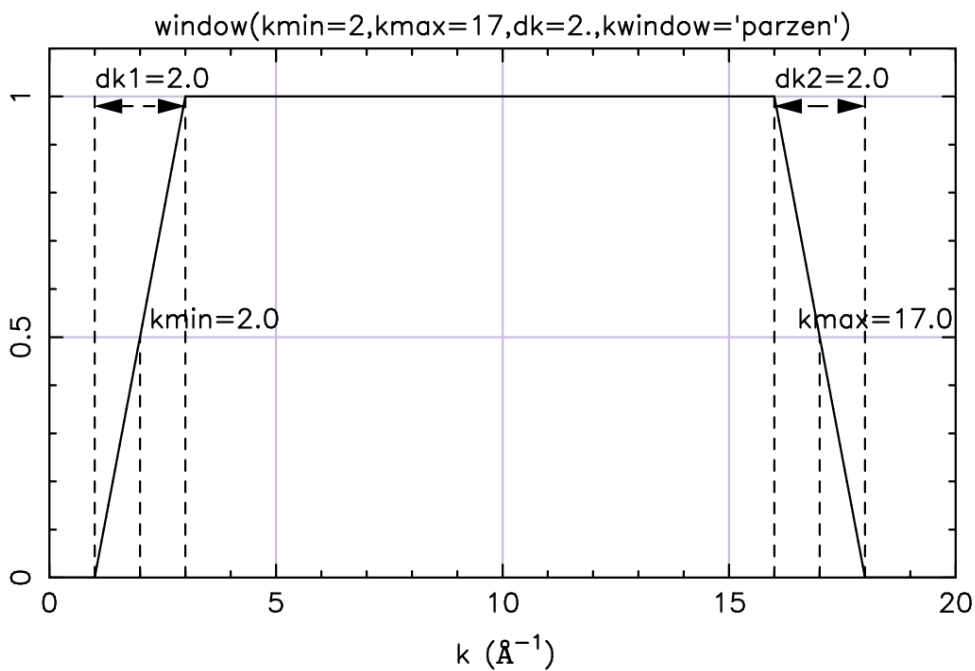


Figura E.2: Função janela Parzen na região  $2 \leq k \leq 17 \text{ \AA}^{-1}$ , com  $dk = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Nesta região  $dk$  a função varia linearmente com  $k$ .



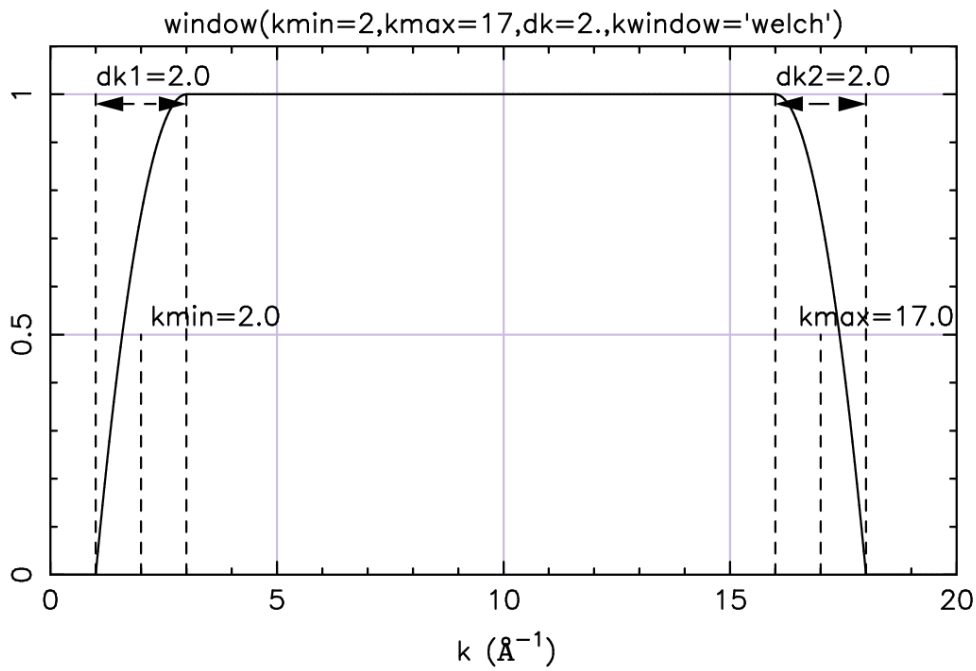


Figura E.3: Função janela Welch na região  $2 \leq k \leq 17 \text{ \AA}^{-1}$ , com  $dk = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Nesta região  $dk$  a função varia linearmente com  $k^2$ .

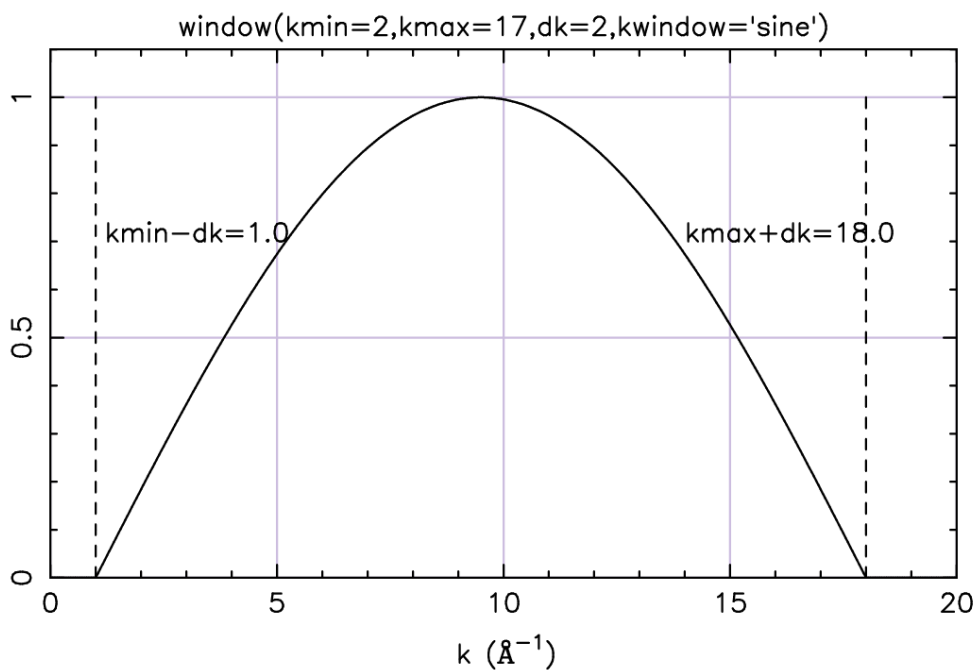


Figura E.4: Função janela seno na região  $2 \leq k \leq 17 \text{ \AA}^{-1}$ , com  $dk = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . A função seno é contínua sobre toda a faixa de  $k$ .

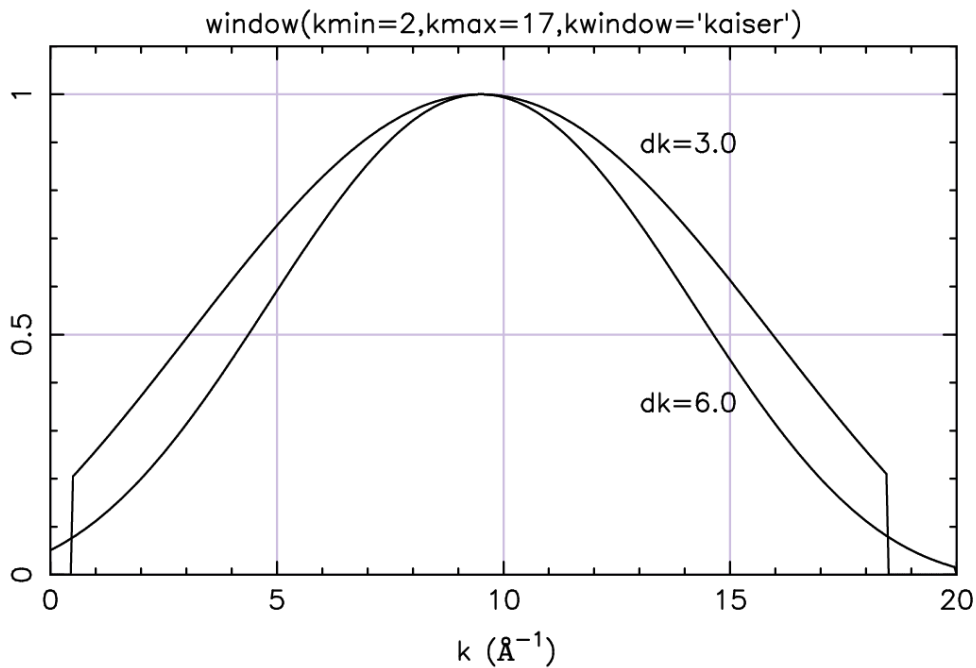


Figura E.5: Funções janela Kaiser-Bessel modificada, com  $dk = 3\text{\AA}^{-1}$  e  $6\text{\AA}^{-1}$ . A função é contínua sobre toda a faixa de  $k$ .

As funções janelas apresentadas oscilam com amplitudes entre 0 e 1, no entanto, para as três primeiras funções listadas, Hanning, Parzen e Welch, em alguma região de  $k$ , a amplitude assume o valor 1 e depois tende a zero. Enquanto que, as duas últimas funções, Seno e Kaiser-Bessel, tem como características serem contínuas ao longo de todo o espaço  $k$ .