

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓTICA E ESTRUTURAL DE VIDROS
ÓTICOS ESPECIAIS DOPADOS COM NEODÍMIO USANDO
AS ESPECTROSCOPIAS DE LENTE TÉRMICA
E ABSORÇÃO DE RAIOS X (EXAFS)**

SÍLVIA MÁRCIA BARRETO PEIXOTO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2010**

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓTICA E ESTRUTURAL DE VIDROS
ÓTICOS ESPECIAIS DOPADOS COM NEODÍMIO USANDO
AS ESPECTROSCOPIAS DE LENTE TÉRMICA
E ABSORÇÃO DE RAIOS X (EXAFS)**

SÍLVIA MÁRCIA BARRETO PEIXOTO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Dr. Juraci Aparecido Sampaio
Co-orientadora: Dra. Denise Ribeiro dos Santos

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
FEVEREIRO - 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

20/2010

Peixoto, Sílvia Márcia Barreto

Caracterização termo-ótica e estrutural de vidros óticos especiais dopados com neodímio usando as Espectroscopias de Lente Térmica e Absorção de Raios X (EXAFS) / Sílvia Márcia Barreto Peixoto. – Campos dos Goytacazes, 2010.

ix, 85 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2010.

Orientador: Juraci Aparecido Sampaio. Co-orientadora: Denise Ribeiro dos Santos.

Área de concentração: Ciências Naturais. Bibliografia: f. 77-85.

1. Vidros 2. Aluminato de cálcio 3. Lente térmica 4. Absorção de raios X 5. Caracterização termo-ótica I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título.

CDD 535.84

CDD 363.738

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓTICA E ESTRUTURAL DE VIDROS ÓTICOS
ESPECIAIS DOPADOS COM NEODÍMIO USANDO
AS ESPECTROSCOPIAS DE LENTE TÉRMICA
E ABSORÇÃO DE RAIOS X (EXAFS)**

SÍLVIA MÁRCIA BARRETO PEIXOTO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em 05 de fevereiro de 2010.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio - UENF (Orientador)

Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió - Univ. Presbiteriana Mackenzie - SP

Profa. Dra. Maria Priscila Pessanha de Castro - UENF

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF

Profa. Dra. Denise Ribeiro dos Santos - UENF (Co-orientadora)

Aos meus pais Sebastião Peixoto e Rozenia Peixoto, em cujos ombros me apoiei nos momentos mais difíceis da minha vida, e aos meus irmãos Márcio e Lilian Jane e ao meu tio José Peixoto pelo carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Encerrar este trabalho seria difícil sem a ajuda de algumas pessoas. Agradeço a Deus por tê-las colocado em meu caminho e pelo dom da sabedoria. Em especial, gostaria de agradecer...

À minha família por todo o tipo de apoio;

Aos professores Denise e Juraci que orientaram este trabalho pelo empenho, convívio e por me mostrarem que para fazer ciência é preciso ter paciência;

À professora Maria Priscila Pessanha de Castro pela preocupação com o andamento desse trabalho e pela amizade;

Aos professores do LCFIS pela inestimável colaboração para minha formação e ao Luís e ao Sérgio pelo apoio técnico;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por ter disponibilizado sua infraestrutura para realizarmos as medidas de EXAFS;

À Aline Martins e Milena Filadelpho pela ajuda durante as medidas de LT e na interpretação dos resultados;

Ao secretário do PGCN Edson Costa Terra pelo pronto atendimento, sempre com muita simpatia e por todas as orientações referentes a parte burocrática do mestrado;

Às todos os amigos de laboratório e as amigas Cláudia Márcia B. Pessanha, Talita Linhares, Vivia Chagas e Viviane Domingues pelo incentivo, amizade e companheirismo;

E à FAPERJ pelo apoio financeiro.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso”.

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Vidro.....	2
1.2 - Vidro Aluminato de Cálcio.....	4
1.3 - Íons das terras raras.....	6
1.3.1 - Neodímio.....	7
1.4 - Objetivos.....	11
CAPÍTULO 2.....	12
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	12
2.1 - Espectroscopia de Lente Térmica.....	12
2.1.1 - Configuração de LT no modo descasado.....	13
2.1.2 - Modelo teórico aberrante de LT.....	16
2.1.3 - Propriedades termo-ópticas medidas pela Espectroscopia de LT.....	18
2.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	21
2.2.1 - Espectro de Absorção.....	23
2.2.2 - Origem do Sinal de EXAFS.....	27
2.2.3 - Equação de EXAFS.....	29
2.2.4 - Transformada de Fourier das oscilações de EXAFS.....	31
2.2.5 - Tratamento e Análise dos Dados de EXAFS.....	33
CAPÍTULO 3.....	37
Detalhes Experimentais.....	37
3.1 - Preparação das Amostras de Vidro Aluminato de Cálcio.....	37
3.2 - Experimento de LT.....	38
3.2.1 Arranjo experimental.....	38
3.2.2 - Medida das cinturas dos feixes de excitação e de prova.....	40
3.3 - Experimento de XAS.....	42
3.3.1 - Aparato Experimental de XAS.....	43

CAPÍTULO 4.....	45
Resultados e Discussões dos Dados Obtidos pela LT.....	45
4.1 - Coeficiente de Absorção ótica.....	45
4.2 - Difusividade Térmica.....	46
4.3 - Eficiência Quântica.....	51
CAPÍTULO 5.....	53
Análise dos Dados de EXAFS.....	53
CONCLUSÕES.....	74
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação da organização atômica em uma rede cristalina (A) e em uma rede vítrea(B)	3
Figura 1.2 - Diagrama de fase, mostrando evolução do volume específico em função da temperatura durante a formação do vidro e do cristal.....	3
Figura 1.3 - Comparação das curvas de transmitância de 4 diferentes vidros de 2 mm de espessura. a) $45,0\text{Al}_2\text{O}_3+36,9\text{CaO}+13,4\text{BaO}+4,7\text{SiO}_2$ (% peso, fundida a vácuo); b) $40,8\text{Al}_2\text{O}_3+49,0\text{CaO}+6,1\text{SiO}_2+4,1\text{MgO}$ (% peso, fundida a vácuo); c) aluminato fundido ao ar e d) silicato fundido ao ar.....	5
Figura 1.4 - Diagrama simplificado de níveis de energia do Nd^{3+}	8
Figura 1.5 - Espectro de absorção de vidro aluminato de cálcio dopado com 5% de Nd_2O_3 (amostra com 0,3 cm de espessura, 300K).....	9
Figura 1.6 - Espectros de luminescência na região do IV a 300 e 77K para uma amostra com 1% de Nd_2O_3 . No destaque, a variação da área integrada sob a banda da transição em 1076nm em função da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm.....	9
Figura 2.1 - Configuração Experimental para a Espectroscopia de LT intra cavidade.....	13
Figura 2.2 - Distribuição radial do calor na amostra.....	14
Figura 2.3 - Curvas típicas de sinais de Lente Térmica divergente em A de vidro fluoreto dopado com 0,375% de cobalto e convergente em B de vidro aluminato de cálcio dopado com 9% de neodímio.....	15
Figura 2.4 - Localização da amostra numa configuração de LT no modo descasado. ω_{lp} é o raio do feixe de prova na sua posição confocal, ω_e e ω_{op} são respectivamente o raio na cintura dos feixes de excitação e de prova.....	15
Figura 2.5 - Seção de choque do chumbo em função da energia do fóton incidente, onde σ_E é a seção de choque de absorção para os processos de espalhamento elástico e Compton, σ_{FE} é para o efeito fotoelétrico e σ_{PR} é para a produção de pares.....	21
Figura 2.6 - Esquema do processo de absorção e produção de fótons de fluorescência. Em (a) um fóton de raios X com energia suficiente promove um elétron de um nível profundo para a banda de valência ou contínuo. Em (b), um elétron de um nível superior cai para a vacância deixada pelo processo de absorção, e emite um fóton de fluorescência.....	23
Figura 2.7 - Espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e representação esquemática das transições eletrônicas que dão origem as suas três regiões.....	24

Figura 2.8 - Fotoelétron sofrendo múltiplos espalhamentos e retornando ao átomo absorvedor	25
Figura 2.9 - Fotoelétron retroespalhado pelos primeiros vizinhos a uma distância R_0	28
Figura 3.1 - Arranjo experimental de LT.....	39
Figura 3.2 - Posição da cintura do laser de Argônio em 514,5 nm sendo focalizado por uma lente de $f = 17,5$ cm.....	41
Figura 3.3 - Posição da cintura do laser de He-Ne em 632,8 nm sendo focalizado por uma lente de $f = 20$ cm.....	41
Figura 3.4 - Arranjo experimental da linha de luz XAFS-2.....	44
Figura 4.1 - Valores das potência transmitidas em função dos valores das potências incidentes para a amostra dopada com 9% de Nd_2O_3	45
Figura 4.2 - Coeficiente de absorção ótica para vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 fundidos a vácuo, em 514,5 nm.....	46
Figura 4.3 - Sinal característico da LT para a amostra 9% Nd_2O_3	47
Figura 4.4 - Difusividade térmica das amostras dopadas com 8 e 9% de Nd_2O_3 em função da potência do laser de excitação.....	48
Figura 4.5 - Difusividade térmica de vidros aluminato de cálcio em função da concentração de Nd_2O_3	48
Figura 4.6 - Sinal de lente térmica normalizado pela espessura em função da potência do laser de excitação.....	50
Figura 4.7 - Sinal de lente térmica normalizado pela potência e pela espessura efetiva em função da concentração de Nd_2O_3	50
Figura 4.8 - Eficiência quântica dos vidros aluminato de calcio dopados com Nd_2O_3	51
Figura 5.1 - Curvas de absorção normalizadas obtidas na borda LIII do Nd para a amostra padrão de Nd_2O_3 cristalino e vidros aluminato de cálcio dopados com várias concentrações de Nd_2O_3	53
Figura 5.2 - Ampliação da região da borda de absorção.....	54
Figura 5.3 - Efeito da ponderação de k^n sobre as oscilações de EXAFS para o padrão de Nd_2O_3	56
Figura 5.4 - Efeito da ponderação de k^n sobre as oscilações de EXAFS da amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 6,2% de Nd_2O_3	56
Figura 5.5 - Oscilações de EXAFS usando ponderação k^2 , para o padrão de Nd_2O_3 e de todas	

as amostras investigadas de vidro aluminato de cálcio dopado com várias concentrações de Nd_2O_3	57
Figura 5.6 - Oscilações de EXAFS usando ponderação k^2 , para o padrão de Nd_2O_3 e para as amostras de vidro aluminato de cálcio com concentração de dopante mais baixa e mais alta.	57
Figura 5.7 - Influência do fator rbg na forma da TF dos dados de EXAFS de um vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8 % de Nd_2O_3	59
Figura 5.8 - TF do sinal de EXAFS do padrão Nd_2O_3 (A), de amostra de vidro aluminato de cálcio dopado com 1,0; 2,4 e 4,8 % de Nd_2O_3 (respectivamente B, C e D).....	60
Figura 5.9 - TF do sinal de EXAFS dos vidros aluminato de cálcio dopados com 6,2 e 8,0% (fundidas a vácuo) e 2,0 e 5,0% (fundidas ao ar) de Nd_2O_3 (respectivamente E, F, G e H)....	61
Figura 5.10 - Difratoograma de raios-X mostrando os picos de Bragg do óxido de neodímio policristalino e o modelo da célula unitária do Nd_2O_3	63
Figura 5.11 - Tela do programa Artemis utilizado para fazer o ajuste do modelo calculado com os dados das TF experimentais.....	64
Figura 5.12 - Resultado do ajuste para o vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8 % de Nd_2O_3	64
Figura 5.13 - TF dos dados de EXAFS da amostra padrão de Nd_2O_3 , (linha pontilhada) , usando k^2 , e da curva ajustada no intervalo de 1,4 a 4,6 Å (linha sólida).	65
Figura 5.14 - TF inversa dos dados de EXAFS amostra padrão de Nd_2O_3 , (linha pontilhada) e da curva ajustada (linha sólida) no intervalo de 1,4 a 4,6 Å.....	65
Figura 5.15 - Amplitude da TF do espectro de EXAFS de uma amostra de Nd_2O_3 obtida na borda LIII do Nd, usando ponderação k^2	66
Figura 5.16 - TF dos dados de EXAFS (linha pontilhada) da amostra dopada com 8 % em peso de Nd_2O_3 e a curva ajustada no intervalo de 1,4 a 2,8 Å (linha sólida) onde estão apenas as duas primeiras esferas de coordenação.....	67
Figura 5.17 - TF inversa dos dados de EXAFS da amostra dopada com 8% em peso de Nd_2O_3 no intervalo de 1,4 a 2,8 Å, onde são consideradas as duas primeiras esferas de coordenação.	68
Figura 5.18 - TF dos dados de EXAFS (linha pontilhada) da amostra dopada com 8 % em peso de Nd_2O_3 e da curva ajustada no intervalo de 1,4 a 4,0 Å (linha sólida), considerando as quatro primeiras esferas de coordenação.....	68

Figura 2.19 - Amplitude de retroespalhamento dos elementos presentes na rede vítrea do sistema aluminato de cálcio: oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e neodímio.....	69
Figura 5.20 - TF inversa dos dados de EXAFS da amostra dopada com 8% em peso de Nd_2O_3 , no intervalo de 1,4 a 4,0 Å, onde são consideradas as quatro primeiras esferas de coordenação.....	70
Figura 5.21 - Comparação entre as TF inversas das curvas de ajuste dos dados do óxido de neodímio cristalino (linha pontilhada) e do vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8% de Nd_2O_3 (linha azul) no intervalo de 1,4 a 4,6 Å, usando ponderação k^2	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química das amostras de vidro aluminato de cálcio dopada com Nd_2O_3	37
Tabela 3.2 - Valores dos parâmetros utilizados nas medidas de LT.....	42
Tabela 4.1 - Propriedades termo-ópticas dos vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 ..	52
Tabela 5.1 - Ficha cristalográfica para o Nd_2O_3	62
Tabela 5.2 - Parâmetros estruturais obtidos através da análise de EXAFS do padrão cristalino Nd_2O_3 e vidros aluminato de cálcio dopados com várias concentrações de Nd_2O_3 obtidos da borda L_{III} do Nd.....	72

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas, por meio da Espectroscopia de Lente Térmica, as propriedades termo-ópticas dos vidros aluminato de cálcio dopados com concentrações de neodímio acima de 5% em peso. Também investigou-se o ambiente químico do neodímio na matriz vítrea de amostras com diferentes concentrações de Nd_2O_3 (% em peso) preparadas ao ar e a vácuo utilizando para isso, a Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (EXAFS).

Os resultados obtidos pela Espectroscopia de LT mostraram que o coeficiente de absorção óptica aumenta de $\sim 3,1 \text{ cm}^{-1}$ (6 % Nd_2O_3) para $\sim 5,2 \text{ cm}^{-1}$ (11 % Nd_2O_3), a difusividade térmica diminui de $\sim 5,2 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (6 % Nd_2O_3) para $\sim 4,3 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (11 % Nd_2O_3) e a eficiência quântica de fluorescência diminui de $\sim 0,6$ (6 % Nd_2O_3) para $\sim 0,3$ (11 % Nd_2O_3) à proporção que a concentração de Nd_2O_3 aumenta na rede vítrea.

Essa redução da eficiência quântica dos vidros aluminato de cálcio com concentrações acima de 5% em peso de Nd_2O_3 não é desejável para sua utilização como meio ativo de lasers do estado sólido.

A amostra dopada com 11 % em peso de Nd_2O_3 apresentou um valor da difusividade térmica bem abaixo do esperado, ou seja, $\sim 4,3 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, o que pode ser um indicativo de que está havendo uma mudança estrutural na rede vítrea.

No estudo estrutural das amostras de vidro aluminato de cálcio, foi observado que na primeira esfera de coordenação de todas as amostras investigadas temos o neodímio coordenado com 4 oxigênios em $R_1 \sim 2,4 \text{ \AA}$. Na segunda esfera de coordenação das duas amostras menos dopadas, 1 % e 2,4 %, o neodímio está coordenado com 6 átomos de neodímio em $R_2 \sim 3,8 \text{ \AA}$. Enquanto que nas amostras mais dopadas, o neodímio está coordenado com 3 átomos de oxigênio em $R_2 \sim 2,7 \text{ \AA}$, da mesma forma que o padrão Nd_2O_3 .

Na terceira camada de coordenação, todas as amostras apresentam o neodímio coordenado com outros 6 átomos de neodímio. Essa camada de coordenação aparece em $R_3 \sim 3,9 \text{ \AA}$ para as amostras menos dopadas e $R_3 \sim 3,8 \text{ \AA}$ para as amostras mais dopadas. A quarta camada ajustada tem origem duvidosa, não sendo os valores dos parâmetros confiáveis. Esses parâmetros mostram que o ambiente químico do neodímio na rede vítrea não é, para as amostras investigadas, influenciado pela sua concentração no vidro. Eles também indicam que o neodímio se distribui homogeneamente pela rede vítrea.

ABSTRACT

In this work the thermo-optical and structural properties of Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses (LSCA) have been investigated. The Thermal Lens Spectrometry (TLS) was used to investigate the thermal diffusivity and fluorescence quantum efficiency of Nd doped LSCA glasses as a function of Nd₂O₃ concentration. The Extended X ray Absorption Fine Structure (EXAFS) experiments were carried out in the L_{III} absorption edge of Nd in order to investigate the chemical environment of this atom when placed in the LSCA vitreous network.

The TLS results showed that Nd ions act as network modifier when added to the glass composition due to a decrease in the thermal diffusivity, from ~ 5.2 to $4.3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On the other hand the fluorescence quantum efficiency presented a decreasing of about 50% from the lesser doped sample (6.0 wt%) in relation to the higher doped one (11 wt%). This behaviour is expected since as more and more Nd³⁺ are added to the glass network, the appearance of non radiative processes take place due to a decreasing in the interatomic distances of Nd ions. For glasses with concentrations above 5 wt.% of Nd₂O₃, this reduction in quantum efficiency is not desirable for use as solid-state laser media.

The EXAFS results showed that for the first coordination shell Nd atoms are four-fold-coordinated with oxygen, where the interatomic distances are about 2.4 Å. For the second coordination shell, there are six Nd-Nd pairs apart from each other for about 3.7 Å. For third coordination shell, Nd atoms are six-fold coordinated with neodymium about 3.9 Å apart. Although it was possible to evaluate the fourth coordination shell, the results are not conclusive since amorphous materials present no long range order. These parameters show that the chemical environment is very similar for sample with concentration or greater for 4.8 wt.% of neodymium in the glass network. They also indicate that the neodymium is uniformly distributed in the glass.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, o vidro tem despertado grande interesse dos pesquisadores devido ao seu potencial para ser empregado em diversos equipamentos sofisticados. No período anterior à Segunda Guerra Mundial, ele ainda não tinha o papel que hoje tem, o de ser um material promissor sob o ponto de vista tecnológico.

Os primeiros indícios de sua utilização foram descobertos no antigo Egito e datam de 3000 AC. Historicamente, o vidro é famoso por ser um material a partir do qual são fabricados objetos decorativos e utensílios de cozinha. No entanto, seu campo de aplicações ampliou após o aprimoramento dos processos de produção e alterações na composição química o que os fizeram ganhar novas propriedades (Vogel, 1994).

Hoje, entre as várias aplicações que o vidro ganhou no decorrer do tempo e que fazem parte do nosso cotidiano estão as lentes produzidas com vidros fotocromáticos, cujas cores variam com a intensidade da luz e se adaptam às diferentes situações de iluminação, as fibras de vidros utilizadas como material de isolamento térmico e acústico e também as fibras óticas usadas na telecomunicação.

Dos vários tipos de vidros óticos especiais desenvolvidos ao longo dos anos merecem destaque os vidros fluoretos, vidros de spin, vidros metálicos, calcogenetos e os vidros óxidos (fosfatos, boratos, silicatos, aluminato de cálcio), cujas propriedades mecânicas, óticas e térmicas são bem definidas a cada sistema vítreo e podem ser otimizadas pela adição de novos componentes à matriz vítrea (Paul, 1990; Siqueira *et al.*, 2008; Ratnakaram *et al.*, 2009).

Nas últimas décadas, as propriedades dos vidros aluminato de cálcio, objeto de estudo dessa dissertação, tem sido o foco de muitos estudos que avaliam o quão viável é o emprego desse material para a fabricação de componentes para equipamentos sofisticados, como o meio ativo de lasers do estado sólido. É importante ressaltar que da produção até a utilização, esses vidros devem ser submetidos a rigorosos padrões de desenvolvimento e diversas técnicas de caracterização devem ser utilizadas para descrever de forma clara e eficiente a relação entre a composição química e as suas propriedades térmicas, mecânicas e óticas.

Do ponto de vista científico, os vidros do sistema aluminato de cálcio são interessantes

não só pelas aplicações que podem ter como também pelo fato de derivarem dos óxidos não formadores de vidro CaO e Al_2O_3 , o que, inicialmente, limitava a quantidade de vidro formada. Essa limitação foi superada com a adição de pequenas quantidades de sílica e de óxidos dos elementos alcalinos ou alcalinos terrosos (< 10 % em peso) ampliando, dessa forma, a quantidade de vidro obtido de poucos miligramas para a escala de quilogramas (Davy, 1978; Sampaio *et al.*, 2000).

Esse vidro tem suas propriedades investigadas a fim de se avaliar a viabilidade de empregá-lo como meio ativo de laser do estado sólido em substituição aos cristais (Sousa *et al.*, 2003) que atualmente são utilizados, cuja preparação demanda mais tempo e é mais cara.

Tal aplicação exige que os vidros do sistema aluminato de cálcio tenham íons de metais de transição ou das terras raras adicionados a sua composição. Essa exigência decorre do fato desses íons possuírem os subníveis $4f$ e $5d$ semi-preenchidos (Martins e Isolani, 2005) o que lhes confere a capacidade de realizar uma infinidade de transições fluorescentes na região visível e do infravermelho próximo (Digonnet, 1993).

Além disso, espera-se que o vidro hospedeiro apresente pouca absorção ótica na faixa do comprimento de onda onde ocorrerá a emissão de luz do íon dopante, boa eficiência quântica e que os dopantes estejam distribuídos homogeneamente pela matriz vítrea (Sampaio, 2001; Medina *et al.*, 2002; Andrade *et al.*, 2003).

Nesse trabalho realizamos um estudo das propriedades termo-ópticas e estruturais desses vidros, as seções seguintes desse capítulo apresentam mais detalhes sobre o sistema vítreo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, no capítulo 2 é feita uma descrição teórica das técnicas utilizadas para caracterizá-lo, no capítulo 3 estão os detalhes experimentais e nos capítulos 4 e 5 são feitas as discussões dos resultados encontrados pelas Espectroscopias de Lente Térmica e de Absorção de Raios X. Após esse capítulo, são apresentadas as conclusões do trabalho.

1.1 - Vidro

O vidro é um material conhecido como sólido amorfo ou sólido não-cristalino, no qual há a ausência de um ordenamento atômico periódico de longo alcance. Ele, quando de boa qualidade, pode facilmente ser confundido com um cristal já que a principal diferença entre essas duas classes de materiais se manifesta na forma dos átomos se organizarem.

Podemos ver na Figura 1.1 que os sólidos cristalinos, em A, possuem arranjos ordenados e periódicos de átomos que formam estruturas periódicas tridimensionais de longo alcance. E os vidros, em B, apresentam organização atômica de curto alcance. Neste caso, a ausência de uma disposição sequencial dos átomos numa distância de longo alcance faz com que a difração de raios X forneça uma banda larga semelhante às obtidas para os líquidos. Logo, a forma vítrea da matéria combina a rigidez característica do estado cristalino com a desordem do estado líquido (Paul, 1990).

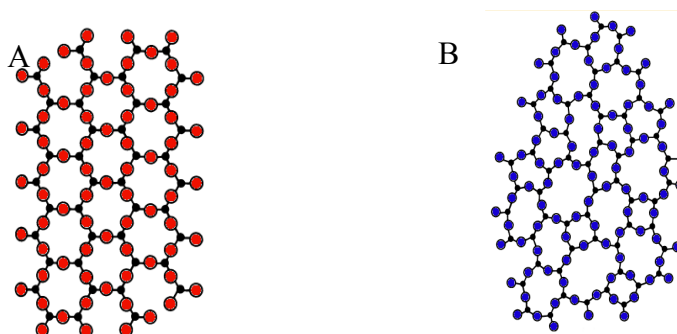


Figura 1.1 - Representação da organização atômica em uma rede cristalina (A) e em uma rede vítrea(B) (Zachariasen, 1932).

O processo de formação dos vidros ocorre a partir do resfriamento rápido de um líquido sem sua cristalização, conforme mostra o diagrama da Figura 1.2. Nele observamos que à medida que o líquido é resfriado abaixo do seu ponto de fusão T_f sua fluidez é reduzida até ele tornar-se rígido em uma dada temperatura, indicada por T_g (temperatura de transição vítrea).

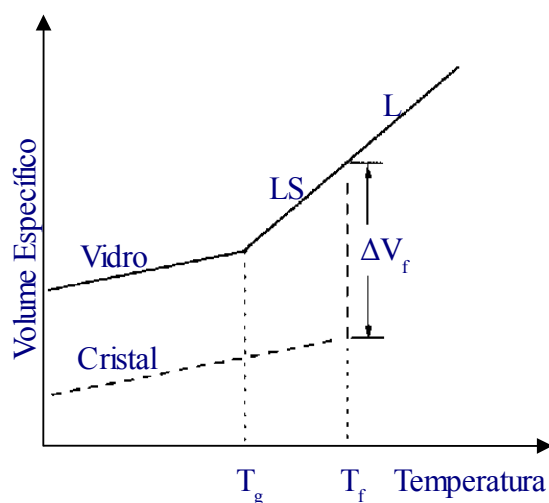


Figura 1.2 - Diagrama de fase, mostrando evolução do volume específico em função da temperatura durante a formação do vidro e do cristal (Araújo, 1997).

Quando o material está inicialmente no estado líquido e tem sua temperatura diminuída gradativamente, verifica-se que o volume diminui linearmente até atingir T_f , onde podem acontecer dois eventos: ou o material se cristaliza ou passa para o estado de líquido super-resfriado. A cristalização ocorrerá se a taxa de resfriamento for lenta e se nucleantes estiverem presentes. Nesse caso, o volume específico sofrerá uma redução abrupta ΔV_f e em seguida o sólido cristalino se contrairá à medida que a temperatura diminui (Zarzycki, 1991).

Se o líquido passar para o estado de líquido super-resfriado, ele não sofre uma descontinuidade de volume em T_f , ou seja, ele mantém a mesma taxa de contração de volume do líquido inicial até atingir T_g (o que corresponde a uma viscosidade alta de $\approx 10^{13}$ poise), na qual ocorre a transição para o estado vítreo.

Diferentemente do que ocorre com T_f a pressão constante, a temperatura de transição vítrea T_g varia com a taxa de resfriamento. Se o resfriamento ocorre rapidamente a T_g é deslocada para altas temperaturas, mas se ele for lento, T_g se desloca para baixas temperaturas. O que implica, em muitos casos, no uso de um intervalo de temperatura de transição vítrea $[T_g]$ e não num valor fixo (Zarzycki, 1991).

A taxa de contração sofre redução para as temperaturas menores que T_g e segue paralela à curva de contração da forma cristalina até o final do processo de resfriamento, quando o vidro atinge uma estrutura estável.

As propriedades do vidro dependem de certa forma da taxa de resfriamento e particularmente do intervalo de transformação. A exemplo disso, um vidro resfriado muito lentamente contrai-se a um volume não muito maior que aquele do cristal, que é o volume de equilíbrio metaestável. Por outro lado, quando esse material é resfriado rapidamente, não há tempo para a contração.

1.2 - Vidro Aluminato de Cálcio

Em 1909, a formação de vidros do sistema aluminato de cálcio, CaO-Al₂O₃, foi observada pela primeira vez durante estudos do diagrama de fase do sistema ternário MgO-CaO-Al₂O₃ (Sherperd, 1909). Contudo, somente a partir da década de 1950 que eles despertaram a atenção dos cientistas por possuírem uma ótima transmitância na região do infravermelho (Florence *et al.* 1955; Hafner *et al.* 1958).

Os vidros aluminato de cálcio são classificados como vidros óxidos, assim como os vidros antimonato, borato, fosfato, germanato, silicato e telureto. Eles são preparados a partir dos óxidos não formadores de rede CaO e Al_2O_3 o que, inicialmente, dificultava a produção dos vidros através dos processos convencionais de fusão e limitava a quantidade de vidro formada.

Investigações posteriores mostraram que a adição de sílica (SiO_2) à composição desse sistema ampliava o seu intervalo de vitrificação, desde que a quantidade usada fosse de aproximadamente 5% em peso (Davy, 1978), pois quantidades maiores prejudicavam as propriedades óticas dos vidros, ainda que conferissem a eles uma boa durabilidade.

Outras alterações, por exemplo, a adição de pequenas quantidades de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, cujo efeito se resume em fazer o corte da transmitância ser em comprimentos de onda mais curtos (Arguello, 1981), foram feitas na composição dos vidros em questão até ela ganhar estabilidade.

Além da otimização da composição, houve também o aprimoramento dos métodos de preparação dos vidros do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ e com isso, a partir de 1970 eles passaram a ser produzidos em fornos a vácuo, o que eliminava forte banda de absorção que aparecia entre 2,8 e 3,2 μm , como mostrado na Figura 1.3, oriunda da presença dos radicais OH^- provenientes do ar (Davy, 1978).

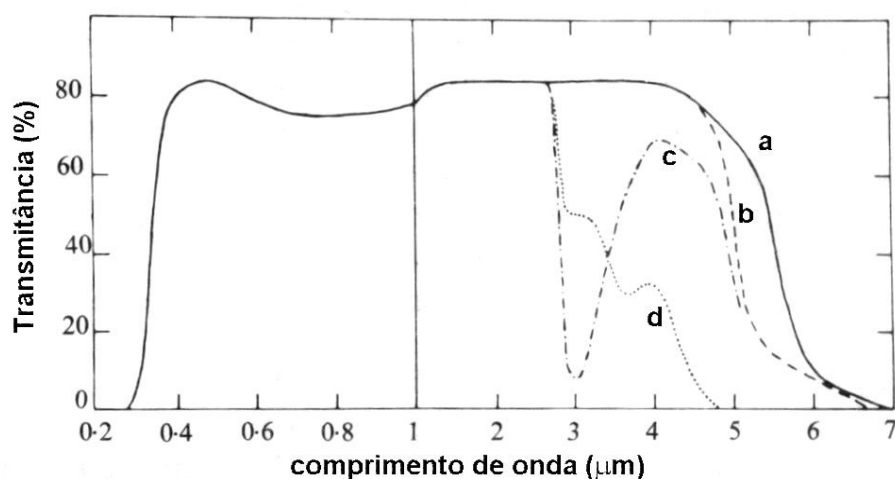


Figura 1.3 - Comparação das curvas de transmitância de 4 diferentes vidros de 2 mm de espessura. a) $45,0\text{Al}_2\text{O}_3 + 36,9\text{CaO} + 13,4\text{BaO} + 4,7\text{SiO}_2$ (% peso, fundida a vácuo); b) $40,8\text{Al}_2\text{O}_3 + 49,0\text{CaO} + 6,1\text{SiO}_2 + 4,1\text{MgO}$ (% peso, fundida a vácuo); c) aluminato fundido ao ar e d) silicato fundido ao ar (Davy, 1978).

As mudanças na composição e o aprimoramento dos métodos de preparação fizeram o

vidro aluminato de cálcio adquirir ótimas propriedades físicas, corte da transmitância na região do infravermelho que pode chegar a 6 μm , transmissão no infravermelho tão alta quanto a da safira e energia de fônons de 800 cm^{-1} (Davy, 1978; Baesso *et al.*, 1998; Sousa *et al.*, 2003; Pecoraro *et al.*, 2000).

Investigações concernentes às propriedades espectroscópicas sugerem que esses vidros são bons candidatos a meio ativo para laser de estado sólido (Pecoraro *et al.*, 2000; Sampaio *et al.*, 2000; Sampaio *et al.* 2001). Sendo, portanto, interessantes do ponto de vista tecnológico, o que motiva os vários estudos que estão sendo realizados com esse material.

A preparação das amostras de vidros aluminato de cálcio, objeto de investigação do presente trabalho, foi realizada por uma técnica que data da década de 1980 quando a professora Zoraide Arguello do IFGW / UNICAMP desenvolveu projeto de pesquisa junto ao Exército Brasileiro. Através dessa técnica buscou-se otimizar todas as propriedades físicas para que os vidros sejam utilizados como meio ativo de laser de estado sólido.

1.3 - Íons das terras raras

As terras raras são constituídas pelos elementos da série dos lantanídeos e por dois elementos do grupo IIIB, o escândio e o ítrio. Todos esses elementos podem ser encontrados em abundância nos minerais que se formam no processo de resfriamento brusco de rochas fundidas sob a ação de elevadas pressões tanto na forma iônica monovalente quanto nas formas divalente ou trivalente (Martins e Isolani, 2005).

Fisicamente, os íons das terras raras apresentam propriedades estruturais e óticas diferentes. No entanto, quimicamente eles são muito semelhantes, pois todos possuem uma distribuição eletrônica em cuja a base está a configuração do gás nobre Xenônio (Xe), além disso, a maioria possui o orbital f no quarto nível de energia semi-preenchido e blindado pelos níveis externos $5d$ e $6s^2$ que são os participantes das ligações químicas. A distribuição eletrônica dos íons terras raras seguem a seguinte configuração geral $[\text{Xe}]4f^n5d^{(1 \text{ ou } 0)}6s^2$, na qual n pode assumir valores de 0 a 14 (Martins e Isolani, 2005).

A blindagem dos elétrons do orbital $4f$ faz com que os íons terras raras, quando incorporados em redes vítreas, como o neodímio na rede vítrea do aluminato de cálcio, ou em redes cristalinas, sejam pouco sensíveis à influência do campo cristalino presente no interior

das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos (Miniscaldo, 1993).

Dessa forma, os elétrons do orbital semi-preenchido $4f$ ficam livres para realizar transições em seu interior que levam às emissões que vão da região do infravermelho até o ultravioleta, sendo a maioria delas na região do visível (Miniscaldo, 1993; Koechner, 1996). É por essa razão que os íons terras raras são amplamente utilizados como dopantes de cristais ou vidros óticos empregados na fotônica.

1.3.1 – Neodímio

O neodímio foi a primeira terra rara utilizada como dopante de materiais cristalinos e é conhecido como o ativador de laser mais importante (Digonnet, 1993; Sousa *et al.*, 2003; Mohan *et al.*, 2008), devido ao seu potencial e eficiência para realizar a transição com emissão em aproximadamente 1060 nm.

Para realizar essa emissão, os íons Nd^{3+} absorvem em 514 nm e realizam a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{13/2}$, como mostram as Figuras 1.4 e 1.5. Desses níveis eles decaem não radiativamente para o nível $^4\text{F}_{5/2}$ que possui uma alta energia e um tempo de vida curto. Em seguida eles sofrem um segundo decaimento não radiativo para o nível $^4\text{F}_{3/2}$ que é considerado nível laser com tempo de vida radiativo da ordem de 200-1100 μs . Desse nível, os íons podem decair radiativamente realizando uma das quatro possíveis transições: $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1800 nm), $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (1350 nm), $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1060 nm) e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (880 nm) (Miniscalco, 1993).

A emissão em 1060 nm ocorre quando os íons realizam a transição estimulada $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, depois disso, eles decaem não radiativamente do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{I}_9$, ou seja, para o nível fundamental.

A energia de fônons é maior para o último nível com uma alta taxa de relaxação não radiativa e o tempo de vida no estado excitado relativamente curto. O nível $^4\text{I}_{11/2}$ é separado do nível $^4\text{I}_{9/2}$ por um intervalo de 2000 cm^{-1} em número de onda que é pequeno o suficiente para evitar a reconstrução da população no nível fundamental (Miniscalco, 1993).

A transição que fornece a emissão em 1060 nm apresenta um sistema de cinco níveis ($^4\text{I}_{5/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$). Nesse caso, a probabilidade de reabsorção do fóton emitido na transição entre o nível metaestável ($^4\text{F}_{3/2}$) e um nível intermediário é pequena. Já no sistema de três níveis pode ocorrer reabsorção do fóton emitido na transição entre o nível metaestável e o

fundamental. É o que ocorre na transição que emite em 880 nm.

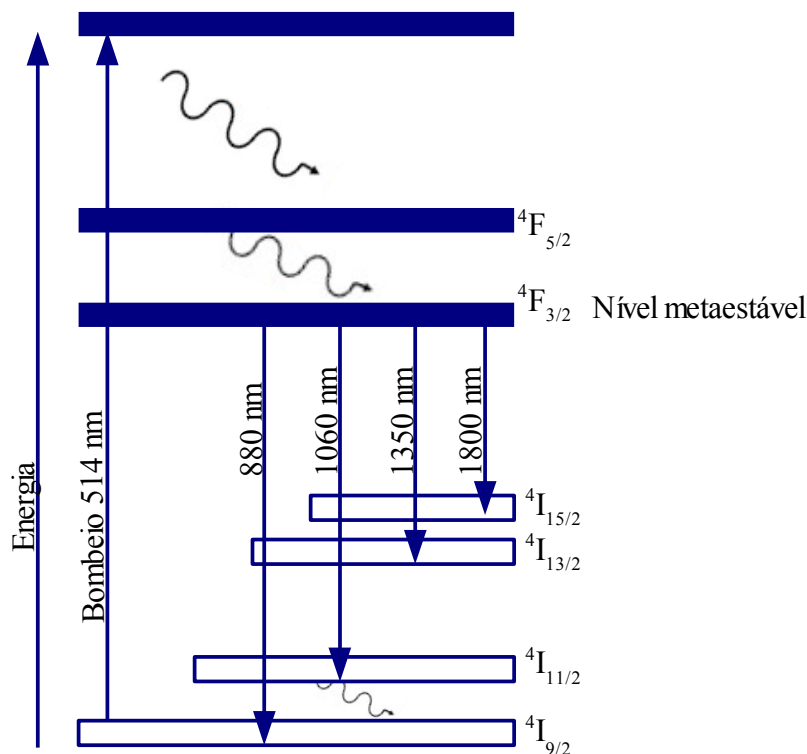


Figura 1.4 - Diagrama simplificado de níveis de energia do Nd^{3+} (Miniscalco, 1993)

A literatura mostra que vidros aluminato de cálcio com pouca sílica dopados com neodímio combinam eficiência quântica de fluorescência alta com excelentes propriedades mecânicas indicando que eles podem ser usados como materiais alternativos para o desenvolvimento de laser de Nd^{3+} (Sousa *et al.*, 2003).

Além da eficiência quântica de fluorescência, a absorção e a luminescência do neodímio nessa rede vítrea são características importantes que eles devem manifestar a fim de que os vidros possam ser utilizados como meio ativo de laser do estado sólido. Podemos ver o comportamento delas para vidros aluminato de cálcio com composição $47,4CaO + (41,5 - x)Al_2O_3 + 7,0SiO_2 + 4,1MgO + xNd_2O_3$ (% peso) nas Figuras 1.5 e 1.6 que apresentam respectivamente o espectro de absorção UV-Vis-IV com linhas alargadas e do tipo inhomogêneas e o espectro de luminescência das seguintes transições: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1350 e 1420 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076 e 1120 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (900 e 920 nm) (Pecoraro *et al.*, 2000).

Vários estudos foram realizados usando o neodímio como dopante da rede vítrea. Sampaio *et al.* (1999) mediram o coeficiente de absorção óptica, a difusividade térmica, a

temperatura de transição vítrea, o índice de refração e a densidade de amostras dopadas com até 5 (% peso) de Nd_2O_3 preparadas a vácuo. Os resultados mostraram que essas propriedades diminuem à medida que a concentração de dopante aumenta na rede vítrea, em virtudes disso, os íons de Nd^{3+} foram considerados modificadores de rede.

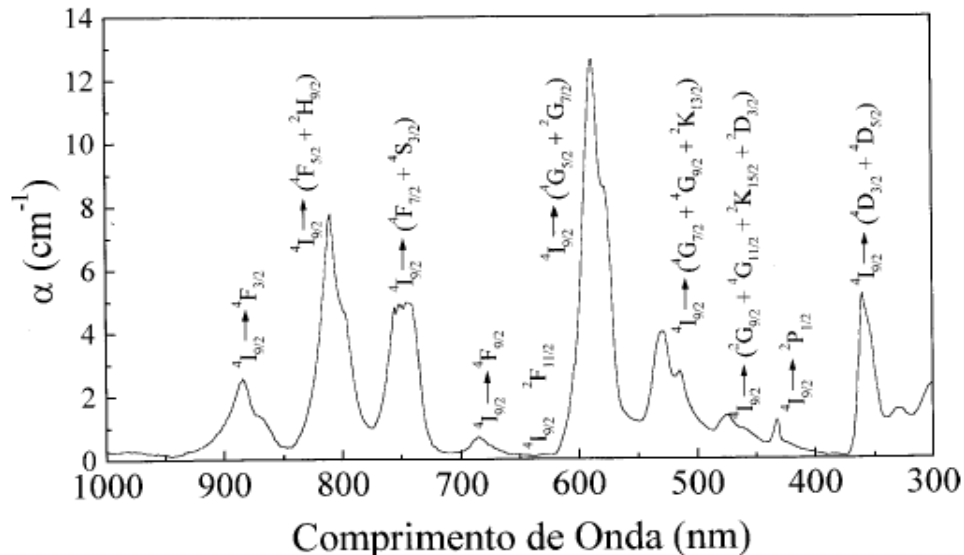


Figura 1.5 - Espectro de absorção de vidro aluminato de cálcio dopado com 5% de Nd_2O_3 (amostra com 0,3 cm de espessura, 300K) (Pecoraro et al, 2000).

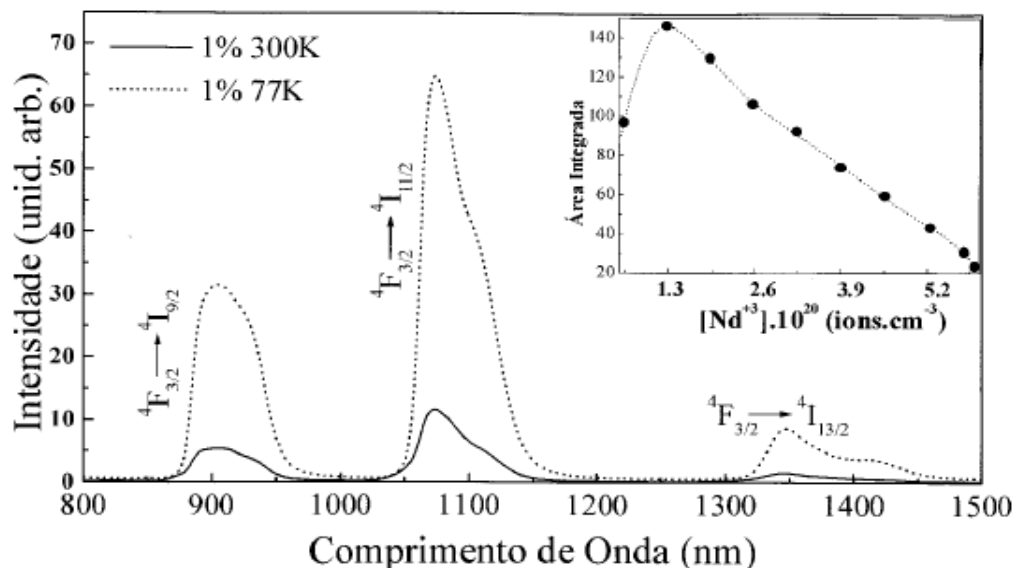


Figura 1.6 - Espectros de luminescência na região do IV a 300 e 77K para uma amostra com 1% de Nd_2O_3 . No destaque, a variação da área integrada sob a banda da transição em 1076 nm em função da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm (Pecoraro et al., 2000).

Em 2000, Pecoraro et al. avaliaram a possível utilização dos vidros aluminatos de

cálcio com pouca sílica e dopados com Nd_2O_3 como meio ativo para laser no infravermelho (IV). Para isso, ele mediu a transmitância, o coeficiente de absorção e o tempo de vida. O tempo de vida foi também encontrado teoricamente, assim como a eficiência quântica. Nesse estudo verificou-se que a transmitância na região do IV vai até $4,5 \mu\text{m}$, a eficiência quântica de fluorescência diminui devido ao processo de relaxação cruzada do íon Nd^{3+} e que as amostras com concentração entre 0,5 e 1,5 (% peso) apresentaram os melhores valores de tempos de vida, luminescência e eficiência quântica, quando excitados em $514,5 \text{ nm}$. Tais resultados indicaram que os vidros são promissores para serem utilizados como meio ativo de laser na região do infravermelho.

Sousa *et al.* (2003) verificaram experimentalmente a emissão 1077 nm num vidro aluminato de cálcio dopado com 2%, peso, de Nd^{3+} . Em 2006, Andrade *et al.* observou que os valores da difusividade térmica dos vidros aluminato de cálcio dopados com európio apresentam o mesmo comportamento das amostras dopadas com neodímio, ou seja, reduz conforme a concentração do dopante aumenta na rede vítrea.

Esses estudos são apenas alguns dos tantos trabalhos realizados desde 1909, quando foi observada pela primeira vez a formação de vidro no sistema aluminato de cálcio, até os dias atuais. No entanto, na literatura ainda não há registros sobre o comportamento das propriedades termo-ópticas de vidros aluminato de cálcio dopados com mais de 5%, em peso, de neodímio, nem do seu ambiente químico na rede vítrea independente de sua concentração ser baixa ou alta.

Nos vidros aluminato de cálcio é conhecido apenas o ambiente químico do érbio e do itérbio (Sampaio e Gama, 2004). Conhecer o ambiente químico do neodímio é importante já que ele é o ativador de laser mais usado. Em outros tipos de sistemas vítreos tais como nos vidros metafosfatos (Bowron *et al.*, 1996), nos vidros germanatos (Ghigna *et al.*, 2009), vidros silicatos (Sen, 2000) e no sistema $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (Padlyark, 2008) essa investigação já foi realizada.

Os estudos realizados por esse trabalho de mestrado, se propõem a preencher as lacunas que a literatura ainda apresenta sobre as propriedades termo-ópticas e estruturais dos vidros aluminato de cálcio dopados com neodímio, dando continuidade aos estudos iniciados por Sampaio em 1997.

1.4 - Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- Investigar por meio da Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (EXAFS) o quão afetado é o ambiente químico do neodímio quando aumentamos sua concentração na matriz vítrea;
- Utilizar os parâmetros estruturais encontrados na análise de EXAFS para analisar a ocorrência de interações entre os íons de neodímio que afetem as suas propriedades espectroscópicas;
- Qualificar e quantificar, usando a Espectroscopia de Lente Térmica, as propriedades termo-ópticas dos vidros aluminato de cálcio dopados com altas concentrações de neodímio. A fim de complementar os resultados encontrados por Sampaio em seu trabalho de doutorado, para o qual foram medidas as mesmas propriedades em vidros com baixa concentração de neodímio;
- Buscar nos resultados de Lente Térmica indicadores da existência de limitação para o acréscimo de dopante na matriz vítrea;
- Dar suporte bibliográfico para outros estudos que porventura venham a acontecer, dando assim a nossa colaboração para o avanço do conhecimento sobre os vidros aluminato de cálcio.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 - Espectroscopia de Lente Térmica

A Espectroscopia de Lente Térmica (LT) faz parte de um grupo de técnicas de alta sensibilidade e não destrutivas, chamado Espectroscopia Fototérmica, muito utilizado para medir as propriedades termo-ópticas dos materiais mediante a absorção da radiação luminosa produzida por um laser de excitação e conversão dela em calor o que provoca na amostra uma variação de temperatura proporcional à potência da fonte de luz e inversamente proporcional ao volume pelo qual ela foi absorvida (Almond e Patel, 1996; Baptista, 1999).

A Espectroscopia de Lente Térmica (LT) fornece, por exemplo, a difusividade térmica (D) e taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) de amostras transparentes, independente de serem gasosas, sólidas ou líquidas. Em materiais luminescentes, a LT pode ser empregada para determinar a eficiência quântica de fluorescência (η) (Baesso *et al.*, 1998; Sampaio *et al.*, 2001; Andrade *et al.*, 2003; Oliveira *et al.*, 2004; Andrade *et al.*, 2006).

A descoberta do efeito de lente térmica aconteceu acidentalmente quando Gordon juntamente com os brasileiros Rogério C.C. Leite e Sérgio P. Porto e outros colaboradores, nos Laboratórios de Bell Telephone, em 1965, estudavam o comportamento de substâncias orgânicas e vítreas dentro da cavidade de um laser de He-Ne (Gordon *et al.*, 1965).

Eles observaram que a luz do laser ao ser absorvida pelo material causava na região iluminada um aquecimento local de forma que o feixe laser, dependendo do material analisado, podia convergir ou divergir. Tal observação levou à hipótese de ocorrência de um fenômeno térmico relacionado com a variação do índice de refração com a temperatura, dn/dT , nomeado de lente térmica devido a sua semelhança com esse elemento ótico

O aparato experimental usado nos experimentos de Gordon e colaboradores foi denominado de geometria intra-cavidade com um único feixe laser para desempenhar as funções de gerar o efeito e de prová-lo. A Figura 2.1 fornece uma visão geral do aparato

experimental intra-cavidade que detectava valores de até 10^{-6} cm^{-1} para a medida do coeficiente de absorção, embora exigisse um trabalhoso alinhamento da amostra no interior da cavidade laser (Gordon *et al.*, 1965).

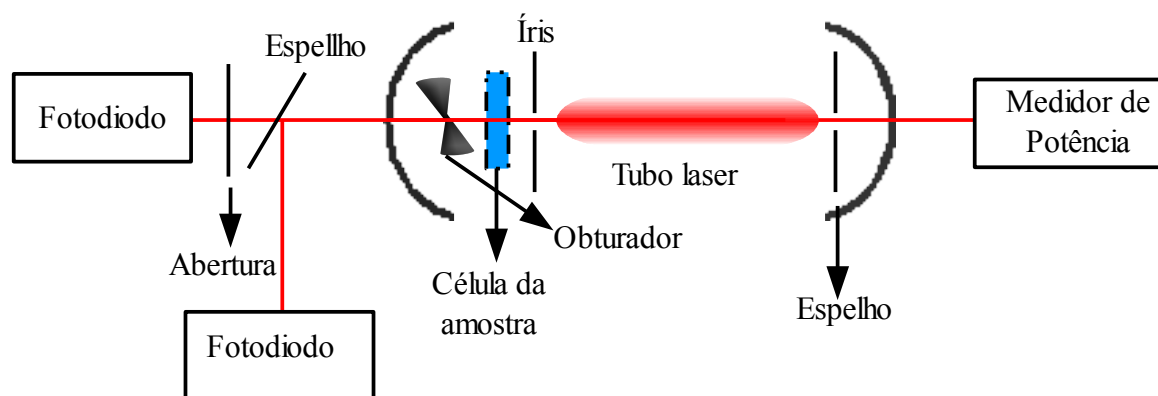


Figura 2.1 - Configuração Experimental para a Espectroscopia de LT intra cavidade.

Os arranjos experimentais extra cavidade com um único feixe laser desempenhando a função de excitar a amostra e de provar o efeito da lente térmica passaram a ser usados, bem como os arranjos de feixe duplo no modo casado (Berthoud *et al.*, 1985) ou no modo descasado.

Na configuração de feixe duplo no modo casado, a amostra fica localizada na cintura do feixe de excitação, posição onde a sua intensidade é maior, e na cintura do feixe de prova. Já na configuração de feixe duplo no modo descasado, a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação e na posição confocal do feixe de prova.

De todas as configurações, a de duplo feixe no modo descasado é a que apresenta maior sensibilidade uma vez que a difusão do calor torna o perfil do índice de refração mais longo que o perfil de intensidade do feixe de excitação (Baesso *et al.*, 1993, Baesso *et al.*, 1998).

2.1.1 – Configuração de LT no modo descasado

Na configuração de duplo feixe no modo descasado, um feixe com perfil gaussiano no modo fundamental, é utilizado como feixe de excitação, ou seja, para produzir o efeito de

lente térmica. Ele passa pela amostra, tem parte de sua energia absorvida e em seguida convertida em calor (Shen e Snook, 1993). O aquecimento se difunde radialmente, como mostra a Figura 2.2, gerando na amostra uma variação de temperatura e conseqüentemente um gradiente do índice de refração. Por conta da difusão do calor, a variação de temperatura é maior no centro que nas bordas do feixe e da amostra (Baesso *et al.*, 1998).

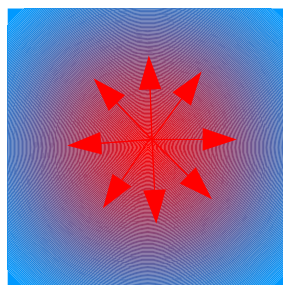


Figura 2.2 - Distribuição radial do calor na amostra.

As propriedades térmicas ou óticas da amostra são medidas quando um segundo feixe de luz, o feixe de prova, passa pela amostra e o gradiente do índice de refração o faz sofrer desvios. Uma variação na intensidade do centro do feixe de prova será captada por um fotodiodo num campo distante (Shen e Snook, 1993; Baesso *et al.*, 1998; Lima *et al.*, 2000).

A Figura 2.3 mostra os dois tipos de sinais que podem ser capturados pelo sistema de aquisição, o sinal convergente e o sinal divergente. No sinal convergente observa-se um aumento na intensidade do feixe de prova e no sinal divergente, uma redução na intensidade do feixe de prova com o tempo.

O tipo de sinal que uma amostra apresenta depende da potência do laser e do seu coeficiente de absorção. Nos líquidos, por exemplo, a mudança no índice de refração com a temperatura, dn/dT , é negativa e gerada por uma diminuição de densidade na região iluminada. Logo, o feixe de prova ao passar por uma amostra líquida sofre divergência. Na maioria dos sólidos o que se observa é a formação de um sinal convergente.

Na configuração de duplo feixe no modo descasado o feixe de excitação deve se propagar colinearmente ao feixe de prova, ter intensidade maior e ser modulado. Já o feixe de prova não pode ser absorvido pela amostra que por sua vez deve estar posicionada na cintura do feixe de excitação, ω_e , posição onde a sua intensidade é máxima, e na posição confocal do feixe de prova onde seu raio é ω_{1p} , conforme mostra a Figura 2.4 (Baesso *et al.*, 1998).

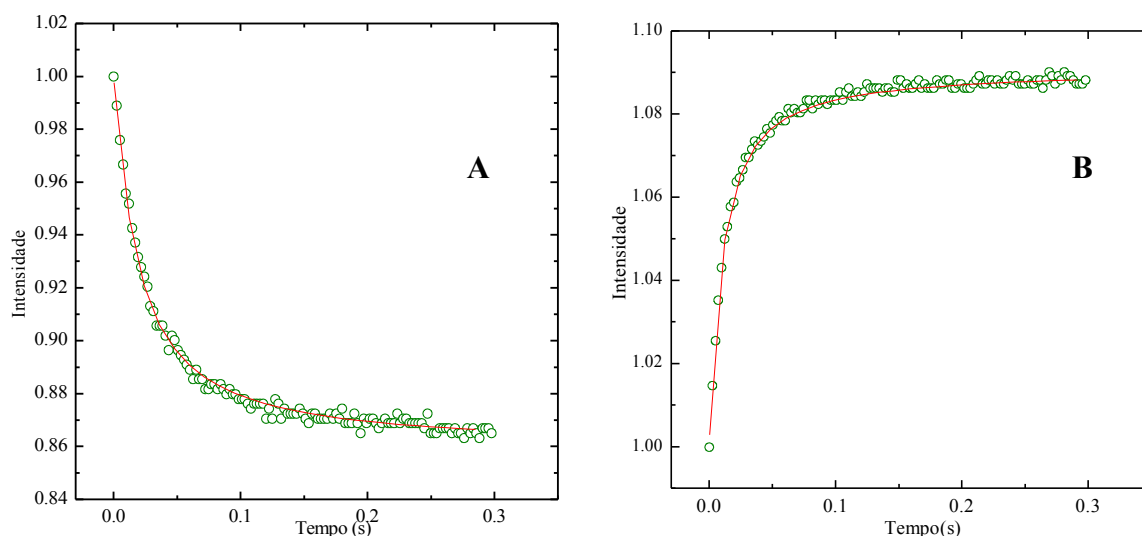


Figura 2.3 - Curvas típicas de sinais de Lente Térmica divergente em A de vidro fluoreto dopado com 0,375% de cobalto e convergente em B de vidro aluminato de cálcio dopado com 9% de neodímio.

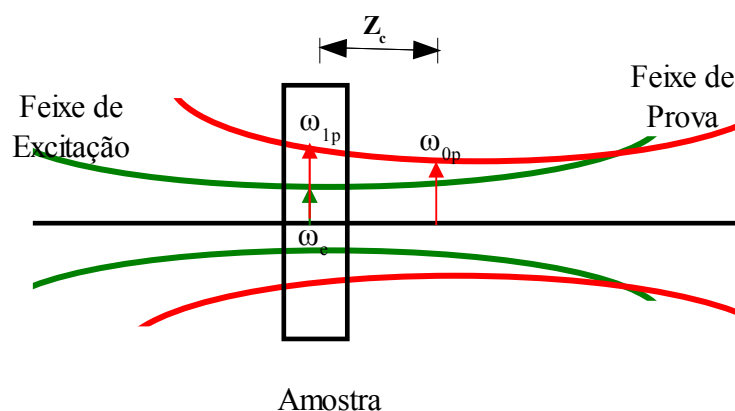


Figura 2.4 - Localização da amostra numa configuração de LT no modo descasado. ω_{1p} é o raio do feixe de prova na sua posição confocal, ω_e e ω_{op} são respectivamente o raio na cintura dos feixes de excitação e de prova e Z_c é a distância confocal.

Além das condições experimentais mencionadas anteriormente, temos que os resultados experimentais obtidos pela Espectroscopia de Lente Térmica devem estar de acordo com o modelo teórico. Para a configuração de feixe duplo descasado, o modelo teórico aberrante é o mais apropriado para explicar o comportamento experimental do feixe de prova ao atravessar a amostra.

2.1.2 - Modelo teórico aberrante de LT

Shen e colaboradores, em 1992, desenvolveram o modelo teórico aberrante para a configuração de Lente Térmica no modo descasado. Segundo eles, o feixe de prova sofria uma mudança de caminho ótico devido à variação radial do índice de refração da amostra em função da temperatura. Consequentemente, suas frentes de ondas se propagam através de caminhos óticos diferentes de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra.

Abaixo estão as principais condições de contorno do modelo teórico aberrante.

- A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova o que garante que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;
- Suas dimensões laterais devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação, ω_e , com a finalidade de evitar o efeito de borda.
- A potência absorvida pela amostra deve ser baixa, a fim de evitar correntes de convecção nas amostras líquidas e distorção da LT no caso de amostras sólidas;
- dn/dT deve ser constante no interior da amostra (durante a excitação);
- A potência do laser de prova deve ser pequena, comparada à do laser de excitação para evitar a formação de LT estacionária adicional.

Além das considerações apresentadas acima, temos, resumidamente, três passos matemáticos importantes que são realizados na dedução do modelo aberrante. No primeiro, calcula-se o aumento de temperatura na amostra devido à absorção de energia do feixe de excitação. No segundo passo, encontra-se a mudança do índice de refração causada pelo aumento de temperatura e por último determina-se a distribuição de campo do feixe de prova no plano do detector por meio da teoria da difração de Fresnel (Shen *et al.*, 1994).

1º Passo: Determinação do aumento de temperatura na amostra

O aumento de temperatura $\Delta T(r, T)$ pode ser encontrado a partir da solução da Equação 2.1 que descreve a de difusão do calor.

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r, t)] - k\nabla^2[\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (2.1)$$

c , ρ e k são, respectivamente, o calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$), densidade ($g cm^{-3}$) e a condutividade térmica ($W cm^{-1} K^{-1}$) da amostra. $Q(r)$ é a fonte de calor, ou seja, toda energia

do feixe de excitação absorvida e convertida em calor por processos não-radiativos na amostra. $Q(r)$ é escrita em função da intensidade do laser de excitação pela Equação 2.2.

$$Q(r) = 2\pi \alpha I_e(r) r dr \quad (2.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}) e $I_e(r)$ a intensidade do laser de excitação, cujo valor é calculado pela Equação 2.3. Nesta equação, P_e e ω_e são, nesta ordem, a potência em mW e o raio do feixe de excitação.

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi \omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (2.3)$$

Respeitadas as condições de contorno abaixo, a solução da Equação 2.1 é representada pela Equação 2.5.

$$\begin{cases} \Delta T(r,0) = 0 \\ \Delta T(\infty, t) = 0, (t > 0) \end{cases} \quad (2.4)$$

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e \alpha}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \right) \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + (2t'/t_c)}\right) dt' \quad (2.5)$$

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (2.6)$$

$$D = k / \rho c \quad (2.7)$$

o t_c , dado pela Equação 2.6, é a constante de tempo térmico característico relacionado com a formação da lente térmica e D é a difusividade térmica.

2º Passo: Determinação do gradiente do índice de refração.

O aquecimento provocado na amostra pela passagem do feixe de excitação causa uma variação do seu índice de refração com a temperatura escrita matematicamente na forma da Equação 2.8. Consequentemente, essa variação será uma função do raio e do tempo e atuará como um elemento ótico causando uma diferença de fase do feixe de prova.

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.8)$$

A mudança do comprimento do caminho ótico da amostra com a temperatura, ds/dT , é dado pela Equação 2.9, na qual a primeira parcela da soma refere-se à mudança na espessura da amostra e a segunda parcela à mudança do índice de refração.

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \quad (2.9)$$

n_0 e l_0 são respectivamente o índice de refração e a espessura da amostra na temperatura inicial T_0 .

A frente de onda do feixe de prova sofre leves desvios ao passar pela lente térmica, que pode ser expresso como uma mudança de fase adicional associada com a mudança do comprimento do caminho ótico.

3º Passo: Determinação da distribuição de campo do feixe de prova no plano do detector.

O feixe de prova ao emergir da amostra propaga-se até o plano do detector onde sua intensidade será monitorada e seus valores estarão de acordo com a Equação 2.10 (Shen *et al.*, 1992; Baesso *et al.*, 1994). Para chegar até essa equação foi utilizada a teoria da difração de Fresnel.

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2][(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2]} \right) \right]^2 \quad (2.10)$$

onde $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2$ e $V = \frac{Z_1}{Z_c}$ para $Z_c \ll Z_2$

Z_c é a distância confocal do feixe de prova, Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, Z_2 é a distância entre a amostra e o detector, ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra, e $I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando t ou θ for zero.

Na Equação 2.11, θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$ induzida pela lente térmica e pode ser determinada pela curva da Equação 2.10. Z_c , ω_e e ω_{1p} são determinados por meio de parâmetros geométricos resultantes das medidas das cinturas dos feixes de excitação e de prova (Baesso *et al.*, 1994; Lima *et al.*, 2000.).

$$\theta = -\frac{P_e \alpha l}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (2.11)$$

Na Equação 2.11, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.

2.1.3 - Propriedades termo-ópticas medidas pela Espectroscopia de LT

- **Coefficiente de absorção ótica**

A absorção é um dos processos de interação da radiação com a matéria, onde parte da energia radiante incidente em um material como os vidros aluminato de cálcio é usada para excitar os íons dopantes da matriz vítrea.

O aparato experimental de LT pode ser usado para encontrar o coeficiente de absorção ótica da amostra. Para isso, a potência transmitida pela amostra é medida em função da potência incidente. O coeficiente linear obtido a partir do ajuste linear da reta experimental é a transmitância, T , da amostra, que empregamos na Equação 2.12,

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \quad (2.12)$$

onde l é a espessura da amostra, R é a fração de luz refletida pela superfície da amostra. O R é dado pela equação de Fresnel para a refração $R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$. Para os vidros aluminato de cálcio temos $n \cong 1.674$

- **Difusividade Térmica**

Uma das propriedades térmicas mais importantes dos vidros óticos que a LT mede é a difusividade térmica, ou seja, a taxa de difusão do calor pela amostra. Matematicamente podemos ver na Equação 2.7 que a difusividade térmica é diretamente proporcional a condutividade térmica k do material.

Nos experimentos de LT, a difusividade térmica é encontrada quando o ajuste do sinal de LT é realizado, já que ela é um dos parâmetros que aparece, indiretamente, na Equação 2.10.

- **Eficiência Quântica de Fluorescência**

A eficiência quântica de fluorescência é um dos parâmetros óticos mais importantes para avaliar o desempenho de um material para meio ativo de laser do estado sólido. Nesses lasers a emissão desejada é a radiativa, logo é esperado que a eficiência quântica definida pela razão entre a luz emitida e a luz absorvida seja a maior possível (Baesso *et al.*, 1998; Pelicon *et al.*, 2002).

O método aqui utilizado para calcular a eficiência quântica usa a Espectroscopia de Lente Térmica no modo descasado que fornece valores da eficiência quântica melhores que os obtidos pelo método de Judd-Ofelt.

No método desenvolvido por Baesso *et al.* (1998), a Equação 2.11 ganha um

parâmetro, ϕ , que leva em consideração a fração de energia convertida em calor e pode ser reescrita como a Equação 2.13.

$$\theta = -\frac{P_e \alpha l}{k \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT} \quad (2.13)$$

O parâmetro inserido na Equação 2.11 pode ser reescrito como:

$$\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (2.14)$$

onde η é a eficiência quântica radiativa, λ_e é o comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da fluorescência.

ϕ pode ser escrito como mostra a Equação 2.15

$$\phi = \frac{\Theta_d}{\Theta_b} \quad (2.15)$$

onde Θ_d é o sinal de lente térmica normalizado pela potência do feixe de excitação, pela absorção e pela espessura efetiva ($(L_{ef} = 1 - e^{-\alpha L} / \alpha)$) da amostra dopada e Θ_b é o sinal de lente térmica normalizado pela potência do feixe de excitação, pela absorção e pela espessura efetiva da amostra base.

Substituindo ϕ na Equação 2.14 e reorganizando-a, temos que a eficiência quântica pode ser escrita como na Equação 2.16.

$$\eta = \left(1 - \frac{\Theta_d}{\Theta_b} \right) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_e} \quad (2.16)$$

2.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) é uma das ferramentas atualmente mais usadas no estudo da estrutura atômica da matéria numa escala de curto alcance (Lytle, 1989). Ela se detém a investigar a vizinhança de um determinado elemento químico da amostra, que pode ser líquida ou sólida, concentrada ou diluída (Crozier *et al.*, 1997), ou ainda que apresente ou não estrutura cristalina (Teo, 1986).

XAS é uma das ferramentas mais indicadas para se estudar o ambiente químico em materiais que apresentem organização estrutural de curto alcance. Nela, a radiação que interage com um determinado elemento do material deve ter energia variando em torno da borda de absorção dele (Vlaic e Olivi, 2004).

Na interação da radiação com a matéria podem ocorrer quatro processos: espalhamento Compton, espalhamento elástico, produção de pares e efeito fotoelétrico. Para a faixa de energia dos raios X (aproximadamente de 1 keV a 100 keV), o processo que tem maior probabilidade de ocorrer é o efeito fotoelétrico como pode ser visto na Figura 2.5 da seção de choque de absorção do chumbo em função da energia do fóton incidente (Teo, 1986; Aksenov *et al.*, 2001).

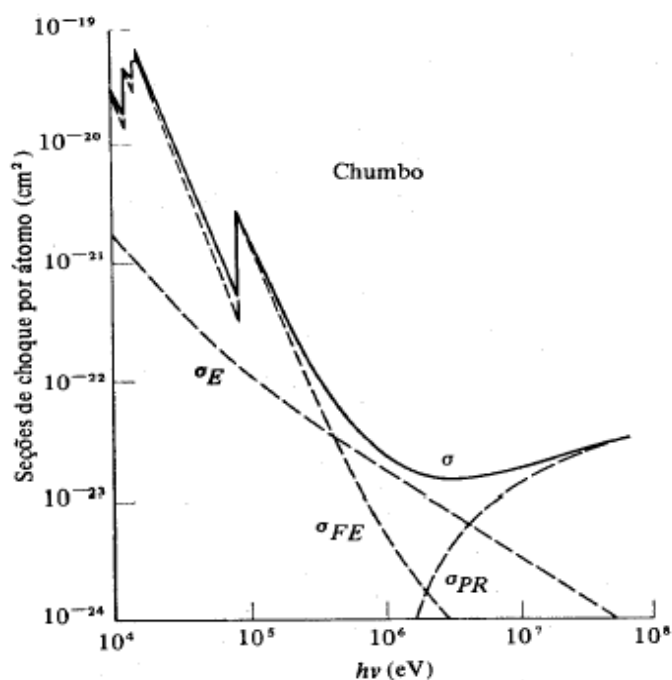


Figura 2.5 - Seção de choque do chumbo em função da energia do fóton incidente, onde σ_E é a seção de choque de absorção para os processos de espalhamento elástico e Compton, σ_{FE} é para o efeito fotoelétrico e σ_{PR} é para a produção de pares.

Na Espectroscopia de Absorção de Raios X, o fóton incidente ao ser absorvido faz o elemento ejetar um dos elétrons das camadas mais internas, K ou L, se tiver energia igual ou maior que a da sua borda de absorção. Nesse último caso, o fotoelétron se propaga pelo material, sofre espalhamentos simples ou múltiplos e retorna ao átomo absorvedor. A função de onda do fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor sofre interferência com a onda retroespalhada pelos seus vizinhos, ocasionando oscilações no espectro de absorção.

A absorção é uma propriedade da matéria que mede o quanto da intensidade de um feixe incidente é absorvida ao interagir com um sistema. Sua medida pode ser feita pelo modo de transmissão ou pelo modo de fluorescência. Na transmissão o feixe atravessa a amostra e a intensidade transmitida cai exponencialmente com a espessura x de acordo com a Equação 2.17 (Lytle, 1989, Rehr e Albers, 2000).

$$I_T = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.17)$$

I_T e I_0 são respectivamente as intensidades do feixe transmitido e incidente e μ é o coeficiente linear de absorção (Lytle, 1989).

A Equação 2.17 pode ser reescrita na forma:

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (2.18)$$

A absorção medida no modo de fluorescência é proporcional ao número de fótons produzidos por fluorescência, I_F . A Figura 2.6 mostra um esquema dos processos de absorção seguido de emissão de fluorescência.

$$\mu \propto \frac{I_F}{I_0} \quad (2.19)$$

O processo de absorção é regido pela regra de Ouro de Fermi dada pela Equação 2.20, na qual o coeficiente de absorção de um material é proporcional à probabilidade de ocorrer a transição de um estado inicial i para um estado final f , quando considerado um Hamiltoniano de interação H_I entre a radiação e a matéria (Mansour, 1984).

$$\mu(E) \propto |\langle f | H_I | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \rho(E_f) \quad (2.20)$$

No estado inicial o elétron pode estar ocupando o nível $n = 1$, nesse caso estamos tratando da borda K, ou $n = 2$ para a borda L. No estado final, considera-se o elétron livre se propagando com uma energia cinética dada pela diferença entre a energia de um fóton incidente e a energia de ligação do elétron (Koningsberger, 2000).

A Equação 2.20 mostra também que o coeficiente de absorção é proporcional à

densidade de estados desocupados na energia final, $\rho(E_f)$, e a função delta de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ que expressa a conservação de energia na transição dos elétrons entre os estados E_i e E_f pela absorção de um fóton de energia $\hbar\omega$. Além disso, o coeficiente de absorção depende da polarização da radiação incidente pelos termos dipolar e quadrupolar de H_I , que possibilita obter informações seletivas sobre diferentes orientações da estrutura atômica estudada (Schecker, 2000).

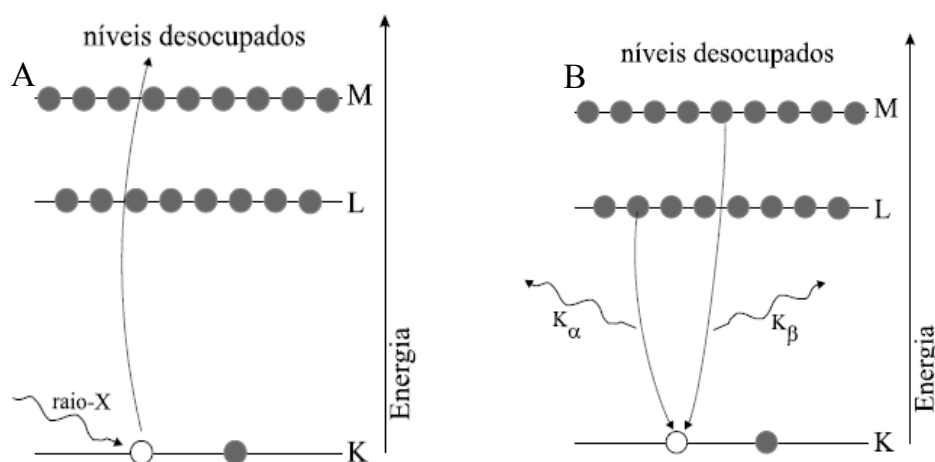


Figura 2.6 - Esquema do processo de absorção e produção de fótons de fluorescência. Em (A) um fóton de raios X com energia suficiente promove um elétron de um nível profundo para a banda de valência ou contínuo. Em (B), um elétron de um nível superior cai para a vacância deixada pelo processo de absorção, e emite um fóton de fluorescência.

A seletividade química é uma das principais características da Espectroscopia de Absorção de Raios X. Cada elemento da amostra pode ter sua vizinhança química estudada independentemente através da seleção do intervalo de energia dos fótons contendo a energia da borda de absorção do elemento de interesse.

2.2.1 - Espectro de Absorção

Um espectro estendido de absorção de raios X apresenta três regiões: região de pré-borda, região de XANES (espectroscopia de alta resolução nas proximidades da borda de absorção de raios X) e a região de EXAFS (espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X). As três regiões estão ilustradas na Figura 2.7 para a borda K do selênio. As informações contidas em cada região são diferentes e exigem tratamentos e interpretações

também diferentes (Koningsberger, 1988).

No processo de aquisição do espectro de absorção temos que os fótons incidentes com energia na faixa de pré-borda podem perder sua energia ou por colisões sucessivas com os átomos do material ou podem ser absorvidos por eles e causar transições internas dos elétrons entre os estados de energia do átomo, se houverem para isso estados disponíveis como mostra a representação esquemática das transições eletrônicas da Figura 2.7.

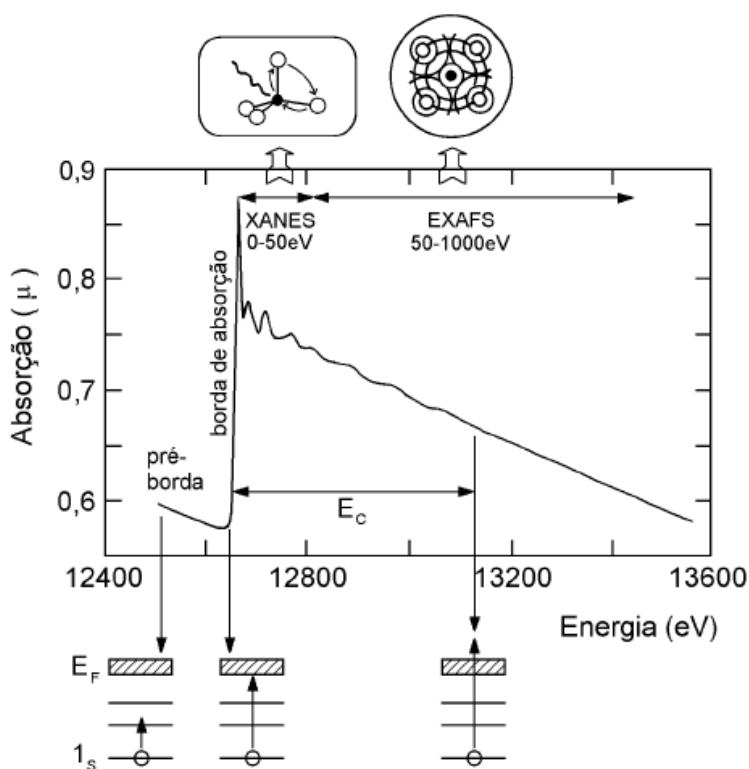


Figura 2.7 - Espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e representação esquemática das transições eletrônicas que dão origem as suas três regiões.

Na borda de absorção ocorre o chamado “salto” da absorção, ou seja, a absorção atômica aumenta bruscamente porque o fóton absorvido possui energia suficiente para fazer o átomo absorvedor ejetar um elétron de uma das camadas mais internas. Acima da borda de absorção temos a região de XANES e em seguida a região de EXAFS. As duas regiões são caracterizadas pela presença de modulações no coeficiente de absorção decorrentes das interferências construtivas e destrutivas que o fotoelétron sofre ao retornar para átomo absorvedor.

- **Região de XANES**

Com início na borda de absorção e término em aproximadamente 50 eV acima dela (Aksenov *et al.*, 2001), a região de XANES guarda informações estruturais tridimensionais sobre o ambiente químico ao redor do átomo absorvedor. As modulações que aparecem no coeficiente de absorção na região de XANES derivam dos múltiplos espalhamentos que o fotoelétron sofre pelos átomos da vizinhança antes de retornar ao átomo absorvedor. A Figura 2.8 representa os diferentes percursos que um fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor (vermelho) pode percorrer ao ser espalhado pelos átomos da vizinhança (azuis) antes de retornar ao átomo central. O fotoelétron ao sofrer múltiplos espalhamentos terá sua função de onda modificada pela interação com diversos átomos, e ao retornar ao átomo absorvedor traz informações não somente da distribuição radial dos átomos da vizinhança, mas também de seu arranjo geométrico.

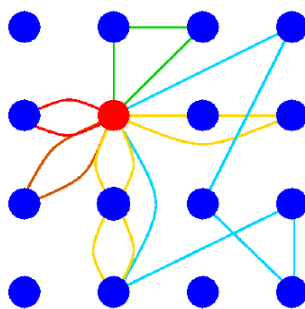


Figura 2.8 - Fotoelétron sofrendo múltiplos espalhamentos e retornando ao átomo absorvedor.

Na região de XANES, o fotoelétron apresenta uma energia cinética pequena e um alto livre caminho médio, logo, ele pode fazer um percurso de maior extensão antes de retornar ao átomo absorvedor e por conta disso, a possibilidade de ocorrerem múltiplas interações pelo caminho é maior. Por isso, geralmente as modulações de XANES são mais pronunciadas do que as da região de EXAFS.

A complexidade das modulações dessa região do espectro de absorção inviabiliza a elaboração de um modelo teórico que as explique (Rehr e Albers, 2000). Na falta de uma teoria que leve em consideração todos os efeitos que surgem da interação do fotoelétron com a vizinhança, as análises dos dados de XANES são feitas por meio de comparações qualitativas com compostos padrão de estruturas conhecidas, que fornecem uma ideia da estrutura e da valência do composto investigado. A análise é possível porque a posição da borda de absorção e a forma do sinal nessa região varia significativamente com o estado de valência e com o tipo de vizinhança do elemento estudado.

- Região de EXAFS

O fenômeno de EXAFS foi observado pela primeira vez em 1920 mas, só recentemente a técnica passou a ser empregada para fornecer informações estruturais, já que antes foi necessário superar limitações experimentais e teóricas (Lytle, 1989).

Experimentalmente, o desenvolvimento dessa técnica foi estimulado pelo advento, nos últimos 50 anos, das fontes de radiação síncrotron, radiação de alto fluxo de fótons em larga faixa de energias na região dos raios X, com intensidade de algumas ordens de magnitude maior que a produzida por um gerador de anodo rotatório, linearmente polarizada e colimada.

A radiação fornecida pelos tubos de raios X, na maioria dos casos, possui energia suficiente para interagir com os elétrons das camadas mais internas no entanto, a baixa intensidade fornecida pelos tubos torna inviável sua aplicação para essa técnica (Lytle, 1999).

A explicação teórica para os fenômenos envolvidos no EXAFS começou a ser desenvolvida por Kroning. Inicialmente ele tentou explicar as oscilações de EXAFS em moléculas, por meio das modulações da função de onda do estado final do fotoelétron retroespalhado pelos átomos da vizinhança (Aksenov *et al.*, 2001).

Além de Kroning, outros cientistas deram sua colaboração para o desenvolvimento da teoria de EXAFS. Peterson, por exemplo, adicionou às ideias de Kroning um termo para a mudança de fase na função de onda do estado final do fotoelétron, causada tanto pelo potencial do átomo absorvedor quanto pelo potencial dos átomos retroespalhadores o que estendeu a explicação do EXAFS à matéria no estado condensado.

Um dos grandes marcos da história da EXAFS foi quando Sayers mostrou pela primeira vez que uma transformada de Fourier das oscilações de EXAFS leva a uma pseudo função de distribuição radial, onde os picos correspondem às esferas de coordenação dos vizinhos mais próximos ao redor do átomo absorvedor.

Pouco a pouco a teoria de EXAFS foi ganhando a forma atual (apresentada na seção seguinte). Sair das idéias confusas que se confrontavam e chegar até uma teoria aceitável não foi uma tarefa fácil, exigiu que trabalhos independentes acontecessem (Rehr e Albers, 2000). Alguns dos elementos da teoria moderna estavam ausentes na teoria inicial, mas a idéia física básica inicialmente apresentada estava correta.

Hoje, EXAFS é reconhecida como uma poderosa ferramenta de sonda local para estudar o ambiente químico dos átomos em sistemas complexos. Ela é empregada, principalmente, nos casos em que a difração de raios X é restrita (Aksenov *et al.*, 2001), como

por exemplo em materiais amorfos, como os vidros e cerâmicas, líquidos e soluções de compostos iônicos ou géis, biomoléculas, catálises homogêneas e heterogêneas que apresentam organização de curto alcance (Vlaic e Olivi, 2004).

A região de EXAFS está localizada na faixa de energias compreendida aproximadamente de 50 eV à 1000 eV acima da borda de absorção. Essa região é usada para determinar o tipo e o número de coordenação de cada espécie atômica que está ao redor do átomo absorvedor, também chamado de átomo central, bem como estimar as distâncias interatômicas e o grau de desordem. Todas essas informações são fornecidas a partir da dependência da amplitude de cada onda EXAFS com o número e o poder de retroespalhamento dos átomos vizinhos (Teo, 1986).

Os parâmetros estruturais obtidos a partir dessa técnica apresentam uma alta precisão que dependerá da qualidade dos dados e da análise. Os erros para a distância interatômica estão entre 0.01 e 0.02 Å e para o número de coordenação está na faixa de 5 a 15% (Vlaic e Olivi, 2004).

2.2.2 - Origem do Sinal de EXAFS

Nessa técnica, um fóton de raio X com energia E maior que a energia de ligação de um elétron E_0 é absorvido pelo átomo e causa a emissão de um elétron das camadas mais internas, K ou L . O fotoelétron emitido se propagará com uma energia cinética igual ao excesso de energia do fóton de raio X absorvido, conforme a equação abaixo (Teo e Joy, 1981; Klementev, 2001).

$$E_c = E - E_0 \quad (2.21)$$

E_0 é a energia mínima necessária para arrancar o elétron do átomo absorvedor, conhecida também como a energia da borda de absorção do átomo absorvedor, energia de ligação do elétron ou ainda energia de ionização do átomo (Teo, 1986).

Após ser emitido pelo átomo absorvedor, o fotoelétron possa a se propagar como um a onda esférica, com comprimento de onda dado por

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (2.22)$$

Nesta equação, k é o vetor de onda do fotoelétron. Ele pode ser expresso em termos da

energia do fóton de raios X e da energia da borda de absorção (Schecker, 2000) como:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (2.23)$$

Em um espectro de absorção, como aquele apresentado na Figura 2.7, a curva, inicialmente, decresce com o aumento de energia, no entanto, apresenta um crescimento abrupto da absorção, conhecido como borda de absorção quando a energia do fóton incidente é suficiente para ejetar um elétron de um nível profundo do átomo. A energia onde tal evento ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e é, portanto, uma característica de cada elemento químico (Koningsberger e Prins, 1988).

Se o átomo absorvedor estivesse isolado (como em um gás rarefeito), o gráfico de EXAFS apresentaria um decaimento contínuo acima da borda de absorção, sem oscilações, pois a onda se propagaria sem sofrer nenhuma interferência (Kodre *et al.*, 2004). Para designar a curva de absorção do átomo isolado, que não apresenta as oscilações de interferência, utilizamos o símbolo μ_0 (Lee *et al.*, 1981)

Diferentemente do que ocorre para um átomo isolado, nos materiais densos, o fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor se propaga até encontrar os primeiros vizinhos. Estes por sua vez podem causar espalhamento simples, também chamado de retroespalhamento, ou espalhamentos múltiplos do fotoelétron.

No retroespalhamento, a parte da função de onda que é retroespalhada sofre interferência com a própria onda emergente, conforme mostra a Figura 2.9, resultando nas oscilações do espectro de absorção conhecidas como estrutura fina do coeficiente de absorção, que aparecem acima da borda de absorção (Teo e Joy, 1981). Assim, o retroespalhamento da função de onda do fotoelétron é o tipo de espalhamento que colabora para a formação das oscilações de EXAFS (Koningsberger e Prins, 1988).

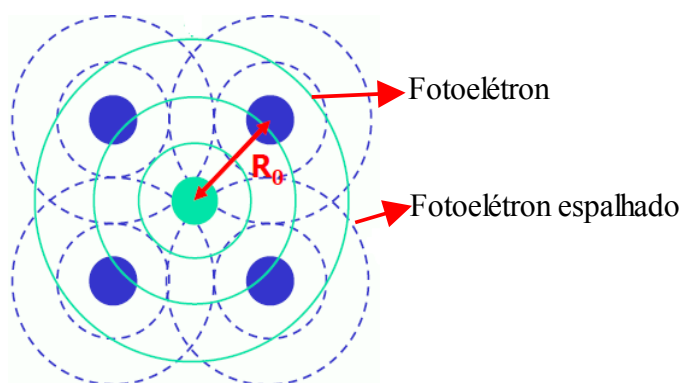


Figura 2.9 - Fotoelétron retroespalhado pelos primeiros vizinhos a uma distância R_0 .

As oscilações do EXAFS $\chi(E)$ são extraídas do espectro de absorção e podem ser matematicamente representadas pela Equação 2.24 também chamada de normalização (Lee et al., 1981).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.24)$$

Para extrair os parâmetros estruturais das medidas de $\chi(E)$ é fundamental passar os dados do espaço das energias para o espaço do vetor de onda k utilizamos a Equação 2.23, de tal modo que a curva obtida a partir da Equação 2.24 possa ser comparada com a teoria para as oscilações de EXAFS, que tem a seguinte forma:

$$\chi(k) = \sum_i N_i S_0^2 F_i(k) e^{-2R_i/\lambda} e^{-2k^2\sigma_i^2} \frac{\text{sen}(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (2.25)$$

onde os parâmetros estruturais são: o número de átomos N_i na i -ésima esfera de coordenação, a distância média R_i entre os átomos na i -ésima esfera de coordenação e o átomo absorvedor, o fator do tipo Debye–Waller $e^{-2k^2\sigma_i^2}$, o livre caminho médio do fotoelétron λ , a amplitude de retro-espalhamento $F_i(k)$, a defasagem $\Phi_i(k)$ e o fator de redução de amplitude S_0^2 (Lee et al., 1981).

2.2.3 - Equação de EXAFS

Essa seção apresenta uma derivação heurística da equação de EXAFS onde são considerados apenas os retroespalhamentos simples do fotoelétron, e o potencial atômico é tratado em simetria esférica. As referências usadas foram: o trabalho de Koningsberger, 2000; Koningsberger e Prins, 1988 e Newville, 2008.

Passemos, agora, a trabalhar com a curva das oscilações $\chi(k)$ na forma de uma somatória das contribuições dos átomos de um mesmo tipo situados a uma mesma distância R_i do átomo absorvedor.

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (2.26)$$

onde $\chi_i(k)$ expressa as oscilações de EXAFS de apenas uma esfera de vizinhos. Consideremos

que o fotoelétron emitido possui uma função de onda esférica que é proporcional a $\frac{e^{ikr}}{kr}$, onde

r é a distância radial medida a partir do átomo absorvedor ou átomo central ($r=0$). Uma

outra onda originada por um átomo vizinho na posição R_i é dada por $\left(\frac{e^{ik|r-R_i|}}{k|r-R_i|}\right)$. A amplitude

da onda retroespalhada é proporcional a amplitude da onda emitida multiplicada pela amplitude da onda espalhada e pelo fator $T_i(k)$, que fornece a probabilidade do fotoelétron ser retroespalhado. Logo, a onda retroespalhada é proporcional ao produto

$T_i(k) \left(\frac{e^{ik|r-R_i|}}{|r-R_i|}\right) \frac{e^{ikR_i}}{kR_i}$ onde R_i é a posição do átomo retroespalhador. Na posição do átomo

absorvedor, ou seja, em $r=0$, esta onda tem a forma:

$$T_i(k) \frac{e^{2ikR_i}}{kR_i^2} \quad (2.27)$$

Na igualdade acima, $2kR_i$ representa uma mudança de fase correspondente ao deslocamento sofrido pelo fotoelétron indo do átomo absorvedor ao espalhador e retornando ao átomo absorvedor. Nessa parte da demonstração, vale observar que a energia cinética do fotoelétron é maior quando ele está próximo ao átomo espalhador e ao átomo absorvedor. Nessas regiões ocorre a interação com os potenciais atômicos que afetará o fator de fase já que o tempo de deslocamento do fotoelétron sofre redução, fazendo-se necessário reescrever a função acima introduzindo uma mudança de fase extra Φ_i devido a essas interações.

Considerando-se que o processo de espalhamento introduz uma defasagem adicional de $\frac{\pi}{2}$,

temos:

$$T_i(k) \frac{e^{i(2kR_i + \Phi_i(k) - \frac{\pi}{2})}}{kR_i^2} \quad (2.28)$$

As oscilações de EXAFS são proporcionais à parte real dessa onda retroespalhada. Sendo $F_i(k) \equiv KT_i(k)$, onde K é a constante de proporcionalidade entre as oscilações de EXAFS e a parte real da onda retroespalhada, temos:

$$\chi_i(k) = F_i(k) \frac{\text{sen}(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (2.29)$$

Na Equação 2.29 a função $\Phi_i(k)$ é a mudança de fase introduzida na onda pelos potenciais do átomo absorvedor e do átomo retroespalhador, enquanto que $F_i(k)$ é uma

característica do átomo espalhador chamada amplitude de retroespalhamento. Observa-se que os termos da equação de EXAFS que estão surgindo são sensíveis ao tipo de átomo da vizinhança (Teo e Joy, 1981).

É incluído na Equação 2.29 a exponencial $e^{-2R_i/\lambda}$ que expressa a probabilidade do fotoelétron emitido ser espalhado elasticamente, sendo λ o livre caminho médio do fotoelétron. (Newville, 2008).

$$\chi_i(k) = F_i(k) e^{-2R_i/\lambda} \frac{\text{sen}(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (2.30)$$

A exponencial $e^{-2k^2\sigma_i^2}$ que representa um fator do tipo Debye-Waller é incluída na Equação 2.30. Ela representa o efeito da desordem térmica e estrutural que desvia os átomos de suas posições médias. O σ^2 é a variação quadrática média da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador à uma distância de ligação R (Bowron *et al.*, 1996).

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{desordem\ estrutural}^2 + \sigma_{desordem\ térmica}^2 \quad (2.31)$$

A amplitude das oscilações é proporcional ao número de átomos espalhadores ou número de vizinhos N_i (também chamada de número de coordenação) na camada considerada.

$$\chi_i(k) = N_i F_i(k) e^{-2R_i/\lambda} e^{-2k^2\sigma_i^2} \frac{\text{sen}(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (2.32)$$

Para descrever o efeito de redução na amplitude das oscilações, causado por perdas intrínsecas e regras de seleção para os estados inicial e final é incluído o fator S_0 , fator de redução de amplitude, na equação de EXAFS. Além desse fator é colocada uma somatória que estende a equação de EXAFS para várias camadas de coordenação. A Equação 2.33 é a forma final da equação que define as oscilações de EXAFS. Nela estão incluídos todos os efeitos observáveis no processo de retroespalhamento do fotoelétron e os parâmetros que serão ajustados a fim de analisar o ambiente químico de um determinado átomo.

$$\chi(k) = \sum_i N_i S_0^2 F_i(k) e^{-2R_i/\lambda} e^{-2k^2\sigma_i^2} \frac{\text{sen}(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (2.33)$$

2.2.4 - Transformada de Fourier das oscilações de EXAFS

A Equação 2.33 pode ser escrita na seguinte forma:

$$\chi(k) = \sum_i |A_i(k)| \text{sen}(2kR_i + \Phi(k)) \quad (2.34)$$

onde $A_i(k) \equiv N_i S_0^2 F_i(k) e^{-2R_i/\lambda} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \frac{e^{i(\Phi(k))}}{kR_i^2}$. A Equação 2.34 apresenta a forma da parte imaginária de uma série de Fourier e pode ser reescrita como:

$$\chi(k) = \text{Im} \left(\sum_i A_i e^{2ikR_i} \right) \quad (2.35)$$

Sobre a Equação 2.35 podemos aplicar uma Transformada de Fourier (TF) dada pela Equação 2.36, que fornecerá uma pseudo distribuição radial das camadas ao redor do átomo absorvedor. A distância encontrada na TF é de 0.2 a 0.5 Å mais curta que a distância real devido a dependência em energia do fator de fase na função seno.

$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{2ikR} dk \quad (2.36)$$

Na distribuição radial é escolhido um intervalo correspondente à contribuição de uma única esfera de coordenação e sobre esse intervalo realiza-se uma transformada de Fourier inversa dada pela Equação 2.37. A transformada inversa do pico no intervalo selecionado fornece as oscilações $\chi(k)$ originadas por apenas uma esfera de coordenação

As oscilações de EXAFS são constituídas por diferentes frequências em virtude das diferentes esferas de coordenação existentes ao redor do átomo absorvedor. A extração dos parâmetros estruturais tem início com a aplicação da Transformada de Fourier sobre um intervalo das oscilações e posterior isolamento da frequência derivada de uma esfera de coordenação, o que é feito pela transformada de Fourier Inversa como dito anteriormente (Lytle, 1989).

$$\chi(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}(R) e^{-2ikR} dR \quad (2.37)$$

A Transformada de Fourier é uma função complexa, para o EXAFS sua parte absoluta $|\tilde{\chi}_i(R_i)|$ é uma função centrada em R_i , com largura determinada por σ_i^2 , e amplitude proporcional a N_i . Já os zeros da parte imaginária, isto é, $\text{Im}[\tilde{\chi}_i(R_i)] = 0$ definem os máximos e mínimos locais do módulo da transformada, ou seja, contém informações determinísticas sobre R_i .

2.2.5 - Tratamento e Análise dos Dados de EXAFS

O tratamento e a análise dos dados de EXAFS envolvem várias etapas que devem ser feitas minuciosamente a fim de evitar resultados que não apresentem sentido físico. Para isso, utilizamos dois software, o Athena e o Artemis, ambos baseados nos algoritmos analíticos da biblioteca do IFFEFIT (Ravel e Newville, 2005).

No Athena é feita a pré-análise de cada espectro de absorção medido experimentalmente. Em média faz-se três varreduras em energia para cada amostra e as etapas da pré análise de cada uma são:

- **Calibração da energia da borda de absorção;**
- **Remoção de glitches (falsos pontos pronunciadamente diferentes dos postos da vizinhança, geralmente produzidos por transientes de eletrônica que governa o experimento);**
- **Remoção da contribuição de pré-borda;**
- **Normalização dos dados pelo salto na borda, ou seja, por $\Delta\mu(E_0)$;**
- **Remoção do Background (fundo de escala);**

Do espectros de absorção total são isoladas as oscilações de EXAFS para isso, é feita da curva experimental a subtração de uma curva suave correspondente à absorção do átomo isolado, $\mu_0(E)$. As oscilações são melhores descritas pela Equação 2.24 (Lee *et al.*, 1981).

- Média de todas as varreduras (repetições);
- **Escolha da ponderação k^n adequada ($n = 1, 2$ ou 3);**

Átomos com diferentes Z colaboram de forma diferente para as oscilações de EXAFS. As oscilações originadas por átomos espalhadores de baixo Z apresentam a tendencia de predominarem na região da baixo k . Já os átomos espalhadores com alto Z produzem oscilações que tendem a predominar na região de altos valores de k . A efeito disso, vemos no espectro $\chi(k)$ que as oscilações de EXAFS amortecem a medida que k aumenta. O uso de ponderações amplifica as oscilações em alto k e faz com que toda a faixa de dados contribua equivalentemente para a transformada de Fourier (Lee *et al.*, 1981).

Dessa forma, $\chi(k)$ é multiplicada por k^n (Koningsberger, 2008). Esse procedimento é necessário porque quando for feita a Transformada de Fourier veremos na distribuição radial que os picos em baixo R resultam das oscilações $\chi(k)$ que predominam em alto k e os picos

que estão em alto R resultam das que predominam em baixo k (Ravel, 2007; Koningsberger e Prins, 1988).

- **Escolha do tipo de janela para a TF;**

É importante para análise de dados que a janela escolhida para delimitar o intervalo da Transformada de Fourier tenha uma função que tenda a zero suavemente (Klementev, 2001; Lytle, 1989). A TF é definida no intervalo de $+\infty$ a $-\infty$ (Equação 2.35), os dados de EXAFS estão limitados a um intervalo finito. Levando conseqüentemente o intervalo “real” infinito a uma convolução com uma janela. Se a função janela decai abruptamente nos extremos os picos espúrios surgem e afetam os resultados (Ravel, 2007; Lee *et al.*, 1981).

- **Definição cuidadosa dos limites do intervalo para a TF;**

Geralmente os limites são escolhidos em pontos onde $\chi(k)$ cruza o zero, para que os cortes sejam menos abruptos. Quanto maior for o intervalo em k maior será a resolução em R .

Para efeito de comparação dos resultados é necessário que os procedimentos do tratamento e análise de dados sejam realizados da mesma forma para todos os dados. Eles devem possuir os mesmos pesos em k , bem como as mesmas janelas e o mesmo intervalo sobre o qual é realizada a TF (Hayes, 1979).

As etapas seguintes estão relacionadas com a análise dos dados e ocorrem no Artemis onde são feitas as simulações do sinal experimental usando a Equação 2.33 e padrões teóricos computados pelo FEFF (Vlaic e Olivi, 2004; Ravel, 2001) a fim de obter os parâmetros estruturais de EXAFS (número de coordenação, fator Debye–Waller e a distância interatômica).

- **Obtenção dos dados da estrutura cristalina e simulação da curva de EXAFS;**

Para simular a curva de EXAFS é preciso ter um ponto de partida, valores iniciais para os parâmetros ajustáveis. Por isso a análise de dados de EXAFS inicia-se por um material cristalino, onde o ambiente químico do átomo absorvedor é conhecido. Para gerar o modelo teórico é preciso fazer no Atoms, programa cristalográfico livre que tem como função gerar os arquivos de entrada do programa FEFF, uma descrição da célula unitária do material. A célula unitária é descrita pelas 3 constantes de rede (em Angstroms), seus três ângulos (em graus), as posições dos sítios não equivalentes dentro da célula unitária e o grupo de simetria espacial (Ravel, 2001).

O programa é capaz de interpretar as informações referentes a célula unitária, realizar uma série de cálculos com esses dados e gerar uma lista de coordenadas atômicas. Os

arquivos contendo as coordenadas cartesianas atômicas produzidos pelo *Atoms* são usados pelo FEFF que por sua vez terá a função de gerar os caminhos de espalhamento do fotoelétron (Ravel, 2007).

- **Ajuste do sinal de EXAFS.**

O ajuste tem início com o isolamento de um pico da p-RDF, ou seja, isolamento de uma esfera de coordenação desejada. Para isso selecionamos a faixa em que ela aparece e sobre essa faixa é realizada uma Transformada de Fourier Inversa que nos fornecerá as oscilações de EXAFS provenientes unicamente da esfera de coordenação em estudo. Em seguida é feito o ajuste da curva $\chi_i(k)$ por meio do método de mínimos quadrados (Koningsberger, 2008; Koningsberger e Prins, 1988).

O N , σ^2 e R são os parâmetros ajustáveis uma vez que as funções de amplitude de retroespalhamento, $F(k)$ e a de fase $\Phi(k)$ são dependentes apenas da natureza química dos átomos absorvedor e retroespalhador, sendo independentes das ligações entre eles. Na análise dos dados dessa dissertação foi feita a transferibilidade de fase e amplitude do padrão de Nd_2O_3 . Esse procedimento é permitido em virtude do fato de o padrão Nd_2O_3 e as amostras apesar de serem estruturalmente diferentes, apresentarem Nd e O em suas composições, conseqüentemente apresentam funções de fases e amplitude de retroespalhamento aproximadamente iguais.

As funções $F(k)$ e $\Phi(k)$, cujas formas dependem do número atômico, guardam informações que nos permitem distinguir os átomos espalhadores. Existem duas formas delas serem adquiridas: a experimental e a teórica (Lee *et al.*, 1981). Na experimental, mede-se o sinal de EXAFS do que chamamos de padrão, um sistema de estrutura conhecida, estrutura cristalina, constituído pelas mesmas espécies atômicas presentes nas amostras. No caso das amostras dos vidros aluminato de cálcio dopados com neodímio foi usado como padrão o Nd_2O_3 medido nas mesmas condições que as amostras.

A forma teórica de obtenção de $F(k)$ e $\Phi(k)$ exige um modelo para os potenciais dos átomos envolvidos a partir do qual obtém-se as curvas teóricas para amplitude e a fase. A maior dificuldade em obter $F(k)$ e $\Phi(k)$ numericamente aparece justamente na determinação do melhor potencial efetivo agindo no fotoelétron (Lytle, 1989).

Entre as duas formas de obtenção das funções $F(k)$ e $\Phi(k)$ a mais confiável é a experimental que reduz os erros sistemáticos na análise de dados. Como o padrão é medido nas mesmas condições que as amostras todo e qualquer tipo de erro que venha a aparecer nos

dados das amostras também aparece nos dados do padrão não afetando portanto, os resultados da análise de dados. As curvas teóricas são muito úteis quando não é possível encontrar amostras padrões adequadas, nesse caso não existe a compensação que ocorre nas experimentais.

Os cálculos teóricos apresentam um outro problema, eles não consideram os efeitos de muitos corpos que levam a uma redução da amplitude total. A correção desse problema é feita pelo acréscimo de um parâmetro livre na simulação, o fator de redução de amplitude (S_0^2). Decorrente do uso desse fator, a precisão na determinação do número de coordenação é reduzida. Por outro lado, o S_0^2 é um fator assim como as funções $F(k)$ e $\Phi(k)$ que depende pouco da vizinhança química. Ele já está naturalmente incluído na amplitude obtida experimentalmente.

A avaliação das simulações é feita principalmente por meio do valor dos parâmetros estatísticos χ^2 reduzido. Um bom ajuste deve apresentar, na estatística Gaussiana, um valor de χ^2 igual a 1 (Klementev, 2001). Mas, na prática nem sempre esse valor é atingido pois os experimentos não satisfazem às infinitas condições ideais.

CAPÍTULO 3

Detalhes Experimentais

3.1 - Preparação das Amostras de Vidro Aluminato de Cálcio

As amostras de vidro aluminato de cálcio base e dopadas com neodímio utilizadas no presente trabalho foram preparadas pelo Dr. Juraci Aparecido Sampaio, durante o seu pós-doutoramento no Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais do IFGW-UNICAMP. Na preparação das amostras, pesando 10 g cada, foram utilizados como matéria prima os óxidos SiO₂ (Riedel-de Haën, 99,0%), Al₂O₃ (J. T. Baker, 99,1 %), MgO (Quimbras, 95%), Nd₂O₃ (Alfa, 99,99%) e o carbonato CaCO₃ (J. T. Baker, 99,0%) nas estequiometrias apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química das amostras de vidro aluminato de cálcio dopada com Nd₂O₃

Composição (% peso)				
CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Nd ₂ O ₃
48,0	40,0	4,0	7,0	1,0
47,4	38,5	4,1	7,0	2*
47,4	36,5	4,7	7,0	5*
47,3	39,4	4,0	7,0	2,4
46,0	38,0	4,0	7,0	4,8
46,0	37,2	4,0	7,0	6,2
45,0	36,0	4,0	7,0	8,0
45,1	35,6	4,0	7,0	9,0
44,0	34,0	4,0	7,0	11,0

*Amostras fundidas ao ar.

Os óxidos e o carbonato foram homogeneizados manualmente em um béquer por cerca de 10 minutos. A mistura foi colocada no cadinho de alumina e levada ao forno resistivo à 1000 °C e em atmosfera ar ambiente. Estas foram as condições essenciais à realização do

processo de calcinação que teve duração de 2h.

Finalizada a calcinação, a frita¹ foi retirada do forno. Esperou-se ela atingir a temperatura ambiente para homogeneizá-la novamente. Em seguida a frita foi colocada em um cadinho de grafite previamente polido com lenço de papel, a fim de evitar a contaminação do vidro pelo grafite, e limpo.

Na sequência o forno foi ligado, e a potência controlada de maneira que o vácuo permanecesse em torno de 10^{-1} Torr. A fusão ocorreu a 1450 °C, sob pressão de 5×10^{-2} Torr durante aproximadamente 3 horas para eliminar as bolhas. A temperatura de fusão foi monitorada via pirômetro ótico.

Decorrido o tempo de fusão, o forno foi desligado e o cadinho foi elevado até a tampa do forno, região onde se encontra uma câmara à aproximadamente 500 °C. Na câmara, ocorreu o choque térmico das amostras. Para aquelas com maior concentração de Nd_2O_3 , introduziu-se argônio na câmara de vácuo para que o choque térmico fosse mais abrupto e evitar a cristalização.

Como discutido anteriormente, a introdução de íons terras raras nesse sistema vítreo aluminato de cálcio induz a sua devitrificação. Desta forma, um método que garanta o rápido resfriamento do material fundido deve ser aplicado. Para diminuir as tensões provocadas pelo choque térmico, a amostra foi então retornada após 10 minutos para a região da resistência, cuja temperatura já estava abaixo da transição vítrea, que é de aproximadamente 800 °C. A amostra foi deixada então nesse recozimento até que a temperatura no interior do forno atingisse a temperatura ambiente.

As amostras foram cortadas em fatias por uma serra de baixa rotação com disco de corte adiamantado de 0,5 mm de espessura, lixadas com lixas d'água e polidas em feltro de polimento e pasta adiamantada de 6, 3 e 1 μm .

3.2 - Experimento de LT

3.2.1 Arranjo experimental

A Figura 3.1 mostra a montagem experimental de Lente Térmica de feixe duplo no

¹ Matérias – primas da fabricação do vidro, após terem sido calcinadas ou parcialmente fundidas em um forno, mas antes da vitrificação.

modo descasado utilizado nas medidas das propriedades termo-ópticas das amostras dos vidros aluminato de cálcio. A montagem tem como laser de excitação um laser de Ar^+ (marca Coherent) operando em 514,5 nm e como laser de prova um laser de He-Ne (marca Oriol Instruments) operando em 632,8 nm com potência de aproximadamente 7 mW.

O feixe de excitação após ser desviado pelo espelho E_1 passa pelas lentes colimadoras L_1 e L_2 com distâncias focais de 10 cm e 12,5 cm, entre as quais há um obturador (*chopper*) que modula o feixe e controla o tempo de exposição da amostra a ele. A frequência desse obturador varia de acordo com o tempo de resposta da amostra. O feixe de excitação sai da lente L_2 , é desviado pelo espelho E_2 , passa pela lente L_3 de distância focal de 17,5 cm e é focalizado. A amostra é posicionada no foco do feixe de excitação, onde sua intensidade é máxima, e ligeiramente deslocada do raio do feixe de prova. As lentes L_3 e L_4 são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos feixes.

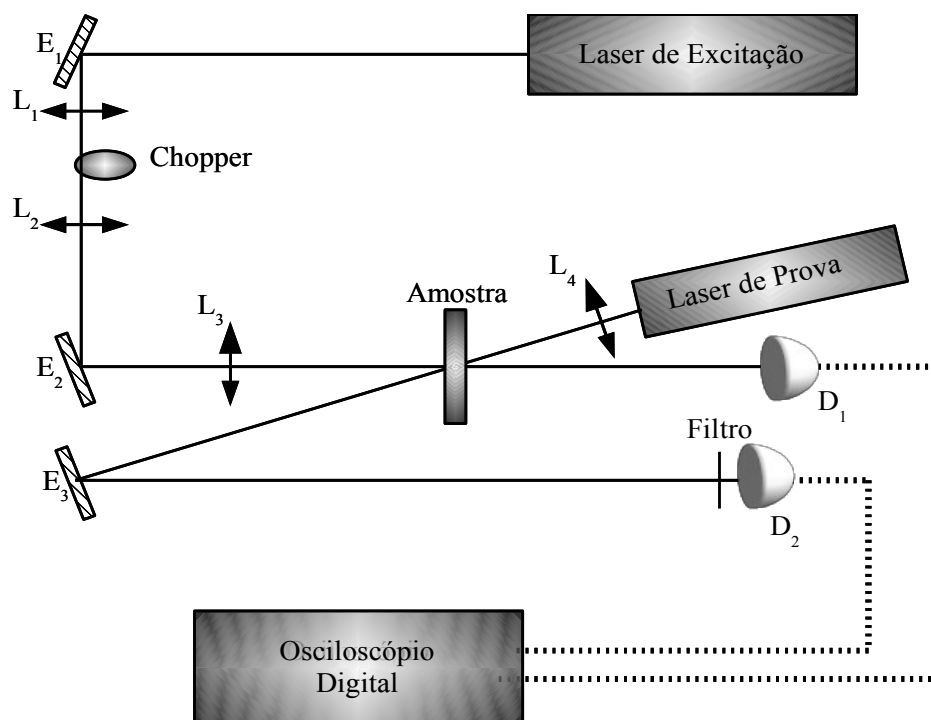


Figura 3.1 - Arranjo experimental de LT

O feixe de prova é focalizado pela lente convergente L_4 de foco 20 cm, de forma que a sua posição focal e a do feixe de excitação 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 $1,5^\circ$.

O feixe de excitação após passar pela amostra incide no detector D_1 e dispara o

osciloscópio digital. Já o feixe de He-Ne após passar pela amostra percorre um longo caminho para garantir que apenas o centro do feixe seja detectado, passa por um filtro e incide no detector D₂. O sinal é armazenado por um osciloscópio digital (Tektronix modelo TDs 1002), que está conectado a um computador. O filtro colocado na frente do detector D₂ tem a função de eliminar sinais indesejáveis do laser de excitação.

3.2.2 - Medida das cinturas dos feixes de excitação e de prova

Antes de iniciar as medidas das propriedades termo-ópticas dos vidros aluminato de cálcio foi necessário conhecer a posição da cintura do feixe de excitação e do feixe de prova pois, de acordo com o modelo de LT descasado, a amostra deve estar localizada na cintura do feixe de excitação, ou seja, onde a sua intensidade é maior, e na posição confocal do feixe de prova. Além da cintura dos feixes, foram determinados também os parâmetros geométricos utilizados no ajuste do sinal de LT.

Na determinação das cinturas um fotodiodo foi usado como medidor de potência. Inicialmente ele foi posicionado próximo às lentes e gradualmente deslocado em direção ao foco delas a fim de verificar a variação da intensidade dos feixes nas diversas posições entre as lentes L₃ e L₄, ou seja, fazer uma varredura da potência, e encontrar os focos experimentais das lentes. Para garantir que apenas o centro do feixe estava sendo monitorado, acoplou-se ao fotodiodo um *pinhole* (pequeno orifício) de 25 μm.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 são apresentados os gráficos das intensidades de potência em função das posições ocupadas pelo detector durante a medida dos raios dos feixes de excitação e de prova, respectivamente, em suas cinturas.

O ajuste dos dados experimentais da medida do raio dos feixes de prova e de excitação em suas cinturas foram feitos pela Equação 3.1.

$$I = \frac{I_0}{1 + \sqrt{\frac{|Z - Z_0|}{Z_c}}} \quad (3.1)$$

Nessa equação temos que I é a intensidade do feixe laser obtida experimentalmente, Z representa a variável das abscissas obtidas também experimentalmente, I_0 é o valor máximo da potência, Z_0 é a posição da cintura do feixe e Z_c é a sua distância confocal.

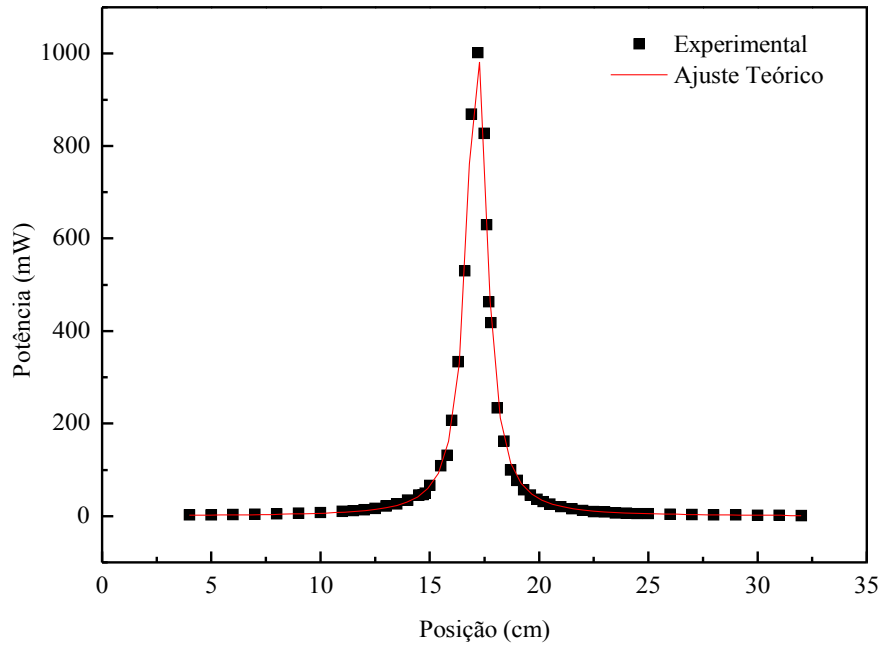


Figura 3.2 - Posição da cintura do laser de Argônio em 514,5 nm sendo focalizado por uma lente de $f = 17,5$ cm.

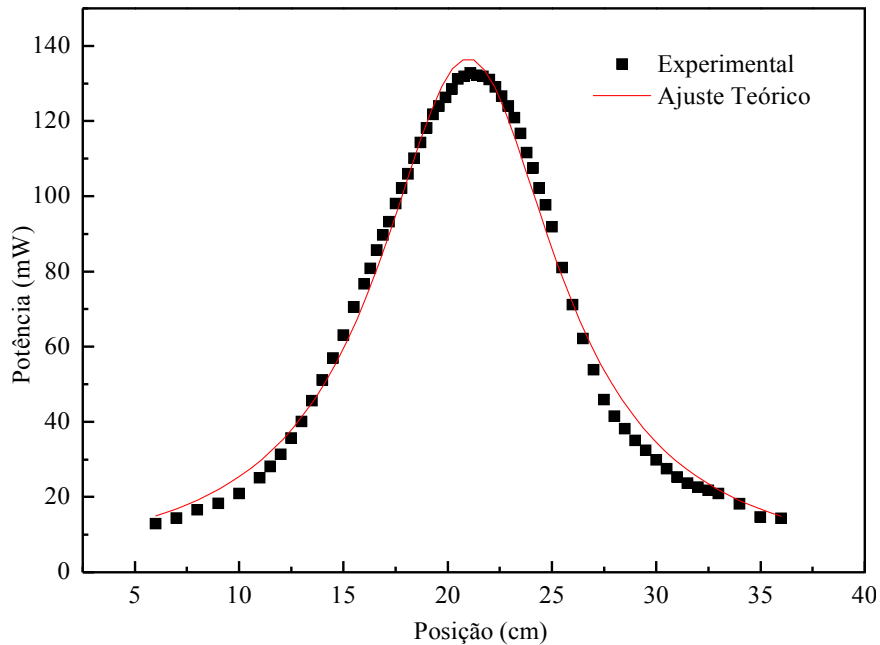


Figura 3.3 - Posição da cintura do laser de He-Ne em 632,8 nm sendo focalizado por uma lente de $f = 20$ cm.

O cálculo do raio, ω_0 , dos feixes de excitação (ω_e) e de prova (ω_{op}) é feito através da Equação 3.2. Para usá-la precisamos da distância confocal, Z_c , fornecida pelo ajuste dos dados experimentais da “varredura da potência” em função da posição do medidor e do comprimento de onda tanto do laser de excitação quanto do laser de prova.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Z_c \lambda}{\pi}} \quad (3.2)$$

Dois outros parâmetros experimentais, m e V , são fundamentalmente usados para fazer o ajuste dos dados experimentais das medidas de LT. O primeiro deles é encontrado segundo a Equação 3.3, onde $\omega_{1p} = \omega_{0p} \sqrt{1+V^2}$ e o segundo por meio da Equação 3.4 sendo $Z_1 = Z - Z_{0p}$.

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (3.3)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad (3.4)$$

A Tabela 3.2 apresenta os valores de todos os parâmetros geométricos necessários para a realização dos experimentos de LT.

Tabela 3.2 - Valores dos parâmetros utilizados nas medidas de LT

Laser	Prova	Excitação
λ (nm)	632,8	514,5
Z_0 (cm)	21	17,14
Z_c (cm)	5	0,55
Z_1 (cm)	9,3	-
ω_{0p} (10^{-3} cm)	10,43	-
ω_p (10^{-3} cm)	20,75	-
ω_e (10^{-3} cm)	-	3
V	1,72	1,72
m	-	47,8

3.3 - Experimento de XAS

Os experimentos de absorção de raios X aconteceram no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em Campinas – SP, a linha de luz usada foi a XAFS2 que opera na faixa de raios X duros e tem aplicação em estudos estruturais de materiais ordenados e desordenados.

No experimento dessa dissertação, os espectros de absorção foram adquiridos na borda L_{III} do neodímio (6208 eV) com o monocromador configurado para fazer a seleção de energia no intervalo entre 6030 e 6600 eV, com passo de 1 na região de pré-borda (6030 eV – 6200 eV), passo de 0,3 na região de borda (6200 eV – 6260 eV) e passo de 1 na região de pós borda (6260 eV – 6600 eV).

A aquisição dos espectros das amostras de vidro aluminato de cálcio aconteceu no modo de fluorescência. A fluorescência das amostras foi coletada por um detector de estado sólido de germânio. Já os espectros do padrão de Nd_2O_3 foram medidos no modo de transmissão com o fluxo do feixe incidente e transmitido monitorado por câmaras de ionização.

Foram feitas 3 varreduras em energia para as amostras dopadas com 2,4%, 4,8%, 6,2% e 8% de Nd_2O_3 , 5 varreduras para a amostra de mais baixa concentração de dopante (1%) e para as amostras dopadas com 2% e 5% de Nd_2O_3 feitas ao ar, respectivamente, 4 e 2 varreduras a fim de reduzir os erros estatísticos.

Também foram feitas 3 varreduras para o padrão de Nd_2O_3 em cuja preparação foram usados 6,1 mg de Nd_2O_3 em pó, sinterizado a 1000 °C, peneirado em uma peneira de 20 μm e misturado a isopropanol. A mistura foi filtra, resultando em uma membrana de Nd_2O_3 .

3.3.1 - Aparato Experimental de XAS

Durante um experimento, a radiação que chega na linha de luz XAFS2 é produzida por pacotes de elétrons que circulam dentro de um anel constituído de seções retas e circulares. Ao passar nas seções circulares, onde estão os dipolos, os pacotes de elétrons emitem radiação numa faixa do espectro eletromagnético que vai de 12 eV a 24 keV.

A seleção do intervalo de energia da radiação de interesse para o experimento é feita por um monocromador de duplo cristal de silício, Si (111), que fica na cabine ótica da linha de luz. Os comprimentos de onda da radiação incidente na amostra são selecionados a medida que o monocromador gira. A radiação monocromática passa por fendas e entra na cabine experimental.

Nessa parte da linha de luz estão as câmaras de ionização usadas para monitorar o fluxo do feixe incidente e transmitido pela amostra, nos casos de medidas feitas por

transmissão, bem como o detector de fluorescência. Esses elementos da linha de luz estão representados na Figura 3.4.

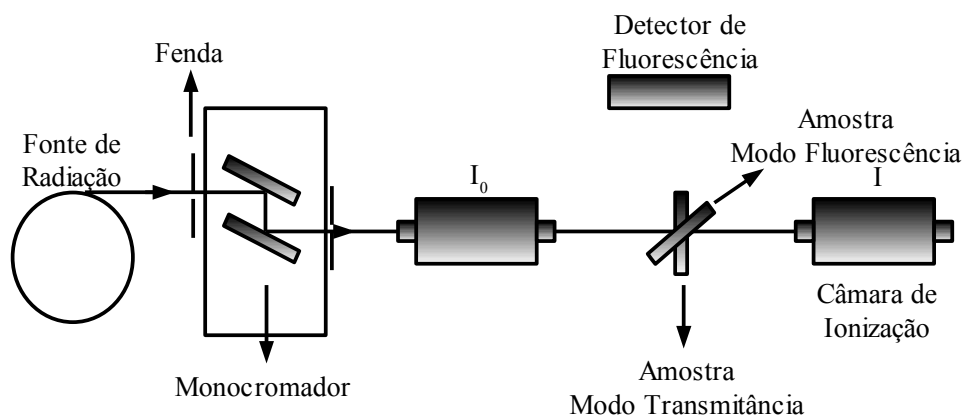


Figura 3.4 - Arranjo experimental da linha de luz XAFS-2.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões dos Dados Obtidos pela LT

4.1 - Coeficiente de Absorção ótica

A Figura 4.1 apresenta os valores da potência transmitida em função dos valores da potência incidente para a amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 9% de Nd_2O_3 . O ajuste linear dos pontos forneceu a transmitância da amostra que foi usada na Equação 2.12 para calcular o coeficiente de absorção ótica. Para a amostra em questão foi encontrado $\alpha = (4,35 \pm 0,02) \text{ cm}^{-1}$. As medidas das transmitâncias foram feitas usando um laser de Ar^+ emitindo em 514,5 nm.

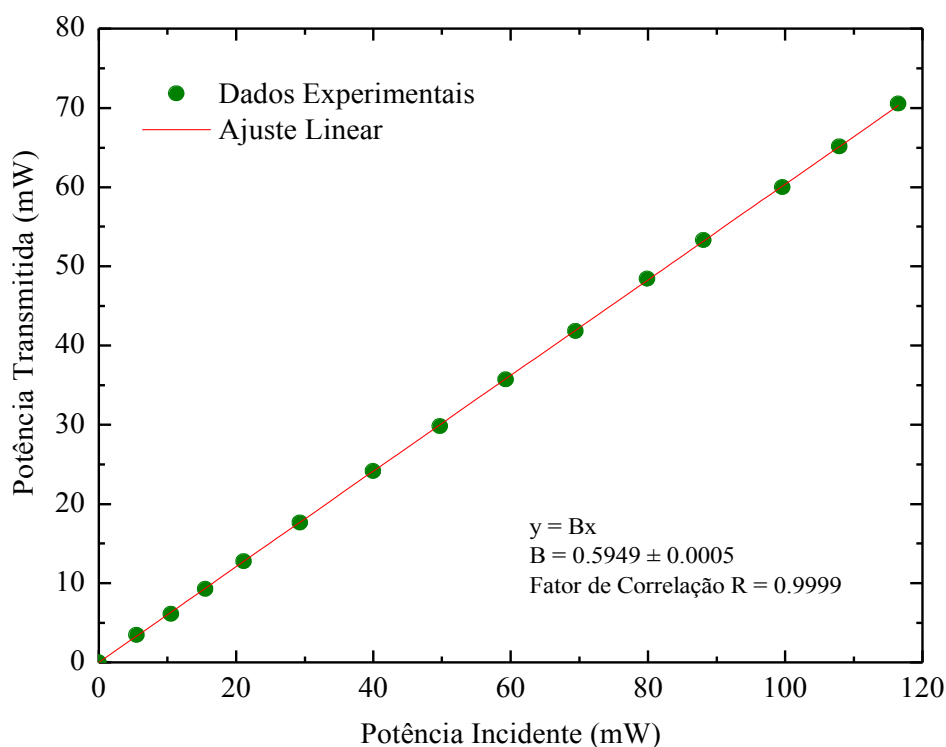


Figura 4.1 - Valores das potência transmitidas em função dos valores das potências incidentes para a amostra dopada com 9% de Nd_2O_3 .

A Figura 4.2 mostra os valores do coeficiente de absorção ótica em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea para as amostras dopadas com concentração acima de

5% de Nd_2O_3 e também os valores retirados da literatura para as amostras dopadas com concentração abaixo de 5% de Nd_2O_3 .

Os resultados mostram que o coeficiente de absorção aumenta à medida que a concentração de Nd^{3+} aumenta 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. O aumento do coeficiente de absorção já era esperado pois, conforme aumenta-se no processo de preparação dos vidros a quantidade de óxido de neodímio adicionada à composição, o vidro apresenta uma disponibilidade maior de Nd^{3+} para absorver parte da radiação incidente.

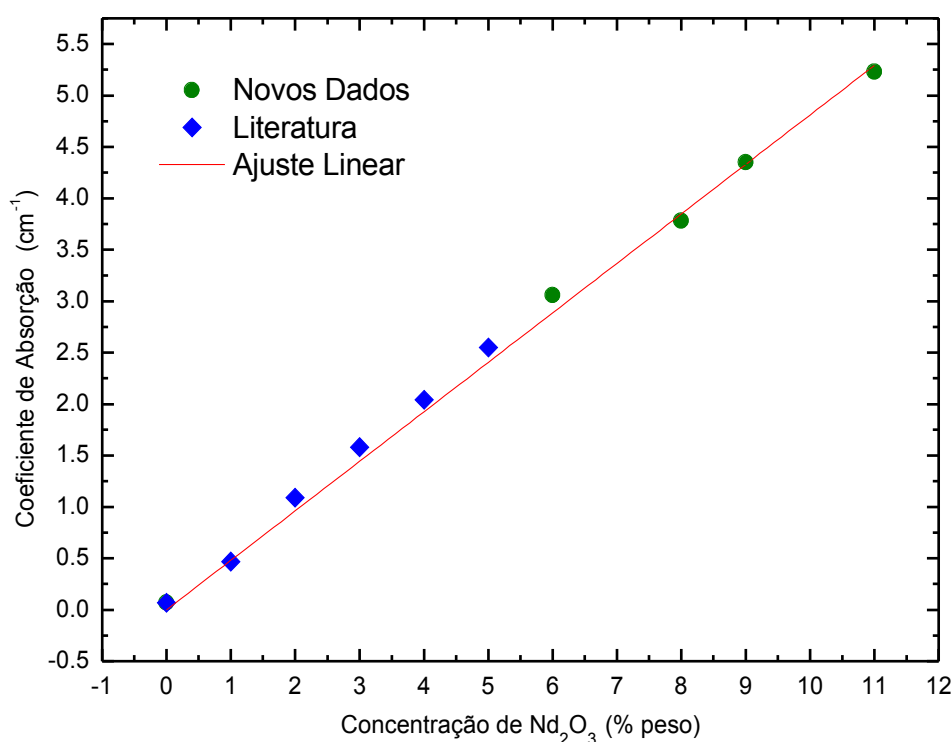


Figura 4.2 - Coeficiente de absorção óptica para vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 fundidos a vácuo, em 514,5 nm.

4.2 - Difusividade Térmica

A Figura 4.3 mostra o transiente (resolução temporal) típico do efeito de lente térmica para a amostra dopada com 9% de Nd_2O_3 obtido com o feixe de excitação na potência de 35,8 mW e no comprimento de onda de 514,5 nm. O ajuste teórico do sinal foi feito usando a Equação 2.10 e forneceu os seguintes resultados $\theta = (12,76 \pm 0,03)$ rad e $t_c = (0,50 \pm 0,03)$ ms.

Os valores da difusividade térmica apresentados na Tabela 4.1 resultaram do cálculo da média de três medições. Esse procedimento foi usado para determinar a difusividade

térmica de todas as amostras.

A fim de obtermos um valor preciso dessa propriedade térmica foi feita uma varredura em pelo menos 3 pontos da amostra. Investigou-se também o efeito da variação da potência do laser de excitação na determinação da difusividade térmica. Na Figura 4.4, podemos ver que ao variar a potência do laser de excitação ocorre uma pequena variação nos valores da difusividade das amostras dopadas com 8 e 9% de Nd_2O_3 . Isso decorre das flutuações do laser de prova, e também de pequenos deslocamentos da posição da amostra.

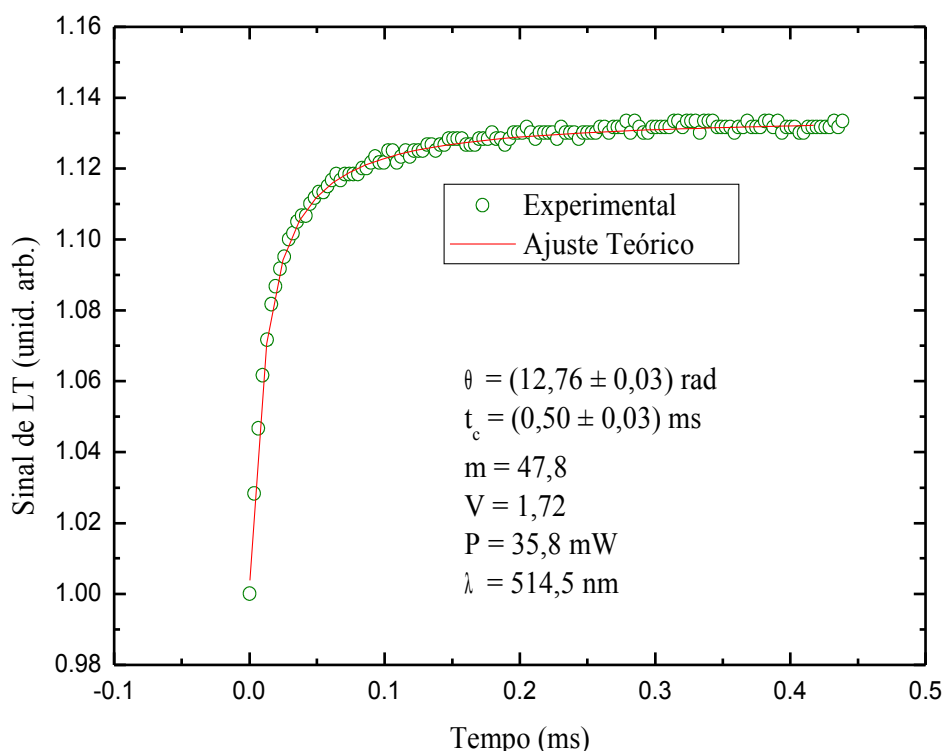


Figura 4.3 - Sinal característico da LT para a amostra 9% Nd_2O_3 .

A Figura 4.5 mostra os valores da difusividade térmica em função da concentração de dopante na rede vítrea. Os valores dessa propriedade térmica para os vidros aluminato de cálcio dopados com concentrações de Nd_2O_3 abaixo de 5% foram retirados da literatura.

É notável a existência de uma dependência linear da difusividade térmica com a concentração do Nd^{3+} . Observa-se que à medida que a concentração de Nd_2O_3 no vidro aumenta ocorre um decréscimo no valor da difusividade. Comportamento semelhante foi encontrado para a difusividade térmica de vidros aluminato de cálcio dopados com Er^{3+} .

A difusividade térmica apresenta esse comportamento porque na estequiometria das amostras ocorre a substituição de alumina por óxido de neodímio. Quando esse dopante é usado em baixas concentrações, os íons de Nd^{3+} conseguem se acomodar facilmente na matriz

vítrea.

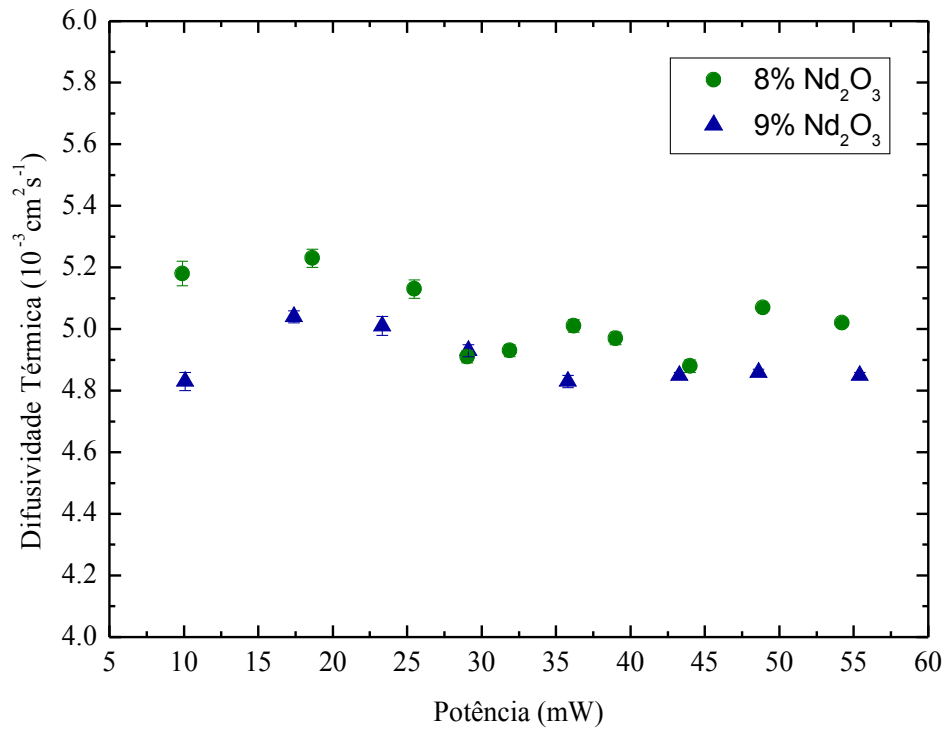


Figura 4.4 - Difusividade térmica das amostras dopadas com 8 e 9% de Nd_2O_3 em função da potência do laser de excitação.

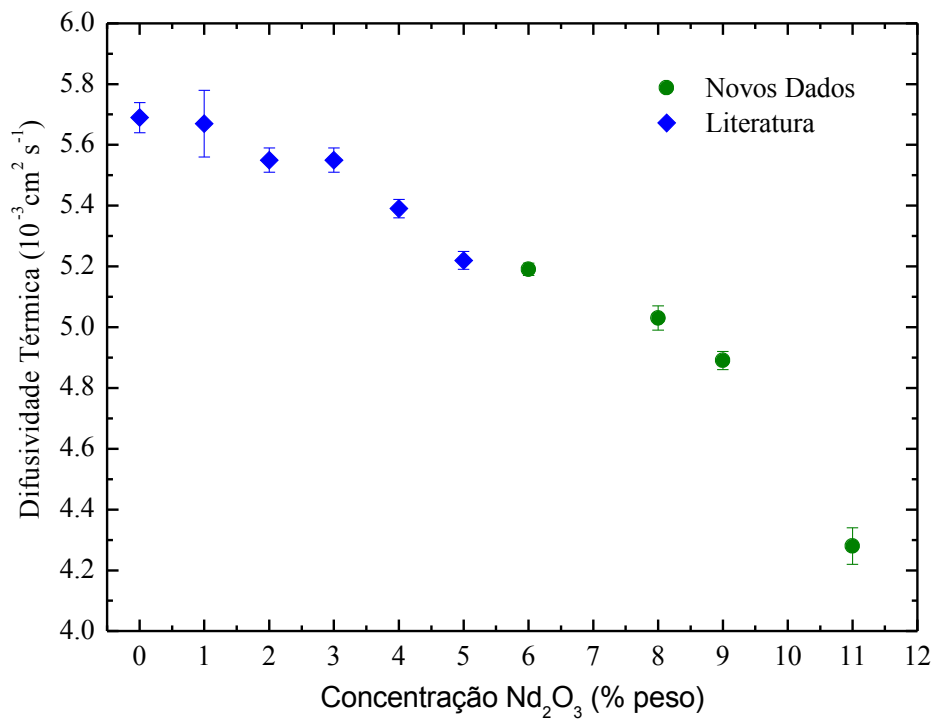


Figura 4.5 - Difusividade térmica de vidros aluminato de cálcio em função da concentração de Nd_2O_3 .

Todavia, o aumento da concentração do dopante faz os íons de Nd^{3+} tenderem a ocupar todo o espaço livre, já que são maiores comparados aos demais tipos de átomos que compõem a matriz vítrea, criando dessa forma barreiras térmicas. Essa é uma característica dos modificadores de rede .

A não ocorrência do decréscimo do valor da difusividade térmica é um indicativo de que o dopante faz parte da rede vítrea e se comporta como um formador de vidro, como ocorre por exemplo com o cobalto em vidros fluoretos.

Verifica-se também nessa figura que a difusividade térmica da amostra dopada com 11% de Nd_2O_3 apresentou um valor abaixo do esperado. Vale ressaltar que essa amostra está no limite de vitrificação, inclusive apresentou em sua superfície sinais de cristalização parcial o que é um indicativo de que a adição de dopante em concentrações acima de 11% faz o vidro estar no limiar de mudar sua estrutura vítrea e como consequência ocorre um decréscimo mais abrupto no valor da difusividade térmica. Uma explicação mais plausível para o que de fato ocorre deve ser corroborada com outras técnicas de caracterização, como por exemplo densidade, índice de refração, análise térmica diferencial, e até mesmo EXAFS, que farão parte de um trabalho futuro.

Na Figura 4.6 é visto que o sinal de LT, cujo ajuste fornece o valor da difusividade térmica, normalizado pela espessura da amostra apresenta comportamento linear à medida que a potência do laser de excitação aumenta, estando esse comportamento de acordo com a Equação 2.11. Esses resultados indicam que no intervalo de potência usado para realizar as medidas não é originado nenhum efeito não-linear, como por exemplo, a formação de correntes de convecção na região de formação da lente térmica que leve a uma variação no gradiente do índice de refração e conseqüentemente gera deformações no perfil de intensidade e mudanças de direção do feixe de prova.

A linearidade é verificada também na Figura 4.7 onde a amplitude de fase do sinal de LT, normalizada pela potência e pela espessura efetiva da amostra é dada em função da concentração do dopante na matriz vítrea.

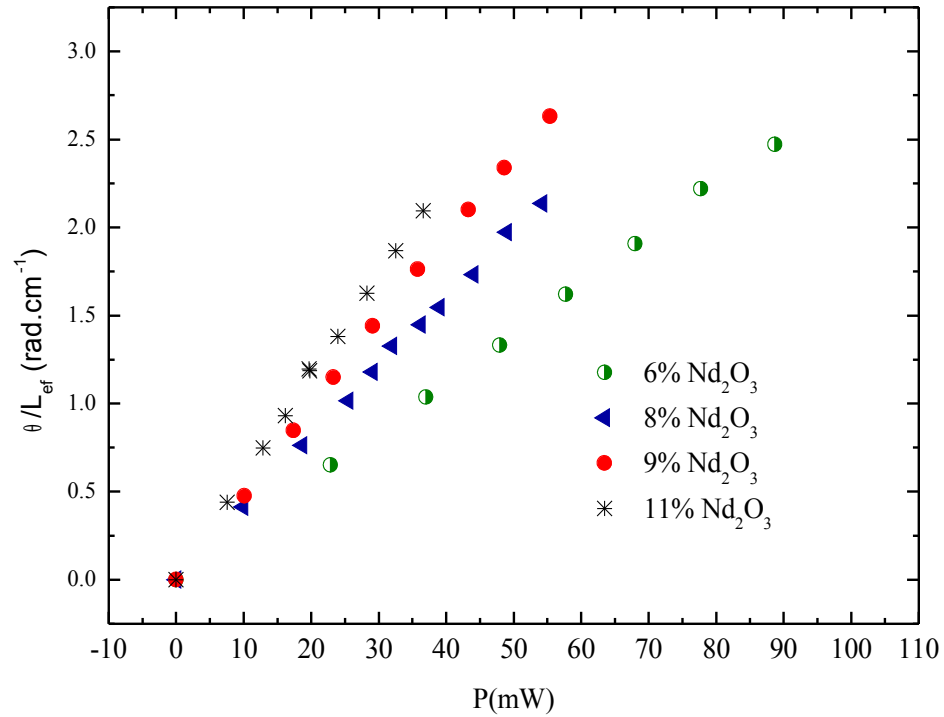


Figura 4.6 - Sinal de lente térmica normalizado pela espessura em função da potência do laser de excitação.

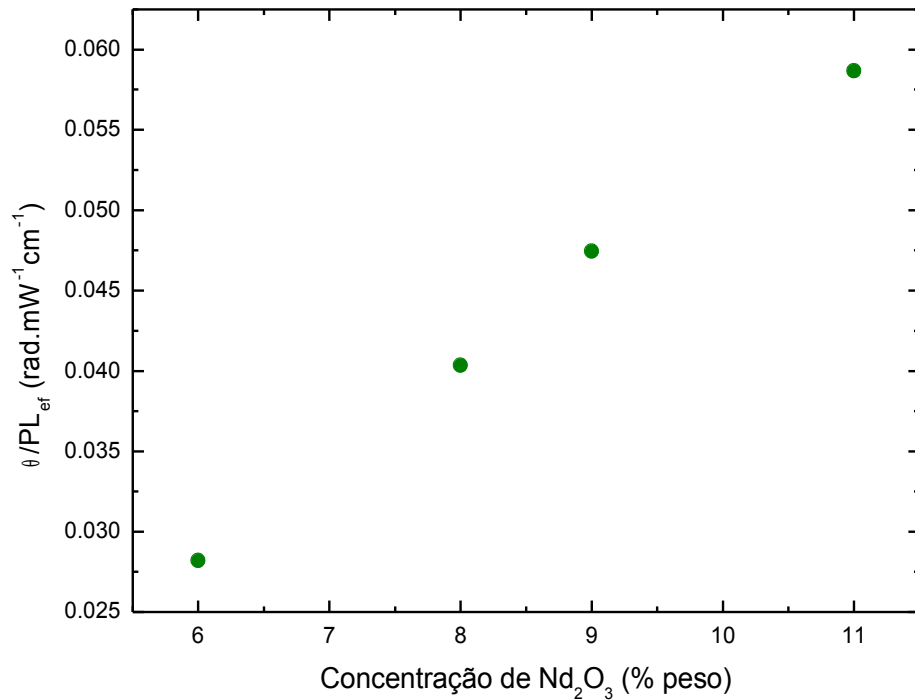


Figura 4.7 - Sinal de lente térmica normalizado pela potência e pela espessura efetiva em função da concentração de Nd₂O₃.

4.3 – Eficiência Quântica

A eficiência quântica de fluorescência foi obtida pela Equação 2.16 na qual foram usados $\langle \lambda_{em} \rangle = 1050$ nm, $\lambda_e = 514,5$ nm e os valores o sinal de LT normalizado pela potência, pela absorção e pela espessura efetiva da amostra base Θ_b e da amostra dopada Θ_d foram retirados da Tabela 4.1. A Figura 4.8 apresenta o comportamento da eficiência quântica em função da concentração de Nd_2O_3 . Os valores da eficiência quântica para concentração abaixo de 4% de Nd_2O_3 foram retirados da literatura.

Nota-se o valor dela diminui à medida que a concentração de íons Nd^{3+} aumenta na rede vítrea. Uma das suposições reportadas na literatura para tal redução, é que os de íons terras raras sofrem relaxação não radiativa, transferindo para os íons mais próximos parte da energia que possuíam inicialmente, promovendo-os para o estado excitado. Estes por sua vez decaem não radiativamente para o estado fundamental. Logo, parte da energia de excitação se transforma em calor.

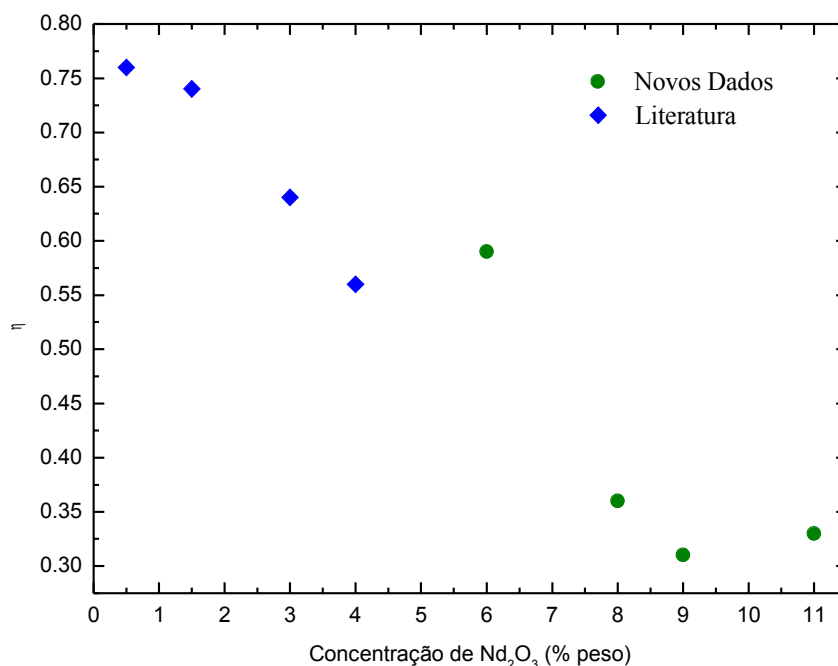


Figura 4.8 - Eficiência quântica dos vidros aluminato de calcio dopados com Nd_2O_3 .

A Tabela 4.1 apresenta os valores de espessura da amostra (L), coeficiente de absorção ótica (α), difusividade térmica (D), o sinal de LT normalizado pela potência, pela absorção e pela espessura efetiva de amostra, Θ , os valores das amplitudes de fase do sinal de LT normalizados pela potência do feixe de excitação e pela espessura da amostra, e os valores da eficiência quântica de fluorescência para diferentes concentrações de Nd_2O_3 .

Tabela 4.1 - Propriedades termo-ópticas dos vidros aluminato de cálcio dopados com Nd₂O₃

Nd ₂ O ₃ (% peso)	L (cm)	α (cm ⁻¹)	D (x 10 ⁻³ cm ² s ⁻¹)	Θ (rad W ⁻¹)	θ/PL_{ef} (rad W ⁻¹ cm ⁻¹)	η
0*	0,36	0,07	5,69 ± 0,05	12,92	-	-
0,5*	0,35	0,26	5,63 ± 0,05	8,05	-	0,76 ± 0,04
1*	0,31	0,47	5,67 ± 0,11	9,63	-	-
1,5*	0,33	0,75	5,65 ± 0,09	8,17	-	0,74 ± 0,04
2*	0,35	1,09	5,55 ± 0,04	8,03	-	-
3*	0,37	1,58	5,55 ± 0,04	8,87	-	0,64 ± 0,03
4*	0,33	2,04	5,39 ± 0,03	9,39	-	0,56 ± 0,03
5*	0,3	2,55	5,22 ± 0,03	-	-	-
6	0,08	3,06 ± 0,04	5,19 ± 0,02	9,18 ± 0,02	2,82 ± 0,03	0,59 ± 0,04
8	0,11	3,78 ± 0,01	5,03 ± 0,04	10,62 ± 0,02	4,03 ± 0,03	0,36 ± 0,04
9	0,09	4,35 ± 0,02	4,89 ± 0,03	10,94 ± 0,03	4,75 ± 0,03	0,31 ± 0,02
11	0,12	5,23 ± 0,02	4,28 ± 0,06	10,82 ± 0,04	5,87 ± 0,04	0,33 ± 0,04

*Referência: J. A. Sampaio, T. Catunda, F. C. G. Gandra, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso. *Journal Non-Crystalline Solids*. 247, p. 196-202, 1999.

CAPÍTULO 5

Análise dos Dados de EXAFS

Na Figura 5.1 são apresentadas as curvas de absorção $\mu(E)$ obtidas para a amostra padrão de Nd_2O_3 cristalino e para os vidros aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de Nd_2O_3 , fundidas a vácuo e fundidas ao ar. Todas as curvas representam a média de pelo menos 3 varreduras a fim de reduzir o ruído. As medidas foram feitas no modo de fluorescência (vidros) e no modo de transmissão (amostra padrão) numa faixa de aproximadamente 1000 eV ao redor da borda L_{III} do neodímio, que está localizada em 6208 eV. As curvas foram normalizadas após a subtração da contribuição de pré-borda, e estão deslocadas verticalmente para melhor visualização. Observa-se a grande semelhança entre os vidros em toda a extensão do espectro. Observa-se também que as oscilações acima da borda para o padrão cristalino estendem-se por uma faixa mais longa de energias, e que o padrão apresenta uma forma diferenciada também na região de XANES, como evidencia a região ampliada na Figura 5.2.

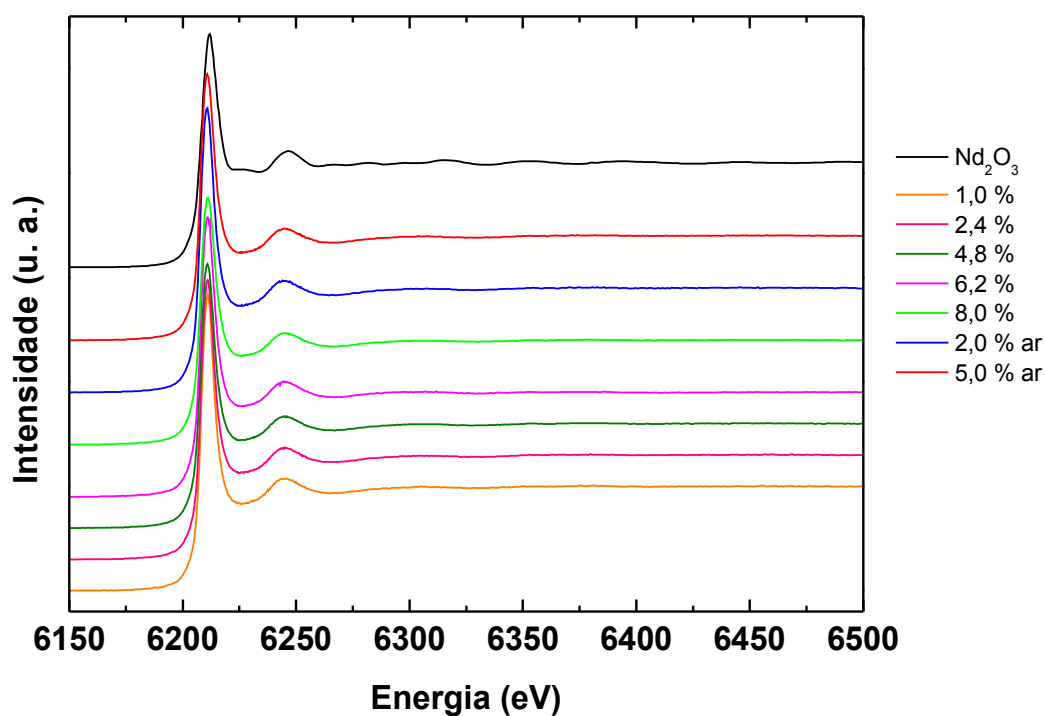


Figura 5.1 - Curvas de absorção normalizadas obtidas na borda L_{III} do Nd para a amostra padrão de Nd_2O_3 cristalino e vidros aluminato de cálcio dopados com várias concentrações de Nd_2O_3 .

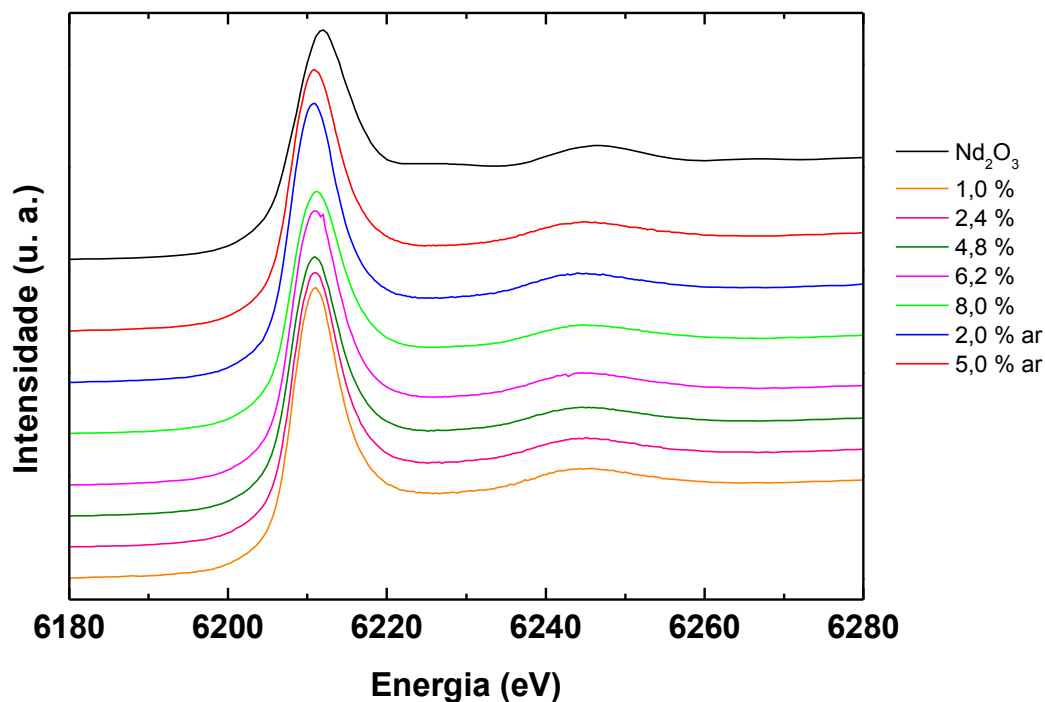


Figura 5.2 - Ampliação da região da borda de absorção.

O eixo das energias foi convertido para o espaço de vetores de onda através da Equação 2.23 onde E_0 é a energia da borda de absorção, que foi determinada através do zero da segunda derivada. As oscilações $\chi(k)$ foram extraídas através da subtração do *background* $\chi(k) = \mu(k) - \mu_0(k)$, sendo que uma subrotina de ajuste polinomial foi utilizada para determinação automática da curva do *background* $\mu_0(k)$ e do salto $\Delta\mu_0$ na posição da borda, cujo valor é utilizado para a normalização das curvas.

É uma prática comum na análise de EXAFS multiplicar $\chi(k)$ por diferentes funções de ponderação k^n . Uma vez que as oscilações são atenuadas rapidamente após a borda de absorção, ao usar um fator k^n estamos na realidade amplificando o espectro nas extremidades de altos valores de k .

Uma boa aproximação de qual valor da ponderação a ser usado é escolher aquele que faz com que a amplitude das oscilações seja aproximadamente constante ao longo de todo o intervalo de dados. Ao usar esse tipo de ponderação estamos garantindo que todas as partes dos dados irão contribuir de forma equivalente. Isso garante que o próximo passo na análise, ou seja, a transformada de Fourier dos dados de $\chi(k)$ irá resultar em um espectro de $\chi(R)$ onde haverá de fato a contribuição da estrutura oscilatória de todo o espectro. Uma transformada de Fourier de um espectro em que a ponderação tenha sido subestimada poderá ser dominada

pelos picos em baixo R representando a atenuação do espectro de $\chi(k)$.

A ponderação de k é também usada para mudar a ênfase das diferentes contribuições para o espectro de $\chi(k)$ medido. Elementos de baixo Z , como o oxigênio e o carbono tem altas amplitudes de espalhamento que apresentam picos grandes em baixo k , e que vão se tornando menores à medida que k é aumentado. Por outro lado, elementos pesados, como os metais de transição, tem baixa amplitude de espalhamento em baixo k mas continuam a ter alta amplitude de espalhamento em altos valores de k . Elementos muito pesados como o chumbo ou estanho, tem uma amplitude de espalhamento muito baixa em torno de 5,0 a 7,0 Å⁻¹. Desta forma ao usarmos diferentes ponderações para $\chi(k)$, tanto os baixos e altos valores de k do espectro podem ser diferentemente levados em consideração na transformada de Fourier.

Na Figura 5.3 pode-se comparar a curva de EXAFS da amostra de Nd₂O₃ cristalino com três diferentes ponderações: $k \cdot \chi(k)$, $k^2 \cdot \chi(k)$ e $k^3 \cdot \chi(k)$. Observa-se nesta figura que a ponderação que melhor cumpre o critério de uniformizar a amplitude das oscilações é a ponderação k^2 . A mesma comparação é apresentada na Figura 5.4 para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 6,2% de Nd₂O₃. Observa-se que também neste caso a ponderação k^2 é a mais adequada, pois a ponderação k^3 amplifica demais o ruído estatístico para valores de k maiores que 6,0 Å⁻¹.

A Figura 5.5 apresenta as oscilações de EXAFS com ponderação k^2 para a amostra padrão de Nd₂O₃ cristalino e para os vidros aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de Nd₂O₃. Verifica-se nesta figura a grande semelhança entre os espectros dos vidros, pois todos apresentam oscilações que já estão fortemente amortecidas para valores de onda k acima de 6,0 Å⁻¹, além de possuírem aproximadamente as mesmas frequências e amplitudes.

Para melhor visualização, apenas as curvas para as dopagens de 1,0% e 8,0% são apresentadas na Figura 5.6 juntamente com o padrão de Nd₂O₃. Pode-se notar, para os vidros, que a falta de ordem de longo alcance reduz rapidamente a amplitude das oscilações e acarreta o aumento do ruído conforme aumenta-se o vetor de onda.

Verifica-se também que o padrão cristalino apresenta um espectro mais complexo, sendo nítida a diferença entre a curva do padrão cristalino e a de um vidro dopado. A comparação direta entre estas curvas sugere que a vizinhança local dos íons neodímio é muito similar para os vidros dopados com concentrações de 1,0% e 8,0%, mas é drasticamente diferente da vizinhança em uma estrutura cristalina de Nd₂O₃.

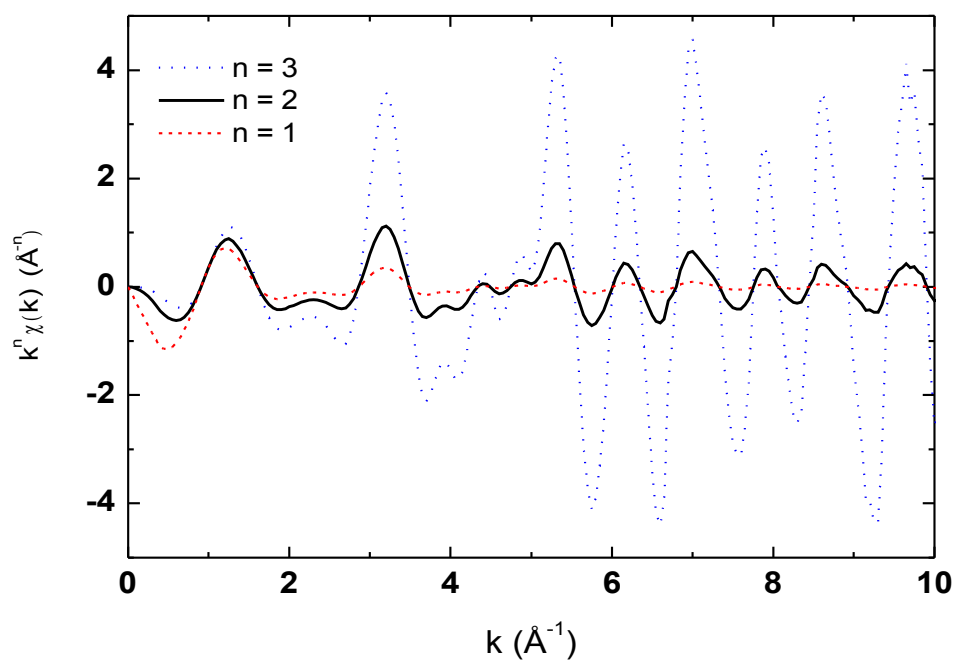


Figura 5.3 - Efeito da ponderação de k^n sobre as oscilações de EXAFS para o padrão de Nd_2O_3 .

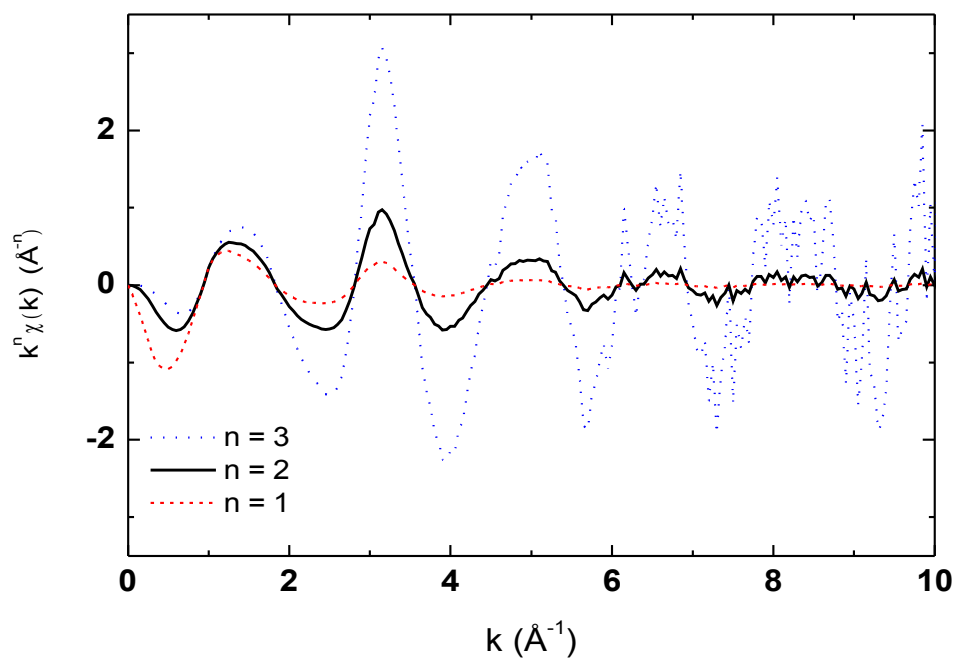


Figura 5.4 - Efeito da ponderação de k^n sobre as oscilações de EXAFS da amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 6,2% de Nd_2O_3 .

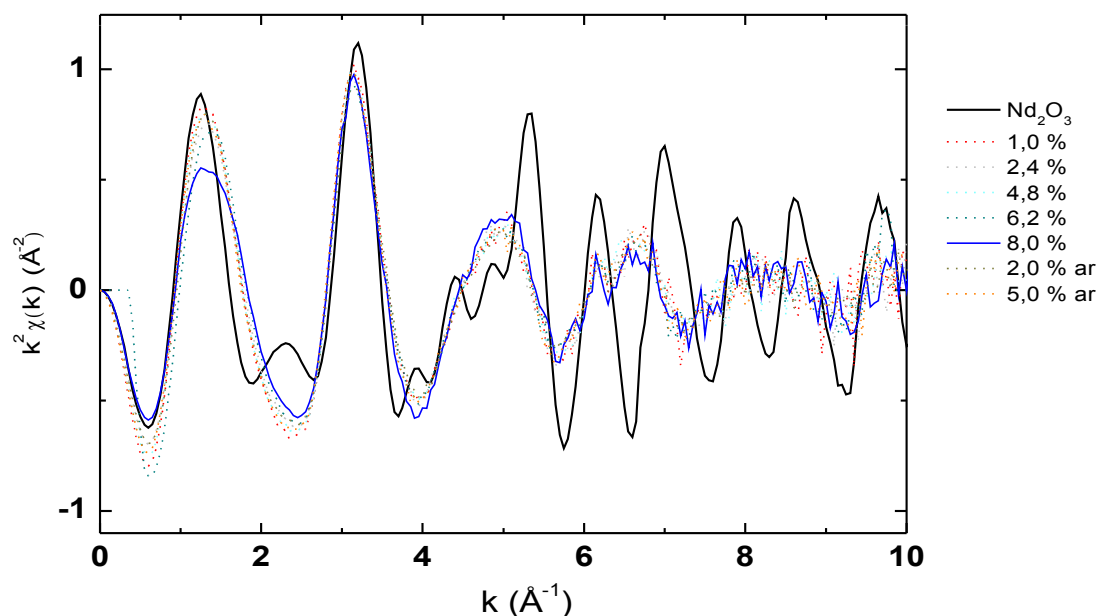


Figura 5.5 - Oscilações de EXAFS usando ponderação k^2 , para o padrão de Nd_2O_3 e de todas as amostras investigadas de vidro aluminato de cálcio dopado com várias concentrações de Nd_2O_3 .

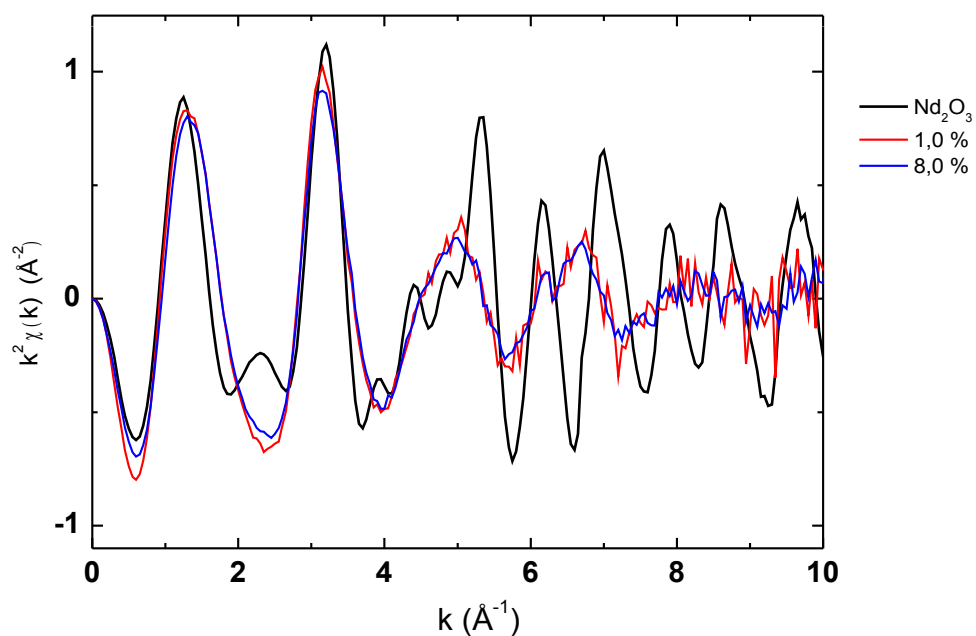


Figura 5.6 - Oscilações de EXAFS usando ponderação k^2 , para o padrão de Nd_2O_3 e para as amostras de vidro aluminato de cálcio com concentração de dopante mais baixa e mais alta.

Estes dados são portanto inconsistentes com qualquer modelo que considere que os átomos de neodímio estejam segregando-se em regiões ricas de Nd_2O_3 dentro da matriz vítrea.

O mesmo comportamento foi observado para íons Nd^{+3} como dopantes em uma matriz de TiO_2 nanocristalino (Li *et al.*, 2005).

Tendo em mãos as oscilações $\chi(k)$, que podem ser descritas pela Equação 2.32, o próximo passo é escolher uma faixa de valores de k e uma janela adequada para fazer a sua transformada de Fourier, dada pela Equação 2.34. Este procedimento converte cada frequência de oscilação senoidal (no espaço dos vetores de onda k) em um pico (no espaço das distâncias R), fornecendo assim uma pseudo função de distribuição radial dos átomos vizinhos ao redor do átomo central de neodímio.

Um parâmetro que desempenha um papel fundamental na obtenção da transformada de Fourier dos dados de EXAFS, Equação 2.34, e conseqüentemente na sua análise é chamado *rbkg*, ou remoção de *background*. 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.

O fator *rbkg* é usado para especificar a frequência de corte no espaço de Fourier, ou seja no espaço R , entre as componentes de Fourier associadas com o *background* e as componentes de Fourier associadas com os dados. Desta forma a *spline* é escolhida para otimizar as componentes de Fourier abaixo de *rbkg*.

No caso do óxido de neodímio cristalino, Nd_2O_3 , o vizinho mais próximo está a aproximadamente 2,32 Å. Desta forma espera-se que o primeiro pico no espaço R esteja centrado próximo a 2,0 Å. Esperamos também que a largura do pico seja tal que sua cauda se estenda até aproximadamente 1,4 Å. Portanto uma escolha sensata para o corte de Fourier seja algo em torno de *rbkg* = 1,4 Å. Isso significa que o algoritmo de remoção do *background* automático vai entender que qualquer componente de Fourier abaixo de 1,4 Å está associada ao *background* propriamente dito e deve ser removida quando a *spline* utilizada for subtraída dos dados.

Na Figura 5.7 é apresentada uma comparação entre vários valores do parâmetro de *rbkg* usados para obtenção da TF dos dados de EXAFS, para uma amostra de vidro aluminato de cálcio com 4,8% em peso de Nd_2O_3 . Podemos observar que a curva para *rbkg* = 0,5 apresenta um falso pico centrado em aproximadamente 0,8 Å. 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.

Conforme aumentamos o parâmetro *rbkg* 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.

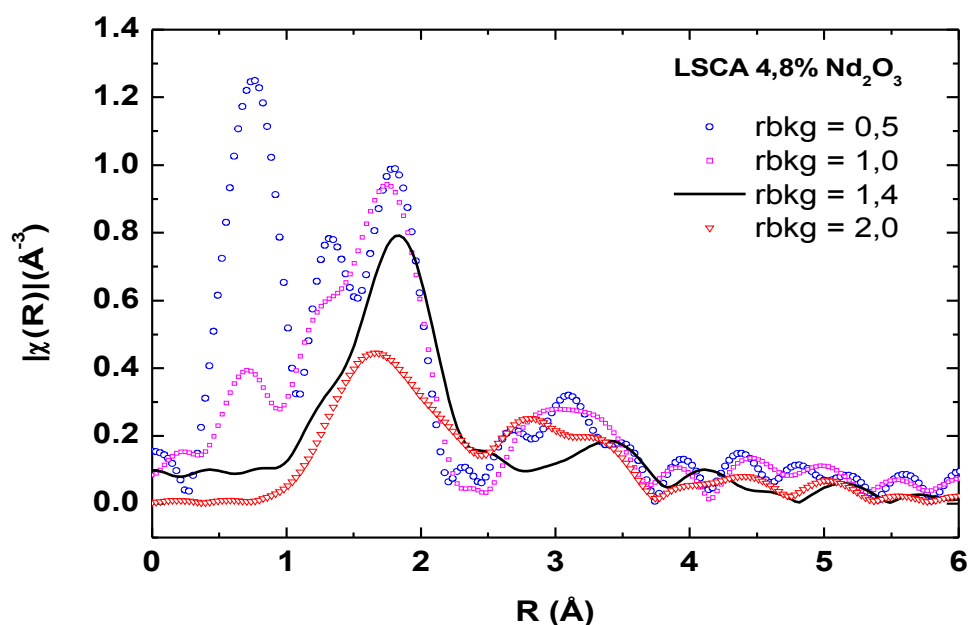


Figura 5.7 - Influência do fator $rbkg$ na forma da TF dos dados de EXAFS de um vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8 % de Nd_2O_3 .

A escolha de $rbkg = 2,0$ não é boa 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 $rbkg$ 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. O número de nós da *spline* é determinada pelo critério de Nyquist. Este número é proporcional à extensão dos dados no espaço k multiplicado por $rbkg$, sendo que os nós são igualmente espaçados. Consequentemente a *spline* só pode ter componentes de frequências abaixo de $rbkg$. Logo, para atender aos critérios acima devemos escolher um valor de $rbkg$ grande o suficiente para eliminar os picos indesejáveis em baixo R . Isto ocorre quando se escolhe um valor de $rbkg$ de aproximadamente metade da distância do vizinho mais próximo. 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.

Desta forma após várias tentativas encontramos que o melhor valor desse parâmetro

para os dados aqui discutidos foi de $rbkg = 1,4 \text{ \AA}$. As transformadas de Fourier (TF) feitas utilizando janela do tipo Kaiser-Bessel com $dk = 1$ na faixa de $1,4 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 8,0 \text{ \AA}^{-1}$ e utilizando o parâmetro $rbkg = 1,4 \text{ \AA}$ são apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9. A faixa de valores de k foi escolhida de forma a considerar apenas a região de EXAFS, desconsiderando a região de XANES, além de considerar um número inteiro de comprimentos de onda das oscilações principais.

Na Figura 5.8A é apresentada a transformada de Fourier do sinal de EXAFS de uma amostra padrão de Nd_2O_3 . Pode-se notar que essa curva difere-se completamente das curvas das transformadas de Fourier das amostras de vidro aluminato de cálcio dopadas com diferentes concentrações de Nd_2O_3 , apresentadas nas figuras 5.8B (1,0% de Nd_2O_3), 5.8C (2,4% de Nd_2O_3), 5.8D (4,8 % de Nd_2O_3), 5.9E (6,2% de Nd_2O_3), 5.9F (8,0% de Nd_2O_3), fundidas a vácuo, e 5.9G (2,0% de Nd_2O_3) e 5.9H (5,0% de Nd_2O_3) fundidas ao ar.

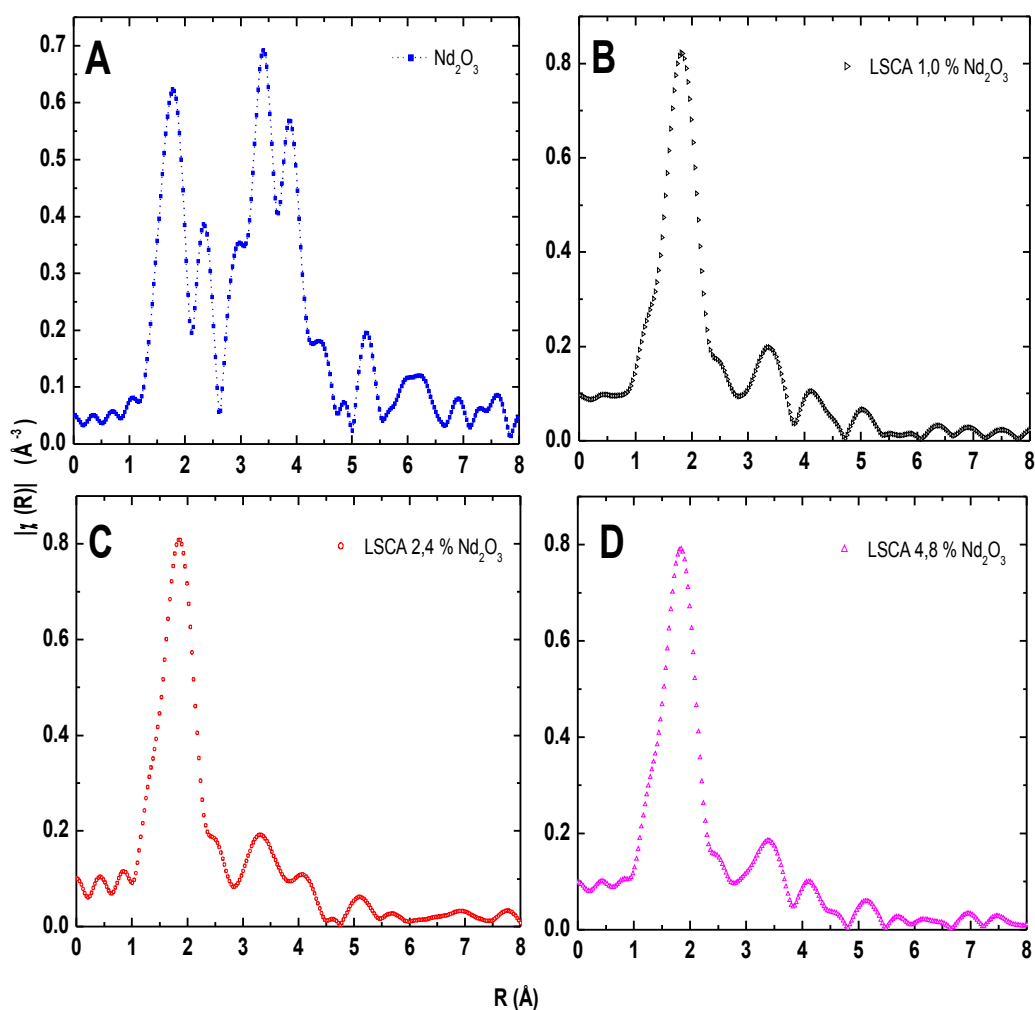


Figura 5.8 - TF do sinal de EXAFS do padrão Nd_2O_3 (A), de amostra de vidro aluminato de cálcio dopado com 1,0; 2,4 e 4,8 % de Nd_2O_3 (respectivamente B, C e D).

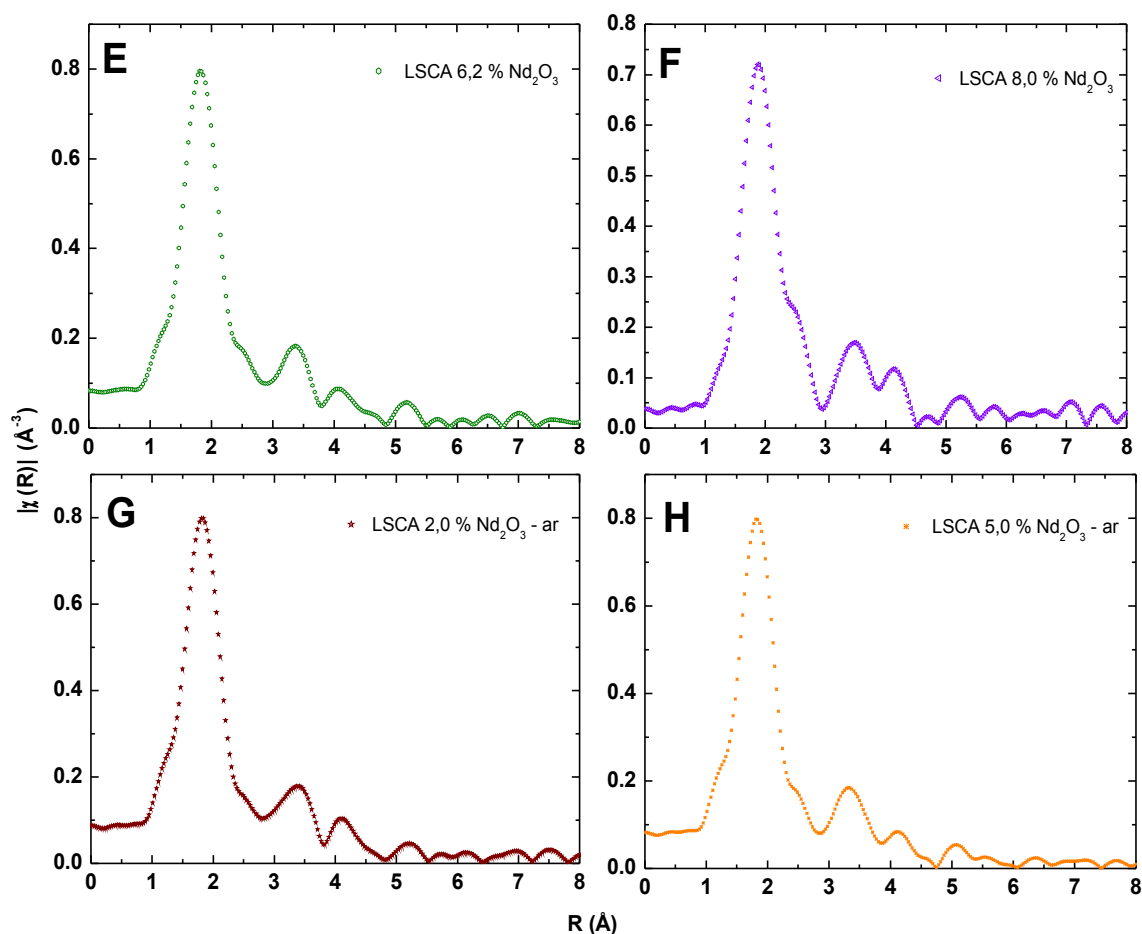


Figura 5.9 - TF do sinal de EXAFS dos vidros aluminato de cálcio dopados com 6,2 e 8,0% (fundidas a vácuo) e 2,0 e 5,0% (fundidas ao ar) de Nd_2O_3 (respectivamente E, F, G e H).

Notamos que no intervalo compreendido entre 1 e 2,5 Å as TF dos vidros são muito semelhantes, todavia no intervalo de 2,5 a 4,5 Å pode-se notar pequenas diferenças. Os pequenos picos acima de 4,5 Å não podem ser associados de maneira confiável à existência, na média sobre toda a região iluminada pelos fótons, de esferas de coordenação em torno do absorvedor, já que o material investigado possui uma estrutura vítrea.

O próximo passo para a análise dos dados de EXAFS é fazer o ajuste das funções de distribuição radial, ou TF, com o modelo teórico que é baseado nos dados cristalográficos para um padrão cristalino obtidos da literatura. Existem várias bases de dados cristalográficos que podem ser consultadas. A mais usada atualmente é a CRYSMET que faz parte do banco de dados disponibilizado no sítio da CAPES. Uma consulta a essa base forneceu pelo menos sete diferentes estruturas cristalinas para o composto Nd_2O_3 . Desta forma buscou-se na literatura informações para saber qual a estrutura mais provável. Verificou-se que há ainda muita controvérsia sobre qual o grupo espacial que este composto apresenta (Faucher, 1980). Por

outro lado, preferiu-se utilizar os dados que vem sendo utilizados recentemente na literatura especializada. Na tabela abaixo são apresentados os dados cristalográficos utilizados para produzir o modelo estrutural teórico a ser utilizado para o ajuste tanto do padrão quanto das amostras de vidros aqui investigados.

Tabela 5.1 - Ficha cristalográfica para o Nd_2O_3 .

Grupo espacial: P -3 m 1 (164)					
Parâmetros de rede: a = 3,8272 Å b = 3,8272 Å c=5,9910 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					
átomo	x	y	z	sítio	ocupação
Nd	1/3	2/3	0,2473	Nd1	1
O	1/3	2/3	0,6464	O1	1
O	0	0	0	O2	1

Referência: M. Faucher, J. Pannetier, Y. Charreire, P. Caro. Acta Crystallog. Sect. B, vol. B38 344-346 (1982)

Para confirmar que o padrão utilizado possui as características acima, foi realizada uma medição de difração de raios-X, na faixa de $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$, em passos de 0,02, a cada 2s, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$, com a potência de 40 kV/20 mA e filtro de Ni. O difratograma obtido é apresentado na Figura 5.10. Aos dados experimentais foi ajustado um difratograma teórico, cujos parâmetros foram refinados pelo método de Rietveld utilizando o programa Powder Cell. Os resultados obtidos comprovaram que o grupo espacial que melhor reproduz as intensidades e posições de todos os picos de Bragg observados é o P-3m1. O refinamento de Rietveld forneceu os seguintes parâmetros: a = 3,8295 Å e c = 5,9987 Å, o fator de escala foi de 0,2025 e os parâmetros do perfil pseudo-Voigt são u = 0,0496, v = 0,0337, w = 0,0190, $n_1 = 0,6480$, e $n_2 = 0,016$, e os parâmetros de qualidade do ajuste foram $R_p = 10,3$, $R_{wp} = 15,4$ e $R_{exp} = 8,9$. Na figura foi incluída a célula unitária correspondente que possui dois átomos de neodímio no interior (vermelho) e os oxigênios nos vértices estão em preto.

Com base nesses dados cristalográficos foi construído um modelo teórico para simular todos os caminhos possíveis entre o átomo central absorvedor e seus vizinhos retroespalhadores. Para fazer essa simulação utilizou-se dois programas desenvolvidos para tal fim. O primeiro programa é chamado *ATOMS* e tem como finalidade gerar os sítios cristalinos equivalentes utilizando os dados apresentados na Tabela 5.1 acima. O arquivo gerado é então utilizado pelo programa *FEFF7*, que é um programa que gera todos os caminhos incluindo a degenerescência, ou seja, o número de vizinhos mais próximos,

distâncias interatômicas e as amplitudes, além de espalhamentos simples e múltiplos.

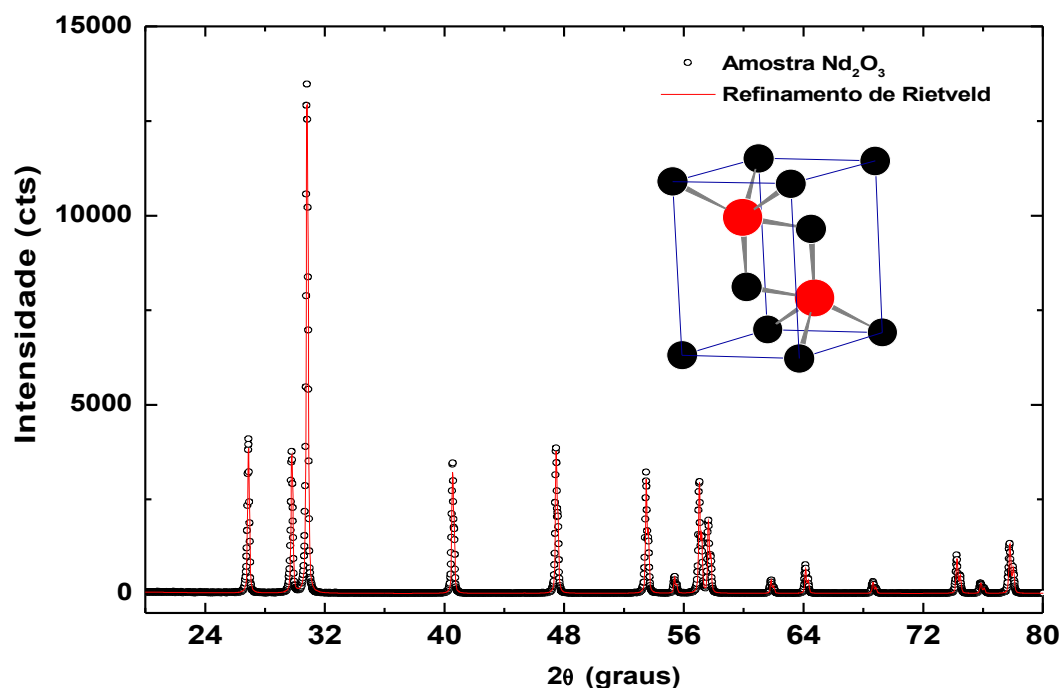


Figura 5.10 - Difratograma de raios-X mostrando os picos de Bragg do óxido de neodímio policristalino e o modelo da célula unitária do Nd_2O_3 .

Na Figura 5.11 é apresentada a tela obtida do programa Artemis que é utilizado para fazer o ajuste do modelo calculado com os dados das TF experimentais. Pode-se notar os caminhos gerados pela subrotina FEFF7. No lado esquerdo são apresentados apenas os primeiros 18 caminhos. Podemos visualizar os valores calculados para o primeiro caminho, cuja degenerescência é igual a 2, com a distância efetiva $R_{\text{eff}} = 2,299\text{Å}$ entre o átomo central Nd e os primeiros vizinhos oxigênicos no sítio tipo O1, e amplitude 100. Além desse caminho foram calculados ao todo 173 caminhos dentro de um alcance de 8 Å. O ajuste é feito considerando apenas aqueles caminhos que melhor reproduzem a curva experimental.

Para o melhor entendimento, na Figura 5.12 é apresentada a curva de ajuste considerando a superposição de 4 caminhos, e os caminhos individuais. O ajuste dos dados experimentais da distribuição radial no intervalo compreendido entre 1,4 a 4,6 Å para o Nd_2O_3 é apresentado na Figura 5.13, enquanto que na Figura 5.14 é apresentada a TF inversa e o seu ajuste na janela compreendida entre 1,4 a 4,6 Å. Através desse ajuste foi possível identificar que há 4 pares Nd-O espaçados de $2,35 \pm 0,04\text{Å}$, 3 pares de Nd-O espaçados de $2,62 \pm 0,04\text{Å}$, 12 pares Nd-Nd espaçados a $3,79 \pm 0,04\text{Å}$, 12 pares de Nd-O distanciados entre si de 4,42

$\pm 0,04 \text{ \AA}$, e 6 pares Nd-O separados por $4,47 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Estes resultados e os demais parâmetros são apresentados na Tabela 5.2.

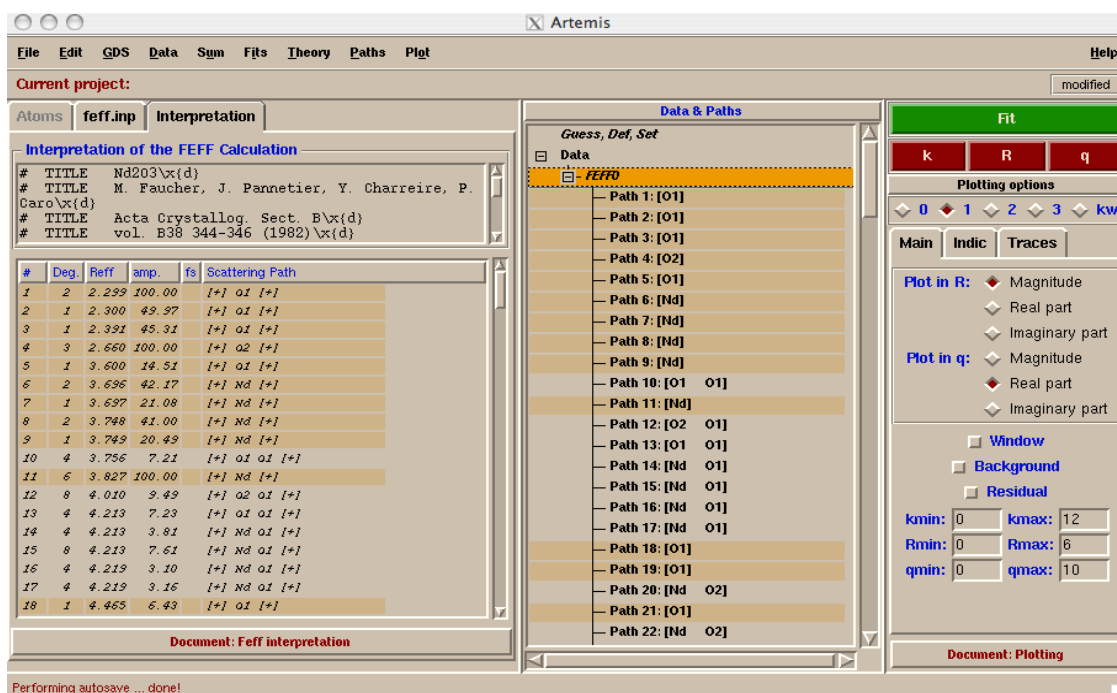


Figura 5.11 - Tela do programa Artemis utilizado para fazer o ajuste do modelo calculado com os dados das TF experimentais.

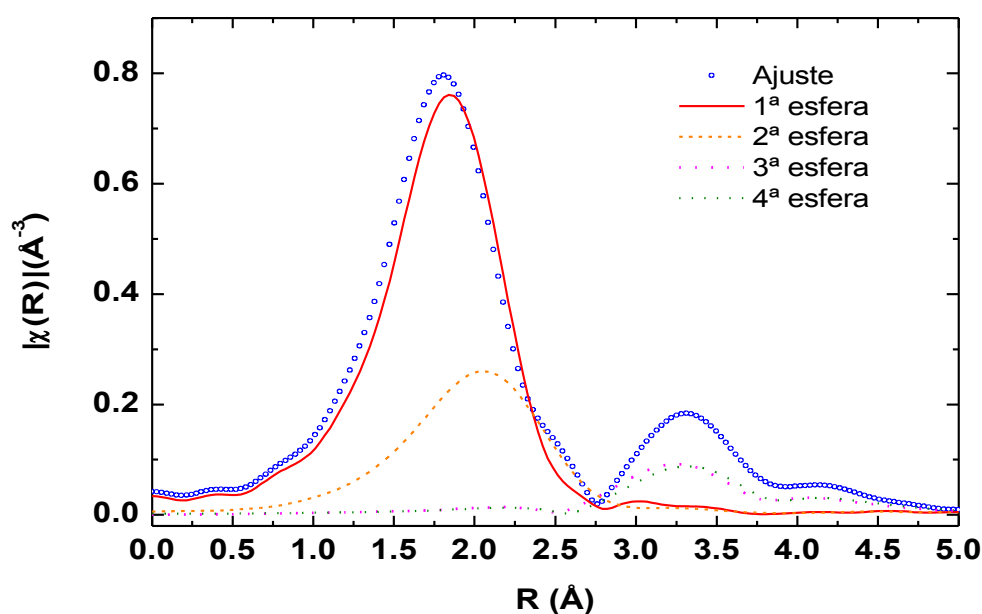


Figura 5.12 - Resultado do ajuste para o vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8 % de Nd_2O_3 .

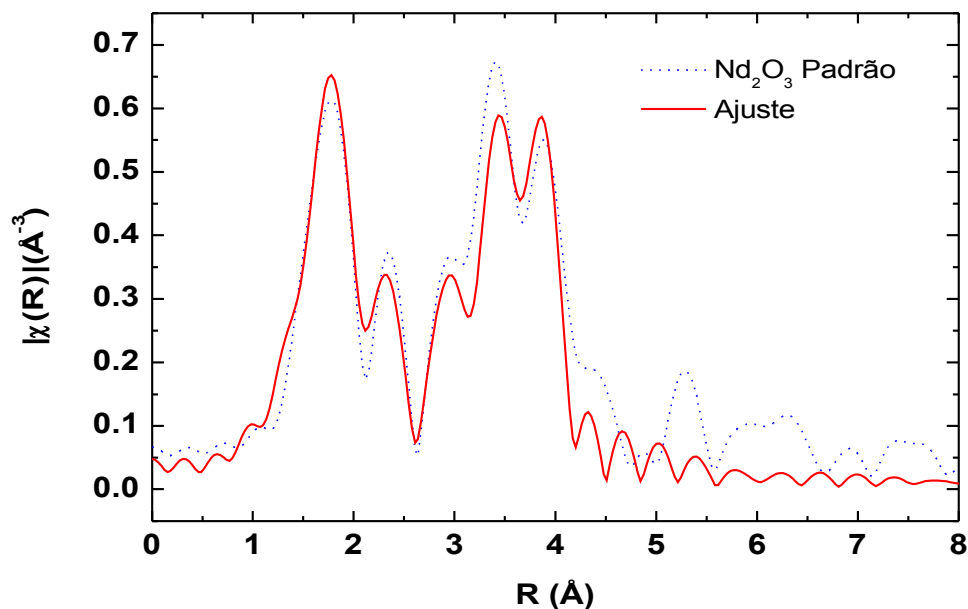


Figura 5.13 – TF dos dados de EXAFS da amostra padrão de Nd_2O_3 , (linha pontilhada), usando k^2 , e da curva ajustada no intervalo de 1,4 a 4,6 Å (linha sólida).

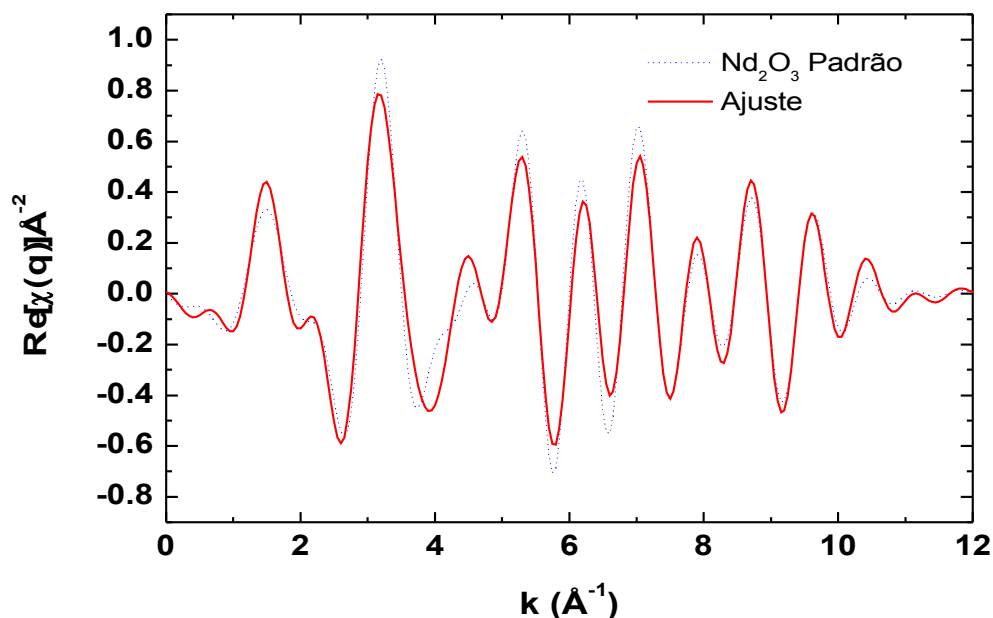


Figura 5.14 - TF inversa dos dados de EXAFS amostra padrão de Nd_2O_3 , (linha pontilhada) e da curva ajustada (linha sólida) no intervalo de 1,4 a 4,6 Å.

Na Figura 5.15 são apresentados os dados da TF do espectro de EXAFS para uma amostra de Nd_2O_3 e seu respectivo ajuste usando a simulação do FEFF6, reportados por Li, que ao fazer a sua análise obtiveram uma estrutura cristalina contendo 8 pares de Nd-O e 12

pares de Nd-Nd nas vizinhanças mais próximas. Todavia os autores não apresentam maiores informações específicas para esse padrão, já que aquele estudo focava a adição de Nd^{3+} em nanopartículas de TiO_2 .

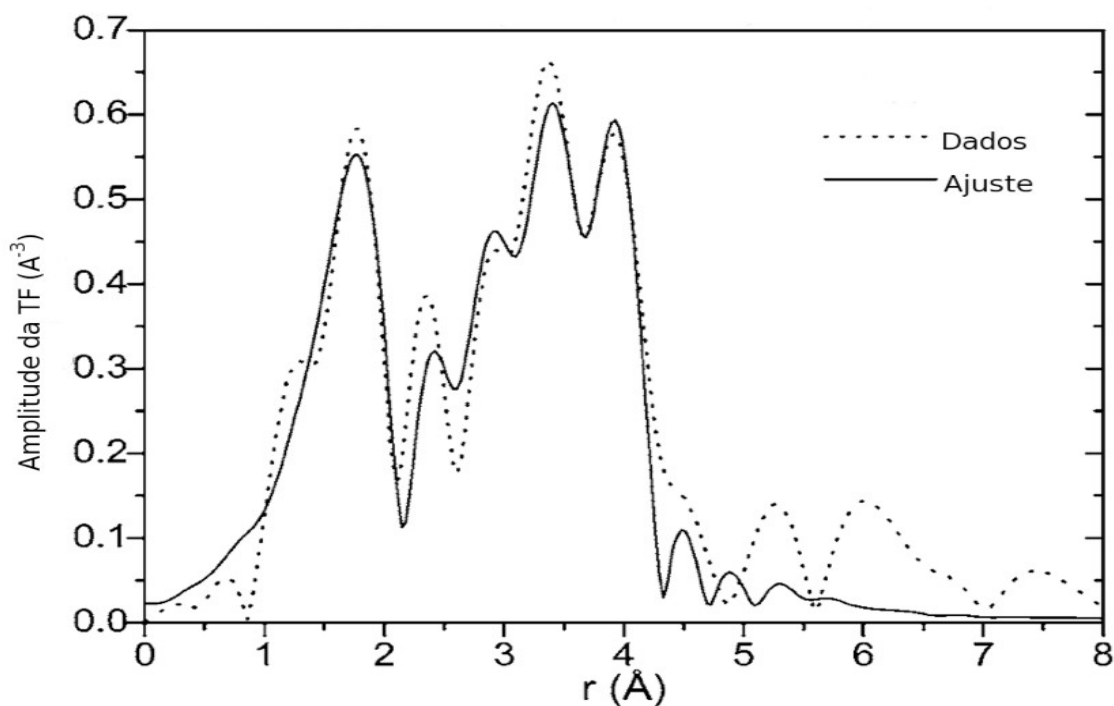


Figura 5.15 - Amplitude da TF do espectro de EXAFS de uma amostra de Nd_2O_3 obtida na borda L_{III} do Nd, usando ponderação k^2 (Li et al., 2005).

Por outro lado, Sen investigou o ambiente químico do Nd em vidros silicatos e reporta que para o caso do Nd_2O_3 há apenas 7 pares Nd-O, e 12 pares Nd-Nd. Os primeiros 4 pares Nd-O estão separados entre si por 2,34 Å, os outros 3 pares Nd-O separados por 2,63 Å, 6 pares Nd-Nd separados por 3,71 Å, e finalmente 6 pares separados pela distância 3,86 Å. Comparando com os resultados obtidos na presente investigação verificamos que os dados estão em bom acordo. Se efetuarmos uma média dos dois sítios desses dois pares Nd-Nd verificamos que resulta em 3,79 Å, que mais uma vez concorda com o presente estudo.

Na Figura 5.16 é apresentada a distribuição radial para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopado com 8% em peso de Nd_2O_3 . Nessa mesma figura é apresentado um ajuste parcial para os dados de EXAFS na janela entre 1,4 e 2,8 Å. Deve ser notado que o ajuste leva em consideração apenas as duas primeiras esferas de coordenação, de pares Nd-O, cujos resultados mostram que há uma perfeito ajuste entre experimento e modelo teórico. Isso pode ser observado também na TF inversa, em que é levado em consideração a mesma janela de ajuste, vide Figura 5.17, onde podemos observar o bom resultado do ajuste no espaço k .

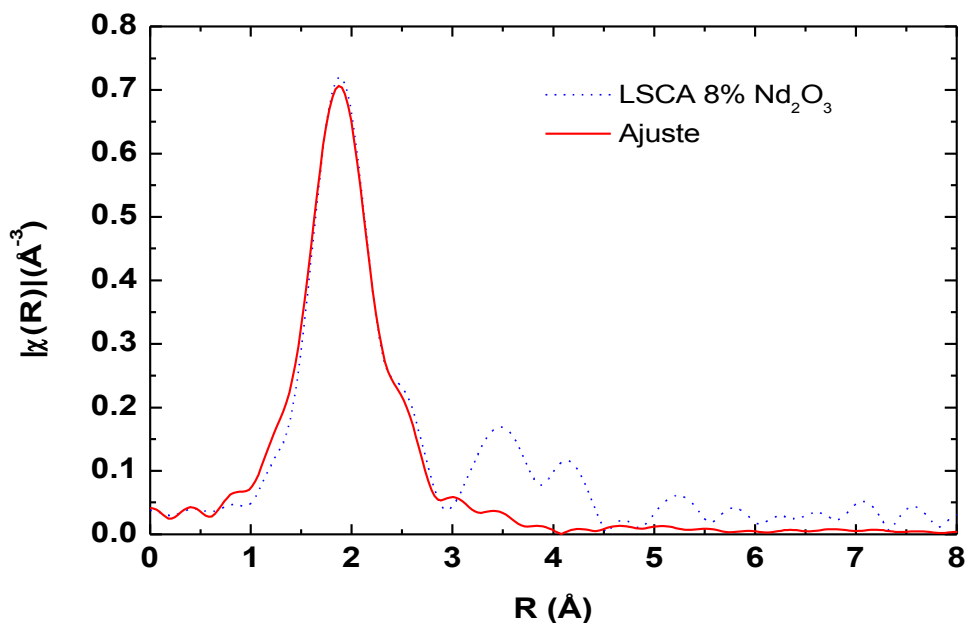


Figura 5.16 - TF dos dados de EXAFS (linha pontilhada) da amostra dopada com 8 % em peso de Nd_2O_3 , e a curva ajustada no intervalo de 1,4 a 2,8 Å (linha sólida) onde estão apenas as duas primeiras esferas de coordenação.

Ao adicionarmos mais caminhos ao modelo teórico, o ajuste se torna mais próximo dos dados experimentais, conforme é mostrado na Figura 5.18. Podemos observar que conforme se expande o intervalo da janela na distribuição radial, agora de 1,4 a 4,0 Å, há o aparecimento da superposição dos caminhos referentes aos pares Nd-Nd. Ao contrário do que é notado no Nd_2O_3 esses picos possuem baixas amplitudes, devido principalmente ao amortecimento das oscilações de EXAFS que ocorre devido à estrutura desordenada do material investigado.

Devemos ainda considerar que no entorno dos átomos de Nd não há apenas vizinhos de oxigênio e neodímio. Há também átomos de silício, magnésio, cálcio e de alumínio que são os formadores da matriz vítrea e que contribuem de alguma forma para os retroespalhamentos causadores das oscilações de EXAFS. Esses átomos, mais leves que o neodímio, possuem menor amplitude de retroespalhamento $F(k)$ para valores de k acima de 8 \AA^{-1} , como mostra a Figura 2.19. Sua influência nessa região é reduzida também pelo fato de que os vidros aluminato de cálcio possuem suas oscilações fortemente amortecidas nessa região.

No entanto, a Figura 2.19 mostra que, no intervalo de 1,5 a $8,0 \text{ \AA}^{-1}$, a amplitude de

retrospalhamento destes outros átomos não é desprezível se comparada com as dos vizinhos Nd ou O.

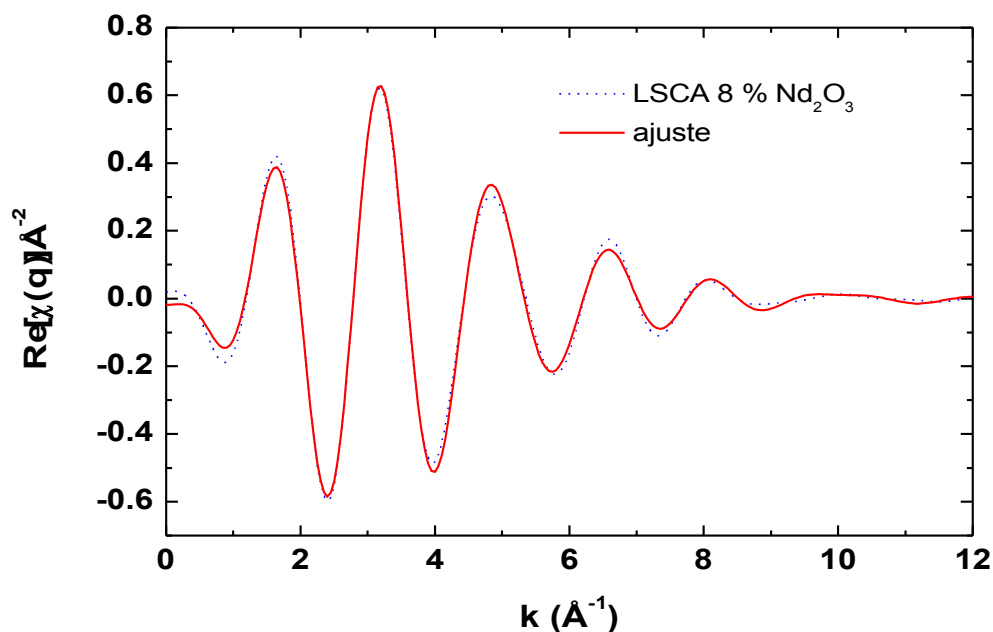


Figura 5.17 - TF inversa dos dados de EXAFS da amostra dopada com 8% em peso de Nd_2O_3 no intervalo de 1,4 a 2,8 \AA , onde são consideradas as duas primeiras esferas de coordenação.

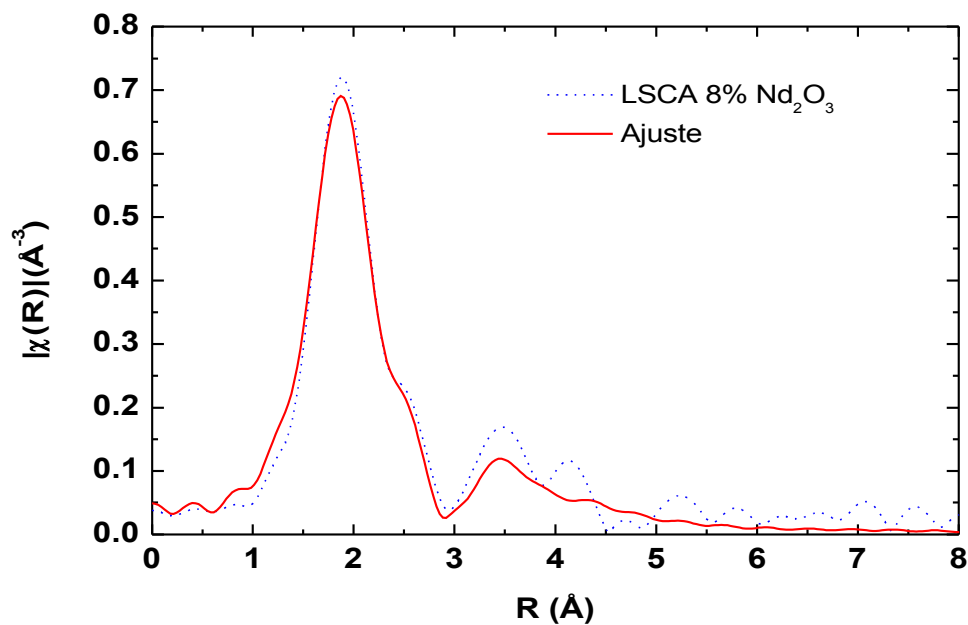


Figura 5.18 - TF dos dados de EXAFS (linha pontilhada) da amostra dopada com 8% em peso de Nd_2O_3 e da curva ajustada no intervalo de 1,4 a 4,0 \AA (linha sólida), considerando as quatro primeiras esferas de coordenação.

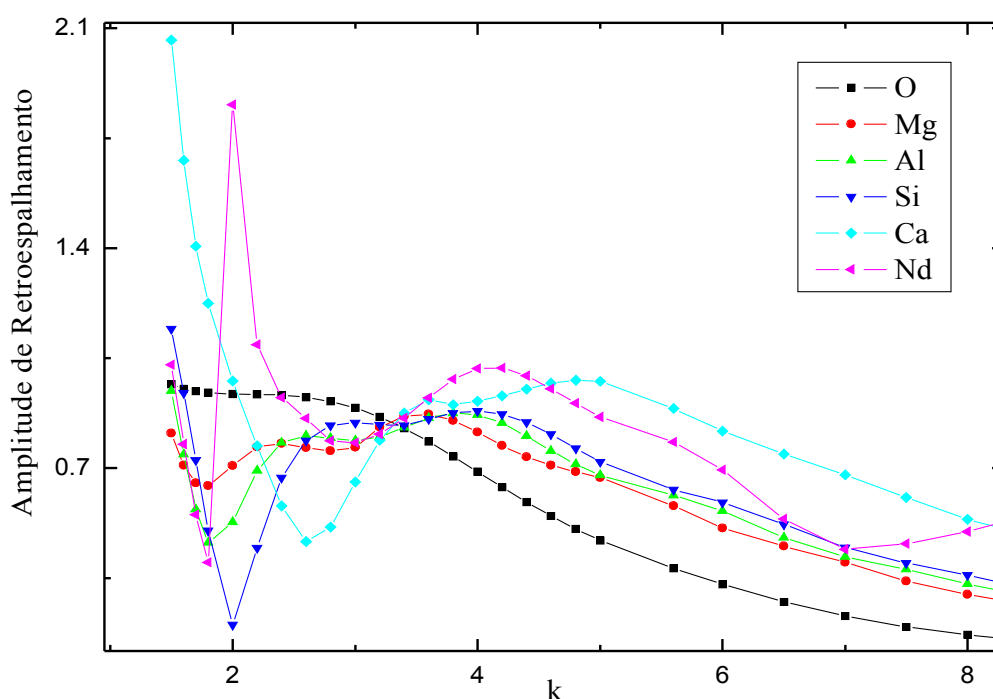


Figura 5.19 - Amplitude de retroespalhamento dos elementos presentes na rede vítrea do sistema aluminato de cálcio: oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e neodímio.

Usamos no nosso modelo teórico apenas a estrutura cristalina do Nd_2O_3 , e conseqüentemente só é possível determinar o ambiente químico envolvendo pares desses átomos. Para se fazer um ajuste mais apurado deveríamos usar também um outro tipo de padrão, em que estivessem presentes também os átomos de Al, Si, Mg, e Ca. Todavia essa não é uma tarefa fácil, já que se fizemos uma pesquisa sobre os compostos que o Nd apresenta na natureza veremos que não há reportados compostos que apresentam tais características.

Qualquer combinação desses elementos deve ser sintetizada em laboratório, o que tornaria o trabalho ainda mais difícil. Vale ressaltar ainda que é justamente na região onde as oscilações estão menos amortecidas, isto é, entre 2,0 e 4,0 Å (ver Figura 5.19) que o oxigênio e o neodímio possuem as maiores amplitudes $F(k)$, justificando que o uso do modelo teórico considerando apenas estes tipos atômico tenha levado a um bom ajuste das curvas.

A transformada de Fourier inversa apresentada na Figura 5.20 mostra que ao ampliarmos o ajuste para incluir as quatro primeiras esferas de coordenação, ou seja, no intervalo compreendido entre 1,4 e 4,0 Å, não há mais o casamento perfeito entre a curva teórica com a TF inversa dos dados experimentais, indicando portanto que para um sistema vítreo ajustes além da primeira e segunda esferas de coordenação não apresentam uma acurácia elevada na determinação dos parâmetros estruturais, embora a técnica de EXAFS

seja a única que possibilite obter esse tipo de informação.

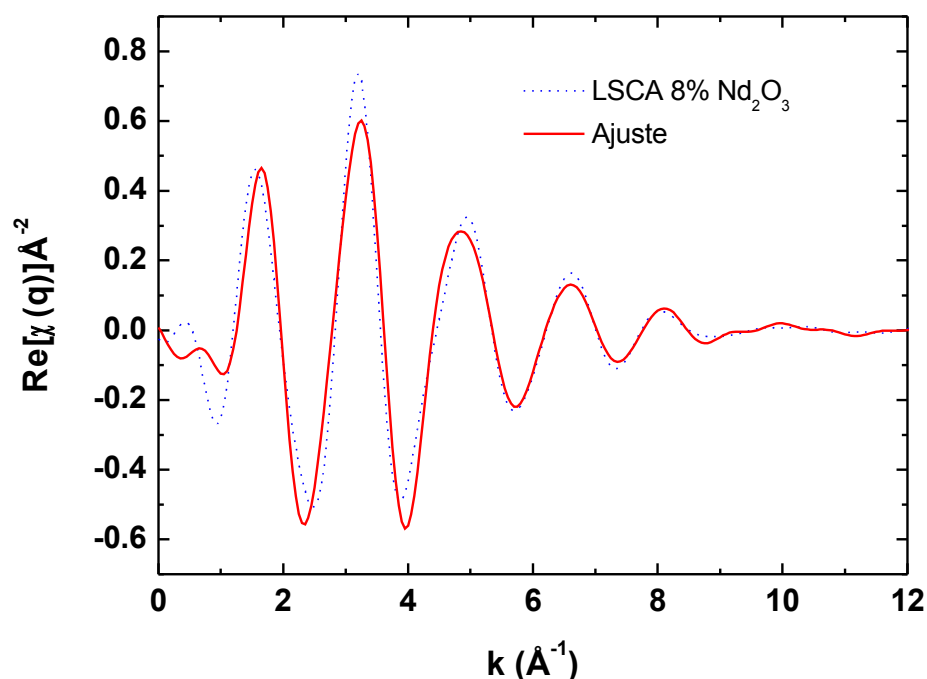


Figura 5.20 - TF inversa dos dados de EXAFS da amostra dopada com 8% em peso de Nd_2O_3 , no intervalo de 1,4 a 4,0 Å, onde são consideradas as quatro primeiras esferas de coordenação.

Na Figura 5.21 é apresentada uma comparação entre as curvas de ajuste da transformada de Fourier inversa obtidas de uma amostra de Nd_2O_3 cristalino e de uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8 % em peso de Nd_2O_3 . Para cada curva é apresentado a representação da organização atômica tanto na rede cristalina quanto na rede vítrea elaborada por Zachariasen.

Esse tipo de comparação é muito interessante porque leva em consideração a janela de ajuste, no caso entre 1,4 e 4,6 Å, sem a presença de qualquer ruído, mostrando nitidamente como as oscilações de EXAFS são atenuadas no material vítreo. Podemos verificar que a primeira e a terceira oscilação estão em fase, porém a partir de 4 Å⁻¹ as oscilações de EXAFS do material vítreo começam a se atenuar, perdendo por volta de 50% de sua amplitude, enquanto que o material cristalino estende suas oscilações até aproximadamente 10 Å⁻¹.

Na Tabela 5.2 são apresentados os parâmetros estruturais obtidos dos ajustes no espaço R e o valor de χ^2 reduzido que fornece uma ideia da qualidade do ajuste realizado.

A primeira diferença que nos chama à atenção é que o par Nd-O da primeira esfera de

coordenação no padrão cristalino, Nd_2O_3 , está a uma distância de 2,35 Å enquanto que para as amostras de vidro essa distância aumenta para aproximadamente 2,40 Å, considerando o erro ajustado ΔR . Para baixas concentrações de Nd_2O_3 não foi necessário considerar o segundo par coordenado Nd-O. Todavia a partir de 4,8 % em peso de Nd_2O_3 foi necessário incluir no ajuste essa segunda esfera de coordenação, cuja distância média é de 2,67 Å, um pouco maior do que a obtida para o padrão cristalino, que foi de 2,62 Å.

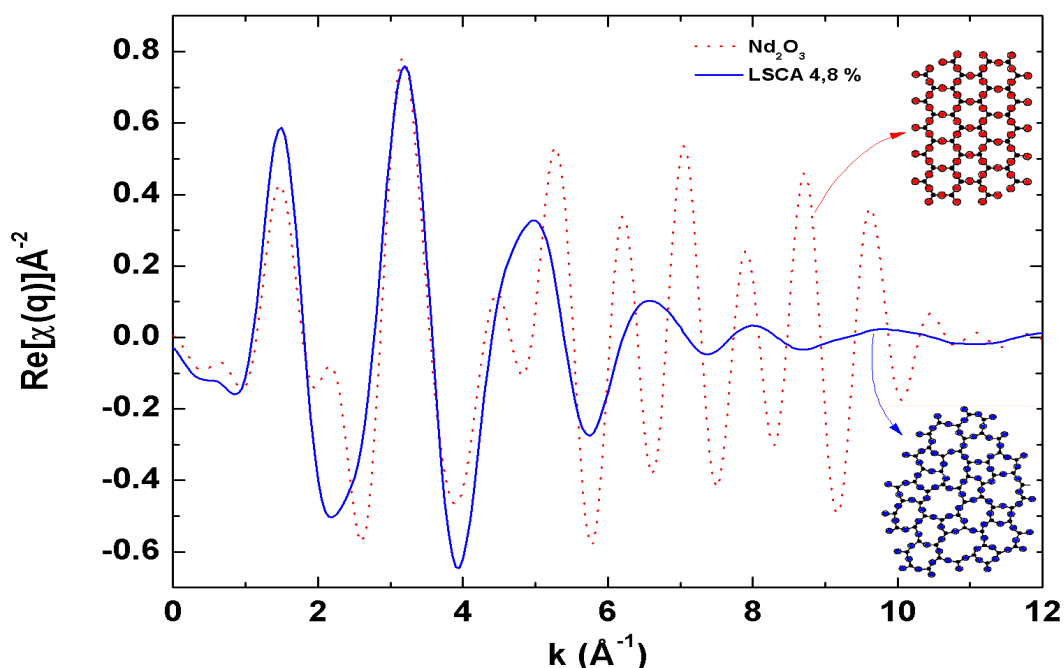


Figura 5.21 - Comparação entre as TF inversas das curvas de ajuste dos dados do óxido de neodímio cristalino (linha pontilhada) e do vidro aluminato de cálcio dopado com 4,8% de Nd_2O_3 (linha azul) no intervalo de 1,4 a 4,6 Å, usando ponderação k^2 .

Outra diferença marcante, é que para todas as amostras de vidro existem duas esferas de coordenação formadas por pares Nd-Nd, sempre com degenerescência 6, sendo o primeiro par distante de aproximadamente 3,77 Å e o segundo par Nd-Nd separados por aproximadamente 3,85 Å. Por outro lado, no padrão cristalino, há apenas uma esfera de coordenação Nd-Nd com degenerescência 12 em uma distância intermediária de 3,79 Å.

Como evidenciam as Figuras 5.8, 5.9 e 5.19, o alcance máximo no qual pode-se observar algum tipo de organização é de 4 Å para as amostras de vidro aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 , e por essa razão não é possível obter os parâmetros estruturais referentes aos pares Nd-O localizados em maiores distâncias. Por outro lado para o padrão cristalino foi possível ajustar mais duas esferas de coordenação compostas por pares Nd-O com distâncias em torno de 4,5 Å.

Tabela 5.2 - Parâmetros estruturais obtidos através da análise de EXAFS do padrão cristalino Nd₂O₃ e vidros aluminato de cálcio dopados com várias concentrações de Nd₂O₃ obtidos da borda L_{III} do Nd.

Amostra	Par de átomos	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	Amplitude S ₀ ²	χ^2
Nd ₂ O ₃ padrão	Nd-O	2,35±0,04	4	0,008	3,99	0,84	406
	Nd-O	2,62±0,04	3	0,006			
	Nd-Nd	3,79±0,04	12	0,009			
	Nd-O	4,42±0,04	12	0,028			
	Nd-O	4,47±0,04	6	0,015			
1,0 % Nd ₂ O ₃	Nd-O	2,43±0,04	4	0,030	1,84	2,36	91
	Nd-Nd	3,79±0,04	6	0,164			
	Nd-Nd	3,87±0,04	6	0,037			
2,4 % Nd ₂ O ₃	Nd-O	2,44±0,05	4	0,030	1,92	2,38	79
	Nd-Nd	3,77±0,05	6	0,044			
	Nd-Nd	3,87±0,05	6	0,049			
4,8 % Nd ₂ O ₃	Nd-O	2,40±0,01	4	0,020	3,00	1,54	171
	Nd-O	2,67±0,01	3	0,034			
	Nd-Nd	3,76±0,01	6	0,052			
	Nd-Nd	3,84±0,01	6	0,052			
6,2 % Nd ₂ O ₃	Nd-O	2,40±0,01	4	0,020	2,87	1,55	81
	Nd-O	2,67±0,01	3	0,031			
	Nd-Nd	3,76±0,01	6	0,051			
	Nd-Nd	3,84±0,01	6	0,051			
8,0 % Nd ₂ O ₃	Nd-O	2,41±0,02	4	0,013	4,55	1,03	198
	Nd-O	2,68±0,02	3	0,024			
	Nd-Nd	3,78±0,03	6	0,071			
	Nd-Nd	3,85±0,03	6	0,071			
2,0 % Nd ₂ O ₃ ar	Nd-O	2,40±0,01	4	0,017	2,99	1,45	207
	Nd-O	2,67±0,01	3	0,030			
	Nd-Nd	3,76±0,01	6	0,052			
	Nd-Nd	3,84±0,01	6	0,052			
5,0 % Nd ₂ O ₃ ar	Nd-O	2,40±0,01	4	0,017	2,99	1,45	207
	Nd-O	2,67±0,01	3	0,012			
	Nd-Nd	3,76±0,01	6	0,052			
	Nd-Nd	3,83±0,00	6	0,052			

Finalmente, podemos fazer uma comparação de amostras de vidro aluminato de cálcio dopadas com Nd₂O₃ fundidas a vácuo e fundidas ao ar. Comparando as amostras cujo teor de dopante é de aproximadamente 2 %, verifica-se que a amostra fundida ao vácuo ainda não apresenta o segundo par Nd-O localizado a distância 2,67 Å, com degenerescência 3, o qual é observado para a amostra preparada ao ar. Por outro lado, quando a concentração de dopante

aumenta para a aproximadamente 5% há uma grande semelhança entre o ambiente químico local.

Uma vez que os parâmetros da estrutura local dos pares Nd-O e Nd-Nd do padrão cristalino e dos vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 são muito semelhantes, dentro do desvio experimental, podemos concluir que o dopante está uniformemente distribuído ao longo de toda a estrutura vítrea, não apresentando portanto agregados de Nd_2O_3 .

Na estatística Gaussiana, o valor de χ^2 reduzido para um bom ajuste 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. De fato, 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 χ^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-se o número de esferas de coordenação maior é o erro a ser levado em conta.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pela Espectroscopia de LT mostram que as propriedades termo-óticas dos vidros aluminato de cálcio são afetadas pelo aumento da concentração de dopantes na matriz vítrea. Para a absorção ótica observa-se o aumento de $\sim 3,1 \text{ cm}^{-1}$ (6 % Nd_2O_3) para $\sim 5,2 \text{ cm}^{-1}$ (11 % Nd_2O_3), a difusividade térmica cai de $\sim 5,2 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (6 % Nd_2O_3) para $\sim 4,3 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (11 % Nd_2O_3). O mesmo verifica-se para a eficiência quântica de fluorescência que cai de $\sim 0,6\%$ (6 % Nd_2O_3) para $\sim 0,3\%$ (11 % Nd_2O_3).

A amostra dopada com 11 % em peso de Nd_2O_3 apresentou para a difusividade térmica um valor bem abaixo do esperado $\sim 4,3 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, o que pode ser um indicador de que está havendo uma mudança estrutural. Tendo como base a redução da difusividade térmica e da eficiência quântica de fluorescência em amostras com concentrações acima de 5%, conclui-se o uso deles como meio ativo para laser do estado sólido não apresentariam a eficiência que tal emprego exige, o que não descarta a possibilidade deles serem utilizados na fotônica para outros fins.

Nos resultados da análise de dados de EXAFS, foi observado que conforme a concentração de dopante aumenta na matriz vítrea, as camadas de coordenação das amostras tendem a manter os mesmos números de coordenação. Os parâmetros encontrados no ajuste revelam que em todas as amostras, o neodímio está coordenado com 4 oxigênios na primeira esfera de coordenação localizada a uma distância radial (R_1) $\sim 2,4 \text{ \AA}$. Este valor está um pouco acima da distância radial entre o átomo absorvedor e os 4 oxigênios da primeira camada de coordenação do padrão $R_1 \sim 2,35 \text{ \AA}$. Na segunda esfera de coordenação das duas amostras menos dopadas, 1 % e 4,8 %, da série estudada verifica-se que o neodímio está coordenado com 6 átomos de neodímio que se localizam em $R_2 \sim 3,7 \text{ \AA}$. Enquanto que nas amostras mais dopadas, o neodímio está coordenado com 3 átomos de oxigênio em $R_2 \sim 2,7 \text{ \AA}$, assim como o padrão Nd_2O_3 .

Na terceira camada de coordenação, todas as amostras apresentam o neodímio coordenado com outros 6 átomos de neodímio. O padrão apresenta nessa camada de coordenação 6 átomos de neodímio a mais. Essa camada de coordenação aparece em $R_3 \sim 3,9 \text{ \AA}$ para as amostras menos dopadas e $R_3 \sim 3,8 \text{ \AA}$ para as amostras mais dopadas. Embora essa variação entre a distância interatômica seja muito pequena, ela pode ser um indicativo de que os átomos de neodímio estão ficando mais próximos o que corrobora os dados da eficiência

quântica estar diminuindo.

As amostras dopadas com 4,8 %, 6,2 % e 8 % fundidas a vácuo, 2 % e 5 % fundidas ao ar apresentam uma quarta camada de coordenação de neodímio coordenado com neodímio em $R_4 \sim 3,8\text{Å}$. Todavia, não podemos ter total certeza dessas distâncias porque estamos trabalhando com material amorfo, cuja organização se dá a curtas distâncias. Além disso, temos os efeitos da janela usada para filtrar os dados na TF que descreve as esferas de coordenação.

Quanto à desordem em torno do átomo absorvedor, vale ressaltar que ela aumenta conforme as esferas de coordenação se afastam do átomo absorvedor, devido à presença de outras espécies atômicas na matriz vítrea. E com relação a homogeneidade da distribuição dos átomos de neodímio na matriz vítrea, os parâmetros estruturais de EXAFS permitem concluir que na preparação dos vidros o processo de fusão foi eficiente o suficiente para evitar a segregação de regiões ricas em Nd_2O_3 cristalino. Pode-se afirmar também que o estado de oxidação permanece +3 para o neodímio no vidro, assim como na estrutura cristalina.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho de mestrado colaborou para o conhecimento das características dos vidros aluminatos de cálcio dopados com o íon terra rara neodímio. No entanto, muito sobre a natureza e comportamento desse material ainda pode ser descoberto. A partir dos resultados aqui apresentados podemos dizer que futuros trabalhos principalmente os relacionados com a parte estrutural do material em questão poderão ser realizados empregando para isso, um conjunto de técnicas estruturais, cujos resultados se complementam, a fim de cada vez mais desvendar informações de cunho científico relativas aos vidros aluminato de cálcio.

As sugestões de trabalhos futuros, que poderão chegar a resultados que somados aos aqui apresentados possibilitarão conhecer esse material e avaliar melhor o seu comportamento quando empregados na fotônica, são:

- Caracterização do ambiente químico do dopante, por EXAFS, em matriz vítreas com altas concentrações de dopantes;
- verificar se há a formação de agregados de dopantes pela matriz vítrea a medida que a concentração do íon terra rara aumenta empregando para isso a SAXS;
- Em conjunto com a SAXS, a Microscopia Eletrônica de Varredura pode ser utilizada para avaliar as dimensões dos agregados de dopantes,
- As amostras vítreas podem ser cristalizadas, os estudos acima sugeridos novamente realizados e os resultados confrontados.
- Corroborar os dados de XANES com os dados de EPR afim de se estudar o estado de valência de outros íons terras raras, por exemplo, samário, itérbio e praseodímio que são conhecidos por ter dois tipos de valência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. Photothermal Science. In *Physics and Its Applications: Photothermal Science and Techniques*. London: Chapman & Hall, p. 1-6, 1996.

AKSENOV, V. L.; YU KUZMIN, A.; PURANS, J.; TYUTYUNNIKOV, S. I. Exafs Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams. *Physics of Particles and Nuclei*. 32, 6, 2001.

ANDRADE, A. A.; CATUNDA, T.; MURA, J.; BAESSO, M. L. Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials. *Reviews of Scientific Instruments*, 74, 1, p. 877-880, 2003.

ANDRADE, A. A.; LIMA, S. M.; PILLA, V.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; BAESSO, M. L.. Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique. *Review of Scientific Instruments*, 74, 1, 2003.

ANDRADE, A. A.; COUTINHO, M.F.; CASTRO, M. P. P. de; VARGAS, H.; ROHLING, J. H.; NOVATSKI, A.; ASTRATH, N. G. C.; PEREIRA, J. R. D.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; OLIVEIRA, S. L.; NUNES, L. A. O. Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu_2O_3 by thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 3624-3627, 2006.

ANDRADE, L. H.C.; LIMA, S. M.; NOVATSKI, A.; UDO, P.T.; ASTRATH, N.G.C.; MEDINA, A.N.; BENTO, A.C.; BAESSO, M. L.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Long Fluorescence Lifetime of Ti^{3+} -Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass. *Physical Review Letters*, 100, p. 027402 – 1:4; 2008.

ARGUELLO, Z. P.; BILAC, S. A.; CISNERO, J. I., TOMYIAMA, M.; DONOSCO, P.; MIRANDA, L. C. M. On the colour variation of a calcium aluminate glass. *Glass Technology*. 22, 4, 1981.

BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Time Resolved Thermal Lens measurement of thermal diffusivity of soda lime glass. *Chemical Physics Letters*, 197, p. 255-258, 1993.

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 wavelengths. *Journal of Applied Physics*. 75, 8, p. 3732-3737, 1994.

BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; ANDRADE, A.A.; SAMPAIO, J. A.; PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T.; GAMA, S. Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. *Physics Review B*. 57, 17, 1998.

BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; DUARTE, A. R.; NETO, A. M.; MIRANDA, L. C. M.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GAMA, S.; GANDRA, F. C. G. Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 85, 12, p. 8112 – 8118, 1999.

BAPTISTA, M. S. Métodos analíticos ultrasensíveis: Lente térmica e técnicas correlatadas. *Química Nova*, 22, 4, p. , 1999.

BERTHOUD, T.; DELORME, N.; MAUCHIEN, P. Beam Geometry Optimization in Dual-Beam Thermal Lensing Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 57, 7, p 1216-1219, 1985.

BOWRON, D. T.; SAUNDERS, G. A.; NEWPORT, R. J.; RAINFORD, B. D.; SENIN, H. B. EXAFS studies of rare-earth metaphosphate glasses. *Physical Review B*, 53, 9, p. 5268-5275, 1996.

CESAR, 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*, 22, 3, p. 363-377, 2000.

CROZIER, E. D. A review of the current status of XAFS spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 133, p. 134-144, 1997.

DAVY, J. R. Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5

μm . *Glass Technology*, 19, 2, 1978.

DIGONNET, M. J. F.(Editor), Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, New York, 1993.

FAUCHER, M.; PANNETIER, J.; CHARREIRE, Y.; CARO, P. *Acta Crystallog. Sect. B*, B38, p. 344-346, 1982.

FLORENCE, J. M.; GLAZE, F. W.; BLACK, M. H. *Journal of the Research National. Bureau of Standards*, 55, 4, p. 231-237, 1955.

GHIGNA, P.; TOMASI, C.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M.; SCAVINI, M. Local chemical environment of Nd^{3+} , Eu^{3+} , and Er^{3+} luminescent centers in lead germanate glasses. *Journal of Applied Physics*, 105, 023519:1-5, 2009.

GORDON, J. P.; LEITE, C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Sample. *Journal of Applied Physics*, 36, n. 1, p. 3-8, 1965.

HAFNER, H. C., KREID, L, N. J.; WEIDEL, R. A. Optical properties of some calcium aluminate glasses. *Journal American Society*, 41, 8, p. 315-323, 1958.

HAYS, T. M. Exafs studies of disordered solids. *Journal of Non-crystalline Solids*, 31, p. 57-79, 1978.

HIGBY, P. L.; GINTHER, R. J.; AGGARWAL, I. D; FREBELE, E. J Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126, p. 209-215, 1990.

HOLLOWAY, D. C. The Physical Properties of Glass. Wykeham, Publications, London Ltd, 1973.

KINCAID, B. M.; EINSEMBERGER, P. Synchrotron Radiation Studies of the K-edge Photoabsorption Spectra of Kr, BR₂, and GeCl₄: A comparison of Theory and Experiment. *Physical Review Letters*, 34, 22. p. 1361-1364, 1975.

KLEMENTEV, K. V. Deconvolution problems in X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, p. 2241-2247, 2001.

KLEMENTEV, K. V. Statistical evaluations in fitting problems. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8, p. 270-272, 2001.

KODRE, A.; ARČON, I.; GOMILŠEK, J. P. X-ray absorption spectroscopy and related techniques. *Acta Chim. Slov*, 51, p. 1-10.

KOECHNER, W. Solid State Laser Engineering. 4^a Edição, Springer, Berlin, 1996.

KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, 10, p. 143-155, 2000.

KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. *X-ray Absorption*. Wiley, New York, pp.673, 1988.

LEE, P. A.; CITRIN, P. H.; EISENBERGER, P.; KINCAID, B. M. Extended x-ray absorption fine structure – its strengths and limitations as a structural tool. *Reviews of Modern Physics*, 53, 4, part I, 1981.

LI, W.; FRENKEL, A.I.; WOICIK, J.C.; NI, C.; SHAH, S.I. Dopant location identification in Nd³⁺ - doped TiO₂ nanoparticles. *Physical Review B*, 72, p. 155315 – 1:6, 2005.

LIMA, S. M.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M.L. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties

measurement in optical glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273, p. 215-227, 2000.

LYTLE, F. W. Experimental X-ray absorption spectroscopy. In: *X-Ray Absorption Spectroscopy*, Seattle. p. 135-224, 1989.

LYTLE, F. W. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. *Journal Synchrotron Radiation*, 6, p. 123-134, 1999.

MANSOUR, A. N.; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the $L_{2,3}$ X-ray absorption edge spectra. *Journal Physics Chemistry*, 88, p. 2330-2334, 1984.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terra Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, 28, 1, p.111-117, 2005.

MEDINA, A. N.; CALDEIRA, A. M. F.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GANDRA, F. G. Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, p. 299-305, 2002.

MINISCALCO, W. J. Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glass. In: DIGONNET, M. J. F. (editor). *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, D. M. J. F., Ed. Stanford, California: Stanford University. pp. 19-72, 1993.

MOHAN, S.; THIND, K. S.; GERWARD, L. Optical properties of alkaline-earth lead borate glasses doped with Nd^{3+} ions. *Glass Physics and Chemistry*, 34, 3, p. 265-273, 2008.

NEVVILLE, M. Fundamentals of XAFS, Consortium for Advanced Radiation Sources, Universidade of Chicago, Chicago, pp.39, 2008.

OLIVEIRA, S. L.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; NUNES, L. A. O.; ROHLING, J. H.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L. High Fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in

Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry. *Applied Physics Letters*, 84, 3, 2004.

PADLYAK, B.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; LISIECKI, R. Optical spectroscopy and local structure of the Nd³⁺ luminescence centres in glasses of the CaO-Ga₂O₃-GeO₂ system. *Optica Applicata*, 48, 1, 2008.

PAUL, A. Chemistry of Glasses. Chapman and Hall, 2 Ed., London, p. 1-50, 1990.

PECORARO, E.; NUNES, L. A. de Oliveira; SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L. Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Contendo Nd³⁺. *Química Nova*, 23, 2, p. 161-167, 2000.

PECORARO, E.; SAMPAIO, J. A.; NUNES, L. A. O.; GAMA, S.; BAESSO, M. L. Spectroscopic properties of water free Nd₂O₃-doped low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, 277, p. 73-81, 2000.

PELIÇON, E.; ROHLING, J. H., MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; SOUZA, D. F. de; OLIVEIRA, S. L.; SAMPAIO, J. A.; LIMA, S. M.; NUNES, L. A. L.; CATUNDA, T. Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, p. 244-250, 2002.

RATNAKARAM, Y.C.; SRIHARI, N. V.; KUMAR, A. V.; THIRUPATHI NAIDU, D.; CHAKRADHAR, R.P.S. Optical absorption and photoluminescence properties of Nd³⁺-doped mixed alkali phosphate glasses – spectroscopic investigations. *Spectrochimica Acta Part A.*, 72, p. 171 – 177, 2009.

RAVEL, B. Atoms 3.0: Crystallography for the X-ray Absorption Spectroscopist. Version 3.0 beta1, 2001.

RAVEL, B. Athena user's guide. Versão 1.3, 2007. Disponível em:

[Http://cars.uchicago.edu/~ravel/software/exafs](http://cars.uchicago.edu/~ravel/software/exafs), acessado em 13.03.2009.

REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72, 3, 2000.

SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GANDRA, F. C. G.; GAMA, S.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M. L. Structure and properties of water free Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, 247, p. 196-202, 1999.

SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M. L. Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glass doped with Er³⁺ and Yb³⁺. *Journal Non-Crystalline Solids*, 273, 2-3, p. 239-245, 2000.

SAMPAIO, J. A. Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, pp. 200, 2001.

SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GAMA, S.; BAESSO, M. L. Thermo-optical properties of OH-free erbium-doped low silica calcium aluminosilicate glasses measured by thermal lens technique. *Journal Non-Crystalline Solids*. 284, p. 210-216, 2001.

SAMPAIO, J. A.; GAMA, S. EXAFS investigation of structure of Er³⁺ and Yb³⁺ in low-silica calcium aluminate glasses. *Physical Review B*. 69, 10, p. 1-7, 2004.

SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M.L.; CATUNDA, T. Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low silica calcium aluminate glass determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, p. 1594 – 1602, 2005.

SCHECKER, J. XAFS: A technique to probe local structure. Los Alamos Science, 26, 2000.

SEN, S. Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major

components in silicate glasses: a Nd L_{III}-edge and Al K-edge X-ray absorption spectroscopic study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261, p. 226-236, 2000.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R.D. A model for cw laser induced mode – mismatched dual-beam thermal. *Chemical Physics*, 165, 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 of Applied Physics*, 73, 10, p. 5286-5288, 1993.

SHEN, J.; BAESSO, M. L.; SNOOK, R. D. Three-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples. *Journal of Applied Physics*, 75, 8, p. 3738-3748, 1994.

SHEN, J.; SOROKA, A. J.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection. *Journal of Applied Physics*, 78, 2, p. 700-708, 1995.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. D. The Binary Systems of Alumina With Silica, Lime and Magnesia. *American Journal of Science*, 28, p.293-333, 1909.

SOUSA, D. F. de; NUNES, L. A. O.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L. Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺ - doped calcium aluminosilicate glass. *Applied Physics*, 77, p. 59-63, 2003.

TEO, B .K.; JOY, D. C. EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications. Springer, New Jersey. pp.275, 1981.

TEO, B. K. EXAFS: Basic Principles and Data analyses. Springer, New York, pp. 349, 1986.

VLAIC, G. ; OLIVI, L. EXAFS Spectroscopy: a Brief Introduction. *Croatica Chemica Acta*.

77, 3, p. 427-433, 2004.

VOGEL, W. Glass Chemistry. Berlim: Springer, 2º Edição, pp. 462, 1994.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal American. Ceramic. Society.*n. 54, p. 3841 – 3851, 1932.

ZARZYCKI, J. Materials Science and Technology, Vol. 9 Glasses and amorphous materials, VHC, Weinheim, pp.797, 1991.