

Estudo da Estrutura Molecular de Vidros de Fluoreto de Índio

V. Mastelaro¹, S. Ribeiro², Y. Messadeq³, M. Aegerter³ e R. Diniz² e L.F.C. de Oliveira⁴

1- Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos, S.P.

2- Instituto de Química
UNESP Araraquara
Araraquara, S.P.

3- Instituto de Física e Química de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais - USP
São Carlos, S.P.

4- Instituto de Química - USP - São Paulo

São apresentados aqui resultados de absorção de Raios-X (EXAFS) e de espalhamento Raman para vidros nos sistemas binários $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ e $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$. Para todas concentrações os vidros são compostos por unidades básicas InF_6 com o número de átomos de fluor em posição terminal (F_{NB}) aumentando com a diminuição da concentração relativa de InF_3 . O número de átomos de fluor e a distância In-F são os mesmos da fase cristalina InF_3 para todos os vidros estudados.

Molecular Structural Studies of Indium Fluoride Glasses

In this work we present X-Ray absorption spectroscopy (EXAFS) and Raman scattering studies of $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ e $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$ binary glasses. For all compositions, the local structure of glasses is based in the InF_6 units, where the number of non-bridging fluorine atoms (F_{NB}) increases when the InF_3 content decreases. For all glasses studied, indium neighbours number and the In-F mean bond length are equal to the InF_3 crystalline phase.

I- Introdução

O estudo de vidros à base de fluoretos de metais pesados tem recebido grande atenção principalmente devido à sua aplicabilidade no campo de telecomunicações, como materiais transparentes na região do infravermelho, e sem dúvida, os vidros mais estudados tem sido aqueles à base de ZrF_4 [1,2]. Entretanto, estes vidros apresentam diversos problemas quando de sua aplicação: baixa durabilidade química, grande tendência à cristalização e transparência limitada no infra vermelho. Mais recentemente a descoberta de sistemas vítreos à base de InF_3 tem se configurado como uma boa opção, já que, em comparação com os vidros "fluozirconatos", os vidros "fluorindatos" apresentam transmissão em uma região maior do infra vermelho e melhor resistência química [3]. Quanto aos aspectos estruturais, um trabalho preliminar foi publicado tratando da espectroscopia vibracional em algumas amostras do sistema a base de fluoreto de índio [4].

Neste trabalho, apresentamos medidas adicionais de espectros vibracionais (espalhamento Raman) e medidas de espectroscopia de absorção de Raios-X ou EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). A natureza complementar destas duas técnicas de estudo da ordem estrutural à curta distância (alguns angstroms) se ajusta perfeitamente ao estudo de materiais amorfos como os vidros. Da espectroscopia vibracional se obtém principalmente os modos vibracionais relativos as estruturas básicas componentes do vidro, enquanto a espectroscopia de absorção de Raios-X permite obter a distância média de ligação entre os vizinhos mais próximos ($\pm 0,01 \text{ \AA}$) e o número médio de coordenação ($\pm 0,5$ átomo) associados a cada uma das espécies atômicas do sistema.

II- Parte experimental

II.1- Obtenção e tratamento dos dados de EXAFS

Os espectros EXAFS foram obtidos na borda de absorção K do átomo de índio (27940 eV) utilizando-se o modo de transmissão. As experiências foram realizadas a temperatura ambiente, na estação EXAFS I (monocromador tipo Channel-Cut Si-331, câmaras de ionização como detectores) do anel de radiação síncrotron de Orsay (França). Durante as medidas o anel síncrotron operou tipicamente em uma energia de 1.85 GeV e com uma corrente média de 250 mA. Os passos em energia do monocromador foram de 3 eV. Para as medidas de EXAFS as amostras foram trituradas ($10 \mu\text{m}$) e depositadas sobre uma membrana tipo Millipore.

Na aproximação de espalhamento simples e de onda plana, a fórmula de EXAFS pode ser descrita como [5,6]:

$$\chi(k) = - \sum_i \frac{N_i}{k R_i^2} F_i(k, \pi) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin[2kR_i + \phi_i(k)]$$

onde k é o vetor de onda do fotoelétron, $F_i(k, \pi)$ é a amplitude de retroespalhamento de cada um dos N_i átomos vizinhos equivalentes do tipo i , os quais estão localizados a uma distância média R_i de cada átomo absorvedor, σ_i é o termo de Debye-Waller, $\lambda(k)$ é o livre percurso médio do fotoelétron e $\phi_i(k)$ é a diferença total de fase incluindo o átomo central (neste caso índio) e a contribuição dos átomos retroespalhadores (neste caso átomos de fluor). Para determinar os parâmetros estruturais R , N , e σ , utilizou-se o método da transformada de Fourier [7]. A obtenção das oscilações EXAFS foi realizada de maneira convencional (normalização, remoção do "Back ground" e transformada de Fourier ou pseudo função de distribuição radial) utilizando-se os programas de simulação disponíveis em um computador tipo Macintosh [8]. Os espectros EXAFS foram multiplicados por um fator k^2 e utilizou-se uma janela de corte entre $3,8 \text{ \AA}^{-1}$ e 12 \AA^{-1} na transformada de Fourier. O composto policristalino InF_3 foi utilizado como referência durante a simulação dos espectros EXAFS: a primeira esfera de coordenação ao redor do átomo de índio é composta por 6 átomos de fluor situados a uma distância média de $2,05 \text{ \AA}$ [9].

II.2- Espectros Raman

Os espectros Raman foram obtidos das amostras pulverizadas utilizando-se a geometria de 45° entre o feixe incidente e o sistema de detecção, em um espectrometro Jobin-Yvon U1000 com resolução de 6 cm⁻¹. Para a excitação foi utilizada a linha de 5145 Å de laser de Ar⁺ Coherent INNOVA 90.

III- Resultados e discussões

III.1- EXAFS

A figura 1 apresenta a comparação da função de distribuição radial da referência cristalina InF₃ com duas amostras vítreas (vidro 1= 0.62InF₃-0.38BaF₂ ; vidro 2= 0.54InF₃-0.46SrF₂). Para o InF₃ observa-se a existência de dois picos, sendo o primeiro referente a interação In-F e o segundo, In-In (as distâncias não são corrigidas da diferença de fase). Para os vidros, não se observa o segundo pico o que denota a natureza amorfa de sua estrutura. Qualitativamente pode-se dizer que as distâncias interatômicas In-F dos vidros são iguais a da fase cristalina. Para obter-mos resultados quantitativos e interpretarmos a variação de amplitude observada no primeiro pico da RDF, realizamos uma simulação dos espectros EXAFS seguindo os passos descritos na seção anterior. Os resultados da simulação para todos os vidros estudados são apresentados na tabela I. A figura 2 apresenta uma comparação da curva EXAFS experimental e calculada para o vidro 2. A qualidade da simulação é semelhante para os outros vidros.

Amostra	N (± 0.3)	R (Å) (± 0.01)	σ (Å) (± 0.003)	λ *
InF ₃	6.0	2.05	-----	1
0.62InF ₃ -0.38BaF ₂	6.3	2.05	0.064	1
0.53InF ₃ -0.47BaF ₂	6.0	2.06	0.072	1
0.54InF ₃ -0.46SrF ₂	6.3	2.07	0.050	1
0.49InF ₃ -0.51SrF ₂	5.8	2.06	0.057	1

N= número de coordenação, R= distância média, σ = fator de Debye-Waller e
λ =livre percurso médio (* mantido fixo na simulação)

Tabela I- Resultado da simulação na borda K do átomo de In.

Assim, dos resultados da tabela acima, as seguintes considerações podem ser feitas:

- a distância média das ligações In-F nos vidros é igual a da fase cristalina InF₃.
- o número de primeiros vizinhos ao redor do átomo de índio não varia, e como no caso da distância média não depende da composição e do tipo de cátion (Ba ou Sr),
- a variação de amplitude observada na figura 1 entre a fase cristalina e os vidros é devida à existência de um grau maior de desordem nos vidros, traduzido aqui por um alto valor do fator de Debye-Waller. O fator de Debye-Waller é composto por um termo que descreve a desordem térmica (oscilações dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio) e um outro termo que descreve a desordem estática (diferença da distância entre átomos de uma mesma esfera de coordenação) [7]. Como mostra a tabela I, este fator aumenta (aumento da desordem) quando a concentração do átomo modificador aumenta e quando passamos do sistema índio-estrôncio para o sistema índio-bário. De fato, resultados de DSC apresentados em outro trabalho de nosso grupo [10] sugerem que os vidros do sistema In-Ba sejam mais estáveis termodinamicamente que os vidros do sistema In-Sr. Pode-se estabelecer aqui uma relação simples entre o aumento de desordem expresso pelo fator de Debye-Waller e a estabilidade do vidro.

III.2- Raman

A figura 3 apresenta espectros Raman para tres vidros do sistema binário In-Ba. Os espectros diferem bastante dos espectros observados para os fluoretos cristalinos. Como

mencionado anteriormente, na fase InF_3 cristalina os átomos de índio apresentam-se em coordenação octaédrica em uma estrutura completamente polimerizada (todos os íons F^- atuando como ponte). Os espectros vibracionais apresentados aqui podem ser interpretados em termos dos modos vibracionais do complexo InF_6 . Em trabalho anterior, os modos aparecendo em aproximadamente 203 e 507 cm^{-1} foram atribuídos a deformação e estiramento simétrico de átomos de fluor terminais (não em ponte), δ_2 (FNB-In-FNB) e SS (FNB) respectivamente. Com a variação na composição ou mesmo passando-se do sistema In-Ba para o sistema In-Sr, não há variação significativa na posição destas bandas. Entretanto aqui torna-se claro que a banda de menor número de onda tem na verdade no mínimo duas componentes e que a componente em aproximadamente 269 cm^{-1} tem sua intensidade aumentada com a diminuição da concentração relativa de InF_3 . Esta componente ainda não possui atribuição segura porém pode-se especular que esteja associada a modos vibracionais envolvendo átomos de fluor em posição terminal uma vez que a concentração relativa destas espécies deva aumentar com o aumento da concentração de átomos modificadores na estrutura vítrea (Ba ou Sr).

Referências

- [1] R.M. Almeida, "Fluoride Glasses" in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 15, 287-346. Eds. K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring. Elsevier Science Publ., Amsterdam.
- [2] "Fluoride Glasses", Critical reports on Applied Chemistry, Vol. 27 Ed. Alan E. Comyns. John Wiley & Sons, 1989.
- [3] Y. Messaddeq, A. Delben, M. Boscolo, M.A. Aegerter, A. Soufiane and M. Poulain, J. of Non-Cryst. Solids 161 (1993) 210-212.
- [4] R.M. Almeida, J.C. Pereira, Y. Messaddeq and M.A. Aegerter, J. of Non-Cryst. Solids 161 (1993) 105-108.
- [5] D.E. Sayers, F.W. Lytle, E.A. Stern, Adv. in X-Ray Anal. 13, (1970), 248.
- [6] E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, Phys. Rev. B11, (1975) 4825,4836.
- [7] B.K. Teo, EXAFS : Basic Principles and Data Analysis, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [8] A. Michalowicz, Ecole du CNRS "Structures Fines d'Absorption en Chimie" Garchy (1988), vol3, logiciels d'analyse : "EXAFS pour le MAC".
- [9] L.K. Beck, B.H. Krigler and H.M. Haedler, J. Solid State Chem. 8 (1973) 312.
- [10] R.E.O. Diniz, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq e M.A. Aegerter. "Crystallization of InF_3 and GaF_3 binary glasses" Trabalho apresentado neste congresso.

Agradecimentos

As experiências de EXAFS foram realizadas no âmbito do projeto de colaboração entre o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPq) de Campinas e o Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique (LURE-CNRS) Orsay (França). Os autores agradecem aos Dr. P. Parent e a Dra. A. Sadoc pelo auxílio durante as medidas de EXAFS. Ao CNPq-RHAE pelo apoio financeiro.

Os autores agradecem também a TELEBRÁS, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

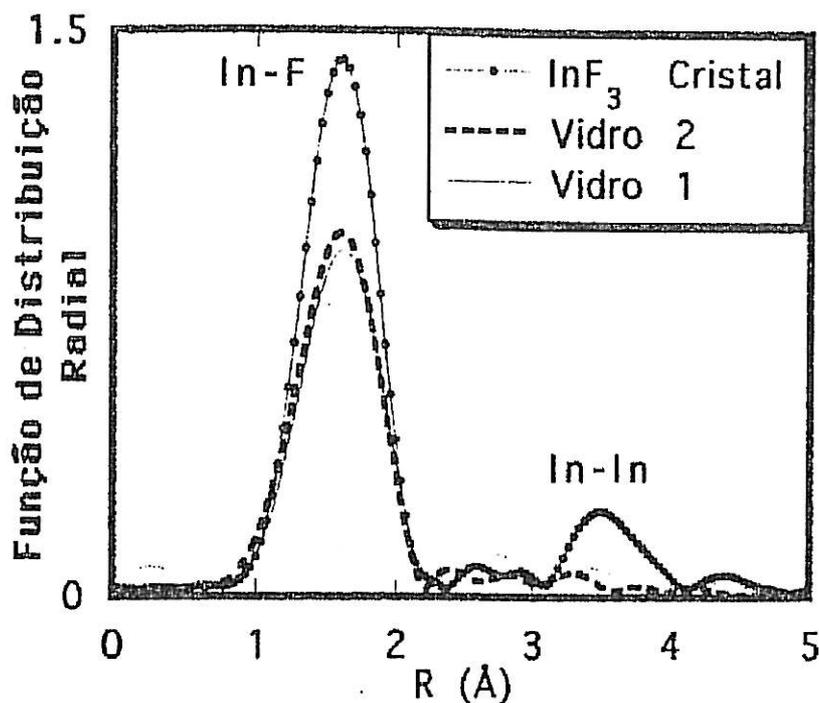


Figura 1- Função de Distribuição Radial da fase cristalina e dos vidros

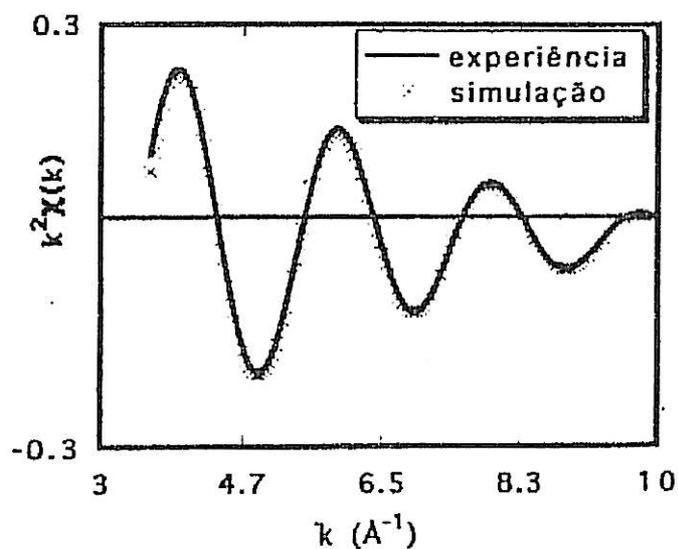


Figura 2- Comparação da curva EXAFS experimental e teórica

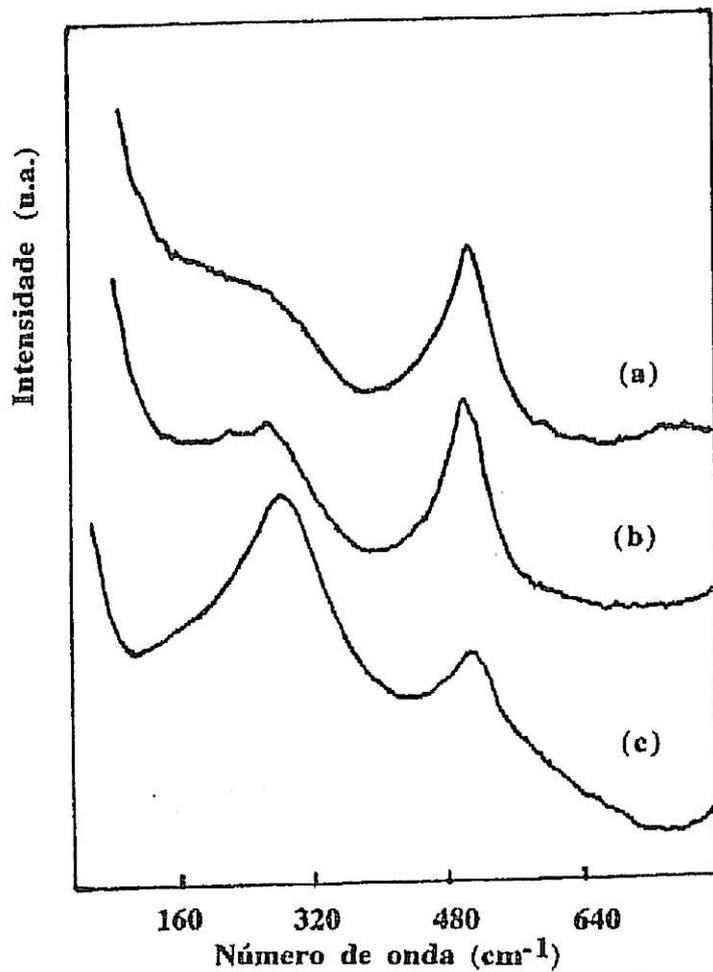


Figura 3- Espectros de espalhamento Raman: (a) $0.62\text{InF}_3 \cdot 0.38\text{BaF}_2$;
(b) $0.58\text{InF}_3 \cdot 0.42\text{BaF}_2$ e (c) $0.53\text{InF}_3 \cdot 0.47\text{BaF}_2$.

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2º ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC

ANAIIS

UB/TIB Hannover 89
115 961 054

