

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS/FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

JOÃO LUIZ GOMES JUNIOR

A INFLUÊNCIA ESTRUTURAL NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA
 $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ VÍTREO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

PONTA GROSSA
2020

JOÃO LUIZ GOMES JUNIOR

A INFLUÊNCIA ESTRUTURAL NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA
TeO₂ - Li₂O - MoO₃ VÍTREO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração Ciências Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências/Física.

Orientadora: Prof^a Dr^a Andressa Novatski

PONTA GROSSA
2020

G633 Gomes Junior, João Luiz
A influência estrutural nas propriedades físicas do sistema $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ vítreo em função da composição / João Luiz Gomes Junior. Ponta Grossa, 2020. 122 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Andressa Novatski.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Vidros teluretos. 2. Ftir. 3. Oxigênios não ligados. 4. Espectroscopia de impedância. I. Novatski, Andressa. II. Serbena, Francisco Carlos. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 539.1

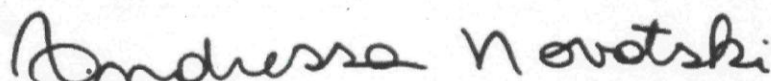
TERMO DE APROVAÇÃO

JOÃO LUIZ GOMES JUNIOR

“A influência estrutural nas propriedades físicas do sistema TeO_2 - Li_2O - MoO_3 vítreo em função da composição”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Profa. Dra. Andressa Novatski - UEPG/PR



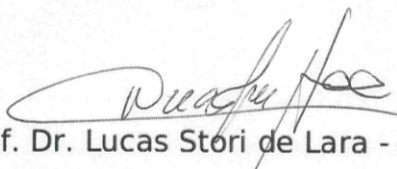
Profa. Dra. Giane Gonçalves - UTFPR/PR



Prof. Dr. Mauricio Aparecido Ribeiro - UTFPR/PR



Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa - UTFPR/PR



Prof. Dr. Lucas Stori de Lara - UEPG/PR

Ponta Grossa, 09 de dezembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Sou grato ao Eterno, força transcendente que sempre me manteve firme e resoluto, em todos os processos da construção deste trabalho.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Andressa Novatski por todo o ensinamento, conhecimento científico, sugestões e orientações, em toda a pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, pela sua co-orientação e suporte técnico tanto no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa como no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) desde o início do mestrado. Ao Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz por todo apoio, durante o processo de mestrado e doutorado, para que pudéssemos trabalhar no Laboratório de Óptica.

Agradeço a minha mãe Eliane Gomes, ao meu pai João Luiz Gomes e ao meu irmão Lucas Andrew Gomes pelo apoio e bases da minha vida.

Agradeço, penhoradamente, aos amigos, colegas de laboratório e de sala de aula, por me suportarem nos momentos de impasse. Mas também por toda a companhia em vários cafés (e põe café nisso!). Obrigado à doutoranda Iolanda Cristina Justus Dechandt, amiga que me acompanha desde a graduação. Ao meu amigo doutorando Anderson Gonçalves, sempre solícito, me ajudou em tudo desde os primeiros passos na pesquisa! À minha amiga mestranda Jaqueline Valeski Gunha que nunca mediu esforços para me ajudar (sempre nos ajudamos). Ao Prof. Dr. Aloisi Somer por inúmeras contribuições desde a graduação.

Agradeço aos técnicos mestrando Dair Gabriel Ditzel, Dra. Virgínia Moreira Justo, e ao Pós doutorando Edson Cezar Grzebielucka pelas coletas de dados.

Agradeço aos técnicos do Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) por operarem com maestria os equipamentos de medidas de praticamente todas as técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade (UEPG – Programa de Pós Graduação em Ciências/Física) e ao Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira

de Souza (UEPG – Programa de Pós Graduação em Química) que compuseram a banca de qualificação da tese. Também agradeço a banca examinadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção), Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa (UTFPR – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica), Prof. Dr. Mauricio Aparecido Ribeiro (UTFPR) e ao Prof. Dr. Lucas Stori de Lara (UEPG – Programa de Pós Graduação em Ciências/Física). As valiosas sugestões de correções enriqueceram a versão final deste trabalho de tese.

Expresso meus agradecimentos também às agências de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudos; à Fundação Araucária e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por todo financiamento tanto pessoal como dos laboratórios.

Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.
(Marthin Luther King)

RESUMO

Neste trabalho, amostras vítreas do sistema $(1 - x - y)\text{TeO}_2-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{MoO}_3$, onde x e y são porcentagens molares (*mol%*), foram preparadas pelo método de *melting quenching* e suas propriedades físicas caracterizadas em função da composição. O caráter amorfo foi verificado e comprovado por difração de raios-X (DRX). As mudanças estruturais foram investigadas por espectroscopia Raman e *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Para as propriedades estruturais, foi evidenciado que o óxido modificador Li_2O influencia em quebrar ligações $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ e a formação de novas ligações (transposição de *non-bridging oxygens*) ocorre ao adicionar o óxido metal de transição MoO_3 . Outra consequência da adição de ambos os óxidos é a mudança de coordenação das unidades com átomos de Te (TeO_4 para TeO_{3+1} e para TeO_3 , com ou sem NBO) e unidades com átomos de Mo (MoO_4 para MoO_6). A partir dos resultados de densidade (ρ_g), determinados pelo método de Arquimedes, foram obtidos os parâmetros de volume molar (V_M), densidade de empacotamento de oxigênios (D.E.O.) e volume molar de oxigênios (V_O). Atribuiu-se o comportamento destes dados ao raio atômico dos átomos constituintes em função da composição. Para as propriedades térmicas, o comportamento de aumento das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de início de cristalização (T_x), temperaturas de cristalização (T_c) e de estabilidade térmica (ΔT) foi determinado pelos dados de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Isso foi atribuído ao aumento da quantidade de MoO_3 até um limite de $y \leq 35 \text{ mol}\%$. Para as propriedades ópticas foram determinados, por espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis), os valores de energia de *band gap* (E_g) e cauda de Urbach (ΔE) os quais diminuem com o aumento de x e y . Ainda, com os dados de índice de refração linear (n_λ), determinados pelo ângulo de Brewster (em dois comprimentos de onda, 594 nm e 633 nm), foi calculado os valores de polarizabilidade eletrônica ($\alpha_{O-2}(n_\lambda)$). Complementarmente, foram calculados os valores de basicidade óptica teórica (Λ_{Duffy}), segundo a teoria de Duffy, e comparados com os valores de basicidade óptica em função do índice de refração (Λ_n), os quais diminuem em função da composição. As propriedades mecânicas os valores de dureza (**H**) e módulo elasticidade (**E**) foram determinadas pela técnica de indentação instrumentada. Conforme o aumento de MoO_3 mostra-se uma redução de **H** do vidro e aumento de **E**, respectivamente. Os dados de coeficiente de Poisson (ν), velocidades longitudinais e transversais (V_L e V_T , respectivamente) e módulo elasticidade (**E_{eco}**) das propriedades elásticas foram obtidos pela técnica de pulso eco. A Espectroscopia de Impedância foi utilizada para caracterizar o comportamento elétrico das amostras. Observou-se que o caráter das amostras com maior concentração de MoO_3 é resistivo (**R_{el}**). Por outro lado, o caráter capacitivo (**C**) foi observado nas amostras com alta concentração de Li_2O . O aumento da cauda da banda de condução, isto é, da condutividade elétrica (σ) e da energia de ativação (E_a) é por consequência do aumento de *non-bridging oxygens* transpostos em vidros com alta concentração do óxido MoO_3 .

Palavras-chave: Vidros teluretos, FTIR, Oxigênios Não Ligados, Espectroscopia de Impedância.

ABSTRACT

In this work, vitreous samples of the $(1-x-y)\text{TeO}_2-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{MoO}_3$ system, where x and y are molar percentages ($\text{mol}\%$), were prepared using the melting quenching method and their physical properties characterized according to the composition. The amorphicity was checked and confirmed by X-ray diffraction (XRD). Structural changes were investigated by Raman and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. For structural properties, it was evidenced that the modifier oxide Li_2O influences in breaking $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ bonds and the formation of new bonds (non-bridging oxygen transposition) occurs when adding the transition metal oxide MoO_3 . Another consequence of the adding both oxides are the change in coordination of units with Te atoms (TeO_4 to TeO_{3+1} and TeO_3 , with or without NBO) and units with Mo atoms (MoO_4 to MoO_6). Besides, from the density (ρ_g) results, determined by the Archimedes method, the parameters of molar volume (V_M), oxygen packing density (O.P.D.) and, molar volume oxygen (V_O) were obtained. The behavior of these data was attributed to the atomic radius of the constituent atoms according to the composition. For thermal properties, the behavior of increasing the glass transition temperatures (T_g), crystallization onset temperatures (T_x), crystallization temperatures (T_c) and, thermal stability (ΔT) was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) data. This was attributed to the increase in the amount of MoO_3 up to a limit of $y \leq 35 \text{ mol}\%$. For optical properties, the bandgap (E_g) and Urbach tail (ΔE) energy values were determined by spectroscopy in Visible Ultraviolet (UV-Vis), which decreases with increasing x and y . Also, with the data of linear refractive index (n_λ), determined by the Brewster angle (at two wavelengths, 594 nm , and 633 nm), the values of electronic polarizability ($\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$) were calculated. In addition, the theoretical optical basicity values (A_{Duffy}) were calculated, according to Duffy's theory, and compared with the optical basicity values as a function of the refractive index (A_n), which decrease according to composition. The mechanical properties of hardness (**H**) and elasticity modulus (**E**) values were determined by the instrumented indentation technique. As the MoO_3 increases, there is a reduction in glass **H** and an increase in **E**, respectively. The Poisson's coefficient (ν) data, longitudinal and transverse velocities (V_L and V_T , respectively) and, elasticity modulus (**E**_{echo}) of elastic properties were obtained by the pulse-echo technique. Impedance Spectroscopy was used to characterize the electrical behavior of the samples. It was observed that the character of the samples with the highest concentration of the MoO_3 is resistive (**R**_{el}). On the other hand, the capacitive character (**C**) was observed in the samples with a high concentration of Li_2O . The increase in the conduction band, ie, the electrical conductivity (σ) and the activation energy (E_a), is a consequence of the increase in non-bridging oxygens transposed in glasses with a high concentration of MoO_3 oxide.

Keywords: Tellurite glasses, FTIR, Non-Bridging Oxygens, Impedance Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação bidimensional de uma rede: (a) cristalina com ordem de longo alcance; (b) vítrea sem periodicidade e ordem de curto alcance. Os círculos brancos representam átomos de Oxigênios, os círculos marrons representam cátions da rede e as linhas pretas representam as pontes de ligações covalentes entre os átomos da rede.27
- Figura 2 – Modelo estrutural bidimensional de Zachariasen-Warren. Ação de óxido alcalino numa rede bidimensional. (a) Duas unidade de SiO_4 com um O em comum; (b) ligação iônica entre O^- e Na^+ (NBO); (c) rede amorfa com a incorporação de modificador.....29
- Figura 3 – Variação do volume específico pelo resfriamento de um líquido em fusão. Resfriamento abrupto (linha verde), formação de vidro; resfriamento lento (linha azul), possível cristalização.....31
- Figura 4 – Estruturas de: (a) TeO_4 ($\alpha\text{-TeO}_2$); (b) TeO_{3+1} ($\beta\text{-TeO}_2$); (c) TeO_332
- Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de um vidro telureto puro com pontes de ligação covalente equatoriais (eq) e axiais (ax) entre átomos de Te e O das unidades de TeO_433
- Figura 6 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto, contendo baixas quantidades de óxido modificador (Li_2O), com a formação de novas estruturas (TeO_{3+1}) e novas pontes de ligações (iônicas representadas pelos sinais “+” e “-” circulados).....34
- Figura 7 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto com alta concentração de óxido modificador (Li_2O). Estrutura composta por unidades TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 (após torções na estrutura por repulsões eletrostáticas) e ligações iônicas.35
- Figura 8 – Representação esquemática das unidades estruturais de: (a) MoO_4 e (b) MoO_636
- Figura 9 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto contendo óxido metal de transição. As unidades MoO_6 são ligados em pares com baixa concentração de óxido modificador e formam novas ligações do tipo Te – O – Mo com unidades com átomos de Te (de unidades TeO_4 , TeO_{3+1} e/ou TeO_3 com ou sem NBO).37
- Figura 10 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto contendo óxido metal de transição. As unidades de MoO_4 são mais pronunciadas com alta concentração de óxido modificador e promovem a ocorrência de unidade TeO_{3+1} por repulsões eletrostáticas das duplas ligações. A nova ponte de ligação Te – O – Mo pode ocorrer com unidades de TeO_4 , TeO_{3+1} e/ou TeO_3 com ou sem NBO.38

Figura 11 – Foto de cadinho de platina e almofariz de ágata com pós precursores.	40
Figura 12 – Foto dos Fornos e cadinho submetido à temperatura de fusão no primeiro forno. O segundo forno é pré aquecido 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea de cada amostra para realização do <i>melt quenching</i> em molde de latão.....	41
Figura 13 – Rampa de fusão utilizada para obtenção das amostras pelo método de <i>melt quenching</i>	42
Figura 14 – Diagrama ternário do sistema TLM	42
Figura 15 – Foto das amostras vítreas.....	48
Figura 16 – Difrátogramas das amostras TLM vítreas. Separadas em grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60, (d) G50 e (e) G40. Cada código é acompanhado da sua concentração x e y (em <i>mol%</i>) de óxido Li_2O e MoO_3 , respectivamente.	49
Figura 17 – Deconvolução gaussiana do Espectro Raman da amostra TLM292051 com as bandas fixas em 475 (A), 615 (B), 665 (C), 720 (D), 780 (E), 875 (F) e 915 cm^{-1} (G).	50
Figura 18 – Espectros Raman de todas as amostras e respectivos comportamentos das áreas gaussianas para os grupos: (a) e (b) G80; (c) e (d) G70; (e) e (f) G60; (g) e (h) G50 e; (i) e (j) G40.	52
Figura 19 – Comportamento das áreas gaussianas, em diagrama ternário, de cada banda Raman em função da composição.	54
Figura 20 – Deconvolução gaussiana do Espectro FTIR da amostra TLM292051 com as bandas fixas em (A) 565 ou 590, (B) 616, (C) 647, (D) 678, (E) 710, (F) 741, (G) 769, (H) 796, (I) 820, (J) 847, (L) 872, (M) 897, (N) 920, (O) 942 ou 968 (em função da composição) e (P) 1005 cm^{-1}	56
Figura 21 – Espectro FTIR de todas as amostras dos grupos G80, G70, G60, G50 e G40. Áreas das deconvoluções gaussianas de cada grupo em função da fração molar O/Te.....	57
Figura 22 – Comportamento dos valores de densidade (ρ_g) para todas as amostras imersas em água destilada. A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO_2 - puro.....	62
Figura 23 – Comportamento do Volume Molar (V_M) de todas as amostras (em relação aos valores de ρ_g obtidas na imersão em água destilada). A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO_2 - puro.....	63
Figura 24 – Comportamento dos valores de Volume Molar de Oxigênios (V_O) de todas as amostras vítreas (em relação aos valores de ρ_g	

	obtidas na imersão em água destilada). A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO ₂ - puro	64
Figura 25	– Comportamento dos valores de D.E.O. (em relação aos valores de densidade obtidos na imersão em água destilada). A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO ₂ - puro	65
Figura 26	– Curvas de DSC de todas as amostras vítreas. (a) G80 e G70, (b) G60 e (c) G50 e G40.....	67
Figura 27	– Comportamento de T_g em função da composição no sistema ternário	68
Figura 28	– Comportamento de T_x em função da composição no sistema ternário	69
Figura 29	– Comportamento de ΔT em função da composição no sistema ternário	70
Figura 30	– Espectro de absorção UVvis com ajuste para transição direta permitida ($m = 1/2$). Os valores de energia de Band Gap são definidos a partir da extrapolação da posição linear das curvas dos espectros.	73
Figura 31	– Valores estimados de energia de Band Gap em função de O/Te para todos os grupos de amostras. A linha magenta é a guia dos olhos para valores médios de vidros teluretos em 3 eV.....	74
Figura 32	– Comportamento dos valores de E_g no diagrama ternário.....	75
Figura 33	– Regressão linear para a determinação da cauda de Urbach	76
Figura 34	– Comportamento do módulo elástico em função da composição	84
Figura 35	– Comportamento da dureza das amostras vítreas em função da composição	85
Figura 36	– Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e em (b) o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo.....	88
Figura 37	– Comportamento dos valores de Resistência (R) para os grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60 e (d) G50 e G40.	90
Figura 38	– Esquema de um espectro de impedância idealizado	91
Figura 39	– Comportamento dos valores de capacitância (C) para os grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60 e (d) G50 e G40.	92

Figura 40 – Comportamento dos valores de condutividade (σ) em função da composição e temperatura para os grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60 e (d) G50 e G40.....	94
Figura 41 – Espectro de Impedância normalizados pela espessura da amostra e área do eletrôdo.	95
Figura 42 – Comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura.....	98
Figura 43 – Comportamento dos valores de Energia de ativação de todas as amostras.	98
Figura 44 – Comportamento da densidade ρ_g dos vidros imersos nos líquidos água destilada(densidade ρ_{g1}), Xileno (densidade ρ_{g2}), Hexano (densidade ρ_{g3}) e Tolueno (densidade ρ_{g4}); nas amostras TLM800020, TLM700525, TLM601030, TLM501535 e TLM402040.	119
Figura 45 – Comportamento dos valores de índice de refração no comprimento de onda (a) 594 nm e (b) 633 nm. A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO ₂ - puro	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Organização das amostras em Grupo, Frações molares utilizadas (<i>mol%</i>) para cada pó precursor, valores da razão O/Te em função da fração molar, estado final (amorfo ou cristal) e nome (código) da amostra	43
Tabela 2	– Códigos correspondentes aos números de ondas relacionados às bandas de Espectroscopia Raman dos vidros TLM.	50
Tabela 3	– Códigos aos números de ondas correspondentes às bandas de Espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho por transformada de Fourier dos vidros TLM.	55
Tabela 4	– Valores das densidades (ρ_g) das amostras em água destilada, massa molar (M_{wg}), volume molar (V_M), volume molar de oxigênios (V_O) e densidade de empacotamento de Oxigênios (D.E.O.).....	66
Tabela 5	– Valores das temperaturas características: transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), primeiro pico de cristalização (T_c) e estabilidade térmica (ΔT).	71
Tabela 6	– Valores de Energia de <i>Band Gap</i> (E_g) e cauda de Urbach (ΔE)..	76
Tabela 7	– Valores de polarizabilidade média dos íons óxidos em função do índice de refração ($\alpha_{O-2}(n_\lambda)$) nos comprimentos de onda $\lambda = 594$ e 633 nm , respectivamente.....	81
Tabela 8	– Valores de Basicidade óptica teórica de Duffy (Λ_{Duffy}), Basicidade óptica em função do índice de refração (Λ_n).....	82
Tabela 9	– Valores de dureza (H), módulo elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν) velocidade longitudinal (V_L), velocidade transversal (V_T) e módulo elasticidade determinado a partir da técnica pulso eco (E_{eco}).	87
Tabela 10	– Valores de Resistência elétrica (R_{el}), Capacitancia (C), Condutividade (σ) e Energia de ativação (E_a) em função das temperaturas 150, 175, 200 e 225 °C, respectivamente, para cada composição vítrea.	100
Tabela 11	– Valores de índice de refração linear n_λ nos comprimentos de onda $\lambda = 594$ e 633 nm	122

LISTA DE SIGLAS

ASMEC	<i>Advanced Surface mechanics</i> (Mecânica de Superfície Avançada)
BO	<i>Bridging Oxygen</i> (Oxigênio ligante)
Clabmu	Centro de Laboratórios Multiusuários
CPE	<i>Constant Phase Element</i> (Elemento de Fase constante)
D.E.O.	Densidade de Empacotamento de Oxigênios
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
FRA	<i>Frequency Response Analyser</i> (Analisador de Resposta em Frequência)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho por Transformada de Fourier)
GEFF	Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos
GEOFA	Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica de Materiais
NBO	<i>Non Bridging Oxygens</i> (átomos de Oxigênios não ligantes)
PRF	<i>Pulse Repetition Frequency</i> (Frequência de repetição de pulso)
QCSM	<i>Quasi continuous Stefens Measure</i> (Medida quase contínua de Stefens)
<i>Tbp</i>	<i>Trigonal bipyram</i> (bipirâmide trigonal)
TL	Sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$
TLM	Sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$
TLZ	Sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$
TLZ:Er ³⁺	Sistema vítreo $65\text{TeO}_2\text{-15Li}_2\text{O-20ZnO}$ dopado com Er_2O_3
TM	Sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$
TNT	Sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$
<i>Tp</i>	<i>Trigonal pyram</i> (pirâmide trigonal)
u.a.	Unidade arbitrária
UV-VIS	Ultravioleta Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

TeO ₂	Dióxido de Telúrio
T_m	Temperatura de fusão
≈	Aproximadamente à
°C	Unidade de medida de temperatura grau Célsius
>	Maior que
<	Menor que
ΔT	Estabilidade vítrea (ou térmica)
n_0	Índice de refração não linear
<i>esu</i>	Unidade de medida eletrostática de carga
μm	Unidade de medida micrometros
cm^{-1}	Unidade de medida inverso de centímetros
ϵ_r	Constante dielétrica
SiO ₂	Dióxido de Sílica
GeO ₂	Dióxido de Germânio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
Li ₂ O	Óxido de Lítio
BaO	Óxido de Bário
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_x	Temperatura de início de cristalização
T_c	Temperatura de pico de cristalização
Te – O _{ax}	Ponte de ligação covalente entre um átomo de Telúrio (Te) e um Oxigênio (O) axial
TeO ₄	Unidade estrutural com um átomo de Te e quatro átomos de O, sendo dois O axiais e dois equatoriais
TeO ₃₊₁	Unidade estrutural com um átomo de Te e quatro átomos de O, sendo dois O equatoriais, um axial próximo do átomo de Te e um axial distante
TeO ₃	Unidade estrutural com um átomo de Te e três átomos de O, sendo os três O equidistantes
MoO ₃	Trióxido de Molibdênio
ZnO	Óxido de Zinco
Nb ₂ O ₅	Óxido de Nióbio (V)
Ag ₂ O	Óxido de Prata
TeO ₂ –Li ₂ O–ZnO	Sistema ternário de dióxido de Telúrio, óxido de Lítio e óxido de Zinco
TiO ₂	Dióxido de Titânio
<i>Nm</i>	Unidade de medida em nanômetro
TeO ₂ –Li ₂ O	Sistema binário de dióxido de Telúrio e óxido de Lítio
TeO ₂ –Na ₂ O–TiO ₂	Sistema ternário de dióxido de Telúrio, óxido de Sódio e dióxido de Titânio
<i>mol%</i>	Unidade de medida porcentagem molar
$kJ.mol^{-1}$	Unidade de medida em quilo Joule por molar
65TeO ₂ –15Li ₂ O–20ZnO	Sistema ternário com 65 <i>mol%</i> de dióxido de Telúrio, 15 <i>mol%</i> de óxido de Lítio e 20 <i>mol%</i> de óxido de Zinco
Er ₂ O ₃	Óxido de Érbio (III)
TeO ₂ –Li ₂ O–MoO ₃	Sistema ternário de dióxido de Telúrio, óxido de Lítio e trióxido de molibdênio
TeO ₂ –Li ₂ O	Sistema binário de dióxido de Telúrio e óxido de Lítio

B_2O_3	Trióxido de Boro
P_2O_5	Pentóxido de Fósforo
BeO	Óxido de Berílio
Si – O – Si	Ligação covalente simples entre dois átomos de Silício ponteados por um átomo de Oxigênio
O	Átomo de Oxigênio
Si	Átomo de Silício
O^-	Íon de Oxigênio
%	Porcentagem
Na	átomo de Sódio
B_2O_3	Trióxido de Boro
As_2O_3	Trióxido de Arsênio
Sb_2O_3	Trióxido de Antimônio
In_2O_3	Óxido de Índio (III)
Tl_2O_3	Óxido de Tálho (III)
SnO_2	Dióxido de Estanho
PbO_2	Óxido de Chumbo (IV)
SeO_2	Dióxido de Selênio
WO_3	trióxido de Tungstênio
BiO_3	Óxido de Bismuto
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
V_2O_5	Pentóxido de Vanádio
BeF_2	Fluoreto de Berílio
$ZnCl_2$	Cloreto de Zinco
AlF_3	Fluoreto de Alumínio
ZrF_4	Fluoreto de Zircônia (IV)
AgCl	Cloreto de Prata
AgBr	Brometo de Prata
AgI	Iodeto de Prata
$PbCl_2$	Cloreto de Chumbo (II)
$PbBr_2$	Brometo de Chumbo (II)
PbI_2	Iodeto de Chumbo
Te – O – Te	Ligação covalente simples entre dois átomos de Te ponteados por um átomo de O
A – O – R	Ponte de ligação genérica entre um cátion formador A e um óxido metal de transição R ponteados por um átomo de O
$\alpha\text{-TeO}_2$	Fase cristalina de unidades de TeO_4
$\beta\text{-TeO}_2$	Fase cristalina de unidades de TeO_{3+1}
Å	Unidade de medida Angstrom
Te – O – R	Ponte de ligação entre um átomo de Te e um óxido metal de transição R ponteados por um átomo de O
MoO_4	Unidade estrutural com um átomo de Mo e quatro átomos de O, sendo dois com dupla ligação e dois com simples ligações
MoO_6	Unidade estrutural com um átomo de Mo e seis átomos de O, sendo um com dupla ligação perpendicular ao plano de quatro O com simples ligações e inverso a um átomo de O.

Te _{-eq} O	Ponte de ligação covalente entre um átomo de Te a um íon de O ⁻ equatorial
Te _{-ax} O ⁻	Ponte de ligação covalente entre um átomo de Te a um íon de O ⁻ axial
Li ⁺	Íon de Lítio
Mo – O – Mo	Ligação covalente simples entre dois átomos de Mo ponteados por um átomo de O
Mo – O ⁻	Ligação simples de um átomo de Mo com um íon de O ⁻
(100 – x – y)TeO ₂ :xLi ₂ O:yMoO ₃	Relação estequiométrica geral do sistema vítreo TLM
x	Fração molar (em mol%) de Li ₂ O
y	Fração molar (em mol%) de MoO ₃
g	Unidade de medida de massa gramas
min	Unidade de medida de tempo minutos
h	Unidade de medida de tempo horas
°C/min	Unidade de medida de temperatura por tempo graus Celsius por minuto
O/Te	Razão das frações molares da quantidade de átomos Oxigênios e átomos de Telúrio para cada composição vítrea
G80	Grupo de amostras vítreas para composições com 80 mol% de TeO ₂
G70	Grupo de amostras vítreas para composições com 70 mol% de TeO ₂
G65	Grupo de amostras vítreas para composições com 65 mol% de TeO ₂
G60	Grupo de amostras vítreas para composições com 60 mol% de TeO ₂
G50	Grupo de amostras vítreas para composições com 50 mol% de TeO ₂
G40	Grupo de amostras vítreas para composições com 40 mol% de TeO ₂
G30	Grupo de amostras vítreas para composições com 30 mol% de TeO ₂
G19	Grupo de amostras vítreas para composições com 19 mol% de TeO ₂
(1 – x – y)A _p O _q :xB _r O _s :yC _t O _u	Fórmula estequiométrica geral de vidros ternários, onde A, B e C representam os cátions; as letras p, r e t representam a quantidade de cátions; q, s e u representam a quantidade de O de cada óxido.
θ	Ângulo em graus (°)
kV	Unidade de medida elétrica quilo Volts
mA	Unidade de medida elétrica mili Amperê
CuKα	Feixe de radiação α monocromática
θ _i	Ângulo inicial
θ _f	Ângulo final
°/min	Unidade de medida de tempo, grau por minuto
°	Grau
mW	Unidade de medida elétrica mili Watts
s	Unidade de medida de tempo segundos

X	Vezes
KBr	Brometo de Potássio
kN	Unidade de medida quilo Newton
g/cm^3	Unidade de medida de massa gramas por centímetro cúbico
ρ_g	Densidade da amostra vítrea
ρ_{g1}	Densidade da água destilada
ρ_{g2}	Densidade do Xileno
ρ_{g3}	Densidade do Hexano
ρ_{g4}	Densidade do Tolueno
mL/min	Unidade de medida de fluxo de gás mili Litros por minuto
mm	Unidade de medida de comprimento milímetro
He – Ne	Hélio e Neônio
mN	Unidade de medida mili Newton
Hz	Unidade de medida de frequência Hertz
MHz	Unidade de medida de frequência Mega Hertz
V	Unidade de medida elétrica Volts
R	Resistor
C	Capacitor
L	Indutor
g/mol	Unidade de medida gramas por molar
\geq	maior ou igual à
\leq	menor ou igual à
V_M	Volume molar
V_O	Volume molar de Oxigênios
Mw_g	Peso molecular em função da porcentagem molar dos óxidos do vidro
Mw_{TeO_2}	Peso molecular o óxido TeO_2
Mw_{Li_2O}	Peso molecular do óxido Li_2O
Mw_{MoO_3}	Peso molecular do óxido MoO_3
N_{O_g}	Número de Oxigênios em função da porcentagem molar dos óxidos do vidro
$N_{O_{TeO_2}}$	Número de Oxigênios do óxido TeO_2
$N_{O_{Li_2O}}$	Número de Oxigênios do óxido Li_2O
$N_{O_{MoO_3}}$	Número de Oxigênios do óxido MoO_3
$mol/cm^3 \cdot s$	Unidade de medida molar por centímetros cúbicos
C	Número de átomos de O em função da fração molar
mW/mg	Unidade de medida mili Watts por mili grama
eV	Unidade de medida elétron Volts
λ	Comprimento de onda
$\alpha(\lambda)$	Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda
E_g	Energia de <i>Band Gap</i>
h	Constante de Planck ($6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
\hbar	Constante de Planck reduzida ($h/2\pi = 1,05457168 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
ν	Frequência de radiação (Hz)

m	Expoente de transição eletrônica ($m = 1/2$, para diretas permitidas; $m = 3/2$, para diretas proibidas; $m = 2$, indiretas permitidas; $m = 3$ indiretas proibidas)
ΔE	Largura dos estados localizados de banda (Cauda de Urbach)
$\alpha(\omega)$	Coefficiente de absorção em função da frequência ω
ω	Frequência em Hertz (Hz)
n_λ	Índice de refração Linear em função do comprimento de onda λ
θ_B	Ângulo de Brewster
tan	Tangente
Z	Número de valência do íon (ou carga do íon)
a	Raio iônico
n_{594}	Índice de refração no comprimento de onda 594 nm
n_{633}	Índice de refração no comprimento de onda 633 nm
α_A	Polarizabilidade molar do cátion A (neste trabalho TeO ₂)
α_B	Polarizabilidade molar do cátion B (neste trabalho Li ₂ O)
α_C	Polarizabilidade molar do cátion C (neste trabalho MoO ₃)
ρ	Número de cátions para o átomo de Te
r	Número de cátions para o átomo de Li
t	Número de cátions para o átomo de Mo
q	Número de íons de O para o óxido TeO ₂
s	Número de íons de O para o óxido Li ₂ O
u	Número de íons de O para o óxido MoO ₃
Λ	Parâmetro de Basicidade óptica
O ²⁻	Íon livre de Oxigênio
Λ_{Duffy}	Basicidade óptica teórica de Duffy
$\Lambda_{M_mO_n}$	Basicidade óptica teórico geral para um óxido M_mO_n
M_mO_n	Óxido genérico, M representa o cátion, m e n o número de cátions e de Oxigênios, respectivamente
x_M	Eletronegatividade de Pauling para o óxido M_mO_n
Λ_{TeO_2}	Basicidade óptica teórica para o óxido de TeO ₂
Λ_{Li_2O}	Basicidade óptica teórica para o óxido de Li ₂ O
Λ_{MoO_3}	Basicidade óptica teórica para o óxido de MoO ₃
$\Lambda_n(n_\lambda)$	Basicidade óptica em função dos valores de índice de refração
H	Dureza
E	Módulo Elasticidade
$X_{crítico}$	Limiar crítico de fração molar de Li ₂ O
V_L	Velocidade longitudinal
V_T	Velocidade transversal
Δt_T	Tempo de resposta da velocidade transversal
Δt_L	Tempo de resposta da velocidade longitudinal
l	Altura da amostra para medidas de pulso eco
ν	Coefficiente de Poisson
E_{eco}	Módulo Elasticidade (pulso eco)

GPa	Unidade de medida giga Pascal
m/s	Unidade de medida de velocidade metros por segundo
$Z'(\omega)$	Impedância no plano real em função da frequência da tensão aplicada
$Z''(\omega)$	Impedância no plano imaginário em função da frequência da tensão aplicada
$Z^*(\omega)$	Impedância complexa em função da frequência da tensão aplicada
i	Número imaginário
M	Módulo elétrico
M^*	Módulo elétrico complexo
Y	Admitância elétrica
Y^*	Admitância elétrica complexa
ε	Permissividade elétrica
ε^*	Permissividade elétrica complexa
σ	Condutividade elétrica
σ^*	Condutividade elétrica complexa
ρ_e	Resistividade elétrica
ρ_e^*	Resistividade elétrica complexa
C_0	Constante de permissividade normalizada pela área e espessura da amostra
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo ($8,8541878176 \times 10^{-12} F/m$)
F/m	Unidade de medida elétrica Faraday por metro
A	Área de secção reta de contato
RC	Circuito composto de Resistência (R) e Capacitor (C)
Z_{CPE}^*	Impedância complexa de elemento de fase constante (CPE)
n	Expoente de defasamento do semicírculo do comportamento ideal
Q	Pseudo-capacitância
$M\Omega$	Unidade de medida elétrica Mega Ohm
ω_0	Frequência de tensão medida em Hz
d_g	Tamanho do grão
δ_{cg}	Espessura do contorno de grão
el	Interface eletrôdo-Cerâmica
g	Grão
cg	Contorno de grão
C_{cg}^\perp	Contorno de grão perpendicular à interface do eletrodo
C_{cg}^\parallel	Contorno de grão paralelo à interface do eletrodo
T	Temperatura em Kelvin
E_a	Energia de ativação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	HISTÓRICO DE VIDROS.....	25
2.2	MAS, O QUE É UM VIDRO?.....	26
2.3	COMO SE OBTÉM UM VIDRO.....	30
2.4	VIDROS TELURETOS E VIDROS MOLIBDATOS.....	31
2.4.1	Descrição das unidades estruturais dos vidros teluretos.....	32
2.4.2	Descrição das unidades estruturais dos vidros molibdatos.....	35
2.4.3	Mecanismo de mudança estrutural do sistema TLM.....	36
2.4.4	Vidros teluretos e as suas propriedades elétricas.....	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	44
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
3.4	FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR).....	44
3.5	DENSIDADE (MÉTODO DE ARQUIMEDES).....	44
3.6	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).....	45
3.7	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS).....	45
3.8	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR (MÉTODO ÂNGULO DE BREWSTER).....	45
3.9	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	46
3.10	PULSO ECO.....	46
3.11	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	49
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	50
4.4	FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR).....	55
4.5	DENSIDADE (MÉTODO DE ARQUIMEDES).....	62
4.6	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).....	66
4.7	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS).....	71
4.7.1	Basicidade Óptica.....	77
4.7.2	Polarizabilidade Eletrônica do Íon Óxido.....	79
4.8	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	83
4.9	PULSO ECO.....	86
4.10	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	88
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	102
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICES	119

1 INTRODUÇÃO

A busca por vidros modificados tem prosperado nas últimas décadas, devido ao crescente avanço tecnológico nas áreas de eletrônica e fotônica [01 – 09]. Existem muitas aplicações avançadas como: fibras ópticas usadas como guias de onda para telecomunicações longas e rápidas, *lasers*, componentes ópticos tanto para estudos médicos como do espaço sideral [10]. Entretanto, um dos maiores desafios é o de se obter novos materiais que possam estar em ambientes hostis, ou seja, que possam ser submetidos a variações bruscas de temperatura [11]. Neste sentido, é necessária a escolha de uma composição que resulte: alta resistência contra choque térmico, deformação mecânica, degradação química, etc [07, 12].

Um material que vem despertando grande interesse dos pesquisadores para aplicações de cunho científico e tecnológico é o vidro à base de óxido de Telúrio (TeO_2), devido suas propriedades únicas e de aplicabilidades práticas [11], como:

- a) baixo ponto de temperatura de fusão ($T_m \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$) [02 - 06, 08, 11 – 23];
- b) alta estabilidade vítrea $\Delta T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$) [03, 06, 09, 11, 17 - 19, 21 - 25];
- c) alto índice de refração linear e não linear ($n_0 > 2,2$ e $\chi^3 \approx 8.0 \times 10^{-13} \text{ esu}$, respectivamente) [02, 05, 06, 08, 09, 14, 15, 20, 25 - 35];
- d) ampla faixa de transmissão óptica desde o ultravioleta até o infravermelho médio ($0,35 - 5 \mu\text{m}$) [02 - 11, 14 - 17, 22, 23, 26, 27, 30, 36 - 38];
- e) baixa energia de fônons (quando comparados com vidros silicatos) entre $600 - 850 \text{ cm}^{-1}$ [14, 20, 30, 36, 39];
- f) alta solubilidade de íons terras raras [03, 15, 16, 30, 36, 38, 40];
- g) larga susceptibilidade de terceira ordem em aproximadamente $1,4 \times 10^{-13} \text{ esu}$ (até 50 vezes mais alta que vidros silicatos) [05 - 09, 14, 26, 32, 41];
- h) alta basicidade óptica e polarizabilidade eletrônica [19, 20, 31, 42];
- i) boa estabilidade (durabilidade) química [08, 16, 26, 30, 43];
- j) valores de constante dielétrica ($\epsilon_r \approx 20$ para o TeO_2 - vítreo) [08, 43 - 49].

Ao contrário dos clássicos óxidos formadores SiO_2 e GeO_2 , o óxido TeO_2 vítreo, é somente obtido sob condições controladas [13 - 16, 26, 27, 50 – 54]. Para facilitar a obtenção, os óxidos ditos *modificadores*, são adicionados, como: Na_2O , Li_2O , BaO , entre outros [07, 10]. A adição de óxidos modificadores promove redução na temperatura de transição vítrea (T_g), aumentando a estabilidade térmica ΔT [55 – 58]; isso amplia possibilidades metodológicas de obtenção do vidro à base de TeO_2

e reduz os custos na produção [10]. A consequência desta facilidade é pelo efeito estrutural associado com a quebra das ligações Te – O_{ax} nas unidade TeO₄, criando indiretamente unidades TeO₃₊₁ e diretamente unidades TeO₃ [03, 11, 17, 18, 27, 43, 56, 59 - 86]. Esta variação do estado de coordenação dos átomos de Te aumentam a quantidade de oxigênios não ligados (*non bridging oxygens* - NBO) na rede vítrea, alterando não somente as propriedades térmicas, como também as ópticas [28].

Outra alternativa de aprimoramento tanto das últimas propriedades mencionadas como também das semicondutoras, é adicionar óxidos metais de transição como: MoO₃, ZnO, Nb₂O₅ e/ou Ag₂O [14, 80, 87 - 93]. A adição de metal de transição, como o MoO₃, por exemplo, pode atuar na rede, dependendo da composição, tanto como modificador quanto formador de rede, sendo pelo ultimo conhecido como vidro molibdato [94, 95].

Recentes resultados obtidos pelo Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (GEOFA/UEPG), mostram que vidros no sistema vítreo TeO₂–Li₂O–ZnO (TLZ) [21], por exemplo, apresentam alto ΔT (acima de 100 °C), quando comparado a vidros teluretos com outros óxidos modificadores (como BaO, MoO₃, TiO₂, Na₂O) estudados pelo grupo. Além disso, os índices de refração linear são da ordem de 1,9 e ocorrem aumento na transmitância no ultravioleta de 350 nm (para amostras TeO₂–Li₂O – TL) para 325 nm (para amostras TLZ) [96]. Ou seja, o vidro TLZ é de fácil obtenção e com excelente propriedade óptica.

Outros direcionamentos de estudos também foram feitos pelo GEOFA como o estudo do efeito da cinética de cristalização e os mecanismos de nucleação do sistema vítreo TeO₂–Na₂O–TiO₂ (TNT). A troca de Na₂O por TiO₂, com TeO₂ fixo, faz com que o óxido de TiO₂ passe de modificador para formador de rede, com a inserção de 10 mol%. Ou seja, com uma maior concentração de TiO₂ maior tendência de cristalização. E, portanto, cada amostra possui um produto final diferente. Porém, com 10 mol% de TiO₂ tem-se uma amostra vítrea cujo valor de energia de ativação em 510 kJ.mol⁻¹ é o mais alto e expoente de Avrami ≈ 4 u.a. [97] em comparação as amostras de vidros teluretos sem TiO₂.

Também foram obtidos bons resultados com a inserção de íons terras raras em vidros teluretos. Por exemplo, o sistema vítreo 65TeO₂-15Li₂O-20ZnO dopado com Er₂O₃ (TLZ:Er³⁺) apresentou luminescência de conversão ascendente nas regiões do verde (529 e 552 nm) e vermelho (667 nm) quando excitada em 975

nm. Sob a mesma excitação, a emissão em aproximadamente 1550 nm apresentou um alargamento de banda à medida que a concentração de Er_2O_3 aumenta, tornando o vidro TLZ: Er^{3+} atraente para aplicação como amplificador de banda [37].

Em estudos prévios [11,17], demonstramos que o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ (TLM) apresenta polimerização da rede no aumento concomitante de Li_2O e MoO_3 . A estabilidade térmica mais alta foi de $\Delta T = 118$ °C para a concentração de 25 mol% de ambos os óxidos, quando comparado com o vidro de TeO_2 -puro (75 °C). O valor do ΔT para o vidro TLM foi aprimorado em outra estequiometria neste trabalho [18]. A polimerização é devido à transposição de NBOs ocasionada pelos átomos de Mo [17]. Portanto, no decorrer da caracterização espectroscópica e estrutural das amostras TLM, foi observado que o MoO_3 pode atuar tanto como formador quanto como modificador de rede. E dependendo do seu papel, as propriedades desejadas mudam consideravelmente. A exemplo, ocorre uma diminuição na transmitância do ultravioleta, de 359 nm (para amostras TL) para 420 nm (para amostras TLM), mas em outras composições a mudança é de aumento de 496 nm para 450 nm quando comparamos o sistema $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$ (TM) com o TLM.

Neste intuito, a meta deste trabalho é compreender o arranjo estrutural do sistema ternário $(100-x-y)\text{TeO}_2:x\text{Li}_2\text{O}:y\text{MoO}_3$ em função da composição e a influência destas mudanças nas propriedades físicas. Portanto, tem-se como objetivo geral caracterizar as propriedades estruturais, térmicas, espectroscópicas, ópticas, mecânicas e elétricas do sistema TLM em função da composição. Essa caracterização visa a aplicação deste material na área da fotônica e/ou eletrônica.

Para atingir a meta principal deste trabalho, os objetivos específicos são:

- a) Preparar amostras TLM variando as concentrações de Li_2O e MoO_3 e caracterizar as variações estruturais por meio de espectroscopia Raman e *Fourier Transform Infrared* (FTIR);
- b) Avaliação do comportamento térmico das amostras por meio de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC);
- c) Caracterização das propriedades ópticas das amostras por meio de espectroscopia no UVVIS e índice de refração pelo método de Brewster;
- d) Utilizar as técnicas de indentação instrumentada e pulso eco para obter as propriedades mecânicas das amostras em função da composição;
- e) Realizar medidas de Espectroscopia de Impedância para determinar constantes dielétricas dos vidros. Sabendo-se que existem vidros

teluretos nos sistemas TM e TL que apresentam altas constantes dielétricas;

- f) Correlacionar as mudanças estruturais com as propriedades físicas para explicar o comportamento elétrico das amostras TLM.

Dessa forma, essa tese está organizada em capítulos. No primeiro capítulo já foi apresentada a introdução. O segundo capítulo é uma revisão bibliográfica onde será introduzido um contexto histórico sobre a evolução dos vidros, seguido de uma explicação resumida sobre a definição do que é vidro e o que a literatura apresenta de comportamento estrutural dos sistemas binários TL e TM. No terceiro capítulo detalha-se os materiais e métodos, com a sequência de: preparação das amostras e o método de obtenção, seguido de detalhamento dos parâmetros das técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades físicas. O quarto capítulo é de discussões e resultados das técnicas utilizadas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* – FTIR), Densidade (método de Arquimedes), Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC), Espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta visível (UV-VIS), determinação do índice de refração pelo ângulo de Brewster, indentação instrumentada, Pulso Eco e Espectroscopia de Impedância. Por fim, no quinto capítulo as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DOS VIDROS

Vidro, do latim *vitrium*, refere-se a um dos materiais mais antigos conhecidos da humanidade (a saber, as descobertas de artefatos da Mesopotâmia e Egito datados com mais de 6500 anos) [12]. Entretanto, há vidros que são encontrados na natureza após fusão natural em atividades vulcânicas (*obsidian* e *tektites*). E desde a Idade da Pedra esse tipo de material tem sido utilizado como ferramenta de uso doméstico e de defesa [12, 36, 43, 98]. Pela arqueologia, os vidros a base de Sílica como são industrializados atualmente, pode-se dizer que já eram fabricados nas necrópoles egípcias. Alguns historiadores dizem que as relações entre romanos e os egípcios, podem ter aperfeiçoado a arte em prol da comercialização, dominando processos de lapidação, pintura, coloração, gravura e até moldagem [12, 99].

Junto com as melhorias tecnológicas, surgiu um crescente estudo das propriedades físicas e químicas dos vidros devido ao uso na óptica. Os aperfeiçoamentos começaram no fim do século XVIII por Guinand, na Suíça, introduzindo a agitação do material para homogeneidade. Uma diversidade de vidros foram produzidos com a introdução de B_2O_3 , P_2O_5 entre outros [12, 99].

Otto Schott (1851 - 1935) utilizou o método científico para estudar o efeito de numerosos elementos químicos nas propriedades ópticas e térmicas dos vidros [99, 101]. Neste sentido, ocorreram vários avanços tecnológicos, principalmente no campo da óptica. Ernst Abb, Carl Zeiss e Fredrich Siemens deram também grandes contribuições a obtenção e estudo de vidros [100]. Zeiss, por exemplo, foi um dos precursores do microscópio, até a primeira Guerra Mundial [12].

Em meados de 1920, na Grã-Bretanha, iniciaram-se sistemáticas medições de propriedades físicas de vários vidros [99]. A partir de então uma definição, generalizada do conceito de vidro, começou a se disseminar entre os pesquisadores, o: “*sólido não-cristalino*”. Dos estudos de Gustav Tammann em 1930 houve um direcionamento para a compreensão do estado vítreo; de natureza puramente fenomenológica para estruturais [12; 101].

Somente após a Segunda Guerra Mundial, houve uma forte interação entre pesquisa científica e a tecnologia de vidros. No período de 1950 a 1960 foi marcado pelo florescimento da ciência dos vidros. Este desenvolvimento fortaleceu a indústria vidreira, diversificando suas atividades e fornecendo embalagens as indústrias

alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, vidros para automóveis, construção civil, elétrica, lentes oftálmicas, tubos de TV, telefonia, entre outras. Além de aplicações clássicas, nos anos 90, novas técnicas de obtenção de vidros surgiram para lasers, comunicação por fibras óticas, transformação de energia [12].

2.2 MAS, O QUE É UM VIDRO?

Vidros são materiais ópticos importantes e que geralmente são feitos para serem transparentes no espectro visível. Mas, eles são amorfos, isto é, não exibem anisotropia óptica (como é característica de alguns cristais) [10]. Os precursores na pesquisa de materiais vítreos, em termos estruturais, foram: Michael Faraday (em 1830), seguido de Lebedev (em 1921) [11, 102]. Contudo, segundo Nascimento [12], os primeiros argumentos empíricos para definir vidros vieram de Goldschmidt (em 1926) estabelecendo alguns critérios de formação vítrea em relação aos raios iônicos entre o cátion e o oxigênio dependente do número de coordenação do cátion central [12]. A rede se constituiria de unidades tetraédricas conectadas nos cantos, sem arranjo periódico e simétrico, estendendo-se tridimensionalmente num “comportamento médio” isotrópico [10]. Mas, em alguns casos, os critérios de Goldschmidt são inadequados (BeO satisfaz o critério, porém, não vitrifica) [12].

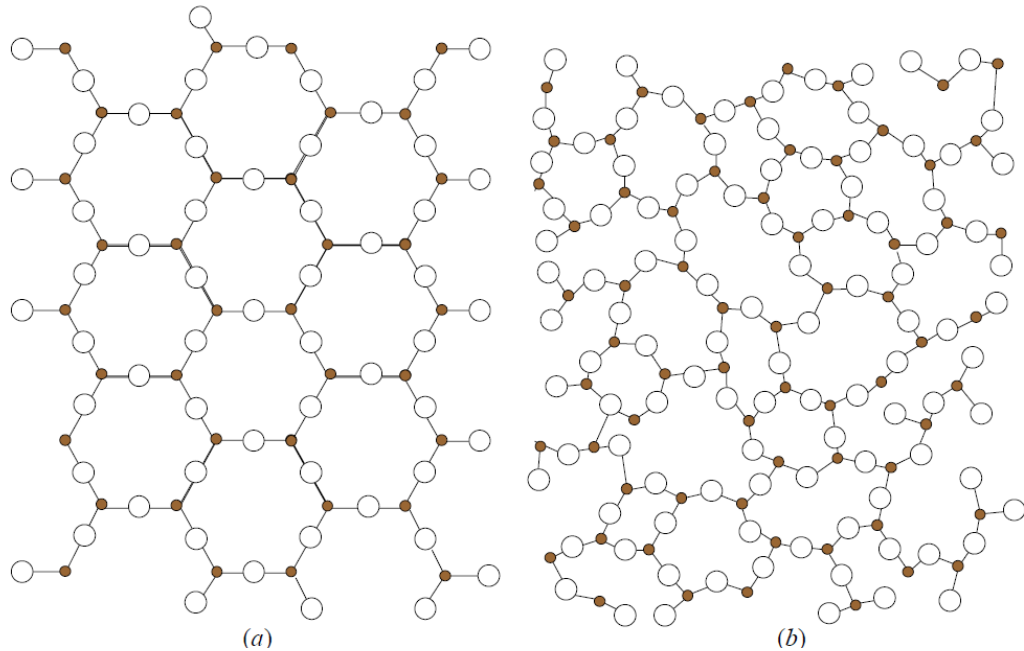
Os critérios de formação vítrea mais aceitos até hoje são os de Zachariasen [103]. Zachariasen reconsiderou os trabalhos de Goldschmidt e estabeleceu regras para explicar o por que de algumas substâncias poderem formar estado vítreo e outras não. Os critérios adotados foram [10, 103]:

- i) As energias de ligações interatômicas são similares entre cristais e vidros;
- ii) Vidros, no DRX, apresentam caráter difuso no difratograma pelo fato da estrutura não apresentar simetria e periodicidade como ocorre nos cristais.

Do segundo critério, os vidros diferenciam-se dos cristais pela ordem de curto alcance, ausência de simetria e periodicidade [11]. Um exemplo disso é mostrado na Figura 1. Resumidamente, um vidro possui a estrutura tridimensional composta por oxigênios e átomos base [10, 11], como exemplificado (SiO_2 , GeO_2 , TeO_2 , etc). Esta estrutura é desordenada e com forças de ligação bem distribuídas [12]. A suposição é de que os formadores de vidros óxidos possuem uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino [12]. Neste caso, num vidro óxido,

cada oxigênio é compartilhado entre dois cátions [11]. Não há um padrão de repetições com intervalos regulares, e por esta razão considera-se o material não cristalino.

Figura 1 – Representação bidimensional de uma rede: (a) cristalina com ordem de longo alcance; (b) vítrea sem periodicidade e ordem de curto alcance. Os círculos brancos representam átomos de Oxigênios, os círculos marrons representam cátions da rede e as linhas pretas representam as pontes de ligações covalentes entre os átomos da rede.



FONTE: Nascimento [12]

Zachariasen mostrou que um óxido formador do tipo A_2O_3 (onde A é o cátion e O é o Oxigênio), o qual forma unidades estruturais AO_3 , deve satisfazer as seguintes regras [11, 12, 103]:

1. Nenhum O deve se unir a mais do que dois cátions A;
2. O número de O ao redor de um átomo A deve ser pequeno (2, 3 ou 4);
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces;
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir com outros poliedros.

Zachariasen também direcionou a discussão de vidros para os que são mais complexos, i.e., com adição de metais alcalinos, terras raras, entre outros [103]. Neste sentido, ele aperfeiçoou as regras anteriores reescrevendo-as como se segue:

1. O material deve conter uma porcentagem suficiente de cátions arrodoados por tetraedros ou triângulos de oxigênios;
2. Os tetraedros ou triângulos devem ter apenas vértices em comum;

3. Alguns átomos de oxigênios que estejam ligados somente a dois destes cátions e não formam novas ligações com cátions.

Os vidros óxidos complexos devem conter uma proporção de cátions capazes de formação vítrea de tal forma em que estes cátions se realoquem de maneira isomórfica na estrutura do vidro. Segundo Zachariassen [103] o termo *formador de rede* é adotado para um óxido pertencente (diretamente) à estrutura vítrea (com ligações covalentes), e o termo *modificador de rede* para o óxido que não participa diretamente da estrutura.

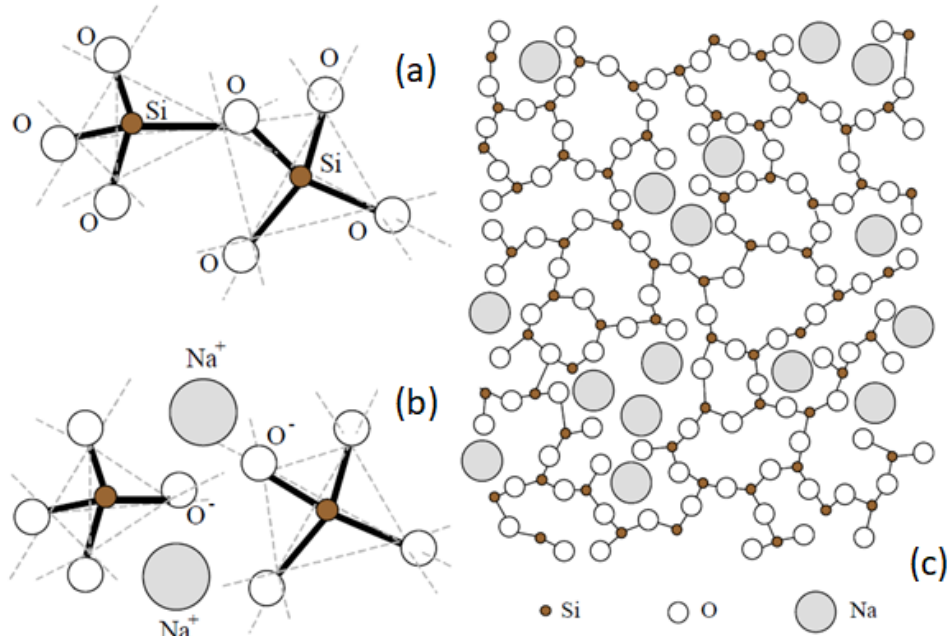
Stanworth [104] classificou os óxidos em três grupos segundo a eletronegatividade do cátion. Os cátions com alta eletronegatividade e que formem, com o anion Oxigênio, um caráter fracional iônico de aproximadamente 50 %, atuam como formadores e produzem bons vidros. O segundo grupo possuem eletronegatividade intermediária e são conhecidos como *intermediários*. Neste caso os cátions formam pequenas ligações iônicas com os oxigênios e não podem formar vidros por eles mesmos, mas podem realocar os cátions do primeiro grupo. O terceiro grupo de cátions possui eletronegatividade extremamente baixa e formam ligações altamente iônicas com os oxigênios, e obviamente nunca agem como formadores de rede, mas como modificadores [10].

Quando há incorporação de óxidos alcalinos na estrutura (*modificadores*), este óxido provoca amorficidade da rede pelas repulsões eletrostáticas e rompimento das ligações entre os Oxigênios e cátions formando NBO. Ou seja, há formação de ligações iônicas entre os íons alcalinos e os íons de Oxigênios formados pelo rompimento de ligações (vide Figura 2). O mecanismo de ruptura da ponte Si – O – Si leva a uma estrutura com dois tipos de ligações entre os átomos de O e Si: um O ligados a dois Si chamado intermediário (*bridging oxygen* - BO) e um O⁻ ligado a um Si, chamado terminal, ou seja, o NBO.

Da Figura 2a para a Figura 2b quando ocorre o rompimento de ligações do tipo Si – O – Si aumenta a quantidade de NBO's e as repulsões eletrostáticas na rede. Neste sentido, tanto do óxido modificador quanto as estruturas vizinhas, contribuem para a amorficidade da rede na ordem de curto alcance. Zachariassen [103] sugeriu ainda que os cátions *modificadores*, aleatoriamente distribuídos, podem ocupar os interstícios (“buracos”) que se formam na estrutura vítrea, próximos a pontes de ligações e ligações iônicas, como mostra a Figura 2c. Pouco tempo depois Warren [105] comprovou e apoia as ideias de Zachariassen [103] com

medidas de DRX. Portanto, o modelo estrutural se chamará de modelo Zachariasen-Warren [12].

Figura 2 – Modelo estrutural bidimensional de Zachariasen-Warren. Ação de óxido alcalino numa rede bidimensional. (a) Duas unidade de SiO_4 com um O em comum; (b) ligação iônica entre O^- e Na^+ (NBO); (c) rede amorfa com a incorporação de modificador.



FONTE: Nascimento [12]

Em suma, uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo *U.S. National Research Council* [106], a qual conclui que:

O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudanças de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalinas e líquida. (Wong, 1976)

Visando a obtenção de vidros com alta estabilidade química e térmica, alta resistividade eletrônica e elevada resistência mecânica [07, 12], durante décadas, novas composições vítreas têm sido produzidas além dos vidros óxidos convencionais a base de sílica (SiO_2). A maioria dos vidros são feitos da fusão de *formadores* com outros óxidos *modificadores* [10]. A fusão de sílica com outros elementos químicos, criaram várias famílias de vidros, tais como: óxidos (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , SeO_2 , TeO_2 , MoO_3 , WO_3 , BiO_3 , Al_2O_3 e V_2O_5), calcogenetos (Sulfetos, Selenetos e Teluretos), haletos (composto de BeF_2 , ZnCl_2 , AlF_3 , ZrF_4 , AgCl , AgBr , AgI , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2), de sais fundidos, de soluções aquosa de sais, ácidos e bases, compostos orgânicos, polímeros orgânicos, metais [12, 103].

2.3 COMO SE OBTÉM UM VIDRO?

Uma das diferenças entre os materiais cristalinos e os amorfos são os efeitos da mudança na composição e alterações na estrutura vítrea [10]. Neste sentido, é possível que uma mesma composição obtida em atmosfera ambiente possua propriedades e produtos finais diferentes de um vidro obtido à vácuo, por exemplo [11]. Existem vários processos de obtenção de um vidro. Dentre os métodos de obtenção, os vidros podem ser obtidos a partir da fase líquida, gasosa ou sólida.

A partir da fase líquida (em estado de fusão) têm-se: reações de precipitação e co-precipitação (hidrólise e condensação polimérica; materiais vítreos obtidos por sol-gel); reações de polimerização (sinterização); eliminação de solvente (pela evaporação de solvente o resíduo é não cristalino); deposição eletrolítica (a oxidação anódica produz óxidos amorfos) [99, 101].

A formação de vidro a partir da fase gasosa (filmes finos) pode ser obtido por: Evaporação térmica, pulverização catódica (*Sputtering*), processo de deposição química de vapor e depósitos maciços.

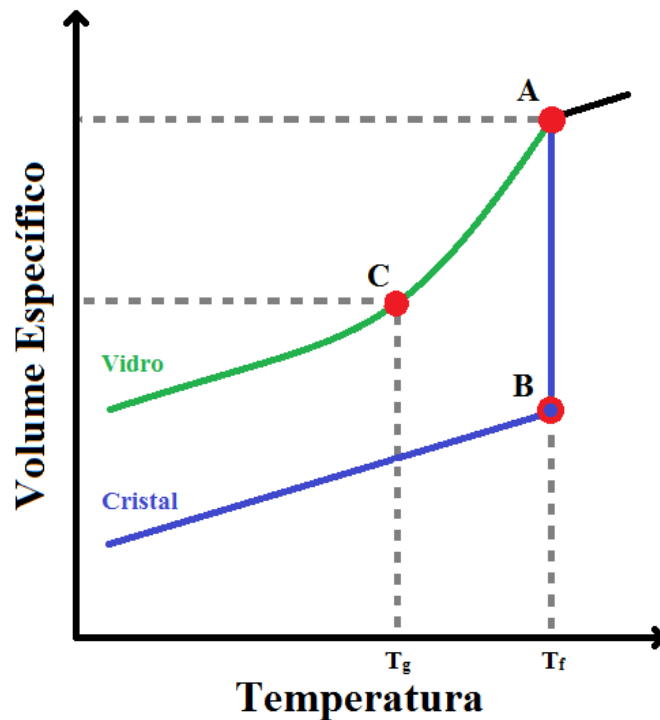
A formação a partir de uma fase sólida destrói a ordem cristalina com danos de radiação ou ação mecânica [12]. Uma possibilidade é o método de irradiação onde a interação entre partículas ionizantes com alta energia podem causar deslocamentos dos íons provocando defeitos locais na rede.

Um dos métodos mais convencionais de obtenção de vidros é o de fusão/resfriamento (*melt quenching*). Este método consiste em verter a matéria prima de vidro (ainda no estado líquido fundido) em molde pré-aquecido ou não, para ser submetido a um resfriamento abrupto (ou “choque térmico”) ou resfriamento lento. A Figura 3 mostra o processo da redução do volume específico em duas formas de resfriamento: lento do ponto A ao ponto B; rápido do ponto A ao ponto C. Do ponto B até a temperatura ambiente ocorre um resfriamento lento do material fundido e ele se cristaliza. Do ponto A até o B ocorre à diminuição do volume específico e por consequência a estrutura se ordena e se periodiza [11]. Ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai de novo, a inclinação da curva (do ponto B em diante) agora é menor do que no estado líquido (curva antes do ponto A).

Por outro lado, se o resfriamento é abrupto, do ponto A até o ponto C, o material possivelmente vitrifica exibindo uma inclinação da curva. Desta inclinação a

interseção da linha base com a tangente da curva é possível determinar a temperatura T_g [11] (como será explicado mais claramente na seção 4.6). O T_g é característico de cada material em manter a mesma estrutura que estava no estado líquido antes do resfriamento. A diminuição da temperatura continua provocando contração do líquido super-resfriado, com uma inclinação da curva igual a da fase líquida original até atingir a temperatura ambiente.

Figura 3 – Variação do volume específico pelo resfriamento de um líquido em fusão. Resfriamento abrupto (linha verde), formação de vidro; resfriamento lento (linha azul), possível cristalização



FONTE: Gomes [11]

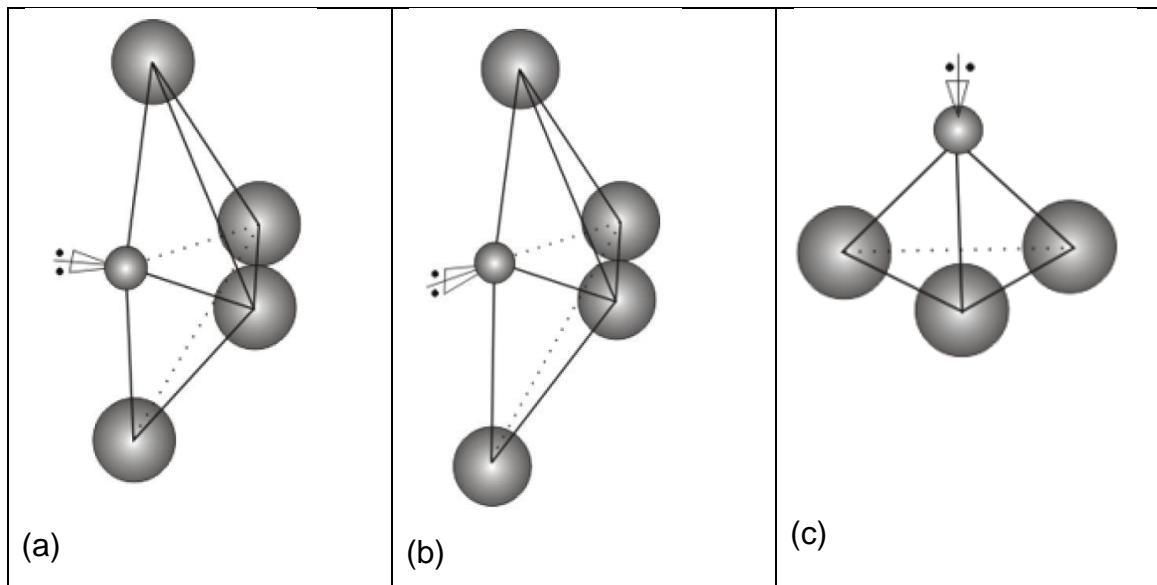
2.4 VIDROS TELURETOS E VIDROS MOLIBDATOS

Como visto nas seções anteriores, de acordo com a teoria de Zachariasen [103] uma rede estrutural em vidros óxidos pode ser formada somente por combinações de ligações tetraédricas e triangulares [107]. Contudo, os vidros teluretos são uma exceção à regra, uma vez que, o número de coordenação do átomo de telúrio é 6 [13]. Para que seja possível descrever o comportamento estrutural em vidros, é comum entre os pesquisadores relacionarem os estados estáveis cristalinos com a forma estrutural vítrea. Isto é, a unidade estrutural que se apresenta no estado cristalino da matéria prima também se apresenta no estado vítreo [75].

2.4.1 Descrição das unidades estruturais dos vidros teluretos

A classe de vidros teluretos, segundo a literatura [11, 22, 23] possui como formador de rede o dióxido de telúrio (TeO_2). E também, é amplamente aceito que a sua classificação estrutural é de unidades tetragonais. Além disso, há duas formas estáveis cristalinas de valência para o óxido TeO_2 , as quais são: $\alpha\text{-TeO}_2$ (também conhecido como TeO_4) e $\beta\text{-TeO}_2$ (também conhecido como TeO_{3+1}). É também encontrado em vários trabalhos que é possível a ocorrência de uma terceira valência: a pirâmide trigonal (unidades de TeO_3) quando se incorpora óxido modificador em vidros teluretos, [03, 14; 26, 30, 79, 108, 109]. Nestas unidades estruturais também há dois elétrons livres associados ao átomo de telúrio, os quais se localizam no plano equatorial formado com os oxigênios [11, 22, 23]. A Figura 4 ilustra, respectivamente, as três formas de valência mencionadas anteriormente.

Figura 4 – Estruturas de: (a) TeO_4 ($\alpha\text{-TeO}_2$); (b) TeO_{3+1} ($\beta\text{-TeO}_2$); (c) TeO_3 .

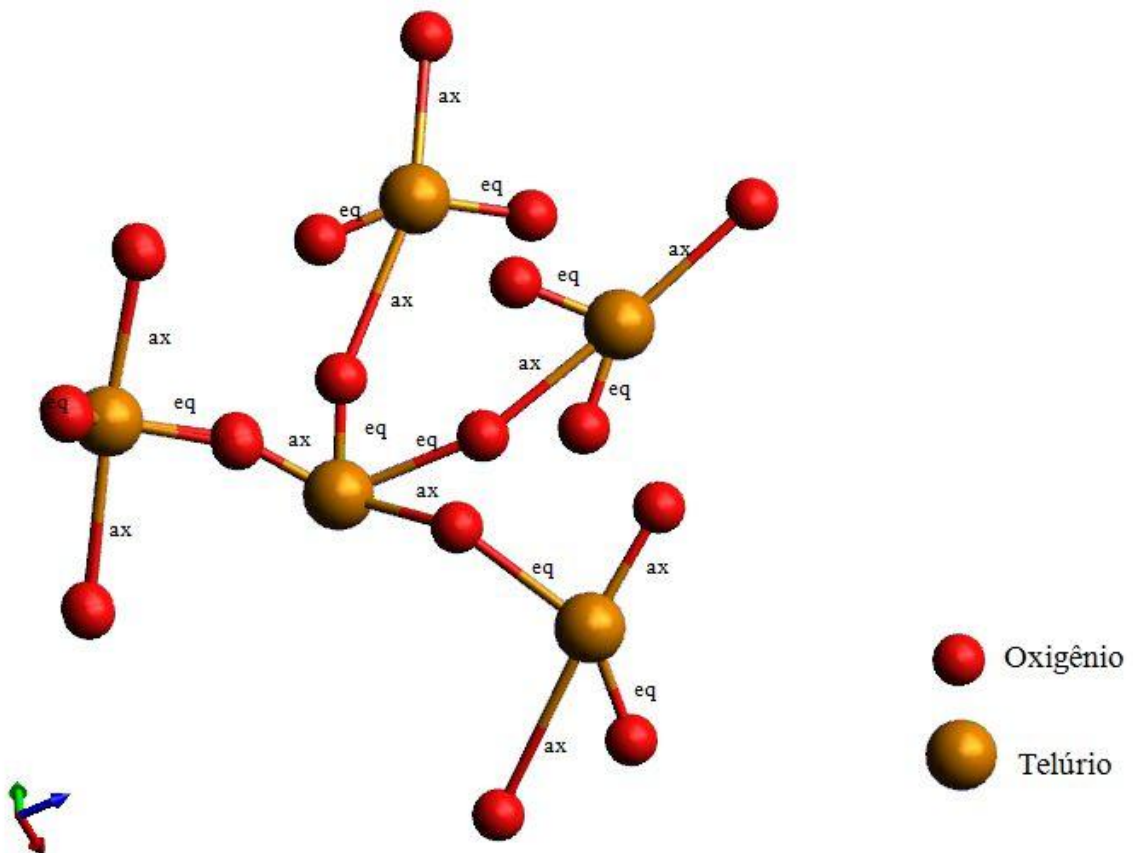


FONTE: Gomes [11]

O $\alpha\text{-TeO}_2$, ilustrado na Figura 4a, é uma estrutura bipirâmide trigonal (*trigonal bipyram - tbp*) cuja a unidades estrutural em vidros é representada como TeO_4 . Esta unidade é simetricamente estruturada com dois oxigênios axiais que distam aproximadamente 2,08 Å e dois equatoriais que distam aproximadamente 1,90 Å, em relação ao átomo de Telúrio, respectivamente [11, 110]. Os dois elétrons livres dispõem-se no plano formado pelos O equatoriais em relação ao átomo de Te, uma vez que, a simetria e forças de repulsão eletrostática influenciam esta disposição.

É dito que vidros contendo somente óxido de TeO_2 , durante o processo de fusão, possui uma estrutura tridimensional com unidades de TeO_4 . A Figura 5 apresenta, esquematicamente, esta unidade possuindo pontes de ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ nos quatro átomos de Oxigênios. Tendo isso em vista, considera-se o óxido de telúrio formador de rede.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de um vidro telureto puro com pontes de ligação covalente equatoriais (eq) e axiais (ax) entre átomos de Te e O das unidades de TeO_4 .



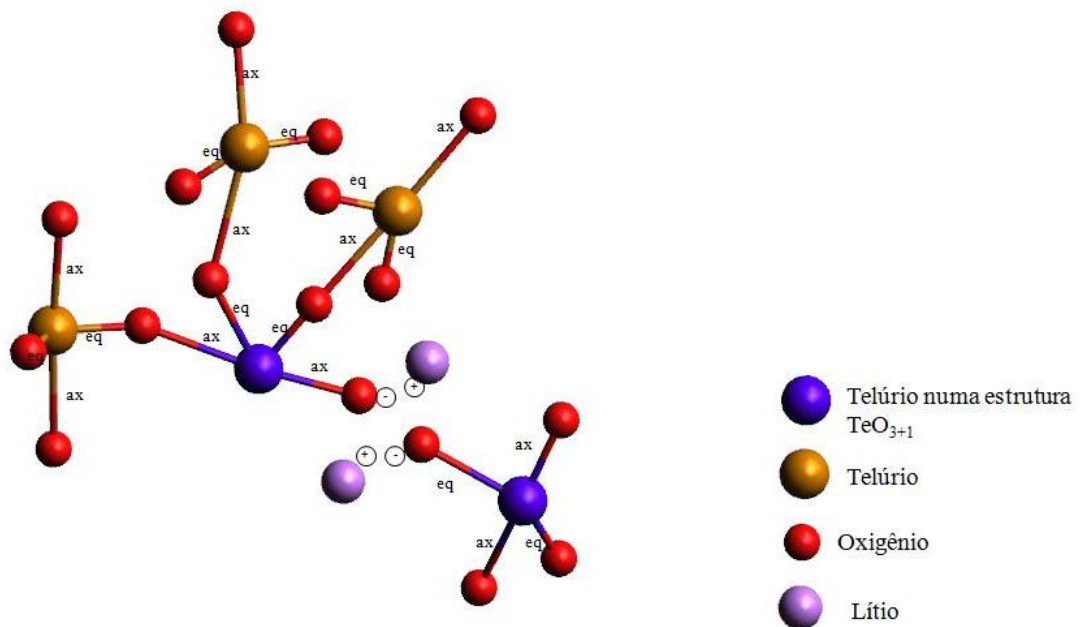
FONTE: Gomes [11]

A literatura [05, 17, 18, 21, 33, 47, 57, 59, 64, 68, 73, 78, 80, 81] ainda mostra que mudanças estruturais ocorrem quando se adiciona óxidos modificadores (por exemplo Li_2O), e conseqüentemente se formam novas ligações químicas (iônicas e covalentes) e unidades estruturais contendo átomos de Telúrio. Como é mostrado esquematicamente na Figura 6.

Na Figura 4b mostra-se a fase $\beta\text{-TeO}_2$. Ela diferencia-se da unidade TeO_4 pela assimetria e distâncias entre os oxigênios axiais. O aparecimento desta unidade é por conseqüência das repulsões eletrostáticas com a adição de outros

modificadores e/ou formadores de rede. Parte das unidades TeO_4 modificam-se com a incorporação de outros elementos na rede e transformam-se, então, em unidades TeO_{3+1} [20]. Esta unidade possui uma ligação axial menor distando aproximadamente 2,02 Å e outra maior distando 2,20 Å. As outras duas distâncias equatoriais são alteradas, uma dista 1,86 Å e outra 1,94 Å [11, 110]. Nesta estruturação, os elétrons livres posicionam-se deslocados, por influência das repulsões eletrostáticas do oxigênio axial mais próximo do telúrio.

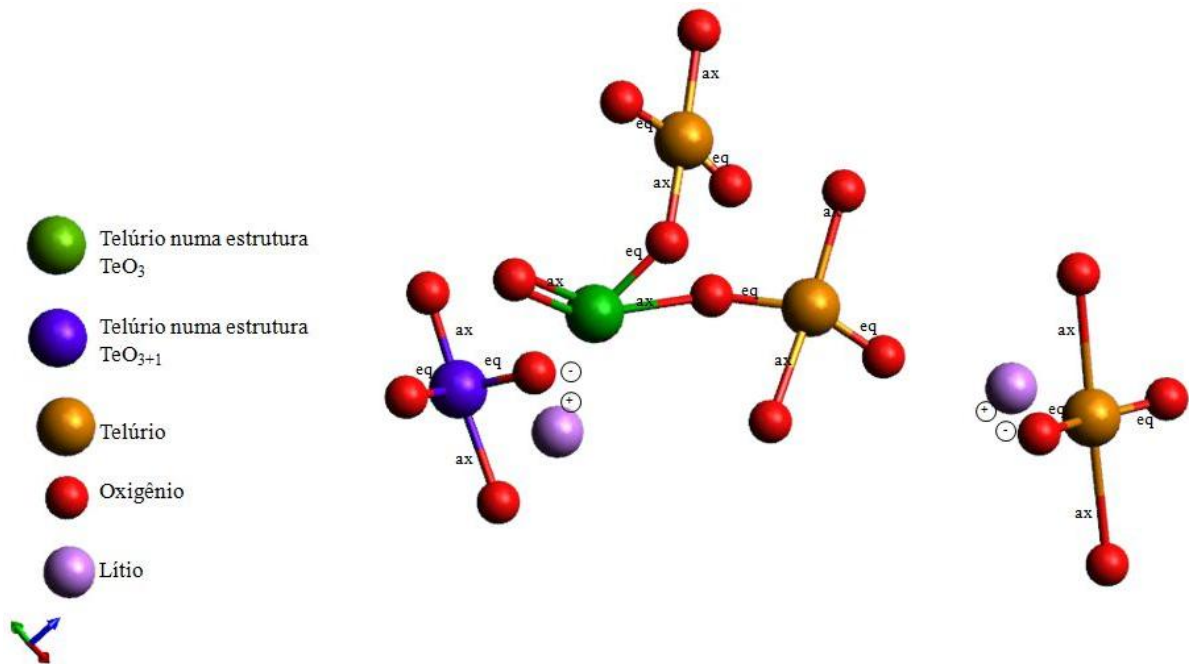
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto, contendo baixas quantidades de óxido modificador (Li_2O), com a formação de novas estruturas (TeO_{3+1}) e novas pontes de ligações (iônicas representadas pelos sinais “+” e “-” circulos).



FONTE: Gomes [11]

Quando o oxigênio axial possui uma distância de ligação com o átomo de telúrio superior a 2,58 Å, ele é considerado NBO. Neste sentido, a estrutura é considerada como na forma de pirâmide trigonal (ou seja, uma unidade estrutura TeO_3 trigonal piramidal – *tp*), assim como é mostrado na Figura 4c. As três ligações de O com o átomo de Te distam aproximadamente 1,88 Å [11, 110]. Com altas concentrações de óxido modificador há formação de unidades TeO_3 com dupla ligação. Isso é por consequência de torções de ligações provocadas por repulsões eletrostáticas tanto das unidades com átomos de Te como dos íons de Li, como é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto com alta concentração de óxido modificador (Li_2O). Estrutura composta por unidades TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 (após torções na estrutura por repulsões eletrostáticas e ligações iônicas).



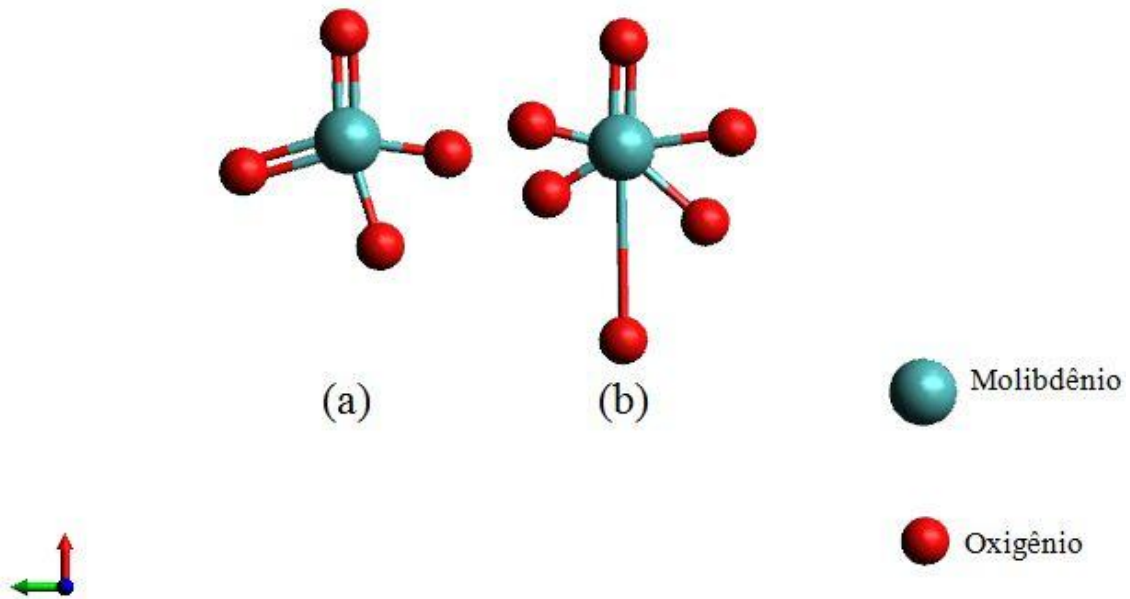
FONTE: Gomes [11]

2.4.2 Descrição das unidades estruturais dos vidros molibdatos

Vidros contendo metal de transição (por exemplo MoO_3), são apresentados na literatura [02, 24, 28, 35, 51, 56, 62, 63, 77, 92, 94, 95], na maioria dos trabalhos, como sendo formador de rede (quando com alta porcentagem molar). Porém, também é encontrado como modificador, dependendo da composição (ou seja, com baixo teor). Neste sentido, e neste trabalho, o óxido metal de transição MoO_3 será classificado como sendo *intermediário*. Uma vez que, ele promove pontes de ligações na rede do tipo $A - O - R$, onde A é um cátion formador de rede e R é o óxido metal de transição.

Na literatura o trióxido de molibdênio (MoO_3) possui duas fases de valência: MoO_4 tetraédrico e MoO_6 octaédrico [56, 92, 111 - 114]. A Figura 8 ilustra as unidades MoO_4 e MoO_6 , respectivamente. A unidade estrutural MoO_4 tetraédrica é composta por duas ligações simples e duas ligações duplas, sendo a primeira axial e a segunda equatorial, respectivamente. Já a unidade estrutural MoO_6 octaédrica possui quatro ligações simples, dispostas quase no mesmo plano, uma dupla ligação normal a um lado deste plano e uma simples ligação normal ao lado oposto da dupla ligação.

Figura 8 – Representação esquemática das unidades estruturais de: (a) MoO_4 e (b) MoO_6



FONTE: Gomes [11]

2.4.3 Mecanismo de mudança estrutural do sistema TLM

Segundo Sakida e colaboradores [115, 116], quando é adicionado óxido modificador de rede (Li_2O), tanto pode ocorrer a formação de ligações $\text{Te} -_{\text{eq}} \text{O}^-$ como também a formação de ligações $\text{Te} -_{\text{ax}} \text{O}^-$. Conseqüentemente, as outras ligações equatoriais e axiais, respectivamente, são enfraquecidas. Isso resulta em alargamento ou encurtamento destas ligações em detrimento da formação da ligação iônica entre Li^+ e O^- . Isto é, a formação de um NBO. Como visto na Figura 6.

Um vidro a base de TeO_2 possui em sua rede unidades de TeO_4 com conexões nos quatro vértices do poliedro em ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$, sendo uma ligação axial e outra equatorial entre unidades de TeO_4 [11], como visto na Figura 5. Se for incorporado um óxido modificador num vidro a base de telúrio (como por exemplo, o Li_2O), ocorrerá mudanças estruturais. A ação dos átomos de Li será de romper ligações axiais do tipo $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ formando um NBO como ligação iônica para cada átomo de Li [11, 56, 62, 77, 112, 117 -124].

A ocorrência de unidades TeO_{3+1} com um NBO é em função do acréscimo de óxido modificados (por exemplo Li_2O) e é mais pronunciada em função da composição. Simultaneamente, a circunvizinhança sofre repulsão eletrostática da unidade estrutural com NBO e ocorre então a formação de ligações axiais alongadas de unidades TeO_{3+1} sem NBO nas estruturas mais próximas [11] (vide Figura 6).

Além disso, também podem ocorrer torções nas ligações, em decorrência da transferência de elétrons, e formando então a unidade TeO_3 com um NBO, dependendo da quantidade de óxido modificador. As unidades de TeO_3 sem NBO podem ocorrer na circunvizinhança da unidade com ligação iônica. Provavelmente, quando adicionado também óxidos metais de transição (MoO_3), é nesta região de alargamento e torções das ligações axiais que ocorrem as transposições de NBOs com a formação de “*novas ligações*” do tipo $\text{Te} -_{(\text{curto})} \text{O} - \text{Mo}$ [11, 17, 18]. Assim, a carga em torno dos átomos de Te torna-se excessivamente negativa.

Uma vez que, as unidades MoO_4 e MoO_6 estão presentes no vidro pode-se dizer que estas unidades estão ligadas, preferencialmente, a unidades de TeO_{3+1} com e sem NBO, respectivamente; mesmo com a ausência do óxido Li_2O . Além disso, as unidades MoO_6 , sempre estarão ligadas em pares formando duas ligações $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ em baixas concentrações de Li_2O . Como mostra a Figura 9. A hipótese é que a formação da ligação $\text{Mo} - \text{O}^-$ seja pela quebra destas duas ligações para a formação de um NBO ligado ao átomo de Mo e outro uma ponte com uma ligação $\text{Te} -_{(\text{curto})} \text{O}^-$ para a formação da “*nova ligação*” e/ou a formação de unidades MoO_4 ligadas a TeO_{3+1} sem NBO como mostra a Figura 10.

Figura 9 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto contendo óxido metal de transição. As unidades MoO_6 são ligados em pares com baixa concentração de óxido modificador e formam novas ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Mo}$ com unidades com átomos de Te (de unidades TeO_4 , TeO_{3+1} e/ou TeO_3 com ou sem NBO).

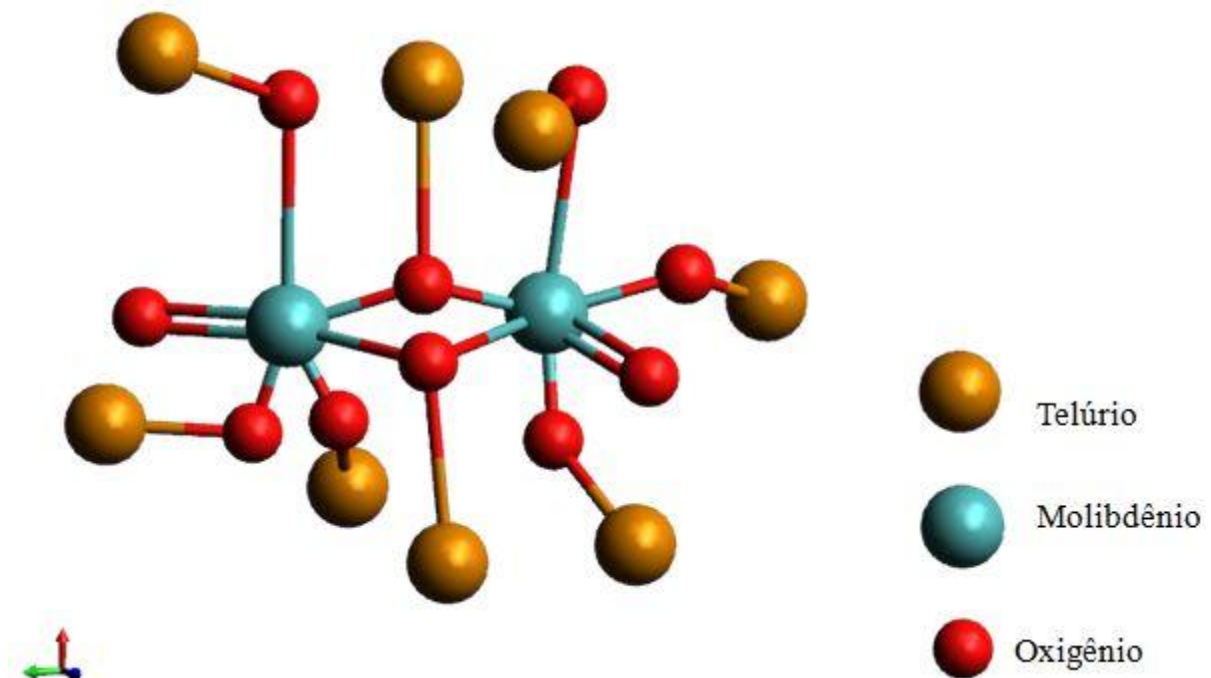
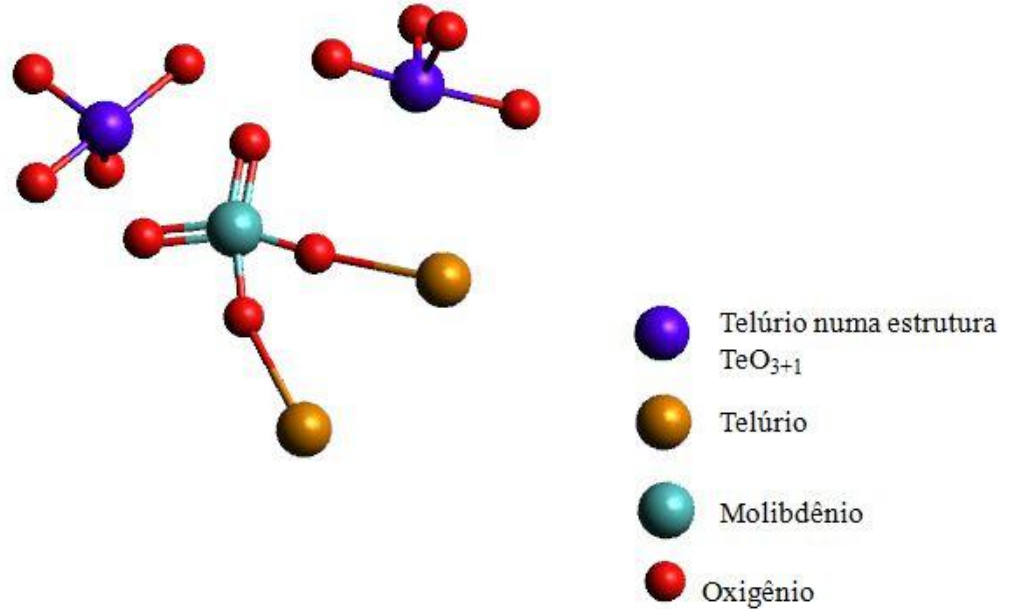


Figura 10 – Representação esquemática da estrutura do vidro telureto contendo óxido metal de transição. As unidades de MoO_4 são mais pronunciadas com alta concentração de óxido modificador e promovem a ocorrência de unidade TeO_{3+1} por repulsões eletrostáticas das duplas ligações. A nova ponte de ligação $\text{Te} - \text{O} - \text{Mo}$ pode ocorrer com unidades de TeO_4 , TeO_{3+1} e/ou TeO_3 com ou sem NBO.



FONTE: Gomes [11]

2.4.4 Vidros teluretos e as suas propriedades elétricas

De maneira geral, considera-se os vidros como isolantes elétricos. Até 1960 acreditava-se que os vidros óxidos inorgânicos eram isolantes [52]. Contudo, a melhor definição, numa linguagem simples, é que estes materiais são "maus" condutores elétricos [12]. A condutividade elétrica, na maioria dos vidros, é controlada pelo movimento de cátions que estão sob influência de um campo elétrico externo [02, 48]. Há um grande interesse científico e tecnológico em vidros óxidos semicondutores contendo metais de transição para serem aplicados na fabricação de termistores, fotoamplificadores, entre outros dispositivos [23, 75].

Os primeiros relatos das propriedades semicondutoras em vidros óxidos foram por Denton e colaboradores [75]. Ao adicionar metais de transição em vidros óxidos, estes podem se tornar semicondutores [52]. E desde 1990, vários vidros teluretos de molibdênio têm sido relatados como semicondutores [128]. Uma condição geral para que haja um comportamento semicondutor é que o metal de transição exista em mais de um estado de valência para que ocorra a transferência do elétron do estado mais baixo para o mais alto de valência [02, 52, 75]. A

condutividade elétrica aumenta com a temperatura, porém, o tamanho do átomo (ou íon) também influencia na condutividade elétrica. Isto é, quanto maior o átomo (ou íon) do óxido metal de transição, menor a condutividade se comparado com o vidro sem esse óxido [52].

Vários pesquisadores explicam as propriedades elétricas tanto em termos da composição como em função de diferentes temperaturas [127]. Desde o pioneiro trabalho de Stanworth, muitos estudos têm sido realizados correlacionando mudanças estruturais e propriedades físicas tanto em vidros teluretos binários, ternários ou com multicomponentes [32, 50]. Adicionando múltiplos componentes no sistema vítreo, de maneira controlada, permite uma ampla aplicabilidade funcional dos vidros teluretos [14].

Uma característica que dificulta a compreensão dos mecanismos de condutividade, em vidros, é a estrutura amorfa. Em geral, as diferenças observadas na condutividade e nos processos dielétricos estão frequentemente relacionadas às diferenças na estrutura do vidro [129]. Modificando a composição química do material é possível alterar a mobilidade de transporte de cargas [125]. Segundo Rodrigues [125] o óxido TeO_2 não aumenta significativamente a condutividade elétrica. Por outro lado, nos vidros teluretos de lítio (TL) a maior quantidade Li_2O melhora a condutividade elétrica [03, 44, 81, 105, 126, 127]. Em contrapartida, quando o átomo de Te é substituído por um átomo de Mo, no caso de uma unidade TeO_4 , o número de NBOs aumenta, e conseqüentemente aumentando a cauda da banda de condução, ou seja, um aumento na condutividade [128]. O aumento de condutividade nos vidros binários TM é em detrimento da diminuição dos espaçamentos entre os íons de Mo [02]

Uma vez que, mesmo na grande variedade estrutural de materiais amorfos, as propriedades elétricas exibem comportamentos comuns e característicos para essa classe de material. Ou seja, a condutividade em materiais amorfos se manifesta de maneiras semelhantes em função da frequência e temperatura quando aplicados a um campo elétrico [48; 57].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras seguem a relação estequiométrica $(100 - x - y)\text{TeO}_2:x\text{Li}_2\text{O}:y\text{MoO}_3$ onde $0 \geq x \leq 30 \text{ mol\%}$ e $0 \geq y \leq 51$ são as porcentagens molares (*mol%*) variadas em todos os reagentes. As amostras foram preparadas usando os pós precursores: óxido dióxido de Telúrio TeO_2 (Alfa Aesar 4N), Carbonato de Lítio Li_2CO_3 (LAFAN 3N) e trióxido de Molibdênio MoO_3 (Vetec 2N). Para cada amostra foi realizada a razão estequiométrica em função de x e y em *mol%* (as porcentagens molares e nome das amostras são mostradas na Tabela 1). Em seguida as amostras foram pesadas em uma balança Shimadzu AY220 com precisão de 10^{-4} g . Depois foram misturadas em almofariz de ágata por 50 min (Figura 11).

Figura 11 – Foto de cadinho de platina e almofariz de ágata com pós precursores.

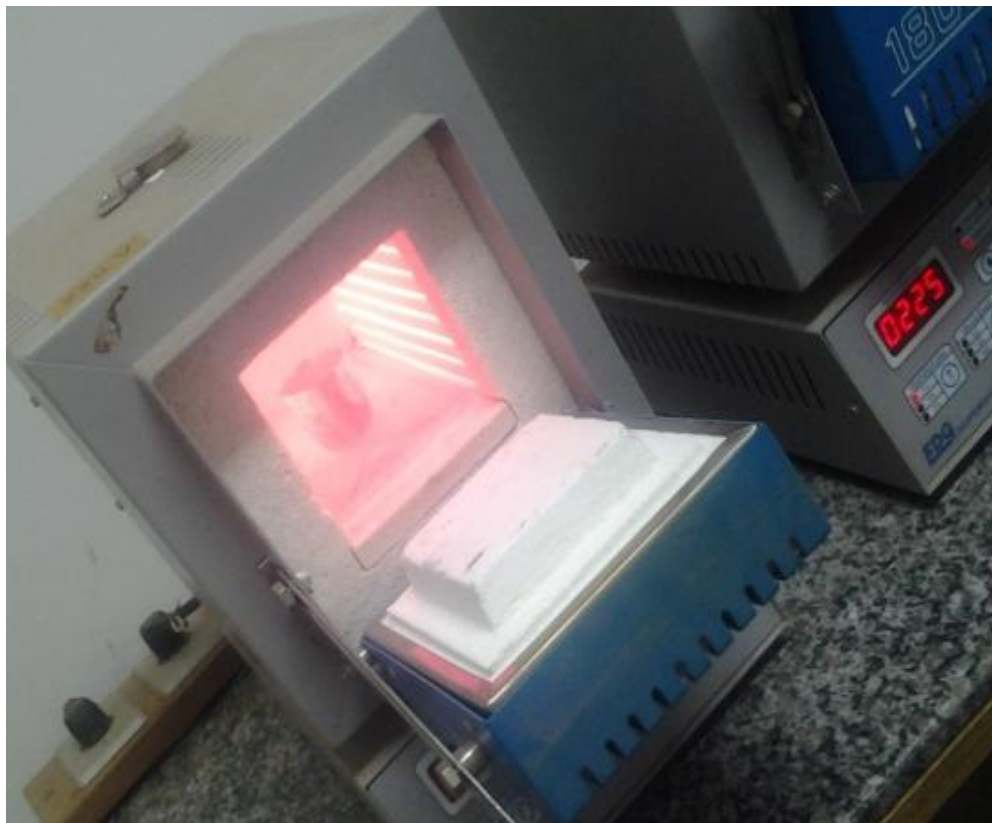


FONTE: o autor

Após a homogeneização, cada amostra, em pó, foi levada em um cadinho de platina em um Forno EDG modelo F1800 3pS (Figura 12) e submetida à uma rampa de fusão (Figura 13). Foram aquecidas, na primeira etapa, numa taxa de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até $400 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h para descarbonização de produtos químicos e redução de qualquer tendência de volatilização. Posteriormente, a amostra é submetida à outra taxa de aquecimento ($6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) até $850 \text{ }^\circ\text{C}$. A massa fundida permanece nesta última temperatura por 30 min e logo após é submetida a resfriamento rápido em ar (método conhecido como *melt quenching*). Essa massa altamente viscosa, é vertida em um molde de latão cilíndrico pré-aquecido à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de

transição vítrea (T_g) de cada composição. Após verter o vidro produzido é recozido (tratamento térmico) à temperatura do molde num segundo forno por 5 h para remoção de tensões residuais. Imediatamente após este período, o vidro foi resfriado até a temperatura ambiente. Todas as amostras receberam as mesmas condições de preparo.

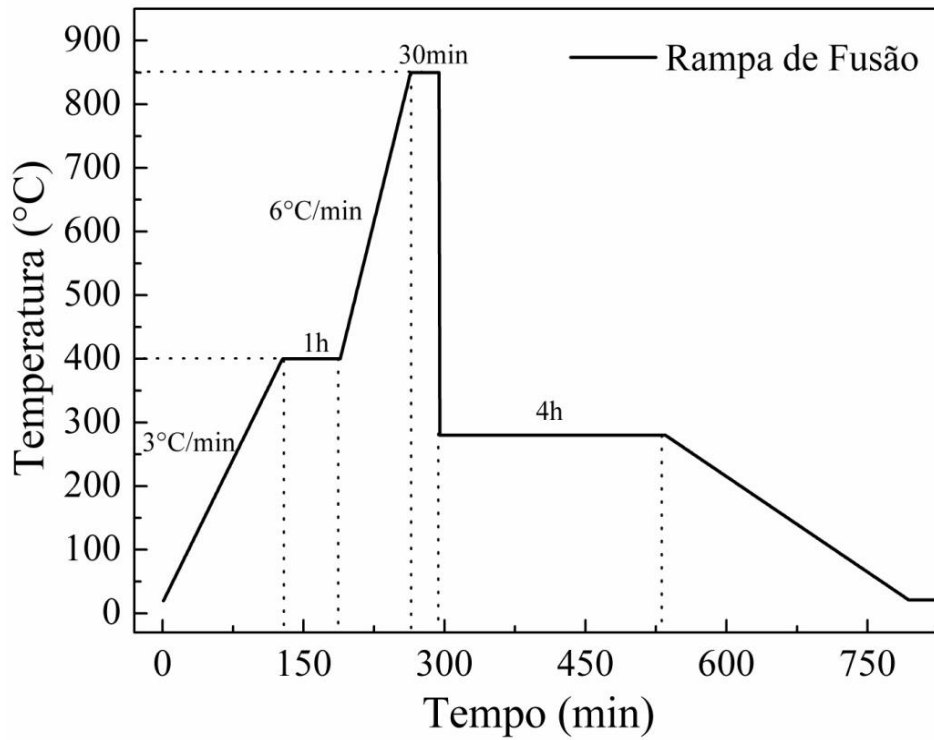
Figura 12 – Foto dos Fornos e cadinho submetido à temperatura de fusão no primeiro forno. O segundo forno é pré aquecido 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea de cada amostra para realização do *melt quenching* em molde de latão.



FONTE: o autor

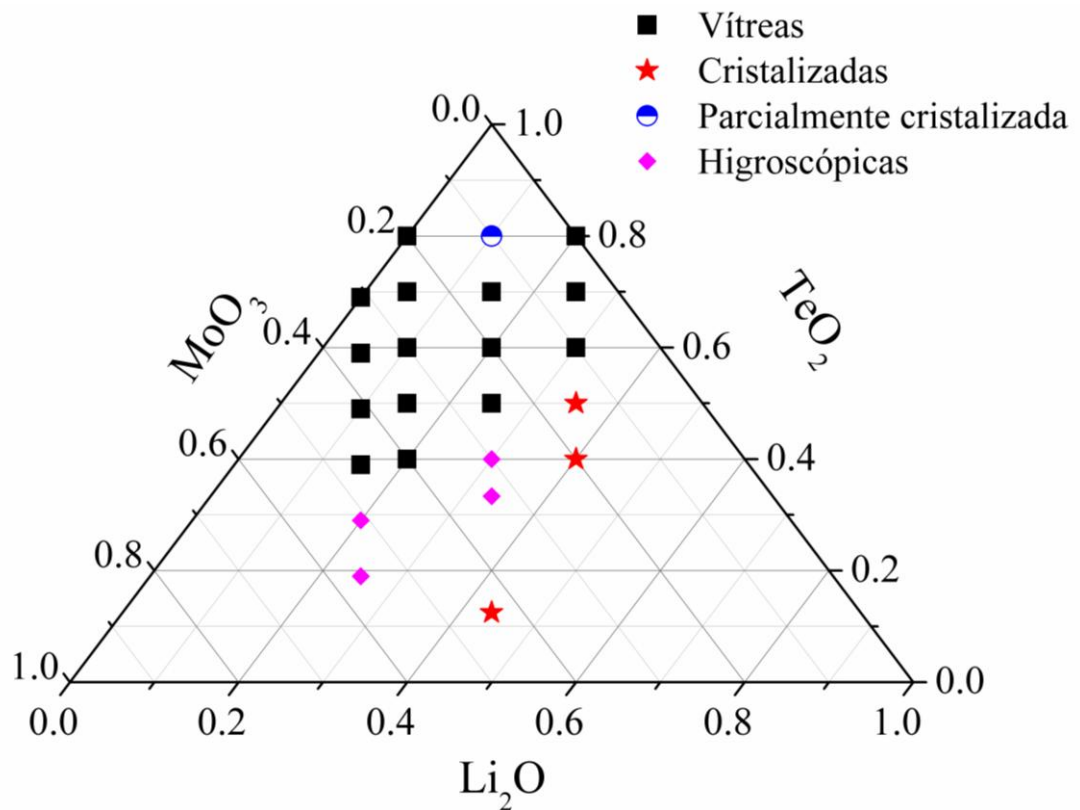
A Figura 14 apresenta o diagrama ternário de todas as amostras vítreas feitas neste trabalho (23 amostras). Cada amostra possui um valor da razão O/Te particular a composição e a sequência de cada uma são por valor crescente (de 2,25 à 11,43). Para facilitar a análise de caracterização as amostras foram organizadas em oito conjuntos, tendo como referência o TeO_2 fixo. Sendo assim, são denominados: G80, G70, G65, G60, G50, G40, G30 e G19 para composições com 80, 70, 60, 50, 40, 30 e 19 *mol%* de TeO_2 , respectivamente. Somente as amostras vítreas foram utilizadas para a caracterização deste trabalho. Amostras higroscópicas e parcialmente cristalizadas não apresentam resultados coerentes.

Figura 13 - Rampa de fusão utilizada para obtenção das amostras pelo método de *melt quenching*.



FONTE: Gomes [11]

Figura 14 – Diagrama ternário do sistema TLM



FONTE: o autor

Para se estimar a relação da razão O/Te, os parâmetros de cálculos partem da fórmula estequiométrica geral dada por $(1 - x - y)A_pO_q : xB_rO_s : yC_tO_u$ onde x e y são as frações molares de Li_2O e MoO_3 , em *mol%*, respectivamente. Na mesma ordem; as letras A , B e C representam os cátions Te^+ , Li^+ e Mo^+ , respectivamente; o representa o íon óxido O^- (Oxigênio); p , r e t representam o número de cátions ($p = 1$, $r = 2$ e $t = 1$, para os cátions Te^+ , Li^+ e Mo^+ , respectivamente); e q , s e u representam o número de íons ($q = 2$, $s = 1$ e $u = 3$, para os íons de oxigênio associado ao óxido TeO_2 , Li_2O e MoO_3 , respectivamente). Os valores obtidos para a razão O/Te são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Organização das amostras em Grupo, Frações molares utilizadas (mol%) para cada pó precursor, valores da razão O/Te em função da fração molar, estado final (amorfo ou cristal) e nome (código) da amostra

Grupo	Composição (mol%)			O/Te	Estado	Nome
	TeO ₂	Li ₂ O	MoO ₃			
G80	80	20	00	2,25	Amorfo	TLM802000
	80	10	10	2,50	Amorfo/cristal*	TLM801010
	80	00	20	2,75	Amorfo	TLM800020
G70	70	25	05	2,57	Amorfo	TLM702505
	70	15	15	2,86	Amorfo	TLM701515
	70	05	25	3,14	Amorfo	TLM700525
	69	00	31	3,35	Amorfo	TLM690031
G65	65	17,5	17,5	2,90	Amorfo***	TLM65175175**
G60	60	30	10	3,00	Amorfo	TLM603010
	60	20	20	3,33	Amorfo	TLM602020
	60	10	30	3,67	Amorfo	TLM601030
	59	05	36	3,92	Amorfo	TLM590536
G50	50	35	15	3,60	Cristal	TLM503515
	50	25	25	4,00	Amorfo	TLM502525
	50	15	35	4,40	Amorfo	TLM501535
	49	10	41	4,71	Amorfo	TLM491041
G40	40	30	30	5,00	Amorfa***	TLM403030
	40	20	40	5,50	Amorfo	TLM402040
	39	15	46	5,92	Amorfo	TLM391546
G30	33,3	33,3	33,3	6,00	Amorfo***	TLM333333333**
	29	20	51	7,97	Amorfo***	TLM292051**
G19	19	25	56	12,16	Amorfo/cristal***	TLM192556
	17,5	41,25	41,25	11,43	Cristal	TLM17541254125

* Por ser parcialmente cristalizada, não foi possível realizar medidas em algumas técnicas. Isto é, a quantidade de vidro a ser trabalhada era muito pequena em comparação a quantidade de cristal.

** Foi caracterizada somente nas técnicas de FTIR e Espectroscopia Raman para comparação.

*** Amostra é higroscópica.

FONTE: o autor

As amostras foram amoldadas cilíndricamente. O corte e polimento de cada amostra foi de acordo com as necessidades de cada técnica utilizada.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

Para a comprovação da natureza amorfa das amostras foram realizadas medidas de difração de raios X usando um difratômetro da marca Rigaku (Ultima IV) pertencente ao Centro de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa – C-labmu/UEPG. Os difratogramas são do tipo $\theta - 2\theta$ na geometria Bragg-Bretano. A fonte de raios X operou sob 40 kV e 30 mA contra um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), com ângulo inicial ($2\theta_i$) de 10° e ângulo final ($2\theta_f$) de 60° . A velocidade utilizada, de varredura contínua, foi de $1^\circ/\text{min}$ com passos de $0,02^\circ$. As amostras foram trituradas e peneiradas (tamanho de partícula $< 53 \mu\text{m}$).

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram registrados por um espectrômetro Brüker modelo Senterra pertencente ao C-labmu/ UEPG. A excitação do laser foi em 532 nm com potência de 20 mW , em uma grade de 1200 linhas/mm . O tempo de integração de aquisição foi de 20 s com 5 co-adições usando uma objetiva de $20 \times$. Para esta técnica foram utilizadas amostras na forma de *bulk*.

3.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED – FTIR

As medidas de espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um IR – Prestige 21 Shimadzu Instrumet (Tokyo, Japan) pertencente ao C-labmu/ UEPG; no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ usando 64 contagens com resolução de 4 cm^{-1} no modo absorbância. O pó das amostras foi macerado com KBr em razão 1:50 em peso, e prensadas em pastilhas sob pressão de 80 kN .

3.5 DENSIDADE (MÉTODO DE ARQUIMEDES)

Para a determinação da densidade (ρ_g) das amostras, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e pressão constante. Utilizou-se o princípio de

Arquimedes numa balança da marca Shimadzu, modelo AY220, com precisão de 10^{-4} g pertencente ao C-labmu/UEPG. Visto que, dependendo do material a adição de Li_2O pode tornar a amostra higroscópica, os valores de densidade foram determinados em quatro líquidos de imersão: água destilada ($\rho_1 = 0,998 \text{ g/cm}^3$), Xileno ($\rho_2 = 0,891 \text{ g/cm}^3$), Hexano ($\rho_3 = 0,660 \text{ g/cm}^3$) e Tolueno ($\rho_4 = 0,867 \text{ g/cm}^3$). Cada medida foi repetida 5 (cinco) vezes

3.6 DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY – DSC

Para análise térmica, foi utilizado o equipamento da *Setaran Instrumentation* modelo Labys Evo pertencente ao C-labmu/UEPG. A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ em atmosfera de Argônio (com fluxo de 20 mL/min) até $600 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram maceradas e peneiradas (em malha de $53 \text{ }\mu\text{m}$). A massa utilizada foi de aproximadamente 30 mg de amostra em pó em cadinho de alumina.

3.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL – UV-VIS

Para os espectros de absorbância na região do ultravioleta foi utilizado um espectrômetro *Varian Carry 50*, pertencente ao C-labmu/UEPG, na faixa de varredura de absorbância entre os comprimentos de onda $200 - 800 \text{ nm}$. As amostras foram preparadas para apresentar $300 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura.

3.8 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO (MÉTODO ÂNGULO DE BREWSTER)

Para a determinação dos valores de índice de refração linear, foi realizada uma montagem experimental (*home made*) para a técnica de determinação no laboratório do GEOFA/UEPG com um laser de excitação em 633 nm . O mesmo *setup* foi utilizado no laboratório do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos da Universidade Estadual de Maringá – GEFF/UEM com um laser de excitação em 594 nm . Para essas medidas as amostras foram preparadas com espessura de aproximadamente 1 mm , com uma das superfícies planas e com polimento óptico. Foi utilizado um laser de He – Ne, marca JDSU, modelo 1137, com potência máxima de 7 mW e comprimento de 633 nm e um laser polarizado *Research Electro-optics Inc* de He – Ne de $2,0 \text{ mW}$ no comprimento de onda de 594 nm . A medida é

realizada entre os máximos de intensidade luminosa (região em que se localiza o ângulo de Brewster). Entre os máximos de intensidade luminosa varia-se o ângulo (em um goniômetro em passos de $0,1^\circ$) do feixe refletido em relação à normal da face plana incidente. As medidas consistem em detectar, por um fotodetector de silício (da marca *Thorlabs*, modelo DET 10A/M), o feixe de luz (polarizado e monocromático em frequência constante) perpendicularmente refletido da face incidente da amostra. A luz é convertida em pulsos elétricos e os valores são dados em *mV* em um amplificador *lock-in Stanford Research Systems* modelo SR830 DSP e para cada ângulo é anotado a diferença de potencial no detector.

3.9 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Os ensaios de indentação instrumentada foram realizadas nas dependências do Grupo de Estudos de Propriedades Mecânicas dos Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa com o auxílio do Mestrando Dair Gabriel. O aparelho utilizado foi um indentador instrumentado *Advanced Surface mechanics* – ASMEC com uma ponta piramidal Berkovich em temperatura ambiente controlada. As cargas de 400 *mN* foram aplicadas normais à superfície. O método utilizado foi o *Quasi continuous Stefens Measure* (QCSM). Cada amostra foi testada em quatro diferentes regiões (para verificação de homogeneidade das amostras) e em cada região doze pontos (separados entre si por 100 μm) dispostos em matrizes 4 colunas por 3 linhas. Para os testes de indentação instrumentada, as amostras foram submetidas a polimento óptico com faces planas e paralelas.

3.10 PULSO ECO

Para a determinação da constante de Poisson das amostras vítreas foi realizado uma montagem experimental *home made* nas dependências Grupo de Estudos de Propriedades Mecânicas dos Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa com o auxílio da Doutora Virgínea Moreira Justo. Esta técnica consiste em utilizar um emissor e receptor de pulsos elétricos marca JSR *Ultrasonics* modelo DPR 300 pulser/Receiver acoplado a um osciloscópio marca *Agilent Technologies* modelo DSO 1014A. O parâmetro constante é a taxa de geração de oscilação *Pulse Repetition Frequency* (PRF) em 11 (correspondendo ondas com 3000 *Hz* de frequência). A amostra (metalizada com deposição de ouro)

é colocada entre contatos elétricos. Na parte superior há um cilindro de cobre e um transdutor de quartzo (ou de 5 ou de 10 MHz) que converte pulsos elétricos em ondas longitudinais e transversais captadas pelo osciloscópio. Na parte inferior a amostra há uma superfície condutora de alumínio. Entre o contato de cobre e de alumínio há uma diferença de potencial. A velocidade do pulso é o obtido pela distância do sinal emitido e o eco refletido.

3.11 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Para determinação das constantes dielétricas em função de frequência e temperatura das amostras foram realizadas medidas em um aparato experimental (*home made*) nas dependências do laboratório do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa com o auxílio do Pós doutorando Edson Cezar Grzebielucka. Esta técnica consiste em obter o comportamento elétrico da amostra que é submetida a 0,3 V por um potenciostato *AutoLab* (modelo PGSTA30) operando na faixa de 1 Hz à 1 MHz (totalizando 50 pontos de medidas neste intervalo). Os dados coletados são em *software* chamado *Frequency Response Analyser* (FRA). O porta-amostras é colocado em um forno com um controlador de temperatura em intervalos de temperatura de 25 °C/min até 225 °C. O porta-amostra é composto por uma base condutora de platina e uma haste fixadora de ponta condutora (é possível fazer medidas de três amostras por vez). As impedâncias das amostras com o formato de pastilhas foram obtidas em atmosfera ambiente. A amostra deve possuir eletrodos circulares condutores de ouro (curto-circuitados nas faces). O espectro de impedância foi analisado pelo *software* *ZView*[®] versão 3.0 (1990-2007, *Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.*) que calcula os elementos do circuito equivalente e associa o sistema em estudo a uma série de resistores (**R**), capacitores (**C**) e indutores (**L**), montados em série e/ou paralelo, de forma que o circuito represente o sistema físico investigado. Normalmente, para modelar os dados, a capacitância é substituída por um elemento de fase constante (*Constant Phase Element* – CPE).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Figura 15 apresenta todas as amostras vítreas obtidas neste trabalho. A amostra TLM403030 não foi estudada por ser higroscópica. Observa-se que o resultado final pelo método de *melt quenching* em atmosfera de ar e em molde cilíndrico de latão (pré aquecido 20 °C abaixo de T_g), foi de vidros com colorações diferentes em função da composição. Da mesma forma como Ersundu e colaboradores [130] apresentam, a coloração dos vidros em geral é: amarelo (para altas concentrações de Li_2O), âmbar (para mesmas proporções de $\text{Li}_2\text{O}/\text{MoO}_3$) e amostras marrom (para quantidades altas de MoO_3). Pela organização (em grupos), cada grupo possui uma amostra de cada cor. Mesmo com TeO_2 fixo em cada grupo o que influencia na coloração das amostras é a variação na quantidade de MoO_3 .

Figura 15 – Foto das amostras vítreas



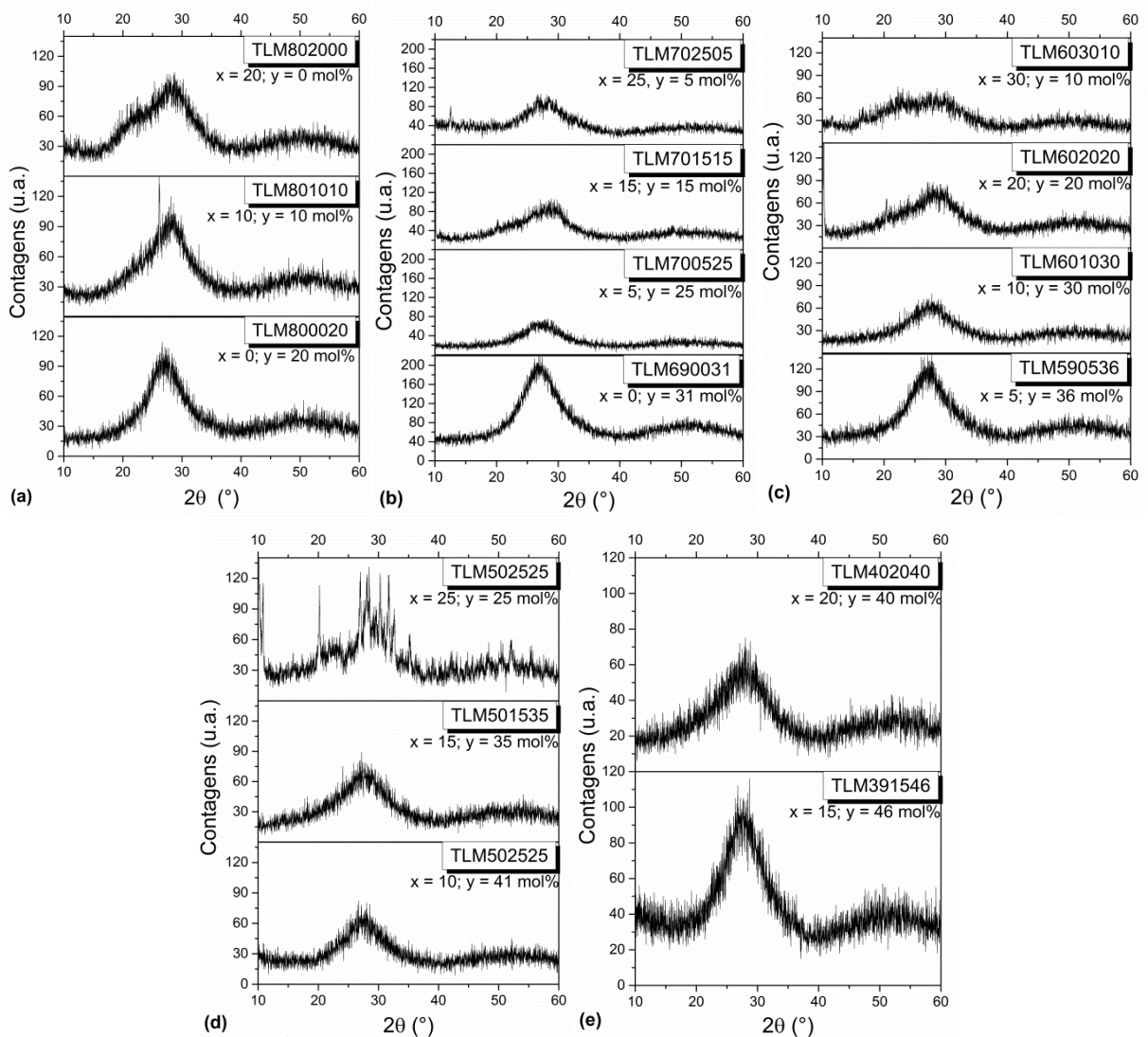
FONTE: o autor

Observa-se que entre as amostras TLM602020 e TLM800020, ambas com $y = 20 \text{ mol}\%$, a coloração é diferenciada. Se o óxido MoO_3 influencia na coloração mais escura, então a troca de TeO_2 por Li_2O influencia para colorações mais claras. E como será descrito nas próximas seções, os íons de Li^+ agem na quebra de ligações das unidades estruturais contendo átomos de Te^{+6} . Ou seja, a coloração mais clara está relacionada à quantidade de Li_2O e a mais escura pela quantidade de MoO_3 . O que comprova o argumento anterior baseado em Ersundu [130].

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

Na Figura 16 a natureza amorfa é confirmada pelo aparecimento do halo característico entre o intervalo de 23° à 32° sem picos agudos discretos. Isso revela ausência de periodicidade a longo alcance. É possível observar que a amostra TLM502525 ($x = 25$ e $y = 25 \text{ mol\%}$) apresenta picos indexados de cristalização sobre um halo amorfo. É possível que esta amostra seja parcialmente cristalizada. Contudo, depois de um tempo, a amostra apresentou características higroscópicas. Amostras com concentração de $x > 25 \text{ mol\%}$ tendem a serem cristalizadas e/ou higroscópicas. E amostras com $y > 46 \text{ mol\%}$ apresentaram higroscopia.

Figura 16 – Difratomogramas das amostras TLM vítreas. Separadas em grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60, (d) G50 e (e) G40. Cada código é acompanhado da sua concentração x e y (em mol\%) de óxido Li_2O e MoO_3 , respectivamente.



FONTE: o autor

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

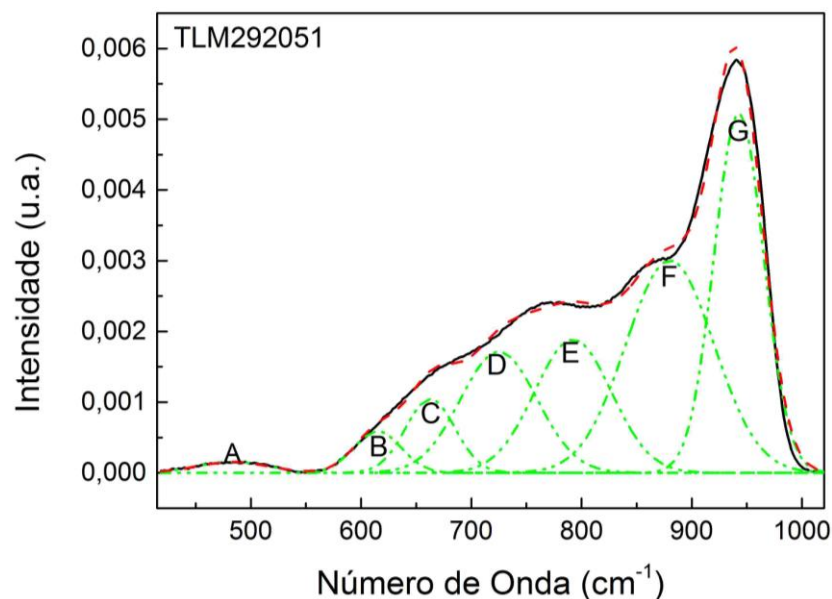
A Figura 17 mostra o espectro Raman típico (linha preta), na amostra TLM292051. O centro de cada banda foi mantido fixo para a análise. Por meio da deconvolução gaussiana [131] é possível verificar o comportamento das bandas em função das áreas. Os ajustes das áreas gaussianas estão representadas por linhas tracejadas verdes. Seguindo a mesma tabela de bandas mencionadas por Gomes [11, 17], existem sete bandas características correspondentes às unidades estruturais das amostras TLM: 475 (A), 615 (B), 665 (C), 720 (D), 780 (E), 875 (F), e 915 cm^{-1} (G). Esta última banda pode ser um deslocamento, em função da composição, podendo ser 930 ou 947 cm^{-1} . A Tabela 2 mostra os números de onda correspondentes a cada unidade estrutural e seus respectivos códigos.

Tabela 2 – Códigos correspondentes aos números de ondas relacionados às bandas de Espectroscopia Raman dos vidros TLM.

Número de Onda (cm^{-1})	Código	Unidade estrutural
475	A	Te – O – Te
615	B	TeO_4 com NBO
665	C	TeO_4 sem NBO
720	D	TeO_3 com NBO
780	E	TeO_{3+1} com NBO
875	F	MoO_4 e/ou MoO_6
915 ou 930 ou 970	G	Te – O – Mo

FONTE: o autor

Figura 17 – Deconvolução gaussiana do Espectro Raman da amostra TLM292051 com as bandas fixas em 475 (A), 615 (B), 665 (C), 720 (D), 780 (E), 875 (F) e 915 cm^{-1} (G).



FONTE: o autor

Podem ocorrer sobreposições de bandas e o processo de deconvolução gaussiana elucida em identificar posições e áreas relativas. A Figura 18, mostra os espectros Raman, de todas as amostras vítreas (organizados em cinco grupos), no intervalo de 400 à 1000 cm^{-1} em termos da quantidade O/Te^1 . Para elucidar ainda mais o comportamento dos valores das áreas das gaussianas deconvolucionadas, a Figura 19 mostra o comportamento de todas as amostras em função de cada banda Raman, em diagrama ternário.

Observa-se, na Figura 18, uma redução considerável de intensidade em todos os grupos no intervalo de 400 – 800 cm^{-1} com relação às amostras com quantidades de MoO_3 menores em cada grupo respectivamente. O comportamento das bandas, neste intervalo, está associado às unidades estruturais com átomos de Te.

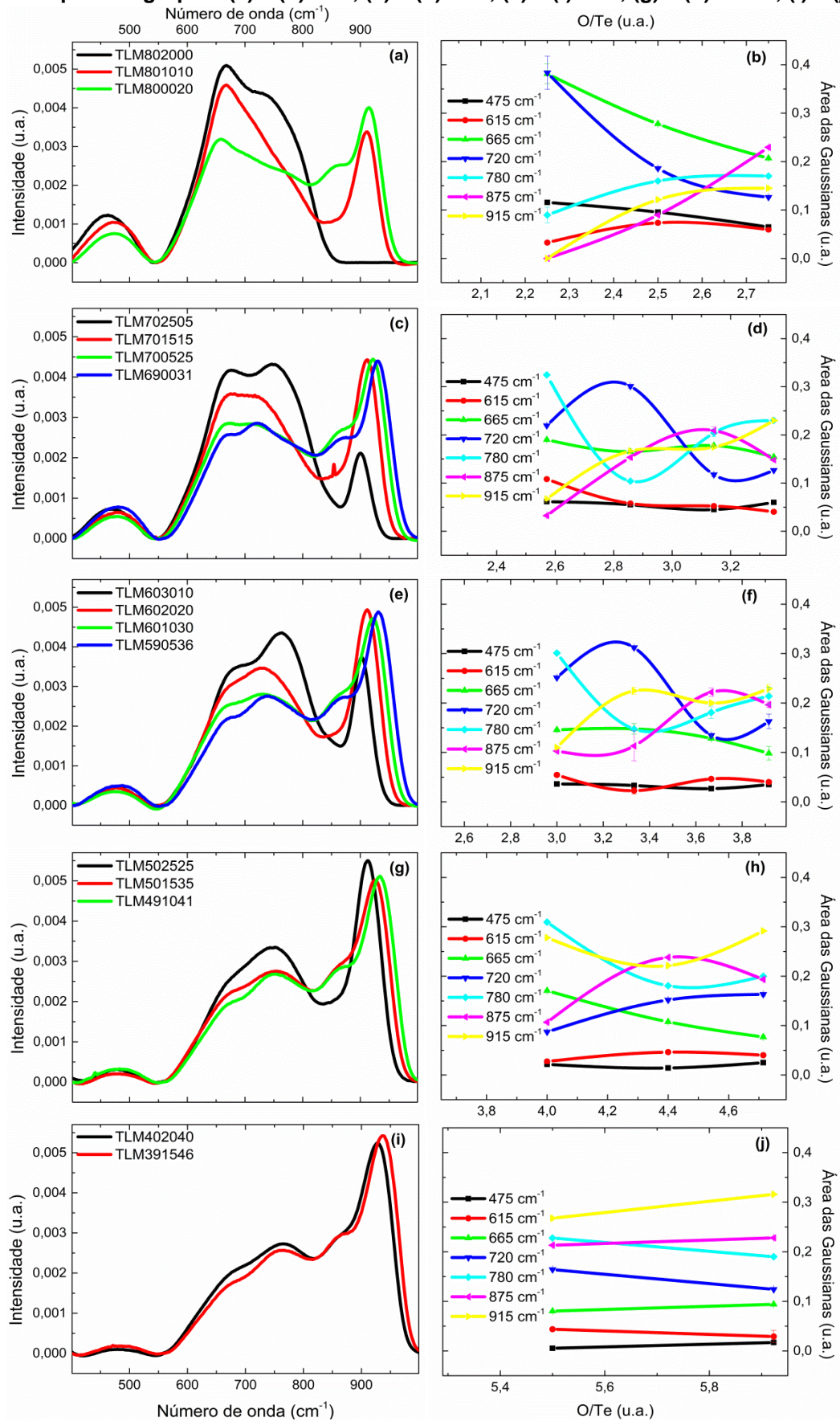
A banda em 475 cm^{-1} (A) é associada a ligações do tipo Te – O – Te, ainda que, pela literatura [129], exista uma banda em 520 cm^{-1} associada a alongamentos simétricos de ligações do tipo Mo – O – Mo, quando há altas concentrações de MoO_3 . A diferença mais pronunciada de intensidades para estas bandas é observada no grupo G80. Em contra partida, nos outros grupos, ocorre pouca alteração indicando que, o aumento de ligações do tipo Mo – O – Mo, diminui as do tipo Te – O – Te como observa-se na Figura 18 no intervalo de 400 à 550 cm^{-1} . Portanto, a redução neste intervalo é em detrimento da banda em 475 cm^{-1} (A) a qual é associada a ligações do tipo Te – O – Te.

A banda em 615 cm^{-1} (B) é associada às unidades TeO_4 com NBO. Por outro lado, a banda em 665 cm^{-1} (C) é associada à unidade de TeO_4 sem NBO. A redução de intensidade destas bandas é evidente em todos os grupos. Uma vez que, reduz-se TeO_2 , observa-se redução das unidades TeO_4 sem NBO pelo fato de ocorrerem transposições de NBOs quando se aumenta a quantidade de MoO_3 [11, 17].

A banda em 720 cm^{-1} (D) é associada a unidades de TeO_3 com um NBO e uma dupla ligação e a banda em 780 cm^{-1} (E) é associada a unidades de TeO_{3+1} com um NBO. Quanto menor a quantidade de óxido de TeO_2 mais evidentes estas bandas são. A partir de $y = 25 mol\%$ observa-se aumento de unidades TeO_{3+1} em função das repulsões eletrostáticas causadas pelos átomos de Mo.

¹ Os valores de O/Te são proporções percentuais da razão entre a quantidade percentual de átomos de O e de Te, para cada composição. I.e., a amostra TLM292051, por exemplo, possui $Te = 1*0,29 = 0,29$ e $O = 2*0,29 + 1*0,20 + 3*0,51 = 2,31$; Portanto, $O/Te = 2,31/0,29 = 7,97$. O processo é análogo para todas as amostras (vide Tabela 1).

Figura 18 – Espectros Raman de todas as amostras e respectivos comportamentos das áreas gaussianas para os grupos: (a) e (b) G80; (c) e (d) G70; (e) e (f) G60; (g) e (h) G50 e; (i) e (j) G40.



FONTE: o autor

Por outro lado, as bandas no intervalo de $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ possuem aumento na intensidade (Figura 18). É possível também que ocorram deslocamentos de bandas em função da composição em todos os grupos. Estas bandas relacionam-se a unidades estruturais com átomos de Mo. A banda em 875 cm^{-1} (F) é associada à unidade estruturais de MoO_4 e MoO_6 e a banda em 930 cm^{-1} (G) é associada alongamento simétrico de ligações do tipo $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ e $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$.

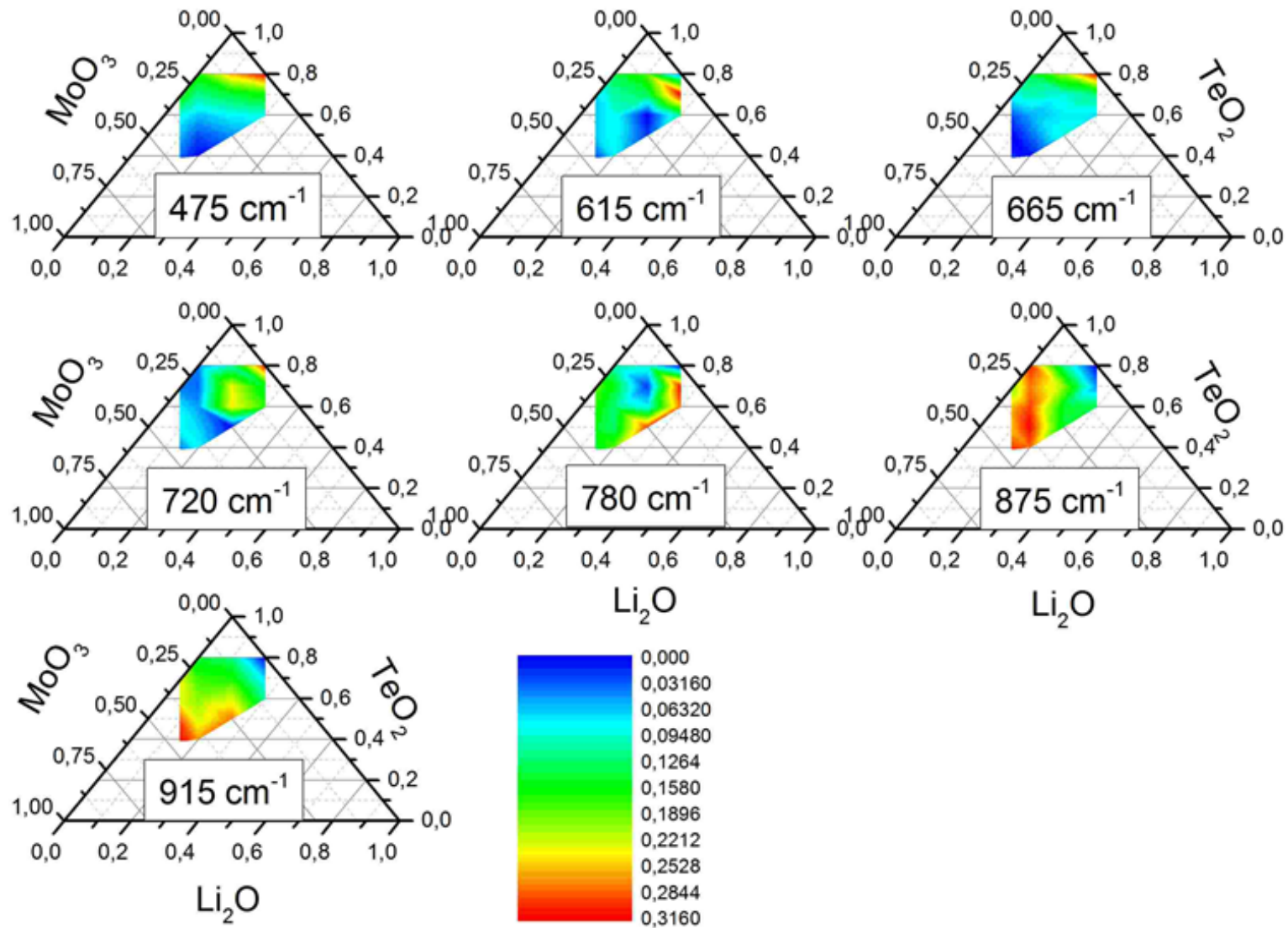
É possível observar, na Figura 18 (b), que o comportamento das áreas gaussianas dos espectros Raman associado às bandas 475 e 665 cm^{-1} é de redução. Isso significa que a quantidade de ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ e unidades TeO_4 sem NBO diminuem. Isto ocorre em detrimento do acréscimo de MoO_3 . Por outro lado, na Figura 18 (d) e Figura 18 (f) eles possuem comportamentos inversos. O que pode estar associado ao aumento de ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Mo}$. Ou seja, está ocorrendo transposições de NBO. Entretanto nas Figura 18 (h) e Figura 18 (j), a tendência é de aumentar, predominando vibrações de ligações do tipo $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$.

Por outro lado, nas Figura 18 (h) e Figura 18 (j), em todas as mostras, a banda em 720 cm^{-1} tem um comportamento inverso à banda 665 cm^{-1} . Uma vez que, se substitui o óxido modificador (no caso Li_2O) por mais óxido metal de transição (no caso MoO_3), a rede sofre mais influencias de repulsões eletrostáticas. Isto ocorre por consequência da maior quantidade de átomos de Mo. E por esta razão formam-se unidades estruturais de TeO_3 com NBO.

Observou-se, entre às bandas 615 e 665 cm^{-1} e entre 780 e 875 cm^{-1} comportamentos inversos. Como mencionado no parágrafo anterior, as unidades estruturais de TeO_{3+1} estão aumentando e unidades MoO_4 (mas em função da mudança de coordenação das unidades com átomos de Mo) estão reduzindo. Nas amostras com $0 > x \leq 5 \text{ mol}\%$ (Figura 18 (a), (c) e (e), respectivamente) é possível observar isso. Por sua vez nas amostras com $5 > x \leq 15 \text{ mol}\%$ há uma redução de unidades TeO_{3+1} , mas aumento de unidades MoO_4 . Com $x = 20 \text{ mol}\%$ ocorre um aumento de unidades TeO_{3+1} e redução de unidades MoO_4 .

Podemos atribuir que a partir de $x = 20 \text{ mol}\%$ ocorram mudanças de coordenação de unidade de MoO_4 para unidades de MoO_6 . Uma vez que, a banda associada a 930 cm^{-1} aumenta drasticamente, indicando um aumento de ligações $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$. Vidros com baixa quantidade Li_2O , contém pronunciadamente mais unidades de MoO_4 ligadas a unidades de TeO_{3+1} com um NBO. Com $x > 20 \text{ mol}\%$, nos vidros TLM, as unidades MoO_6 são ligadas a unidades TeO_{3+1} com um NBO.

Figura 19 – Comportamento das áreas gaussianas, em diagrama ternário, de cada banda Raman em função da composição.



FONTE: o autor

Conclui-se que esse comportamento inverso com $x = 20 \text{ mol\%}$ das bandas 780 e 875 cm^{-1} pode ser explicado em termos da formação de ligações do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ na mudança de coordenação de MoO_4 para MoO_6 . Isso indica que a quantidade de NBOs na estrutura está diminuindo em detrimento da nova ligação. Portanto, está acontecendo uma transposição de $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ para $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$. A Figura 19, nos diagramas das bandas em 875 e 930 cm^{-1} , reforça o argumento anterior, uma vez que, as respectivas áreas são mais pronunciadas em relação ao aumento da quantidade do óxido MoO_3 (também nas Figura 18 (h) e (j)).

4.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED – FTIR

No intuito de complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman, as amostras foram submetidas à análise por FTIR na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Os modos vibracionais das unidades de Te e Mo foram analisados no intervalo de 500 a 1025 cm^{-1} , conforme mostra a Figura 20 para a amostra TLM292051. Pela literatura [52, 63, 72, 83, 124, 132 – 136], neste intervalo, encontram-se dezessete modos vibracionais, sendo estes: 565 ou 590 (A), 616 (B), 647 (C), 678 (D), 710 (E), 741 (F), 768 (G), 796 (H), 821 (I), 847 (J), 872 (L), 897 (M), 920 (N), 942 ou 968 (O), e 1005 cm^{-1} (P). A Tabela 3 mostra os números de onda de cada unidade estrutural relacionada e seus respectivos códigos.

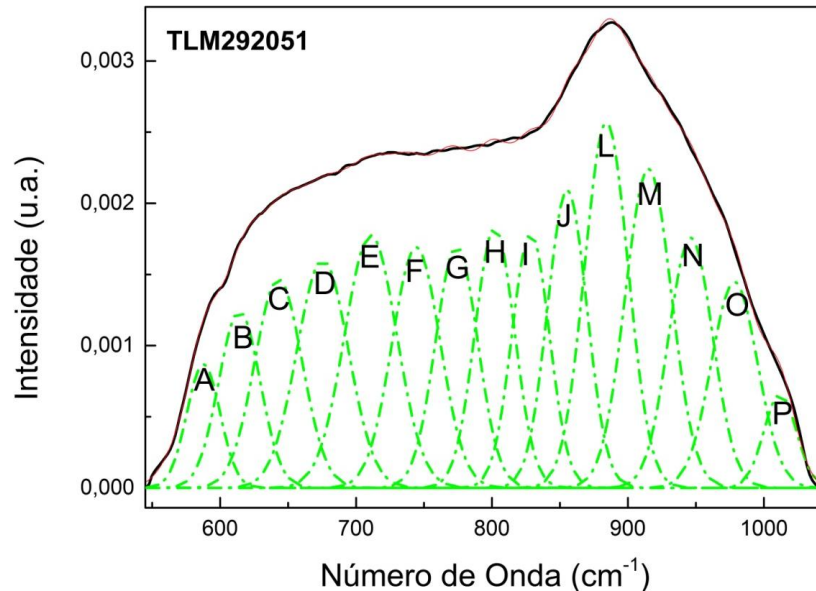
Tabela 3 – Códigos aos números de ondas correspondentes às bandas de Espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho por transformada de Fourier dos vidros TLM.

Número de Onda (cm^{-1})	Código	Unidade estrutural
565 ou 590	A	Curvatura Mo – O – Mo
616	B	Curvatura O – Mo – O
647	C	Alongamento Mo – O – Mo
678	D	TeO_4 sem NBO
710	E	MoO_6
741	F	TeO_{3+1} ou TeO_3 com NBO
769	G	TeO_{3+1} com NBO em $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$
796	H	TeO_3 associada à MoO_4 em $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$
821	I	MoO_4
847	J	Alongamento Mo – O de MoO_4
872	L	MoO_4
897	M	Alongamento Mo – O de MoO_6
920	N	MoO_6
942 ou 968	O	MoO_6
1005	P	Nova banda

FONTE: o autor

Análogo à seção anterior, realizou-se a deconvolução Gaussiana (Figura 20). Todos os espectros FTIR, em função de O/Te, são apresentados na Figura 21. O comportamento das áreas gaussianas nas Figura 21 b, c, e, f, h, i, l, m e p).

Figura 20 – Deconvolução gaussiana do Espectro FTIR da amostra TLM292051 com as bandas fixas em (A) 565 ou 590, (B) 616, (C) 647, (D) 678, (E) 710, (F) 741, (G) 769, (H) 796, (I) 820, (J) 847, (L) 872, (M) 897, (N) 920, (O) 942 ou 968 (em função da composição) e (P) 1005 cm^{-1} .



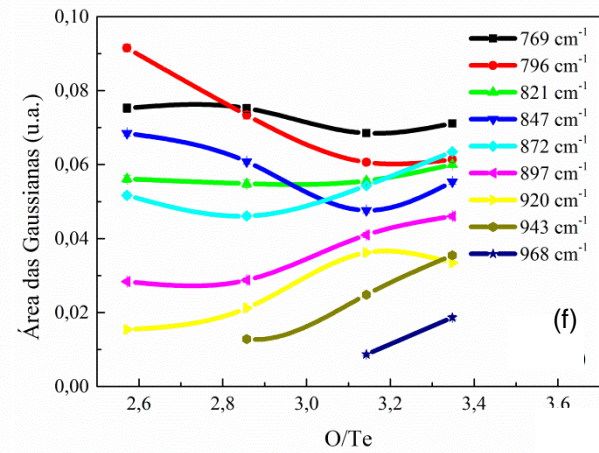
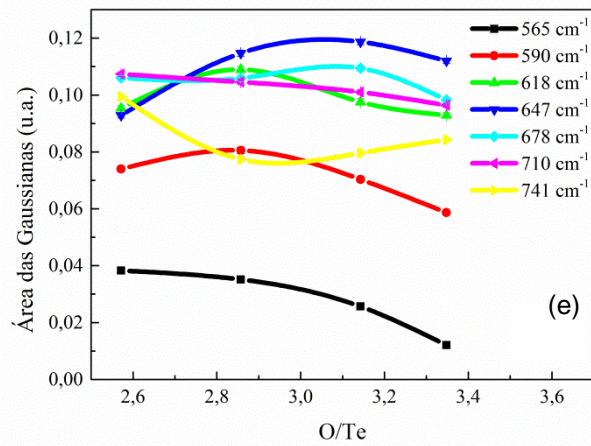
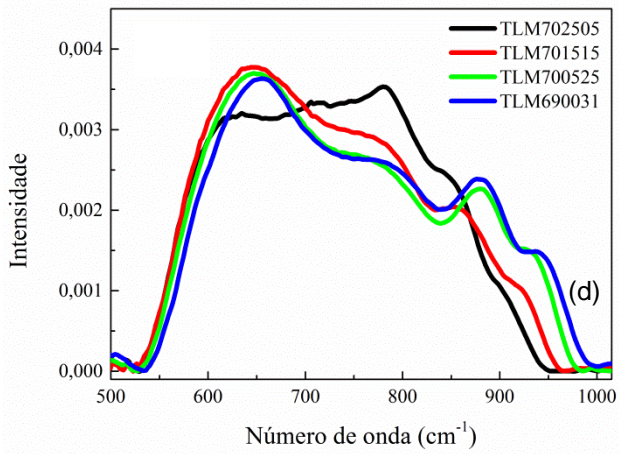
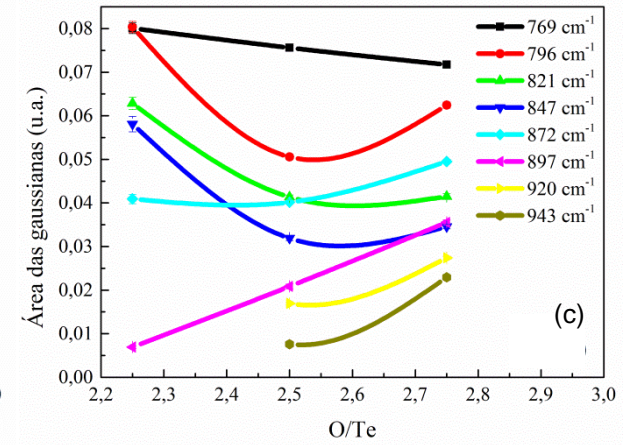
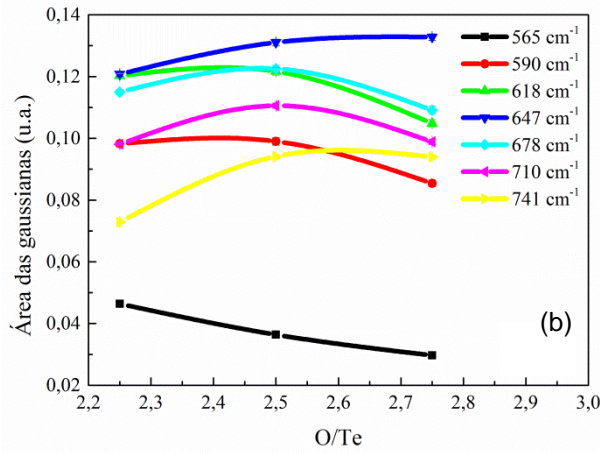
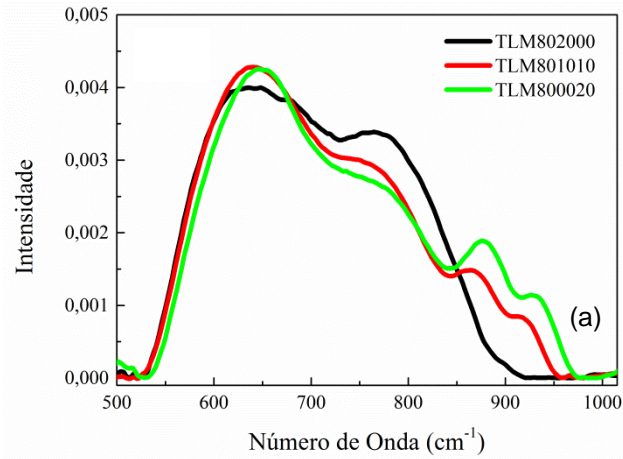
FONTE: o autor

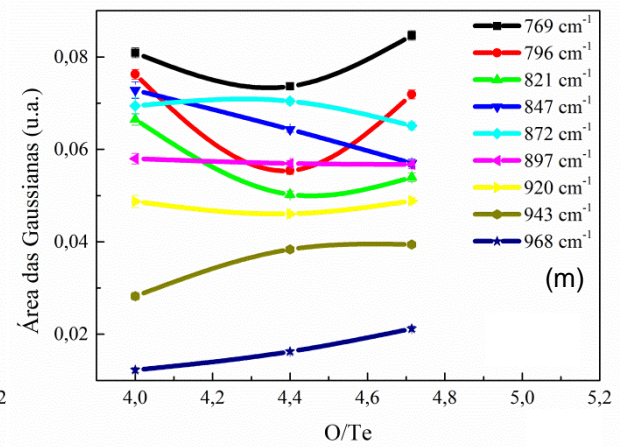
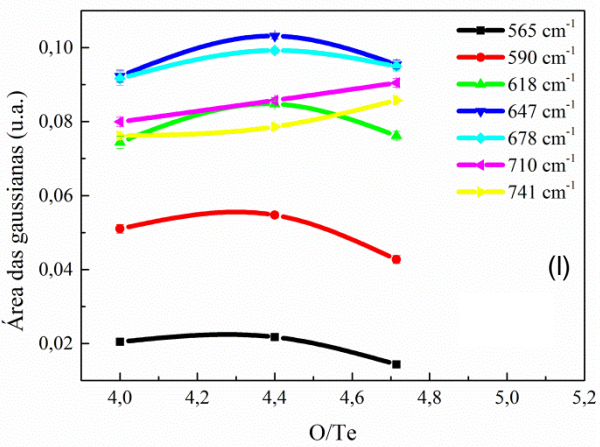
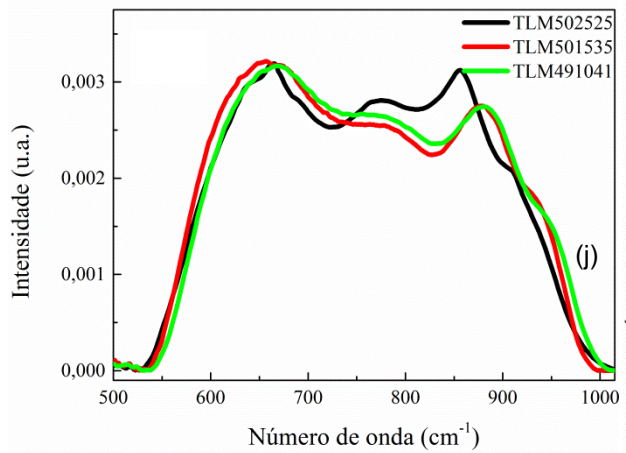
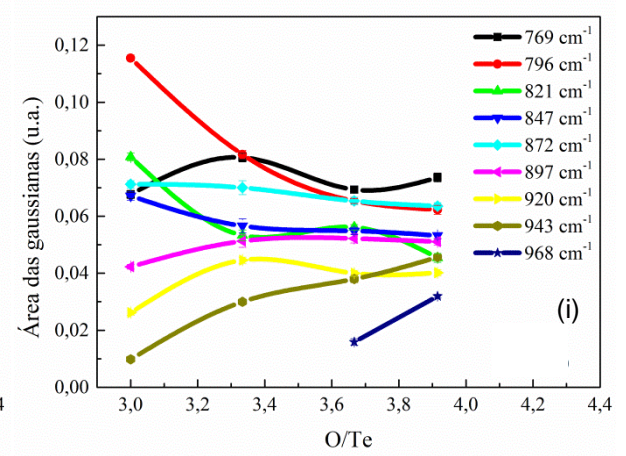
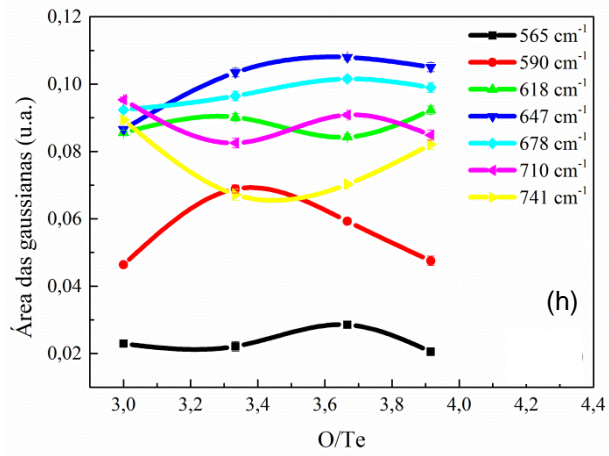
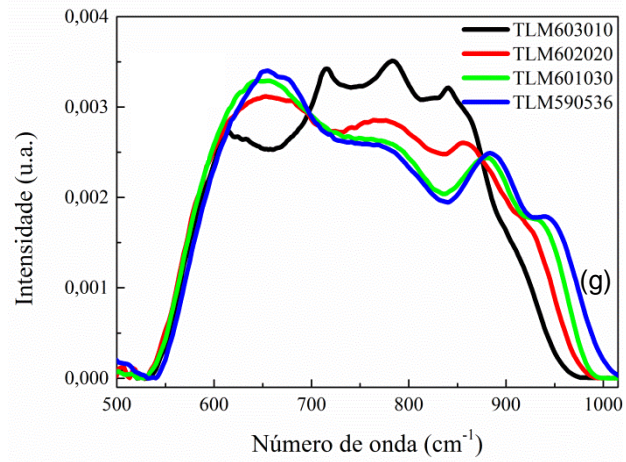
Observa-se redução das intensidades dos modos vibracionais no intervalo 500 – 800 cm^{-1} e um aumento de intensidade entre 800 – 1025 cm^{-1} . Observa-se que os modos em 872 e 920 cm^{-1} são mais pronunciados nos grupos G80, G70 e G60. Por outro lado, nos grupos G50 e G40, somente a banda de absorção em 872 cm^{-1} é mais pronunciada. Esta banda associa-se a unidades de MoO_4 [126].

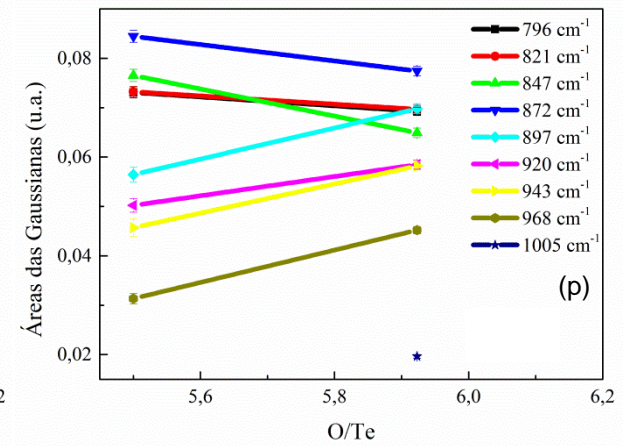
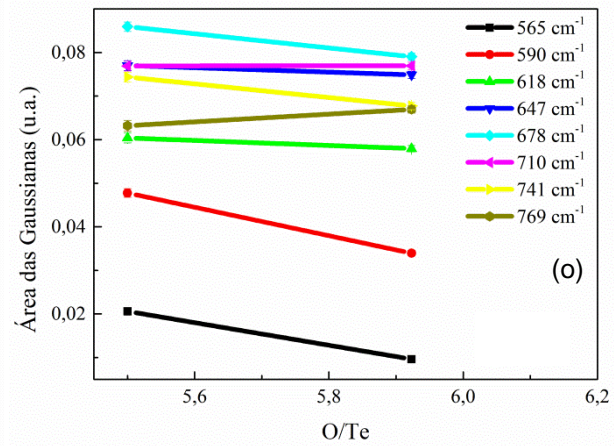
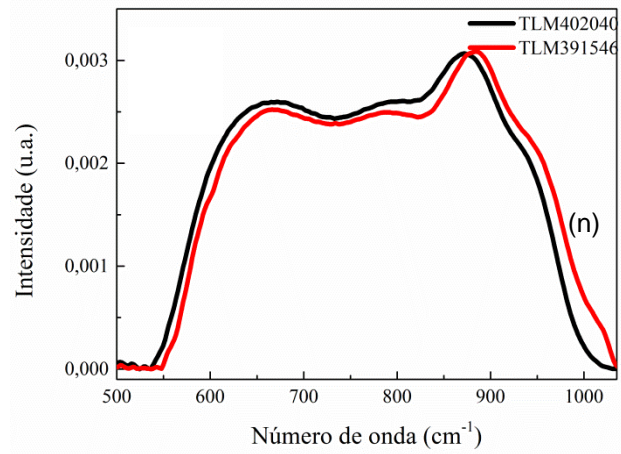
Para os vidros teluretos com baixo teor de MoO_3 , a banda em 565 cm^{-1} (A) relaciona-se a curvatura das ligações do tipo Mo – O – Mo das unidades estruturais de MoO_6 [122]. Já o aparecimento de uma banda fraca em 590 cm^{-1} (A) pode ser atribuída a curvatura de ligações O – Mo – O do compartilhamento entre octaedros de MoO_6 [123]. Portanto, observa-se que a banda em 565 cm^{-1} (A) é mais pronunciada em amostras contendo $y < 20 mol\%$.

Por outro lado, a banda 616 cm^{-1} (B) pode ser associada a alongamento de ligações Mo – O – Mo entre unidades MoO_6 [124]. A banda em 645 cm^{-1} (C) é associada às vibrações simétricas de ligações axiais Te – O das unidades de TeO_4 com BOs [52, 131]. Por outro lado, a banda em 681 cm^{-1} (D) está relacionada a unidades MoO_6 [122]. E a banda de absorção em 710 cm^{-1} (E) é associada a unidades de TeO_{3+1} ou a unidades de TeO_3 com NBO [131].

Figura 21 – Espectro FTIR de todas as amostras dos grupos G80, G70, G60, G50 e G40. Áreas das deconvoluções gaussianas de cada grupo em função da fração molar O/Te.







FONTE: o autor

O surgimento da banda em 741 cm^{-1} (F), quando há aumento da concentração de óxido de MoO_3 , é associado a alongamento simétrico de ligações do tipo $\text{A} - \text{O} - \text{A}$ ou $\text{A} - \text{O} - \text{Mo}$, onde A é um cátion [132]. Logo, neste trabalho atribui-se que a ligação $\text{A} - \text{O} - \text{Mo}$ é a ligação $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$. Porém, em algumas amostras esta banda tende a deslocar-se em direção à banda 769 cm^{-1} (G). Na literatura encontra-se que há uma banda em 780 cm^{-1} associada a unidades de TeO_{3+1} com NBO. Então, pode-se concluir que a banda 769 cm^{-1} (G) é associada a uma unidade TeO_{3+1} com um NBO na ponte de ligação $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$.

A banda 796 cm^{-1} (H) é associada a unidades de TeO_3 [11]. Porém, em outros tipos de vidros, nesta mesma posição, é relacionado a alongamentos de ligações em unidades MoO_4 distorcidas [122, 124]. Conclui-se que as unidades de TeO_3 estejam formando pontes de ligação do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ com unidades MoO_4 .

O comportamento da banda em 821 cm^{-1} (I), na Figura 21 é de redução com o aumento da concentração de MoO_3 . Esta banda é relacionada a unidade MoO_4 . A banda 847 cm^{-1} (J), segue o mesmo padrão de comportamento que 821 cm^{-1} com o aumento da concentração de óxido de MoO_3 , e é associada a alongamento de ligações $\text{Mo} - \text{O}$ nas unidades MoO_4 [123, 132]. A banda em 872 cm^{-1} é associada a alongamentos de ligações $\text{Mo} - \text{O}$ de unidades de MoO_4 . Esta banda tem tendência de aumentar com a diminuição da quantidade de TeO_2 . Isto é, ocorre um aumento da quantidade das unidades de MoO_4 com o aumento de óxido MoO_3 . Porém, observa-se na Figura 21 (a), onde na amostra TLM802000 não há óxido MoO_3 , estas bandas existem! Portanto, estas bandas, quando não há óxido de MoO_3 , pode relacionar-se ligações do tipo $\text{Te} - \text{O}^-$, isto é, ao NBO. Em contrapartida, Ao acrescentar óxido MoO_3 as unidades de MoO_4 transpõe os NBOs. Observa-se também quem na amostra TLM63010 ocorre a maior intensidade. Além disso, quando $x < 20\text{ mol}\%$, ocorre uma tendência de constância (como observado para a banda em 821 cm^{-1}); o que pode estar associada a mudança de coordenação das unidades com átomos de Mo. O que reforça o comportamento de redução da quantidade de unidade de MoO_4 com o aumento da concentração de MoO_3 .

Por outro lado, as áreas gaussianas as bandas 920 (N) e 943 (M) e/ou 968 cm^{-1} (O) (pode ocorrer deslocamentos entre 943 e 968 cm^{-1}) relacionam-se a alongamentos de ligações do tipo $\text{Mo} - \text{O}$ de unidade MoO_6 [122, 123,132].

É possível observar que o comportamento das áreas gaussianas associadas aos modos 565 ou 590 (A), 616 (B), 821 (I) e 847 cm^{-1} (J) diminuem. De fato estas

bandas estão associadas as unidade e ligações com átomos de Mo. A banda em 796 cm^{-1} (H) também tende a diminuir, mesmo sendo associada à unidades TeO_3 ou MoO_4 . Uma vez que, em cada grupo a quantidade de telúrio é a mesma com a variação de Li_2O e MoO_3 ocorrem transposições de NBOs associados aos átomos de Te. Por outro lado, para as bandas no intervalo de 872 à 1005 cm^{-1} houve aumento no comportamento das áreas. De fato, uma vez que se aumenta a quantidade de MoO_3 aumenta-se a quantidade de unidades e ligações associadas a átomos de Mo. Para as bandas em 647 (C) e 678 cm^{-1} (D), associados as unidades TeO_4 , ocorre uma tendência de aumento e depois constância até $x = 15\text{ mol}\%$.

As áreas gaussianas das bandas 942 e/ou 968 cm^{-1} (O), em função da composição, possuem comportamentos diferentes em determinadas amostras. É possível que ocorra um deslocamento ou sobreposição de bandas em função da composição. Observa-se também que ocorre o surgimento da banda 1005 cm^{-1} (P) com altas concentrações de MoO_3 (acima de $y = 40\text{ mol}\%$). A exemplo, da amostra TLM391546, sendo a única amostra a apresentar uma banda em 1005 cm^{-1} . Para comprovar essa nova banda foi realizado medidas de FTIR também na amostra TLM292051, para comparação, a qual apresentou a mesma banda em 1005 cm^{-1} . Isso ressalta que acima de $y = 41\text{ mol}\%$ novas bandas surgem no espectro.

O comportamento das áreas gaussianas das bandas entre $710 - 769\text{ cm}^{-1}$ estão praticamente constantes. Isto pode indicar que a quantidade de unidades TeO_{3+1} permanecem constantes na rede. Bem como, essas unidades podem estar sendo alteradas e transformadas em unidades com um NBO, uma vez que, a banda em 769 cm^{-1} (G) é associada a ligações do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ e, como discutido na seção anterior, é uma ligação com uma unidade de TeO_{3+1} com um NBO.

Por outro lado, a redução da banda em 590 cm^{-1} (A) pode ser associada à diminuição de ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$. Em contrapartida, os modos 872 (L) e 920 cm^{-1} (N) aumentam. Uma vez que, está aumentando o teor de MoO_3 na rede vítrea, aumenta-se a quantidade de unidades de MoO_4 na estrutura. Então, em detrimento do aumento da quantidade de unidade MoO_6 , diminui-se a quantidade de ligações curvadas de $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ em detrimento do aumento do óxido MoO_3 .

Segundo a literatura, com baixo teor de alcalino ($x \leq 10\text{ mol}\%$, neste trabalho) a rede possui unidades bipiramidais trigonais de TeO_4 e poliedros de TeO_{3+1} contendo um NBO [05, 56, 59]. Acima disso formam-se na rede unidades trigonais de TeO_3 com NBO. Com $x = 30\text{ mol}\%$ de modificador a rede é composta de

poliedros de TeO_{3+1} e pirâmides trigonais de TeO_3 [05, 56, 59]. Contudo, nas amostras TLM observa-se que o efeito do MoO_3 pronuncia-se para a formação de unidades TeO_{3+1} . Uma vez que, a formação da ligação do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ é em relação da ligação entre unidade TeO_{3+1} com NBO e uma unidade MoO_4 . Então, com o aumento de MoO_3 , aumenta-se a quantidade de unidades TeO_{3+1} e TeO_3 e conseqüentemente diminui os NBOs pela formação da nova ligação.

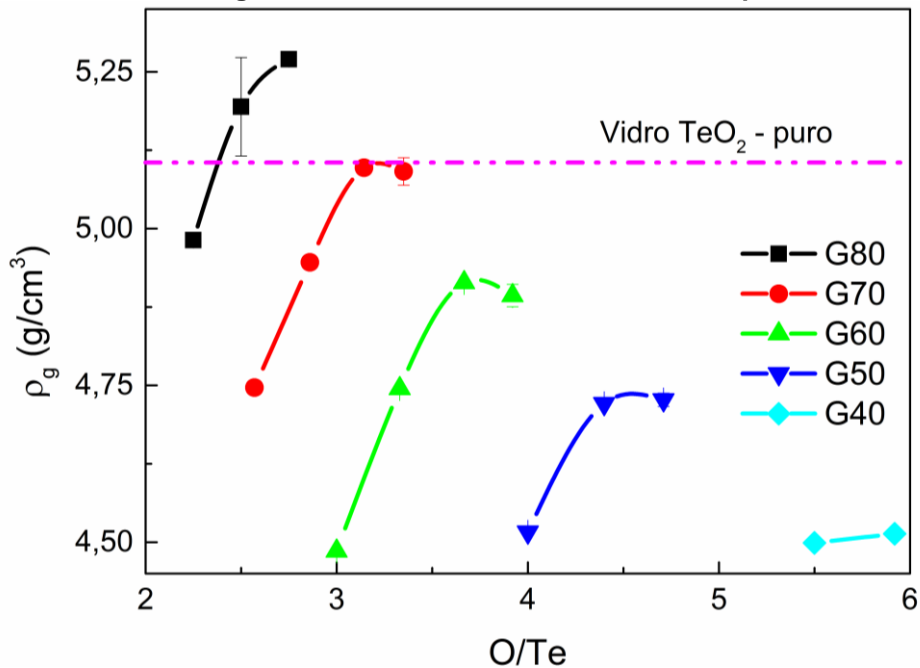
4.5 DENSIDADE (MÉTODO DE ARQUIMEDES)

O cálculo da densidade do vidro (ρ_g) de cada amostra leva em consideração a densidade do líquido ($\rho_L = \rho_{g_i}$ onde $i = 1, 2, 3$ e 4) de imersão e os valores aferidos de massa aparente (m_A) e massa real (m_R) no respectivo líquido. Foram utilizados: água destilada ($\rho_{g1} = 0,9978 \text{ g/cm}^3$), Xileno ($\rho_{g2} = 0,861 \text{ g/cm}^3$), Tolueno ($\rho_{g3} = 0,867 \text{ g/cm}^3$) e Hexano ($\rho_{g4} = 0,66 \text{ g/cm}^3$). Portanto, usou-se a fórmula [137]:

$$\rho_g = \left(\frac{m_R}{m_R - m_A} \right) \rho_L \quad . \quad (01)$$

A Figura 22 mostra o comportamento de ρ_g , de todas as amostras deste estudo.

Figura 22 – Comportamento dos valores de densidade (ρ_g) para todas as amostras imersas em água destilada. A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO_2 - puro



FONTE: o autor

ρ_g não apresenta diferença significativa, quando varia-se o líquido de imersão. Os resultados, para cada líquido, estão no apêndice A. A tendência de ρ_g é de

aumentar para cada grupo. Os valores de ρ_g , para amostras com menos de 80 mol% de TeO_2 apresentam valores abaixo do encontrado pela literatura [23, 75, 141, 142].

A partir dos valores de ρ_g é possível obter o volume molar (V_M) por [138,139]:

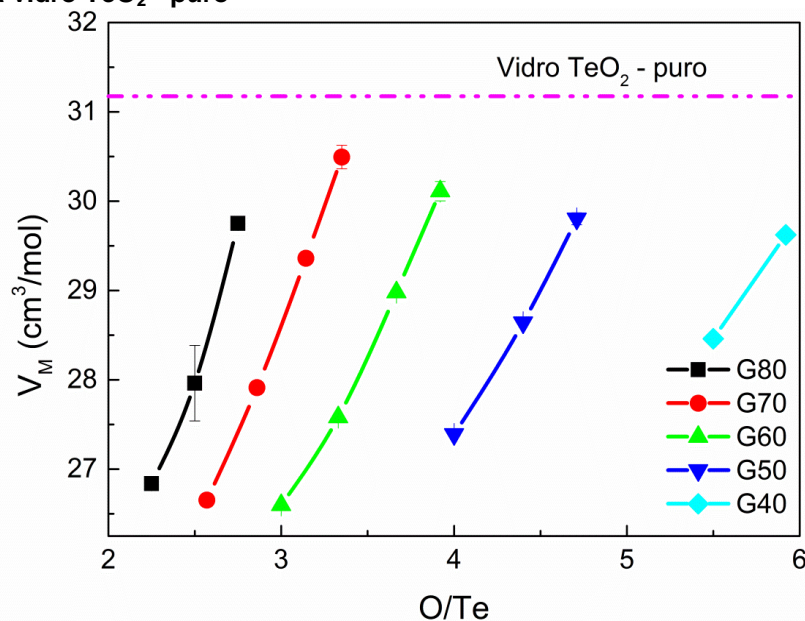
$$V_M = \frac{M_{wg}}{\rho_g}, \quad (02)$$

em que M_{wg} é o peso molecular do vidro. Para o cálculo de M_{wg} usou-se:

$$M_{wg} = (100 - x - y)M_{w\text{TeO}_2} + xM_{w\text{Li}_2\text{O}} + yM_{w\text{MoO}_3}, \quad (03)$$

em que $0 \geq x \leq 30$ mol% e $0 \geq y \leq 51$ mol% são as porcentagens molares, e o peso molar de cada óxido é dado: $M_{w\text{TeO}_2} = 159,61$ g/mol, $M_{w\text{Li}_2\text{O}} = 29,99$ g/mol e $M_{w\text{MoO}_3} = 143,54$ g/mol. O comportamento do V_M (em relação aos valores de ρ_g obtidos por imersão em água destilada) é mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Comportamento do Volume Molar (V_M) de todas as amostras (em relação aos valores de ρ_g obtidas na imersão em água destilada). A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO_2 - puro



FONTE: o autor

Ainda, foi calculado o Volume Molar de Oxigênios (V_O) a partir de [30]:

$$V_O = \left(\frac{M_{wg}}{\rho_g} \right) \left(\frac{1}{N_{Og}} \right), \quad (04)$$

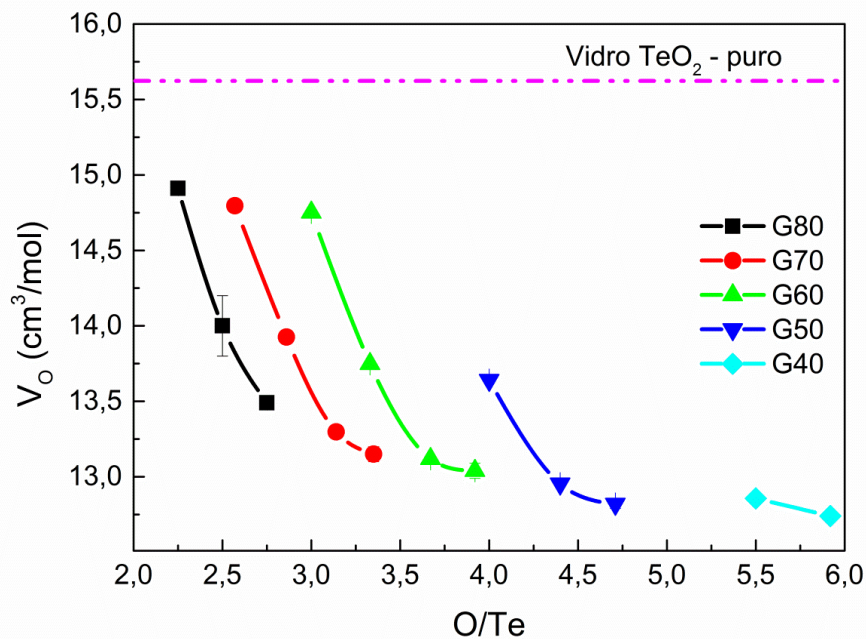
em que N_{Og} é o número de oxigênios em relação a fração molar do vidro, dada por:

$$N_{Og} = (100 - x - y)N_{O\text{TeO}_2} + xN_{O\text{Li}_2\text{O}} + yN_{O\text{MoO}_3}, \quad (05)$$

sendo $N_{O\text{TeO}_2} = 2$ para dois O de TeO_2 , $N_{O\text{Li}_2\text{O}} = 1$ para um O de Li_2O e $N_{O\text{MoO}_3} = 3$ para três O de MoO_3 . O comportamento do V_O (em relação aos valores de ρ_g obtidos

por imersão em água destilada) é mostrado na Figura 24. Segundo Souri [140], a diminuição nos valores de V_O significa diminuição da quantidade de NBOs e aumento nos valores de estabilidade térmica. O que será verificado nas próximas seções. Os valores de V_m e V_O também aumentam e abaixo do encontrado na literatura. Por outro lado, os valores de D.E.O. diminuem e estão acima dos valores encontrados na literatura.

Figura 24 - Comportamento dos valores de Volume Molar de Oxigênios (V_O) de todas as amostras vítreas (em relação aos valores de ρ_g obtidas na imersão em água destilada). A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO_2 - puro



FONTE: o autor

Além disso, foi calculada a Densidade de Empacotamento de Oxigênios (D.E.O.), em mol/cm^3 [137]:

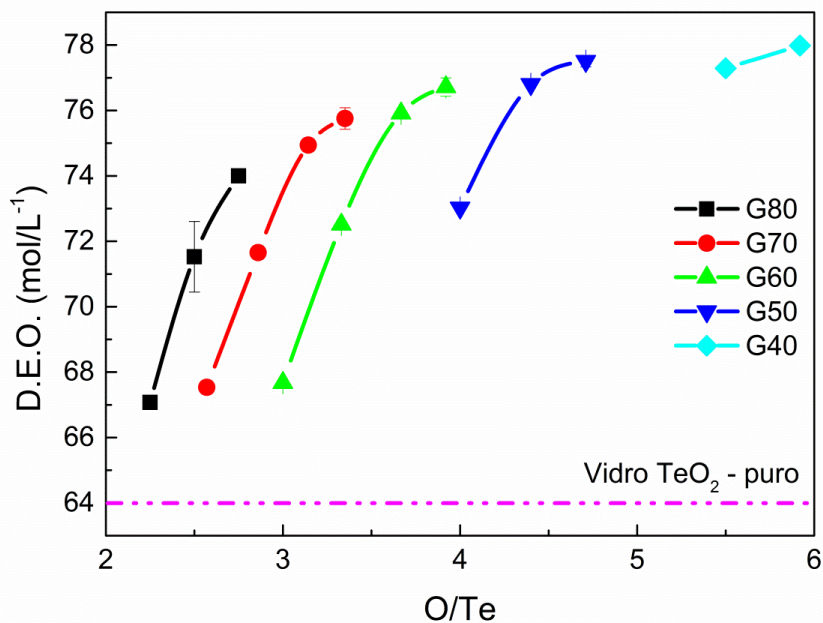
$$(D.E.O.) = 1000C \left(\frac{\rho_g}{M_{wg}} \right), \quad (06)$$

onde $C = (1-x-y)q + xs + yu$ é o número de átomos de oxigênios por composição, sendo q , s e u a quantidade de oxigênios associados a cada cátion A , B e C , respectivamente dos átomos Te , Li e Mo , na fórmula estequiométrica geral $(1-x-y)A_pO_q : xB_rO_s : yC_tO_u$. A Figura 25 mostra o comportamento dos valores de D.E.O. Os valores de ρ_g , M_{wg} , V_m , V_O e D.E.O. são mostrados na Tabela 4.

Nas Figura 22, 23 e 25 observa-se que ρ_g , V_m e D.E.O., respectivamente, tendem a aumentar concomitante em cada grupo. Por outro lado, os valores de V_O

(Figura 24) comportam-se inversamente. O aumento concomitante de ρ_g , V_m e D.E.O. é em detrimento do valor da massa molar dos cátions que compõe o vidro. Pela literatura, V_m depende dos raios iônicos dos cátions que o compõem [120]. Todavia, devido às semelhança nos raios atômicos entre os átomos de Te e Mo, parte dos íons Mo^{6+} podem estar substituindo os íons de Te^{6+} [121]. Portanto, a o aumento de V_m é devido ao rearranjo de ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ para $\text{Te} - \text{O}_{(\text{curto})} - \text{Mo}$ [11]. Em contrapartida, a diminuição de V_o (Figura 24) pode ser atribuída à polimerização da rede. Ou seja, pela reorganização da rede a quantidade de átomos de O em um determinado espaço se condensa, isto é, diminuem-se os espaços intersticiais.

Figura 25 - Comportamento dos valores de D.E.O. (em relação aos valores de densidade obtidos na imersão em água destilada). A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO_2 - puro



FONTE: o autor

Durante o estado de fusão, ocorrem as transposições de NBOs em função do acréscimo de óxidos de MoO_3 , pois os átomos de Mo agem como formadores (ou como já mencionado anteriormente, *intermediário*) de rede juntamente com o óxido de TeO_2 . E por esta razão pode ser atribuído ao aumento dos valores de ρ_g e V_m dos vidros com a variação entre Li_2O e MoO_3 com TeO_2 fixo. Por outro lado, o que reforça o argumento anterior é o comportamento inverso entre os valores de D.E.O. e V_o . Uma vez que, há aumento do número de átomos de oxigênios numa região de curto alcance diminui-se o espaçamento intersticial.

Tabela 4 – Valores das densidades (ρ_g) das amostras em água destilada, massa molar (M_{w_g}), volume molar (V_M), volume molar de oxigênios (V_O) e densidade de empacotamento de Oxigênios (D.E.O.).

Amostra	ρ_g (g/cm ³)	M_{w_g} (g/mol)	V_m (cm ³ /mol)	V_O (cm ³ /mol)	D.E.O. (molL ⁻¹)
TeO ₂ -puro	5,11	159,61	31,29	15,617**	64,03**
TLM802000	4,981 ± 0,002	133,686	26,84 ± 0,01	14,911 ± 0,006	67,07 ± 0,02
TLM801010	5,19 ± 0,08	145,041	27,9 ± 0,4	14,0 ± 0,2	71 ± 1
TLM800020	5,271 ± 0,009	156,796	29,75 ± 0,05	13,49 ± 0,02	74,0 ± 0,1
TLM702505	4,746 ± 0,002	126,501	26,65 ± 0,01	14,796 ± 0,006	67,54 ± 0,03
TLM701515	4,946 ± 0,002	138,056	27,91 ± 0,01	13,926 ± 0,006	71,65 ± 0,04
TLM700525	5,097 ± 0,003	149,611	29,36 ± 0,02	13,298 ± 0,008	74,94 ± 0,05
TLM690031	5,09 ± 0,02	155,248	30,5 ± 0,1	13,15 ± 0,05	75,7 ± 0,3
TLM603010	4,486 ± 0,001	119,317	26,598 ± 0,009	14,752 ± 0,003	67,67 ± 0,02
TLM602020	4,745 ± 0,001	130,872	27,58 ± 0,01	13,748 ± 0,003	72,51 ± 0,02
TLM601030	4,914 ± 0,001	142,427	28,98 ± 0,01	13,119 ± 0,003	75,91 ± 0,02
TLM590536	4,89 ± 0,02	147,344	30,1 ± 0,1	13,04 ± 0,05	76,7 ± 0,3
TLM502525	4,516 ± 0,005	123,687	27,39 ± 0,03	13,64 ± 0,02	73,02 ± 0,08
TLM501535	4,721 ± 0,003	135,242	28,64 ± 0,02	12,954 ± 0,008	76,80 ± 0,05
TLM491041	4,73 ± 0,01	140,879	29,80 ± 0,07	12,82 ± 0,03	77,5 ± 0,2
TLM402040	4,499 ± 0,001	128,058	28,46 ± 0,01	12,857 ± 0,003	77,29 ± 0,03
TLM391546	4,51 ± 0,01	133,695	29,62 ± 0,03	12,74 ± 0,03	77,98 ± 0,09

*Dados retirados de El Mallawany (2012) [75];

** Dados calculados a partir dos valores da literatura;

FONTE: o autor

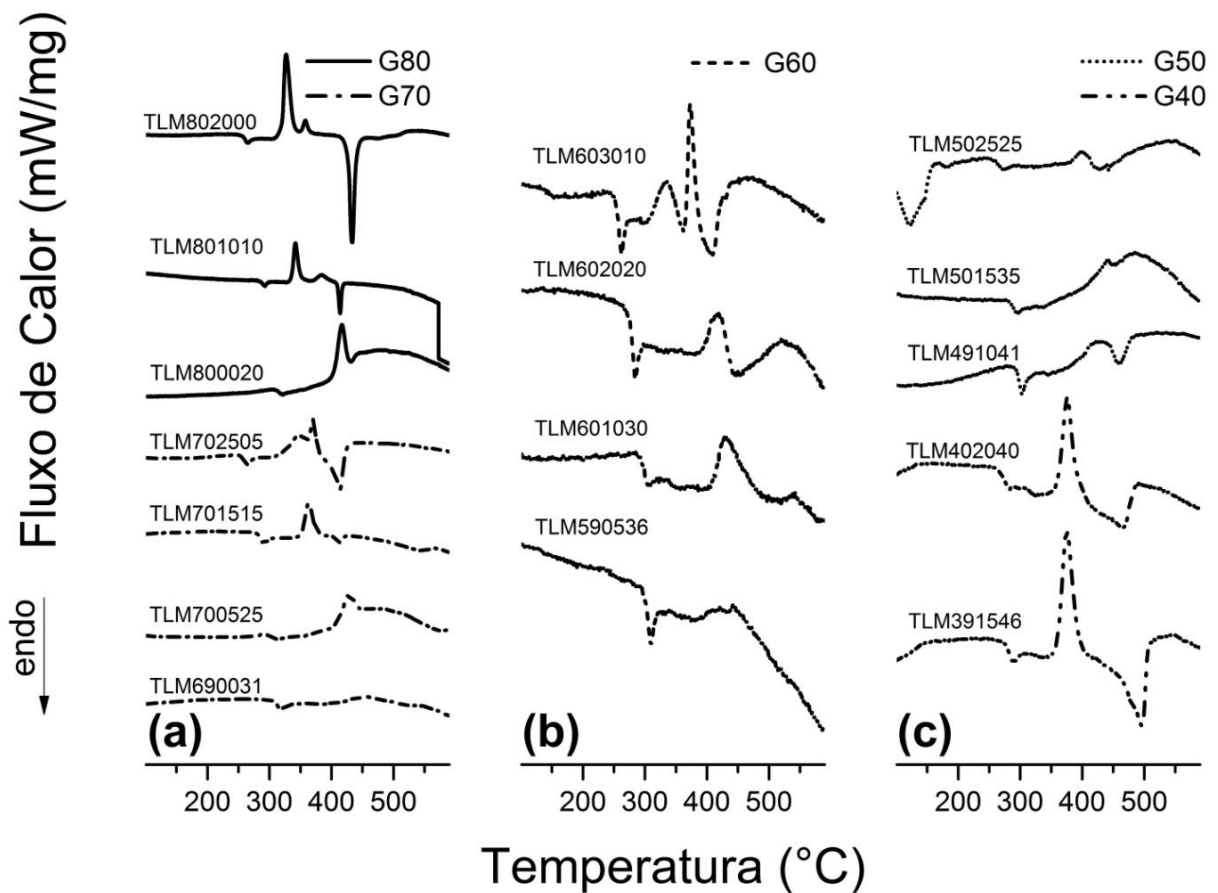
4.6 DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY – DSC

O aquecimento ou resfriamento de qualquer material o induz a fenômenos físicos e/ou químicos (fusão, condensação, alterações entálpicas, entre outros). Neste sentido, quando se fornece ou se retira energia térmica de amostras vítreas, ocorrem liberações e/ou absorções de energias em forma de calor. Qualquer mudança no calor específico (intrínseco de cada material) produz uma descontinuidade nos sinais captados pelo aparelho, devido as alterações entálpicas, exotérmicas ou endotérmicas, formando assim uma curva típica de DSC [11]. O comportamento DSC para os sistemas vítreos é mostrado na Figura 26.

Na Figura 26 é possível observar a região de ampla temperatura no estado viscoso, picos de cristalização e de fusão bem definidos [143]. Observa-se também que em função de O/Te ocorrem reduções dos picos exotérmicos (bem como dos endotérmicos) na Figura 26(a) nos grupos G80 e G70. Com altos valores de O/Te os picos exotérmicos voltam aparecer no grupo G40, na Figura 26(c). A amostra

TLM603010, na Figura 26(b) foge do padrão descrito anteriormente, mas pelo fato da quantidade de Li_2O na composição ($x = 30 \text{ mol}\%$). Uma vez que, como já dito anteriormente, o limiar de vitrificação com o óxido alcalino é em $x \approx 30 \text{ mol}\%$. Acima dessa composição as intensidades se elevam pela tendência da amostra em cristalizar. Assim como comprovam os resultados de DRX (Figura 16).

Figura 26 – Curvas de DSC de todas as amostras vítreas. (a) G80 e G70, (b) G60 e (c) G50 e G40.

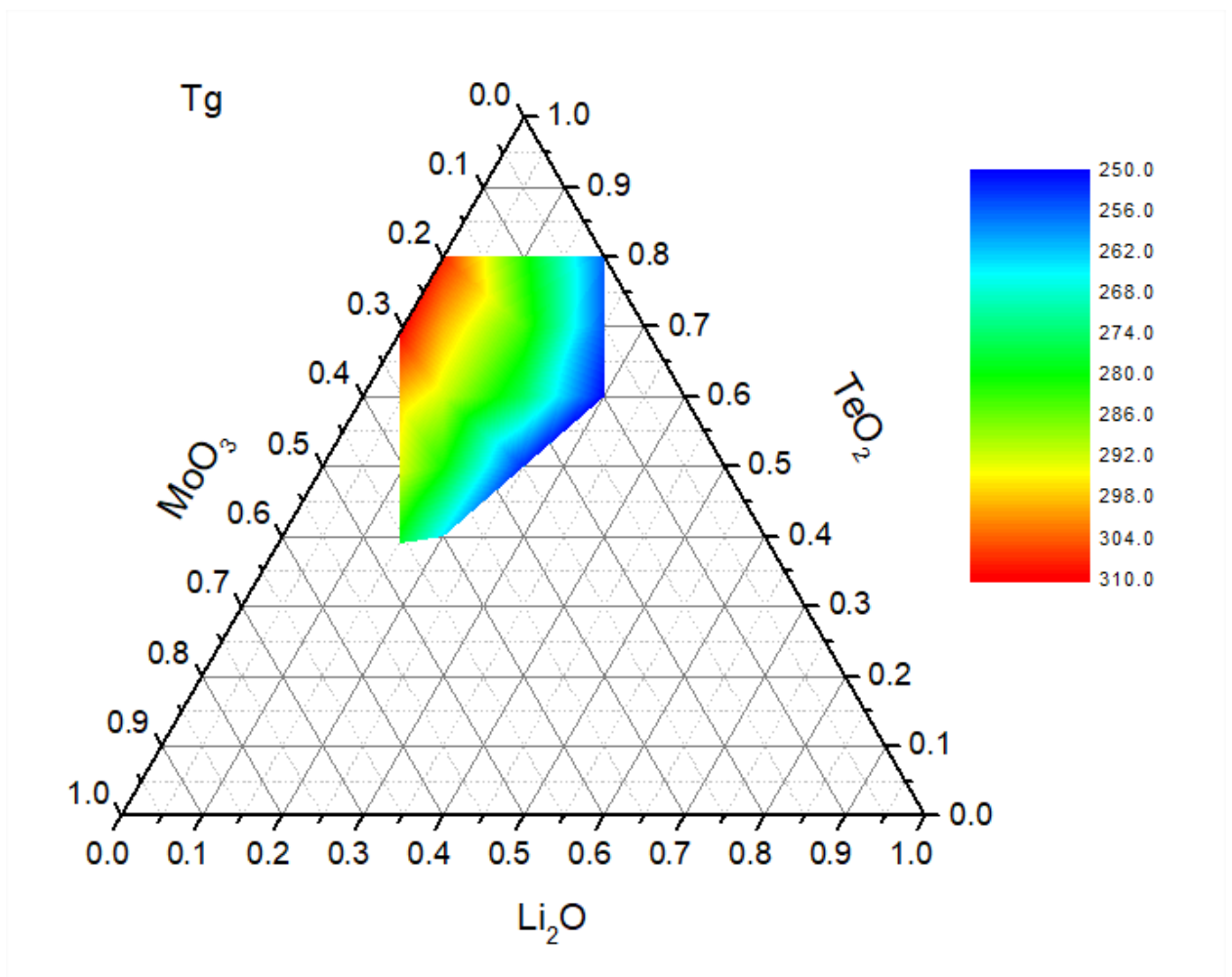


FONTE: o autor

Para as análises das propriedades térmicas, foram determinadas as temperaturas características: temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de início de cristalização (T_x). Estas foram obtidas a partir da posição do ponto de inflexão com a intercessão da linha base linearmente extrapoladas (tangente a primeira curva endotérmica) para a temperatura T_g . E da segunda curva exotérmica obtém-se T_x . Estas temperaturas são mostradas na Figura 27 e Figura 28, respectivamente. A temperatura de pico de cristalização (T_c) também foi determinada. Esta é obtida da tangente ascendente ao ponto de máxima intensidade

do primeiro pico exotérmico [143]. Descreve-se a estabilidade térmica (ΔT) de um vidro como sendo a resistência à cristalização; determinando ΔT a partir da diferença $\Delta T = T_x - T_g$ [21, 24, 75]. Todas as temperaturas características são listadas na Tabela 5. Foi montado também um diagrama de contorno para T_g , T_x e ΔT ; apresentados nas Figura 27, Figura 28 e Figura 29, respectivamente.

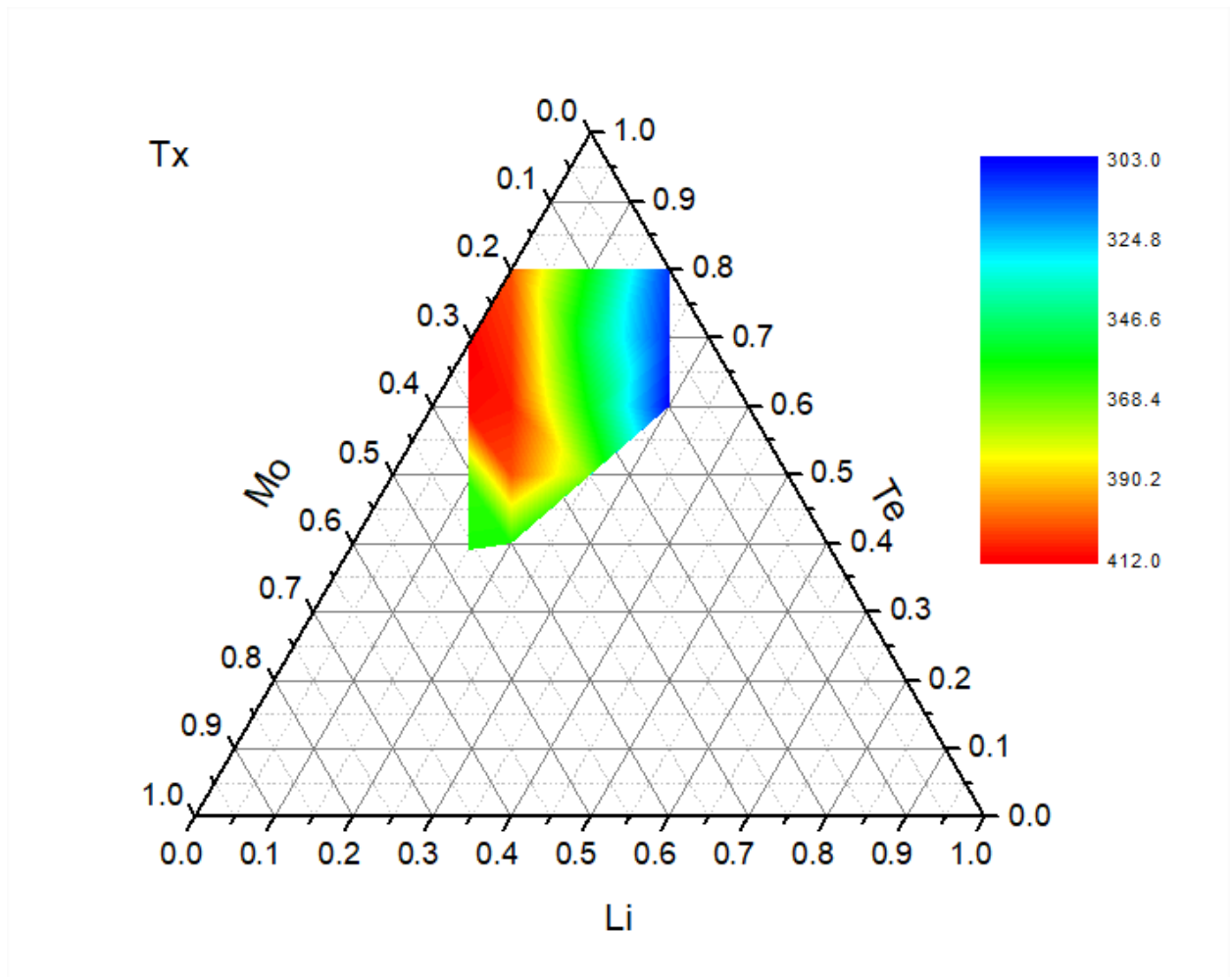
Figura 27 – Comportamento de T_g em função da composição no sistema ternário



FONTE: o autor

Na Figura 27 é possível observar, no diagrama, que o aumento de temperatura T_g acompanha o decréscimo de Li_2O . Portanto, T_g está aumentando em função de MoO_3 . Na Figura 28, T_x acompanha o acréscimo de MoO_3 . Por outro lado, na Figura 29, observa-se que o comportamento de ΔT é de aumento, para as amostras acima de 30 mol% de MoO_3 . Isto é, também acompanha o acréscimo de MoO_3 . O que implica que a estabilidade ΔT está intimamente relacionada à quantidade de MoO_3 no vidro.

Figura 28 – Comportamento de T_x em função da composição no sistema ternário

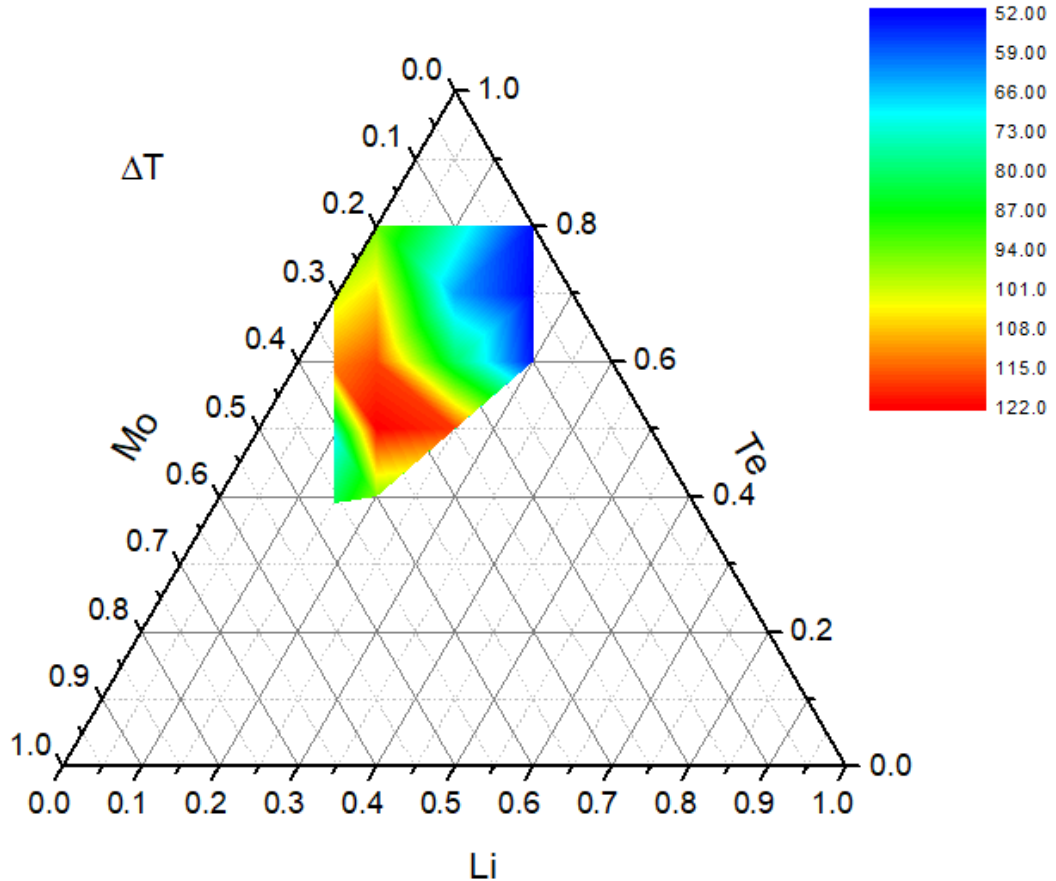


FONTE: o autor

É possível observar redução de T_g , com $x = 5 \text{ mol\%}$ de Li_2O , especificamente nas amostras TLM590536 e TLM700525, de 310 para 297 °C e 308 para 299 °C, para as respectivas amostras, em comparação com as amostras que não contém Li_2O , especificamente TLM690031 e TLM800020. Lee e colaboradores *apud* Nandi [144] mencionam que a adição de Li_2O reduz T_g de 304 °C (para TeO_2 -puro) para 250 °C. Vale ressaltar que os valores de temperatura T_g das amostras TLM802000, TLM702505, TLM603010 e TLM502525 estão próximos e de acordo com Nandi [144]. Ainda, reforçando essa observação, dos resultados de Kut [143], o vidro com a composição 75 mol% de TeO_2 e 25 mol% de MoO_3 possui $T_g = 318,1 \text{ °C}$. Portanto, o que reforça o argumento anterior é que, a adição de $x = 5 \text{ mol\%}$ de Li_2O na substituição por TeO_2 , nos vidros TLM, ocorre uma diminuição nesta temperatura característica de aproximadamente 18 °C. Observa-se na Figura 28, com a adição de $y = 5 \text{ mol\%}$ de MoO_3 , especificamente na amostra TLM702505, uma pequena

redução na temperatura T_x de 309 para 307 °C em comparação a amostra que não contém MoO_3 , especificamente a amostra TLM802000.

Figura 29 – Comportamento de ΔT em função da composição no sistema ternário



FONTE: o autor

É amplamente explorado na literatura [67, 68, 75, 78, 99, 101, 144 - 146] que T_g depende fortemente do óxido modificador. Os átomos de Li causam quebras de ligações do tipo $\text{Te} - \text{O}_{ax}$, distorcendo a rede e criando espaços intersticiais (assim como discutido em seções anteriores). Sendo assim, a energia interna da rede diminui, e como consequência ocorre a diminuição de T_g . Por outro lado, a presença de um óxido metal de transição MoO_3 influencia diretamente na simetria da rede vítrea [75, 76, 136, 147]. Sendo assim, a quantidade MoO_3 está aumentando e influenciando diretamente em T_g e no aumento de ΔT . Na Figura 29 observa-se que concentrações até de $y = 35 \text{ mol}\%$ de MoO_3 resultam em valores de ΔT mais altos. Concentrações com 40 $\text{mol}\%$ de TeO_2 tendem a manter constantes T_x e T_c mesmo com a troca de Li_2O por MoO_3 .

Os resultados de espectroscopia Raman (Figura 18) e FTIR (Figura 21) confirmam as mudanças em T_g e ΔT . A quantidade de unidades TeO_{3+1} e TeO_3 com

NBOs diminuem em função do aumento da formação de $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ e mudança de coordenação de MoO_4 para MoO_6 . Neste sentido, o aumento de T_g pode ser atribuído à diminuição de unidades TeO_3 com NBO [144]. Nas amostras TLM ocorre a mesma diminuição em função da substituição de Li_2O por MoO_3 e aumento de ligações $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ pelo aumento da quantidade de MoO_6 .

Tabela 5 – Valores das temperaturas características: transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), primeiro pico de cristalização (T_c) e estabilidade térmica (ΔT).

Amostra	Temperaturas (± 4 °C)			
	T_g	T_x	T_c	ΔT
TeO_2 -puro	325*	400*	440*	75**
TLM802000	256	309	326	53
TLM801010	288	331	342	43
TLM800020	308	403	416	95
TLM702505	255	307	347	52
TLM701515	284	348	363	64
TLM700525	299	406	429	107
TLM690031	310	412	464	102
TLM603010	250	303	334	53
TLM602020	275	356	416	81
TLM601030	292	409	428	117
TLM590536	297	410	429	113
TLM502525	252	370	399	118
TLM501535	281	403	440	122
TLM491041	293	363	429	70
TLM402040	264	360	375	96
TLM391546	278	360	375	82

*Dados de El Mallawany [75]

** Dados calculados a partir dos valores da literatura

FONTE: o autor

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL – UV-VIS

A principal característica da banda de absorção de materiais amorfos é o aumento exponencial do coeficiente de absorção com relação a energia do fóton [10]. Os valores de coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ são intrínsecos de cada vidro, e o sinal atenuado num determinado intervalo de comprimento de onda (λ) está ligado a

transições eletrônicas. As interações fóton-elétron excitam os elétrons livres de forma tal que sejam conduzidos a níveis de energia disponíveis em bandas discretas (valência ou condução). Ou seja, em determinados comprimentos de onda os níveis eletrônicos são de ordem superior [149] e bem espaçados com valores de energia que proíbam a presença do elétron de estar. Um *gap* de energia, ou E_g , em níveis definidos e discretos. Estes níveis podem ser afetados pelas impurezas e defeitos contidos no material. Nesse sentido, as transições ópticas da camada de valência para a camada de condução podem ser diretas ou indiretas.

Os sinais atenuados, por conta dos saltos eletrônicos, possuem valores de energias característicos relacionados a comprimentos de onda específicos. A equação de proporcionalidade de Tauc [52, 79, 83, 149 - 155]:

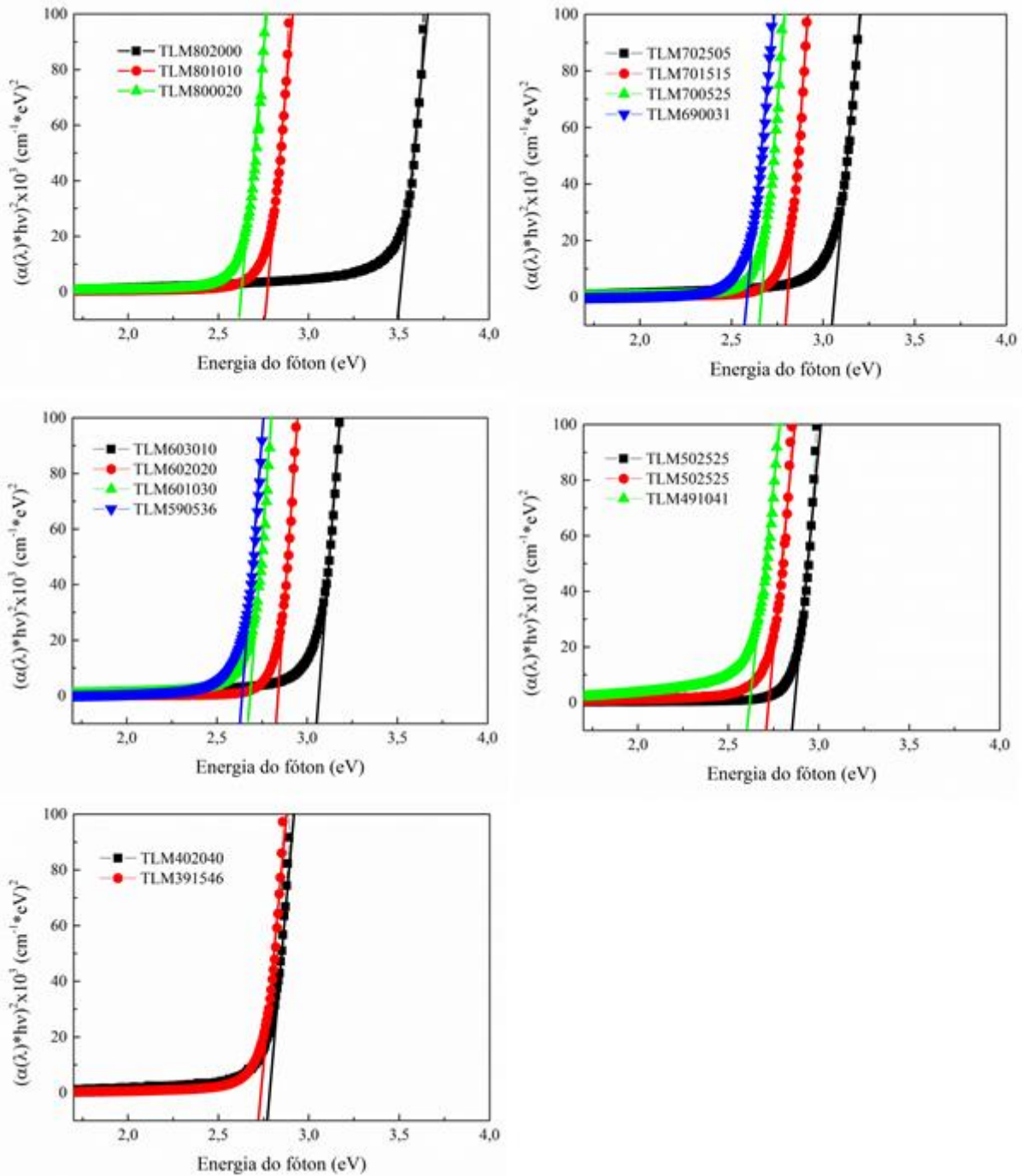
$$[\alpha(\lambda)hv] \propto (hv - E_g)^m, \quad (07)$$

em que $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda λ e hv é a energia do fóton incidente (sendo h a constante de Planck e ν é a frequência de radiação) e E_g é a energia de *Band Gap*. O expoente m identifica a natureza da transição eletrônica envolvida no processo de absorção do fóton. A literatura [11, 72, 79 128, 107, 137, 149 - 155] mostra que os valores, deste expoente, podem ser:

- $m = 1/2$ para diretas permitidas;
- $m = 3/2$ para diretas proibidas
- $m = 2$ para indiretas permitidas e;
- $m = 3$ para indiretas proibidas.

Em ambos os casos das transições diretas ou indiretas, as ondas eletromagnéticas interagem com os elétrons na banda de valência, os quais se elevam até a banda de condução [10]. O melhor ajuste, para as amostras TLM, foi obtido para $m = 1/2$, o qual é representado na Figura 30 [11]. Ou seja, as amostras TLM apresentam características de transições diretas permitidas. Extrapolando-se a reta obtida com $[\alpha(\lambda)hv]^{\frac{1}{m}} = 0$ é possível de se obter os valores de E_g , os quais são mostrados na Figura 31 [137, 153, 155]. Na Figura 30 os espectros de absorção ajustados para transições diretas permitidas ($m = 1/2$) em função do comprimento de onda no intervalo de 200 à 600 *nm*, ou seja de 1,70 a 4,00 eV de todas as amostras que apresentaram caráter amorfo por DRX.

Figura 30 – Espectro de absorção UVvis com ajuste para transição direta permitida ($m = 1/2$). Os valores de energia de Band Gap são definidos a partir da extrapolação da posição linear das curvas dos espectros.

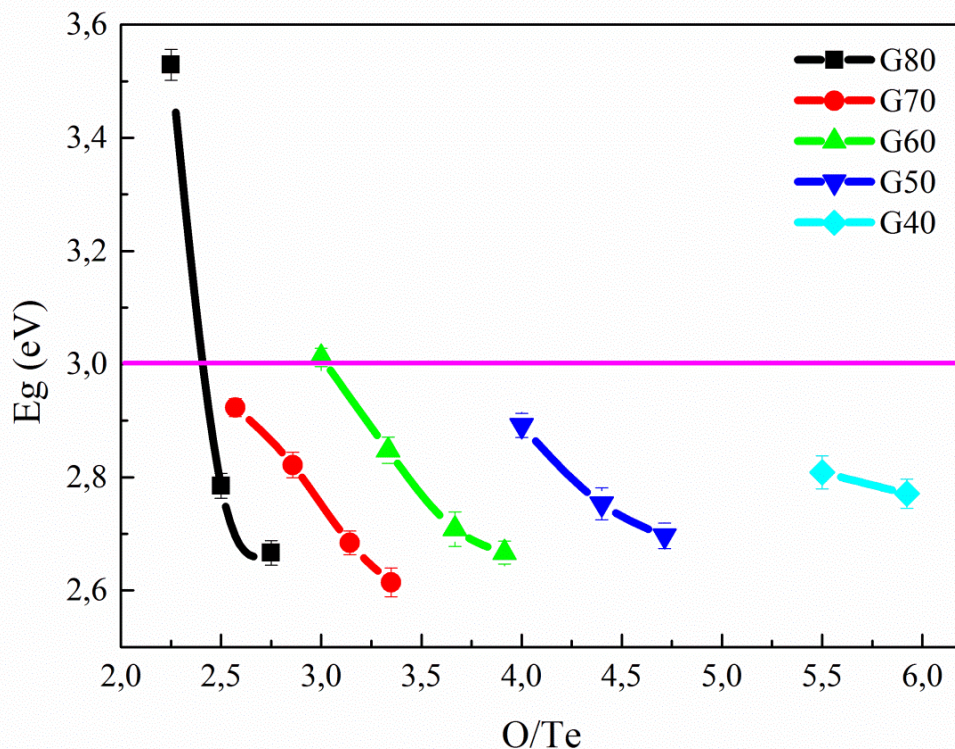


FONTE: o autor

Os valores de energia de *Band Gap*, E_g , são interpretados como sendo a energias correspondentes às transições eletrônicas dos estados localizados no topo da camada de valência para os estados deslocados da banda de condução [107]. O comportamento dos valores de E_g , para cada grupo neste trabalho, é mostrado nas Figura 31 e Figura 32. Observa-se que os valores de E_g são consistentes com a

literatura [40, 66, 75, 152], em aproximadamente 3,00 eV em vidros teluretos com altas concentrações de Li_2O . No entanto, nas amostras TLM foi observado que com o aumento da concentração de MoO_3 (e diminuindo Li_2O), os valores de E_g diminuem.

Figura 31 – Valores estimados de energia de Band Gap em função de O/Te para todos os grupos de amostras. A linha magenta é a guia dos olhos para valores médios de vidros teluretos em 3 eV.

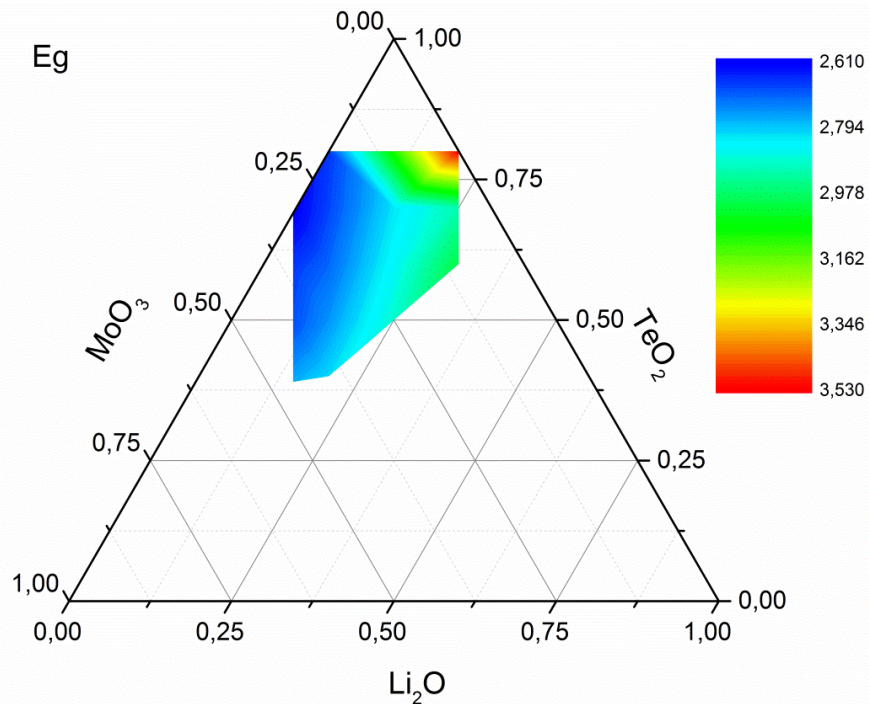


FONTE: o autor

Os elétrons excitados das unidades estruturais com NBOs possuem conectividades mais fracas do que as unidades com BOs. Essa é uma razão para ocorrer o deslocamento E_g para energias mais baixas (comprimentos de onda maiores) é em relação às ligações NBOs que estão presentes nos vidros [83, 107; 119]. Quanto maior a concentração de óxido modificador na rede vítrea, maior o deslocamento para o vermelho (ou seja, para as baixas energias) [10].

Como dito anteriormente, a troca de Li_2O por MoO_3 mantendo TeO_2 fixo faz com que a rede se polimerize, o que contradiz o comportamento de E_g . No entanto, infere-se que ocorram transposições de NBOs, ou seja, o surgimento de mais ligações do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ e $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$, mudando o caráter do vidro de iônico para covalente (constatado nos dados de cauda de Urbach e basicidade conforme será apresentado a seguir)

Figura 32 - Comportamento dos valores de E_g no diagrama ternário



FONTE: o autor

Na Figura 30, em todas as amostras, observa-se uma região com comportamento exponencial (Figura 33a), antes da absorção efetiva. Ou seja, antes da regressão linear para a determinação de E_g . Quando a energia do fóton incidente é menor que o E_g o coeficiente é seguido de um decaimento exponencial da densidade de estados localizados em um determinado intervalo (normalmente na região proibida para materiais amorfos) [10]. Urbach assume que o coeficiente de absorção de materiais amorfos é numa função exponencial com a energia do fóton [75, 156]. A origem da dependência exponencial sugere que a transição do elétron entre os estados localizados seja por conta da maior densidade eletrônica. O termo “cauda” é interpretado como sendo a largura dos estados localizados da banda, ou seja, a medida de desordem do material [21] A determinação da cauda de Urbach (ΔE) é a partir de [10, 66, 75, 137, 139, 151, 157]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E}\right) \quad , \quad (08)$$

onde α_0 é uma constante, \hbar é a constante de Planck e ΔE é a largura dos estados localizados da banda. Aplicando logaritmo natural na equação anterior, é possível obter, do coeficiente angular da reta a partir da regressão linear o valor da cauda de Urbach. A Figura 33b mostra um exemplo da regressão e determinação pelo coeficiente angular. A Tabela 6 mostra os valores determinados de ΔE .

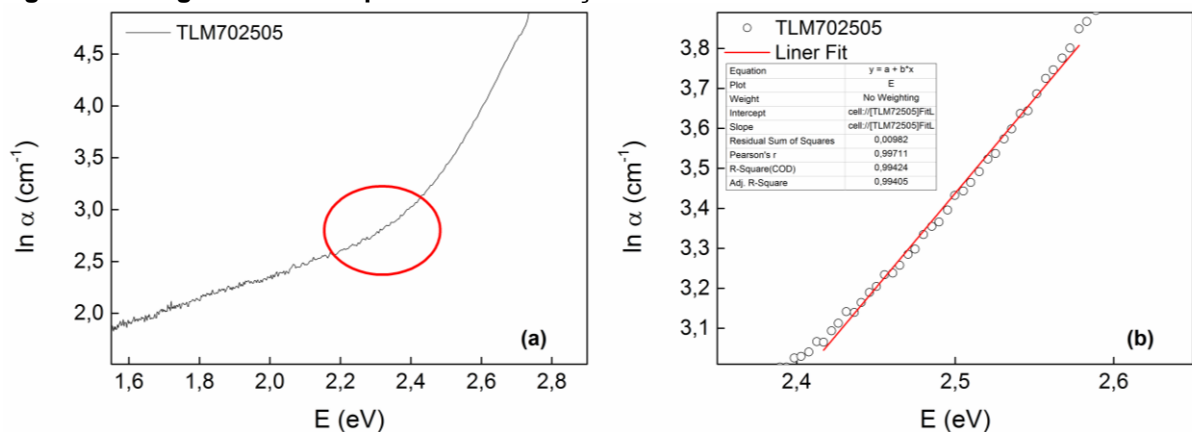
Tabela 6 - Valores de Energia de *Band Gap* (E_g) e cauda de Urbach (ΔE).

Grupo	Amostra	E_g (eV)	ΔE
	TeO ₂ – puro	3,79*-	-
G80	TLM802000	3,53 ± 0,03	-
	TLM801010	2,78 ± 0,02	0,21 ± 0,02
	TLM800020	2,67 ± 0,02	0,19 ± 0,01
G70	TLM702505	2,92 ± 0,01	0,27 ± 0,02
	TLM701515	2,82 ± 0,02	0,17 ± 0,01
	TLM700525	2,68 ± 0,02	0,21 ± 0,01
	TLM690031	2,61 ± 0,02	0,20 ± 0,02
G60	TLM603010	3,01 ± 0,01	0,23 ± 0,02
	TLM602020	2,85 ± 0,02	0,17 ± 0,01
	TLM601030	2,71 ± 0,03	0,38 ± 0,03
	TLM590536	2,67 ± 0,02	0,19 ± 0,01
G50	TLM502525	2,89 ± 0,02	0,18 ± 0,02
	TLM501535	2,75 ± 0,03	0,33 ± 0,02
	TLM491041	2,69 ± 0,02	0,22 ± 0,02
G40	TLM402040	2,81 ± 0,03	0,30 ± 0,07
	TLM391546	2,77 ± 0,02	0,16 ± 0,01

* Valores de Al-Ani [107]

FONTE: o autor

Figura 33 - Regressão linear para a determinação da cauda de Urbach



FONTE: o autor

Nas amostras TLM observa-se uma diminuição da janela de transmissão óptica na região do UVVis, uma vez que os valores de ΔE tendem a diminuir em função de x. Contudo, pode-se atribuir que, pelo fato de ocorrerem mudanças de coordenação (como discutido nas seções anteriores), isso esteja influenciando diretamente nos valores da cauda de Urbach. ΔE tem dependência com a temperatura, com a desordem induzida, com a desordem estática e com a força de

ligações iônicas e energia média dos fótons [66]. O maior valor de cauda de Urbach está com a amostra TLM601030 a qual possui valor de ΔT acima de 100 °C. Sendo que a desordem tem menor interferência em ΔT pelo fato de haver menor concentração de Li_2O e mais MoO_3 . É possível que as inclinações próximas das exponenciais obtidas para ΔE indiquem os vidros TLM como semicondutores [66].

4.7.1 Basicidade óptica

É habitual, nas áreas relacionadas à química aplicada a óxidos, expressar o padrão de ligação química ou polarização de íons, em termos da natureza *ácida* ou *básica* dos óxidos constituintes. As interações entre os componentes do vidro também possuem caráter ácido-base. Duffy [159, 163, 164] propõem o parâmetro de basicidade óptica (Λ) que permite comparar características dos óxidos [10].

O conceito de Λ foi estabelecido por Duffy e Ingram [163]. Ela relaciona-se com a habilidade do átomo de oxigênio em doar elétrons para a matriz vítrea [163], ou seja, de transferir cargas negativas em torno dos cátions mais fracos, (os que possuem óxidos alcalinos) [10]. Altos valores de Λ significa que os íons livres de O^{2-} não sofrem influências dos cátions mais próximos. Contudo, se as ligações entre os O^{2-} e cátions vizinhos forem covalentes, a doação de elétrons é menor.

O conceito de basicidade de um solvente (derivado do conceito de Lewis) foi aplicado como sendo a habilidade de compartilhar seus elétrons com um soluto ácido [138]. Portanto, a definição de Λ vem dos efeitos de covalência restrita ao campo central, à simetria e expansão dos orbitais externos dos íons do ácido examinador (ou seja, o solvente). Portanto, o efeito do deslocamento para a região do vermelho, nas medidas de UV, pode ser considerado como a expansão destes orbitais [165], que está relacionado com o efeito nefelauxético² [166] que é bem conhecido pela espectroscopia de metais de transição, na resposta de doação de elétrons pelos íons metálicos [165]. Experimentalmente isso pode ser medido e uma comparação quantitativa da acidez e basicidade dos vidros pode ser efetuada [138].

² Efeito Nefelauxético – Foi proposto por Jorgensen (em 1971). O efeito caracteriza-se pela covalência da matriz hospedeira, ou seja, quando a covalência aumenta, a interação entre os elétrons diminui. Conseqüentemente, transições eletrônicas entre níveis que tenham uma diferença de energia determinada pela interação eletrônica, deslocam-se para um valor menor quando se aumenta a covalência [167]. Isto é, existem elétrons sendo compartilhados entre orbitais metálicos e os ligantes. As repulsões elétron-elétron diminuem devido à expansão da nuvem eletrônica, pois os orbitais atômicos (menores) dão lugar a formação de orbitais moleculares (maiores).

Os óxidos formadores de rede interagem de forma covalente com os átomos de oxigênios, enquanto que os modificadores interagem ionicamente. Neste sentido, a Λ é diretamente proporcional à quantidade de óxido e inversa à quantidade de covalência na matriz na estrutura vítrea [150]. Tendo isso em vista, um vidro é considerado mais “ácido” quando sua estrutura contém mais NBO’s e, conseqüentemente, menos ligações covalentes na estrutura. Por outro lado, pode ser considerado mais “básico” quando sua estrutura contém mais BO’s e, conseqüentemente, com mais ligações covalentes.

É possível determinar basicidade óptica teórica (Λ_{Duffy}) proposta por Duffy e Ingram [161, 163], a qual fornece um parâmetro de análise macroscópica [120]. Para uma análise de propriedade química ácido-base em vidros (ternários) usa-se:

$$\Lambda_{Duffy} = (1 - x_{Li_2O} - y_{MoO_3})\Lambda_{TeO_2} + x_{Li_2O}\Lambda_{Li_2O} + y_{MoO_3}\Lambda_{MoO_3} \quad , \quad (09)$$

em que x_{Li_2O} e y_{MoO_3} são frações molares e $\Lambda_{TeO_2} = 0,4054$, $\Lambda_{Li_2O} = 1,1538$ e $\Lambda_{MoO_3} = 0,4839$ os valores de basicidade óptica de cada óxido constituinte do vidro. Os valores de basicidade óptica de cada óxido são calculados através de [159, 168]:

$$\Lambda_{M_mO_n} = \frac{0,75}{x_M - 0,25} \quad , \quad (10)$$

em que M_mO_n representa o óxido (no caso deste trabalho os óxidos TeO_2 , Li_2O e MoO_3) e x_M é o valor da eletronegatividade de Pauling para o respectivo óxido sendo calculado, sendo x_M do óxido TeO_2 igual a 2,1, do MoO_3 igual a 1,8 e para o Li_2O igual a 0,9 [159, 160]. Os valores de Λ_{Duffy} são mostrados na Tabela 8. A análise desta equação, é quantitativa, e portanto, é uma análise empírica. Ela deve ser comparada com outros parâmetros experimentais; uma vez que, ela relaciona-se com os valores de basicidade óptica média de unidades com BO’s e NBO’s.

Observa-se, na Tabela 8, que os valores de Λ_{Duffy} , em cada grupo, diminuem em função da composição. Segundo a definição de Duffy, óxidos com valores inferiores $\sim 0,5$ são considerados óxidos ácidos e, os superiores a $\sim 0,7$ são básicos. Contudo, valores próximos a 0,6 são considerados óxidos anfotéricos³ [159]. Neste sentido, considera-se que as amostras TLM702505, TLM603010, TLM602020, TLM502525 e TLM402040 são anfotéricas e o restante considera-se vidros óxidos

³ De acordo com a Teoria de ácido-base é a substância que pode se comportar como um ácido ou como uma base dependendo do reagente. Se estiver na presença de um ácido, comporta-se como base; se estiver na presença de uma base comporta-se como ácido.

ácidos. Os vidros anfotéricos mencionados anteriormente relacionam-se pela característica de terem altas concentrações de Li_2O entre $20 \geq x \leq 30 \text{ mol}\%$.

O parâmetro Λ não é apenas a escala do comportamento ácido-base em vidros, mas também elucida tanto uma representação estrutural como correlação entre os fenômenos das propriedades físicas dos mesmos.

4.7.2 Polarizabilidade eletrônica

Outro parâmetro que caracteriza o caráter iônico ou covalente de um material é a polarizabilidade eletrônica. Esse parâmetro torna-se útil para correlacionar diversas propriedades, por exemplo: absorção óptica no UV-Vis, propriedade dielétricas, estabilidade química, entre outros [150].

De acordo com as regras de Fajan [160], para se aumentar os valores de polarizabilidade eletrônica seguem para as situações de: pequenos íons positivos (cátions), um grande íon negativo (ânion) e grandes cargas de qualquer íon [10, 160]. O tipo de ligação depende do efeito que o íon exerce [160]: os íons positivos (cátions) atraem os elétrons do íon negativo (ânion) e que ao mesmo tempo repele o núcleo, e, portanto, distorce ou polariza o íon negativo. Se o grau de polarização é muito pequeno, as ligações são amplamente iônicas. Se o grau de polarização é grande, então o caráter é covalente. Neste sentido, os elétrons são atraídos do íon negativo para o positivo resultando numa alta concentração de elétrons entre os dois núcleos dos átomos [160].

O cálculo da polarizabilidade eletrônica média de íons óxidos ($\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda)$) pode ser correlacionado com os valores de índice de refração (n_λ). Neste trabalho, foi realizada as medidas de (n_λ) em dois comprimentos de onda $\lambda = 594$ e 633 nm . (os resultados bem como a discussão do comportamento dos mesmos se encontram no apêndice B) Além disso, a estimativa também leva em conta os valores de ρ_g de cada composição, e também os valores de V_M (ambos os valores estimados com relação à imersão em água destilada). Portanto, para o cálculo de $\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda)$ foi usada a seguinte expressão [30, 40, 86, 120, 138, 139, 150, 155, 161, 162]:

$$\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda) = \left[\left(\frac{V_M}{2,52} \right) \frac{(n_\lambda^2 - 1)}{(n_\lambda^2 + 2)} - \sum_i^3 \alpha_i \right] \frac{1}{N_{O^{2-}}} \quad (11)$$

Onde $\sum_{i=A,B,C}^3 \alpha_i = (1 - x_{\text{Li}_2\text{O}} - y_{\text{MnO}_3})p\alpha_A + rx_{\text{Li}_2\text{O}}\alpha_B + ty_{\text{MnO}_3}\alpha_C$ é o somatório das polarizabilidades molares dos cátions constituintes do vidro (sendo $\alpha_A = \alpha_{\text{TeO}_2} =$

$1,595 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_B = \alpha_{Li_2O} = 0,024 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e , $\alpha_C = \alpha_{MoO_3} = 0,169 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) [150], p , r e t representam o número de cátions ($p = 1$, $r = 2$ e $t = 1$, para Te^+ , Li^+ e Mo^+ , respectivamente); $N_{O^{2-}} = (1 - x_{Li_2O} - y_{MoO_3})q + x_{Li_2O}s + y_{MoO_3}u$ é a fração molar (em *mol%*), onde q , s e u representam o número de íons de oxigênio ($q = 2$, $s = 1$ e $u = 3$, para o óxido TeO_2 , Li_2O e MoO_3 , respectivamente). Os valores calculados de $\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda)$ estão listados na Tabela 7.

Combinando tanto o comportamento dos valores de n_λ como de $\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda)$ com as mudanças estruturais já discutidas nos dados de espectroscopia Raman e FTIR, observa-se um comportamento análogo ao relatado por Jose e colaboradores [121]. Dependendo do sistema vítreo, os valores de polarizabilidade diminuem consideravelmente [121]. Porém, nas amostras TLM, a influência no aumento dos valores de n_λ e de $\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda)$ são em detrimento da adição de MoO_3 . Quando comparamos com o vidro de TeO_2 -puro o qual possui predominantemente ligações covalentes entre unidades TeO_4 com um par de elétrons isolados), ao adicionarmos óxidos modificadores deveria ocorrer a quebra, alongamento e torções nas ligações do tipo $Te - O$. Neste sentido aumenta-se a quantidade de NBOs na rede, ou seja, aumento de ligações iônicas negativas. O que entra em acordo com Abdel-Baki [10] em que se há aumento da polarizabilidade é pelo fato de aumentar a quantidade de cargas negativas associadas aos NBOs.

A deslocação do par de elétrons é mais pronunciada quando ocorre a transformação da unidade estrutural TeO_4 em TeO_{3+1} do que para TeO_3 . Uma vez que, a unidade TeO_{3+1} forma-se mais pronunciadamente em detrimento da ação dos íons de Li^+ criando um NBO. E por repulsões eletrostáticas a mudança de coordenação das estruturas MoO_4 e MoO_6 também influenciam no comportamento dos valores de polarizabilidade. Então a unidade TeO_{3+1} influencia mudanças significativas nos valores de $\alpha_{O^{2-}}(n_\lambda)$ muito mais expressivamente do que unidades TeO_3 , visto que TeO_{3+1} tem polarizabilidade menor que TeO_3 . Este resultado reafirma a variação estrutural discutida anteriormente (seção 4.4 e 4.5) na qual ocorre a diminuição de unidades estruturais TeO_3 com NBO e aumento de unidades TeO_{3+1} por consequência do aumento de ligações do tipo $Te_{(curto)} - O - Mo$.

Seguindo a ordem de classificação mencionada por Dimitrov [150], a categoria das amostras TLM está no grupo dos óxidos metais de transição cuja polarizabilidade está entre 2 e 3 Å^3 . A unidade com um elevado número de

coordenação, no caso do vidro TLM as unidades de MoO_6 , influencia na redução dos valores de $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ pelo fato que os vários íons óxidos (O^-) relacionados a unidade estrutural MoO_6 reduzem a intensidade do campo no cátion Mo^{6+} desta unidade.

Tabela 7 - Valores de polarizabilidade média dos íons óxidos em função do índice de refração ($\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$) nos comprimentos de onda $\lambda = 594$ e 633 nm, respectivamente.

Grupo	Amostra	$\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ (\AA^3)	
		$\lambda = 594$ nm	$\lambda = 633$ nm
	TeO_2 – puro	3,48***	3,457***
G80	TLM802000	$3,02 \pm 0,02$	$2,94 \pm 0,03$
	TLM801010	$2,96 \pm 0,05$	-
	TLM800020	-	$2,88 \pm 0,03$
G70	TLM702505	$2,84 \pm 0,02$	$2,85 \pm 0,02$
	TLM701515	$2,91 \pm 0,01$	$2,82 \pm 0,02$
	TLM700525	-	$2,82 \pm 0,02$
	TLM690031	$2,88 \pm 0,03$	$2,77 \pm 0,01$
G60	TLM603010	$2,46 \pm 0,04$	$2,455 \pm 0,007$
	TLM602020	$2,77 \pm 0,02$	$2,66 \pm 0,02$
	TLM601030	-	$2,73 \pm 0,02$
	TLM590536	$2,79 \pm 0,02$	$2,69 \pm 0,01$
G50	TLM502525	$2,64 \pm 0,02$	-
	TLM501535	-	$2,46 \pm 0,02$
	TLM491041	$2,69 \pm 0,02$	$2,61 \pm 0,02$
G40	TLM402040	-	$2,418 \pm 0,004$
	TLM391546	$2,49 \pm 0,02$	$2,472 \pm 0,004$

* Valores de Al-Ani [107]

** Não foi possível realizar medidas

*** Valor calculado a partir dos dados retirados da literatura

FONTE: o autor

Observa-se que $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$, em ambos os comprimentos de onda, a tendência é de aumentar quando se substitui Li_2O por MoO_3 e mantém-se fixo TeO_2 . Em contrapartida, a energia de *band gap* (E_g) tem um comportamento inverso. Tanto os valores de $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ como E_g estão abaixo do valor do vidro TeO_2 -puro e o comportamento está de acordo com a literatura, ou seja, se há um aumento nos valores de n_λ , então, haverá aumento nos valores de $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ e a energia de *band Gap* (E_g) deverá ter um comportamento inverso.

Segundo a literatura [138], os valores de Λ diminuem se os valores de V_M decrescem [138]. O que não ocorre nas amostras TLM, uma vez que, já foi mencionado anteriormente os valores de V_M dependem fortemente do raio atômico

dos átomos constituintes do vidro. No caso, os raios entre os átomos de Te e Mo são muito semelhantes entre si. E, portanto, os valores de $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ e Λ estão intimamente ligados os efeitos da nuvem eletrônica afetada pela ação de repulsões eletrostáticas dos cátions. Neste sentido, $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ também correlaciona-se com a Λ .

Para se efetuar a comparação da basicidade com outros parâmetros experimentais, é possível ainda calcular os valores de basicidade óptica em função dos valores de índice de refração ($\Lambda_n(n_\lambda)$). Alguns autores assumem que o cálculo de $\Lambda_n(n_\lambda)$ tende a dar valores mais “reais”, já que este é determinado a partir dos valores experimentais [120]. Neste sentido, a equação utilizada comumente na literatura é [137, 138, 159, 168]:

$$\Lambda_n(n_\lambda) = 1,67 \left[1 - \frac{1}{\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)} \right] \quad . \quad (12)$$

Para a determinação dos valores de $\Lambda_n(n_\lambda)$ leva-se em consideração os valores de $\alpha_{O^{-2}}(n_\lambda)$ das amostras vítreas. Os valores de $\Lambda_n(n_\lambda)$ são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de Basicidade óptica teórica de Duffy (Λ_{Duffy}), Basicidade óptica em função do índice de refração (Λ_n)

Grupo	Amostra	Λ_{Duffy}	Λ_n	
			$\lambda = 594 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
	TeO ₂ – puro	0,4054*	1,19*	1,19*
G80	TLM802000	0,5551	1,116 ± 0,008	1,10 ± 0,02
	TLM801010	0,4881	1,11 ± 0,03	-
	TLM800020	0,4211	-	1,09 ± 0,02
G70	TLM702505	0,5964	1,081 ± 0,009	1,086 ± 0,009
	TLM701515	0,5294	1,096 ± 0,009	1,079 ± 0,009
	TLM700525	0,4624	-	1,077 ± 0,009
	TLM690031	0,4297	1,09 ± 0,02	1,068 ± 0,006
G60	TLM603010	0,6377	0,991 ± 0,02	0,990 ± 0,005
	TLM602020	0,5708	1,068 ± 0,009	1,04 ± 0,01
	TLM601030	0,5038	-	1,06 ± 0,01
	TLM590536	0,4711	1,07 ± 0,01	1,051 ± 0,007
G50	TLM502525	0,6121	1,04 ± 0,01	-
	TLM501535	0,5451	-	0,99 ± 0,01
	TLM491041	0,5124	1,05 ± 0,01	1,03 ± 0,01
G40	TLM402040	0,5865	-	0,979 ± 0,002
	TLM391546	0,5537	1,00 ± 0,01	0,994 ± 0,003

* Valor calculado a partir dos dados retirados da literatura

FONTE: o autor

Comparando os valores de Λ_{Duffy} e $\Lambda_n(n_\lambda)$ é observado uma concordância. Os valores de $\Lambda_n(n_\lambda)$, uma vez que, podem ser considerados os valores “reais”, estão acima de 0,7, revelando um vidro mais básico e com mais ligações covalentes. Mas em ambos os casos os valores diminuem com o aumento da concentração de MoO_3 . O comportamento de diminuição nos valores de basicidade indica diminuição de cargas negativas nos átomos de Oxigênios, e assim, segundo a literatura diminuindo as ligações covalentes entre cátions e oxigênios [10]. Isto deve ser atribuído pela baixa concentração de NBO's com o aumento concomitante do teor de MoO_3 em substituição de Li_2O . Ou seja, o vidro é mais polimerizado como confirmado nos resultados de Raman e FTIR (seção 4.4 e 4.5, respectivamente).

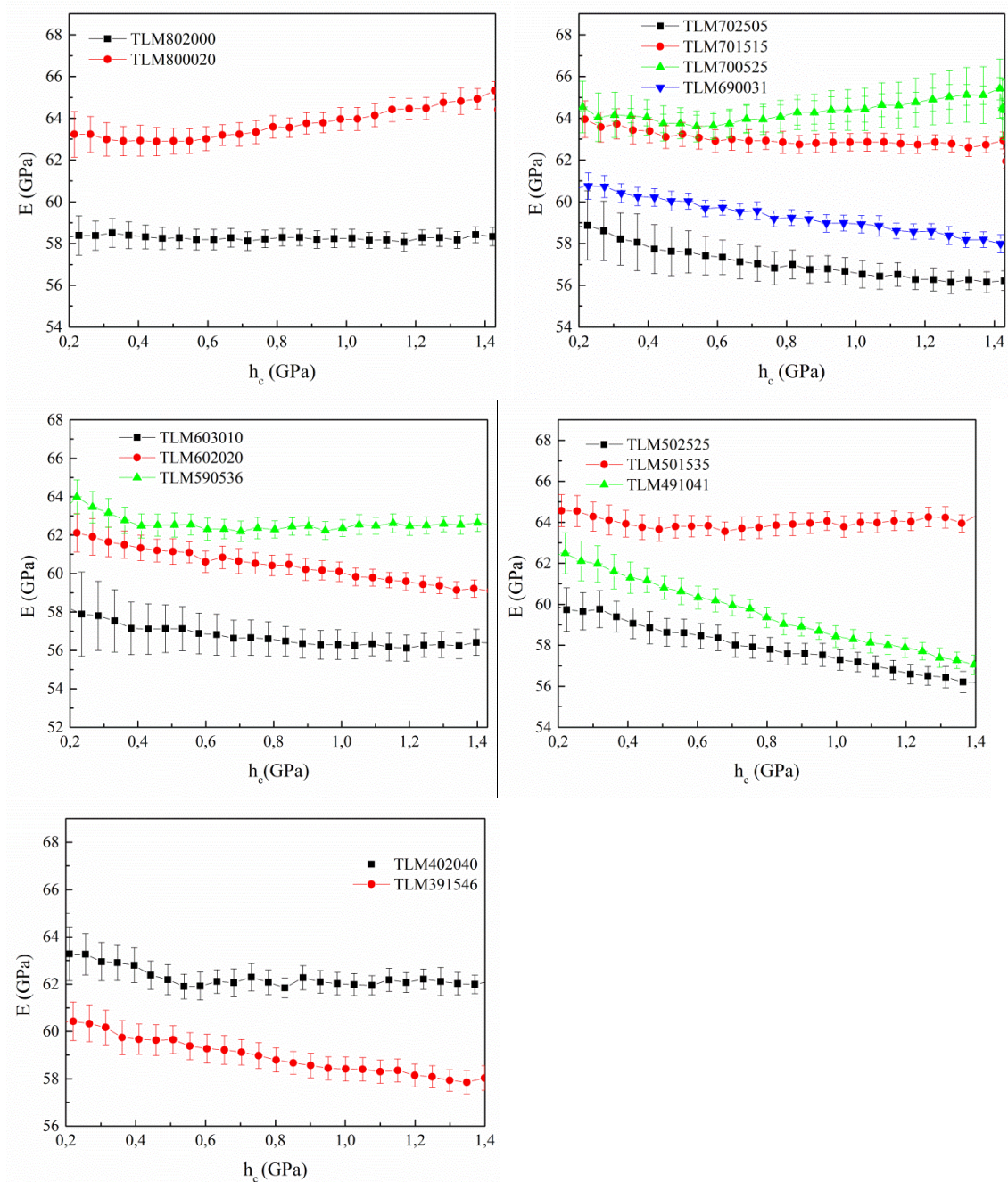
4.8 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Segundo Sourì [25, 87], os testes de indentação são uma excelente maneira de estudar a deformação estrutural dos vidros. A determinação das propriedades mecânicas como os valores de módulo elástico e até mesmo razão de Poisson ajudam na seleção precisa de vidros mais fortes para possíveis aplicações [140]. Foi realizada ensaios de indentação instrumentada para a caracterização de propriedades mecânicas em todas as amostras TLM vítreas. Nestes ensaios foram determinados os valores de Dureza (**H**) e módulo elasticidade (**E**), os quais são apresentados na Tabela 9.

Os valores de **E** de vidros teluretos tem sido estudado tanto em função da temperatura como da pressão. Neste sentido os resultados indicam comportamento contrastante em vidros à base de sílica (a maioria apresenta comportamento anômalo) [169]. El-Mallawany [169] destaca que o número de coordenação determina as características elásticas dos vidros. Nas Figura 34 e 35 observa-se que o grupo G80 e G40 possuem comportamentos inversos com a adição de MoO_3 tanto nos valores de **E** como em **H** em função da composição. Isto é, os valores de **E** tendem a aumentar e os valores de **H** tendem a diminuir em função da composição. Portanto, com maior quantidade de MoO_3 reduz a **H** do vidro e aumenta **E**. Neste sentido, usando os argumentos de mudança estrutural, antes das mudanças de coordenação o comportamento de **E** e **H** são diferentes. Neste sentido, segundo Sourì [140], pode-se dizer que pelo fato de haver menos espaço entre os átomos a deformação será maior. Somente com valores acima de $y = 35 \text{ mol}\%$ há uma

redução nos valores de **H** e **E**. A Figura 34 mostra o comportamento de **E** em função da composição.

Figura 34 – Comportamento do módulo elástico em função da composição

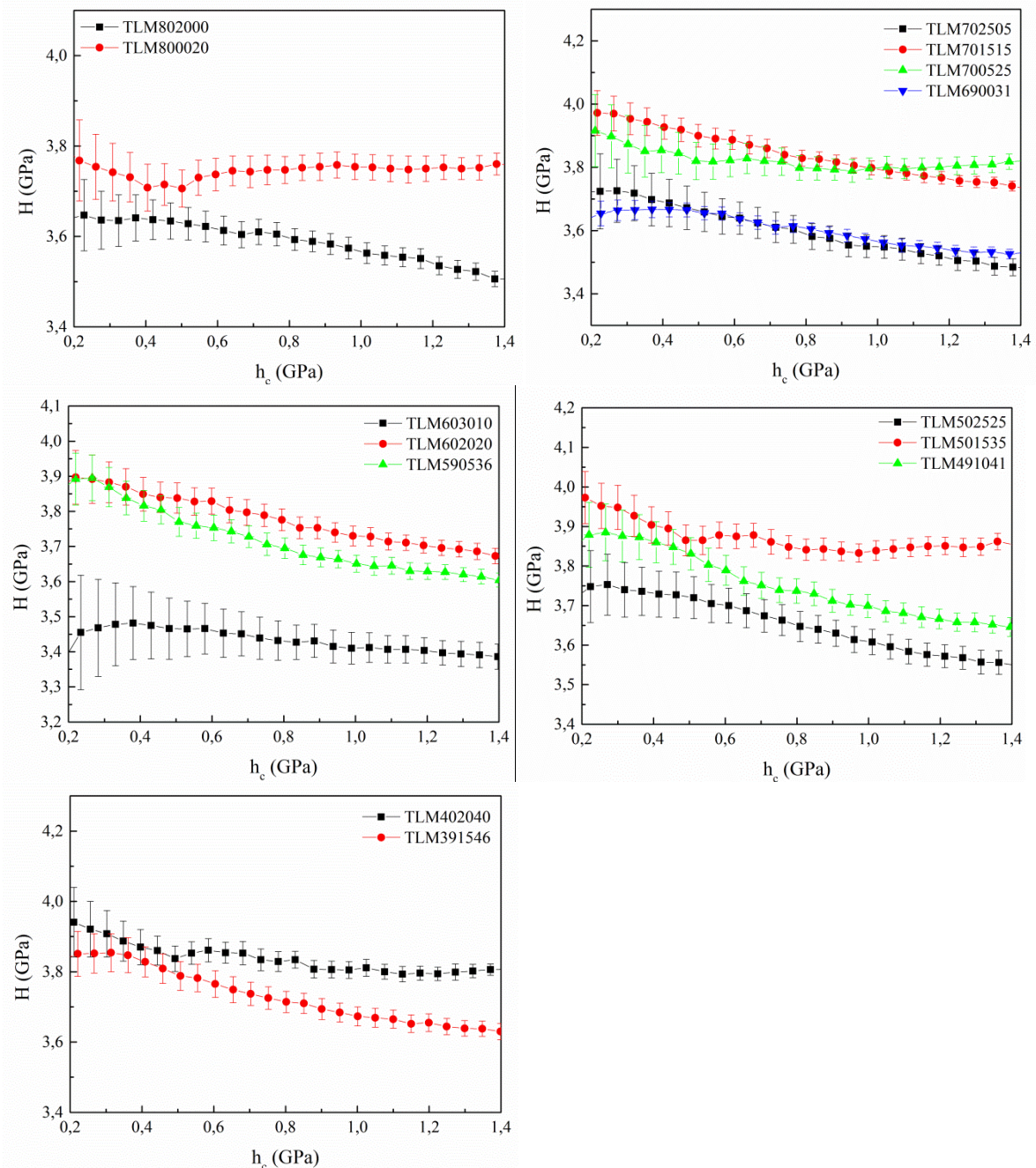


FONTE: o autor

Uma vez que, o limiar de rigidez para vidros teluretos com óxidos alcalinos possui uma composição crítica, em $x_{critica} = 18 \text{ mol\%}$; acima deste valor o vidro tende a ter dureza mais baixa. Segundo Kato [170], um vidro com maior densificação apresenta maior resistência à trinca, e, portanto, maior dureza. Porém, nas amostras

TLM, observa-se o contrário. Abaixo da composição crítica, prevalece uma rede rígida e dependente da composição. Portanto, o deslocamento dos átomos, a partir da sua posição de equilíbrio, depende de um *cost strain energy* (energia de tensão gasta). A Figura 35 mostra o comportamento da dureza em função da composição.

Figura 35 – Comportamento da dureza das amostras vítreas em função da composição



FONTE: o autor

Se a estrutura do vidro não é rígida, então ele contém um maior número de átomos com NBO em função da composição. No caso das amostras TLM, a estrutura não sendo rígida é por consequência da redução da densidade [25, 87],

como observa-se nas amostras com $x > 15 \text{ mol\%}$. Observa-se os valores de **H** nas amostras TLM700525 e TLM690031 são idênticas. Isso se deve ao fato de que a quantidade de MoO_3 é muito próxima (entre as amostras) e a quantidade de Li_2O é muito baixa em TLM700525, o que indica que baixas quantidades de Li_2O não altera diretamente a **H** do material, mas sim o tamanho do raio atômico dos átomos constituintes do sistema vítreo que influenciam nos valores de densidade.

4.9 PULSO ECO

A técnica de pulso eco ultrassônico é um dos métodos mais precisos para se investigar a microestrutura e caracterização das propriedades mecânicas [09, 25, 87]. As propriedades elásticas estão relacionadas com as propriedades microscópicas, ou seja, das características de empacotamento atômico [87]. Os parâmetros elásticos de um material podem ser descritos como a razão de tensão aplicada e a tensão produzida pelo corpo (no caso deste trabalho a amostra vítrea). Na técnica de pulso eco, uma onda incidente é gerada a partir de um transdutor em contato direto com a amostra. Assim as ondas longitudinais e transversais incidentes podem ser transmitidas no material ao longo da sua espessura. Estas são refletidas para frente e para trás nas duas superfícies plano-paralelas. Quando a onda refletida atinge a superfície superior e é recebida pelo transdutor, um sinal de eco é obtido, a medida que as ondas de ultrassom se refletem entre as superfícies. No entanto, as amplitudes dos sinais de eco diminuem gradualmente com o tempo devido a atenuação do ultrassom [25, 87].

Para a determinação do coeficiente de Poisson de todas as amostras, parte-se por auferir as velocidades longitudinais (V_L) e transversais (V_T), em temperatura ambiente, pelas seguintes equações, respectivamente:

$$V_L = \frac{2 \times 10^3 L}{\Delta t_T} \quad (13)$$

e

$$V_T = \frac{2 \times 10^3 L}{\Delta t_L} \quad , \quad (14)$$

em que Δt_T e Δt_L são o tempo da velocidade da onda transversal e longitudinal, respectivamente; L é a altura (espessura) da amostra [09, 25, 87]. Os valores de V_L e V_T são mostrados na Tabela 9. Observa-se que os valores de V_L e V_T tendem a diminuir na substituição de Li_2O por MoO_3 com TeO_2 fixo. Quando mais íons ocupam

posições intersticiais, ocorre o enfraquecimento da estrutura e conseqüentemente reduzindo a rigidez do vidro [23]. E por essa razão ocorre a diminuição da velocidade. Outro fator que pode alterar a velocidade é o tamanho do raio atômico dos cátions constituintes do vidro. Conforme observa-se na Tabela 9, com o acréscimo de óxido de MoO₃ ocorre a diminuição nas velocidades longitudinais e transversais. Esses resultados estão de acordo com os dados de D.E.O. e V_O.

A partir destes dados é possível calcular o valor de coeficiente de Poisson (ν):

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (15)$$

Os valores de ν flutuam entre 0,23 a 0,25 e são mostrados na Tabela 9. Disso, é possível calcular os valores de módulo elasticidade (determinado por pulso eco) E_{eco}, a partir de:

$$E_{eco} = \frac{V_L^2 \rho_g (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu} \quad (16)$$

Tabela 9 – Valores de dureza (H), módulo elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν) velocidade longitudinal (V_L), velocidade transversal (V_T) e módulo elasticidade determinado a partir da técnica pulso eco (E_{eco}).

Amostra	H (GPa)	E (GPa)	ν	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E _{eco} (GPa)
TLM802000	3,53 ± 0,02	58,3 ± 0,4	0,23 ± 0,01	3606,56	2146,3	56,26 ± 0,02
TLM800020	3,64 ± 0,02	64,2 ± 0,5	0,24 ± 0,03	3308,70	1926,6	48,65 ± 0,01
TLM702505	3,50 ± 0,03	56,3 ± 0,5	0,23 ± 0,02	3278,69	1951,2	44,30 ± 0,01
TLM701515	3,76 ± 0,02	62,8 ± 0,4	0,23 ± 0,01	3313,56	1955,0	46,62 ± 0,01
TLM700525	3,71 ± 0,02	64,4 ± 0,5	0,24 ± 0,01	3162,50	1851,2	43,30 ± 0,02
TLM690031	3,54 ± 0,02	58,3 ± 0,4	0,23 ± 0,01	3196,72	1902,4	45,16 ± 0,02
TLM603010	3,40 ± 0,04	56,3 ± 0,7	0,23 ± 0,01	3297,49	1957,4	42,21 ± 0,03
TLM602020	3,70 ± 0,02	59,5 ± 0,4	0,23 ± 0,01	3439,66	2046,2	48,72 ± 0,01
TLM601030	-*	-*	0,23 ± 0,02	3227,27	1918,9	44,39 ± 0,03
TLM590536	3,62 ± 0,02	62,5 ± 0,5	0,24 ± 0,01	3287,04	1929,3	45,04 ± 0,02
TLM502525	3,57 ± 0,03	56,6 ± 0,5	0,25 ± 0,01	4484,55	2578,9	74,96 ± 0,02
TLM501535	3,55 ± 0,02	61,6 ± 0,5	0,23 ± 0,02	3043,48	1794,9	37,52 ± 0,02
TLM491041	3,66 ± 0,02	57,6 ± 0,5	0,25 ± 0,02	3392,86	1948,7	45,04 ± 0,03
TLM402040	3,68 ± 0,01	63,4 ± 0,5	0,24 ± 0,01	3513,89	2051,4	47,01 ± 0,01
TLM391546	3,64 ± 0,02	58,2 ± 0,5	0,23 ± 0,01	3453,39	2037,5	46,17 ± 0,01

*Não foi possível efetuar a medida devido à quebra da amostra

FONTE: o autor

Os valores de módulo elasticidade E_{eco} estão abaixo dos obtidos por indentação instrumentada, mas tendem a terem o mesmo comportamento em função da composição. A tendência de diminuição das velocidades ultrassônicas

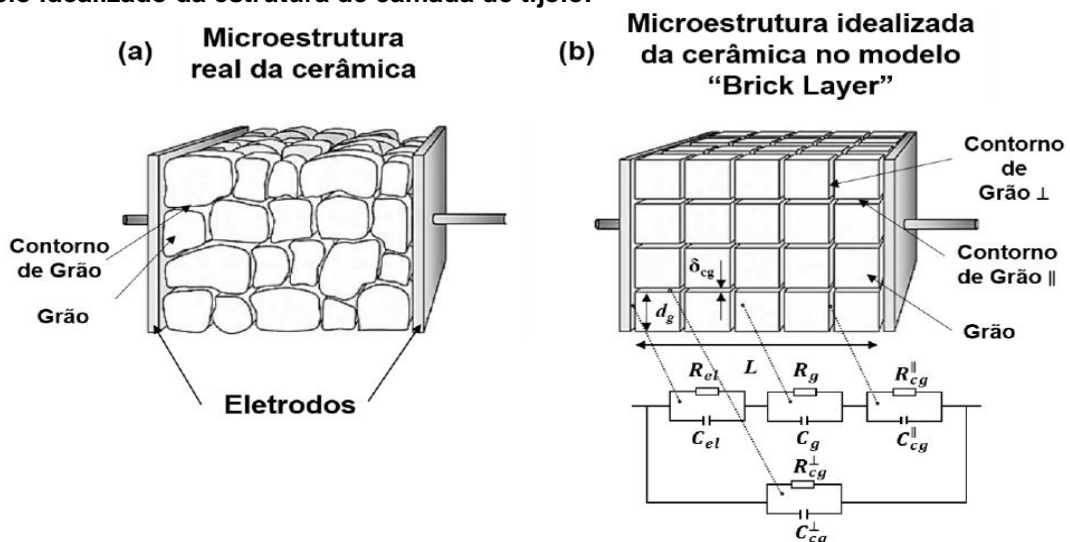
pode ser atribuída à diminuição da rigidez da rede do vidro. Deve-se destacar que vidros com baixo T_g possuem E relativamente altos e vice versa [25, 87]. Ou seja, valores acima de $y = 35 \text{ mol\%}$ apresentam redução nos valores de E_{eco} por influência das mudanças de coordenação na rede.

4.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A adição de metais de transição em vidros teluretos aprimora as propriedades ópticas não lineares e aumenta a condutividade elétrica, para aplicações optoeletrônicas. Tal aprimoramento é devido à influência dos diferentes estados de oxidação destes íons na estrutura [24]. Neste sentido, pode-se classificar que todos os elementos metais de transição são bons condutores elétricos e térmicos [10, 24].

Um modelo para interpretação dos mecanismos de condução é o modelo de camadas de tijolos (Figura 36). Nesse modelo, os grãos são considerados justapostos e homogêneos, sendo envoltos por uma segunda fase, no caso o contorno de grão, que por natureza é bloqueante da condução elétrica. Contudo, esse modelo falha ao considerar as contribuições discretas, levando a formação de dois semicírculos bem distintos [171].

Figura 36 – Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e em (b) o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo.



FONTE: Grzebielucka [171]

Da Figura 36, L é a espessura da amostra, d_g é o tamanho do grão e δ_{cg} é a espessura do contorno de grão. Os índices: el representa a interface eletrodo-cerâmica, g representa o grão, cg representa o contorno de grão, C_{cg}^\perp representa o

contorno de grão perpendicular às interfaces dos eletrodos e C_{cg}^{\parallel} representa o contorno de grão paralelo às interfaces dos eletrodos. Quando os sistemas reais são analisados, observa-se que os semicírculos não são perfeitos em razão da proximidade dos tempos de relaxação dos processos, pois a distribuição de grãos e contornos de grãos não seguem o arranjo ideal do modelo de camada de tijolos.

Para a caracterização das propriedades elétricas das amostras TLM foi realizada a Espectroscopia de Impedância. A impedância é representada em um plano complexo, no qual, a parte real ($Z'(\omega)$) tem correspondência resistiva do material e a imaginária ($Z''(\omega)$) a capacitiva. Para se determinar os valores de impedância complexa, usou-se a equação:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad , \quad (17)$$

em que $Z^*(\omega)$ é a impedância complexa em função da frequência da tensão aplicada (ω) [171]. A equação 17 mostra a dependência da parte real e da parte imaginária da impedância, isto é, em função da resistividade elétrica e capacitância do material.

Além da impedância $Z^*(\omega)$, outras grandezas podem ser determinadas pela Espectroscopia de Impedância, sendo elas: o módulo (M), a admitância (Y), a permissividade (ϵ), a condutividade (σ) e a resistividade (ρ_e). Para determinação destas grandezas segue suas respectivas equações. Para o módulo:

$$M^* = i \cdot \omega \cdot C_0 \cdot Z^* \quad , \quad (18)$$

onde $C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{L}$, em que ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8,8541878176 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), A é área da secção reta da região aplicada do campo (área do eletrodo) e L é a espessura (altura) da amostra [171]. O ajuste dos resultados é inversamente proporcional à espessura da amostra e diretamente proporcional a área de contato do eletrodo. Para determinarmos a admitância utiliza-se [171]:

$$Y^* = Z^{*-1} \quad . \quad (19)$$

Para a permissividade elétrica:

$$\epsilon^* = i \cdot \omega \cdot C_0 \cdot (Z^*)^{-1} \quad . \quad (20)$$

Para a condutividade elétrica:

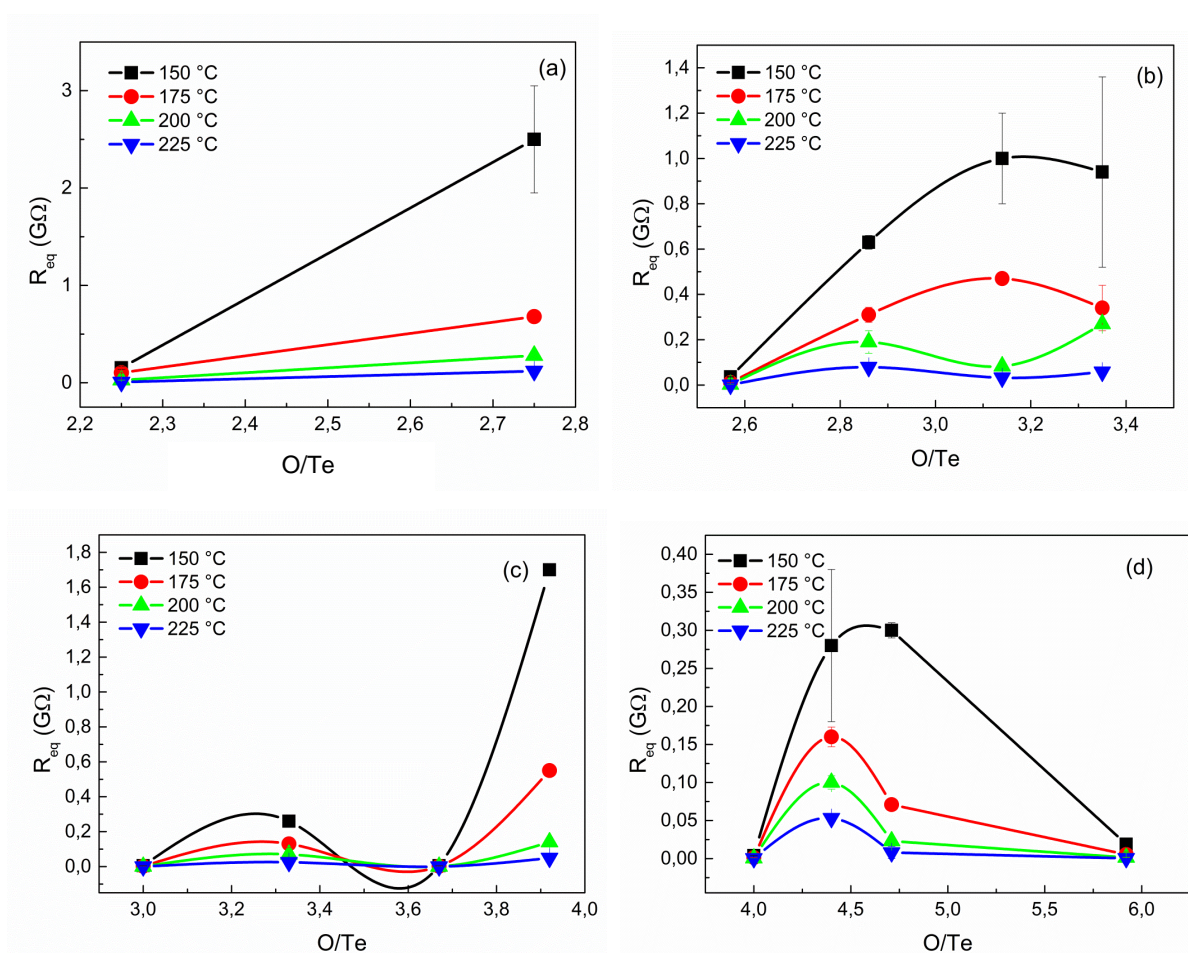
$$\sigma^* = \frac{Y^* \cdot C_0}{\epsilon_0} \quad . \quad (21)$$

Para a resistividade elétrica:

$$\rho_e^* = \frac{Z^* \cdot C_0}{\epsilon_0} \quad . \quad (22)$$

A análise dos dados experimentais são em um diagrama num plano complexo representado em semicírculos, como mostra a Figura 38. É possível determinar os parâmetros de resistência R (diâmetro do semicírculo no eixo $Z'(\omega)$, eixo das abscissas) e capacitância C (raio do semicírculo no eixo $Z''(\omega)$, eixo das ordenadas) que levam a estimativa das quantidades físicas mencionadas anteriormente [171]. O comportamento dos valores de R são mostrados na Figura 37 e os valores de capacitância na Figura 39.

Figura 37 - Comportamento dos valores de Resistência (R) para os grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60 e (d) G50 e G40.



FONTE: o autor

Na Figura 37 observa-se que ocorre aumento nos valores de resistência em função da temperatura e composição até $x \leq 20 \text{ mol}\%$. Com $x > 20 \text{ mol}\%$ há uma tendência de constância e depois aumento abrupto no grupo G60 (Figura 37 c) e baixos valores para a amostra TLM391541 (Figura 37 d). Isso pode estar relacionado com as mudanças de coordenação mencionadas seções anteriores.

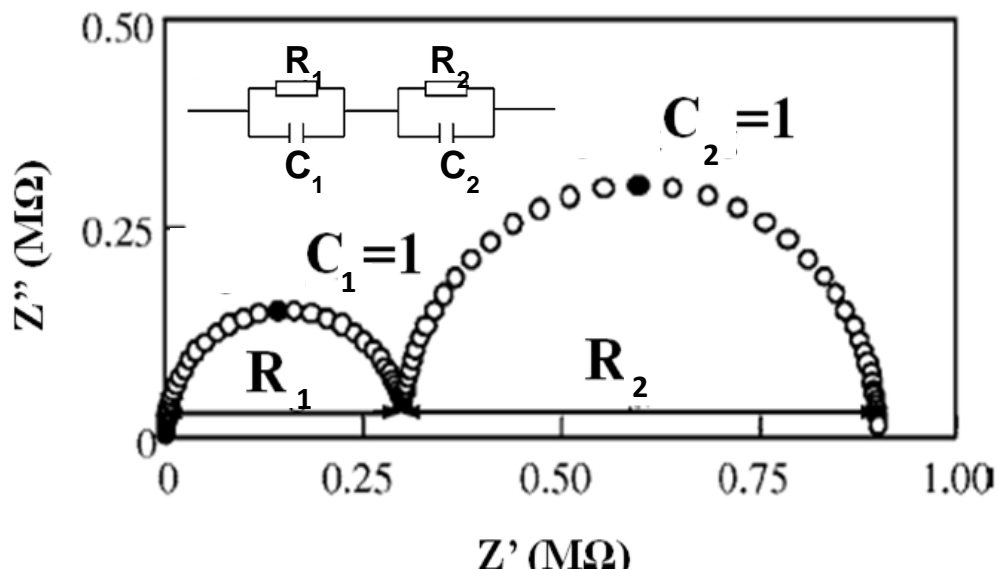
As medidas levam em consideração um circuito **RC** simples equivalente paralelo a cada amostra em sua respectiva temperatura. Na prática, a maioria das amostras não exibem o comportamento ideal de Debye como é mostrado na Figura 38. Pelo contrário, os arcos são mais achatados com os seus centros deslocados abaixo do eixo real.

Normalmente, para modelar os dados de espectroscopia de Impedância não ideal, a capacitância é substituída pelo elemento de fase constante (*Constant Phase Element* – CPE) [171]. Um CPE tem uma impedância (Z_{CPE}^*) definida como:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad , \quad (23)$$

em que Q representa uma pseudo-capacitância e n o defasamento do semicírculo do comportamento ideal. O valor de n varia entre 0 e 1, sendo o valor 1 onde o CPE se comporta como um capacitor normal.

Figura 38 – Esquema de um espectro de impedância idealizado



FONTE: Adaptado de Grzebielucka [171]

A capacitância real **C** pode ser obtida em relação à pseudo-capacitância Q . Para isso utiliza-se as frequências de medida (ω_0):

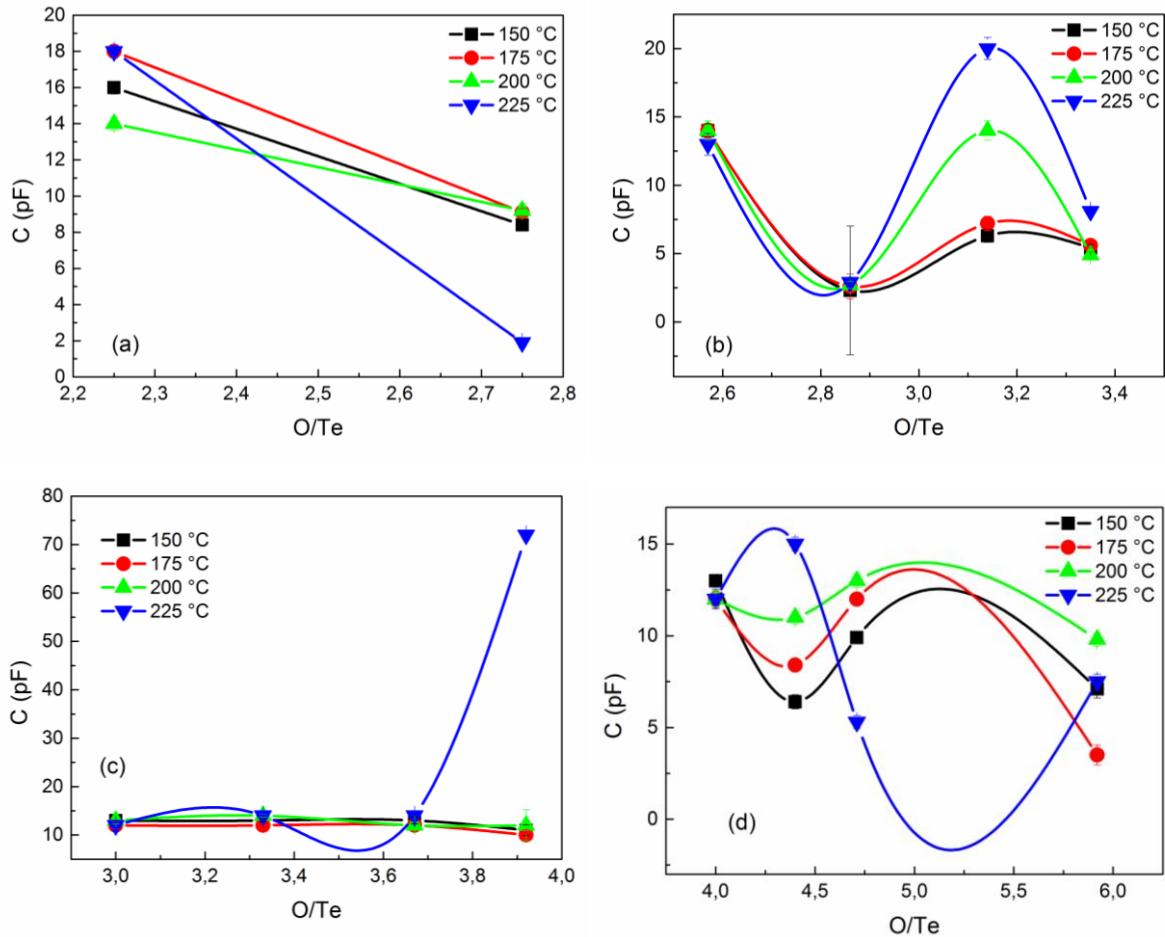
$$\omega_0 = \frac{1}{(RC)^{\frac{1}{n}}} \quad , \quad (24)$$

e uma vez que ω_0 depende da capacitância real C ($\omega_0^{-1} = RC$), ela pode ser obtida a partir de Q e n pela equação:

$$C = R \left(\frac{1-n}{n} \right) Q \left(\frac{1}{n} \right) \quad . \quad (25)$$

Os valores de C são mostrados na Tabela 10 e o comportamento na Figura 39.

Figura 39 - Comportamento dos valores de capacitância (C) para os grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60 e (d) G50 e G40.



FONTE: o autor

Na Figura 39 observa-se um comportamento anômalo, porém com tendência dos valores de capacitância C diminuírem em função de temperatura e composição. Mas as amostras TLM700525 e TLM501535 (Figura 39 c e d, respectivamente) destacam-se por possuírem capacitâncias aumentando com o aumento da temperatura. A amostra TLM590536 (Figura 39 c) é a amostra com a maior capacitância. O que implica que altas concentrações de MoO_3 m vidros teluretos promovem vidros com maior capacitância, isto é, com $y \geq 25 \text{ mol}\%$.

Pode-se observar na Figura 41 que todos os resultados de espectroscopia de impedância das amostras TLM possuem comportamentos similares ao exemplo na Figura 38. Em cada temperatura um semicírculo para cada amostra, exceto pelo não aparecimento do segundo semicírculo. Uma vez que o sinal é perdido em baixas frequências por conta da perda de sinal no eletrodo.

A resistência é identificada como o ponto de interseção com o eixo real. Na interface real entre o eletrodo e a amostra, os defeitos relacionados à superfície influenciam nos dados. Isto é, devido aos múltiplos contatos pontuais, os quais produzem “resistência de espalhamento” e *gaps* de ar na capacitância dos eletrodos. Já o semicírculo, pouco visível em baixas frequências, é atribuído aos efeitos de contato, uma vez que, as amostras são finamente polidas e eletrodepositadas [129].

A diminuição de capacitância (**C**) e resistência (**R**) é em função da temperatura em que as amostras são submetidas. Para a análise, foram “plotadas” quatro temperaturas (150, 175, 200 e 225 °C) e seus respectivos espectros. Temperaturas abaixo de 150 °C não demonstram comportamentos congruentes, e valores acima de 225 °C atinge o valor de T_g das amostras e com isso a amostra inicia-se o processo de amolecimento, portanto, impossibilitando medidas sem destruir a amostra.

É possível observar que dentre todos os planos de impedância, os melhores resultados foram obtidos principalmente nas temperaturas acima de 150 °C. A partir dessa temperatura foi possível observar semicírculos claros. Provavelmente, a quantidade de interstícios na rede esteja aumentando em função da temperatura e isto influencie na condução, ou seja, aumentando a condutividade nas amostras. A condutividade pode então estar intimamente ligada mais à mobilidade dos átomos de Li na rede.

Também é possível calcular a condutividade, neste sentido necessita ser ajustado em função da espessura (L) da amostra e área (A) do eletrodo [171]. Então a equação de condutividade elétrica fica:

$$\sigma^* = \frac{1}{R_{el}} \frac{L}{A} \quad (26)$$

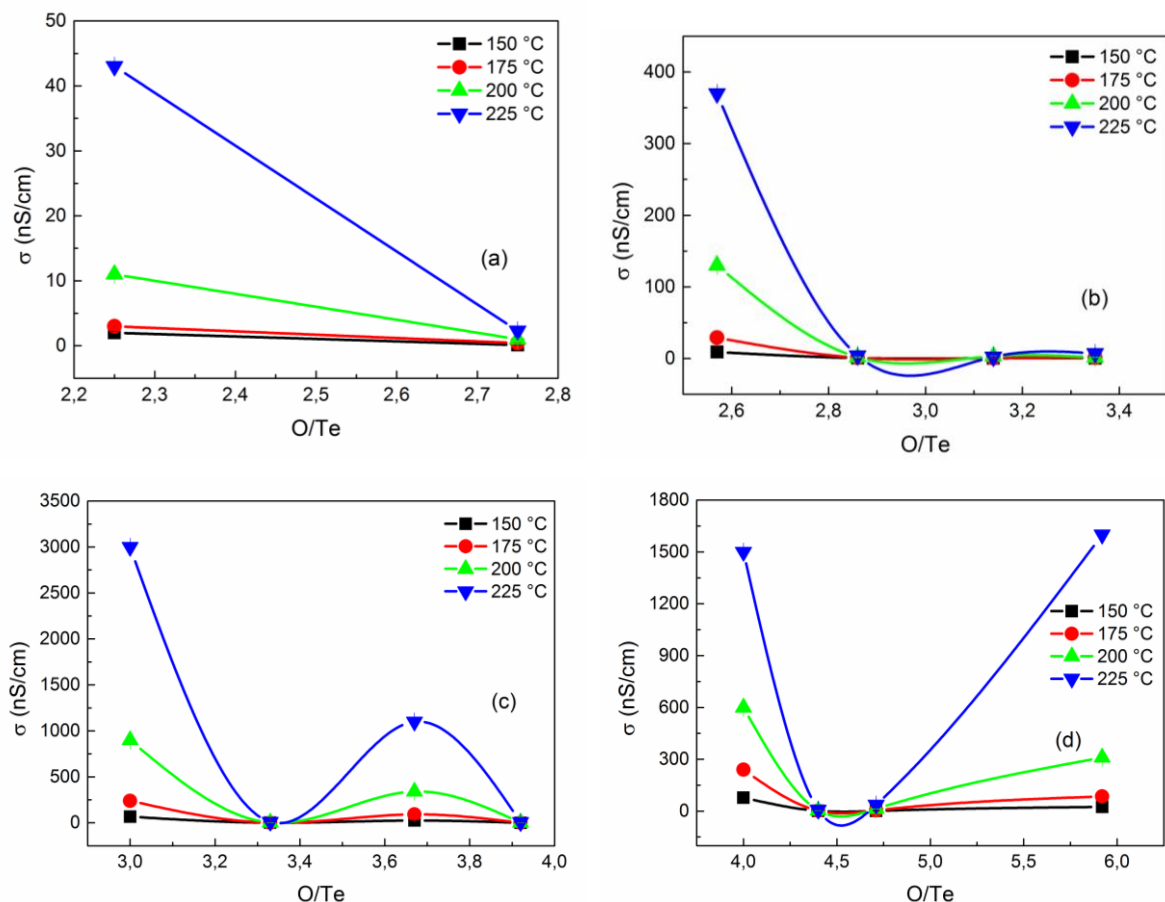
O comportamento dos valores de condutividade em função da temperatura de todos os grupos é mostrado na Figura 40. Os valores de condutividade tendem a diminuir com o aumento de MoO_3 e terem altos valores com $x > 15 \text{ mol\%}$. É possível observar isso pronunciadamente nas amostras TLM802000, TLM702505, TLM603010, TLM501535 e TLM391536 com o aumento da temperatura. As outras amostras possuem valores baixos e constantes entre suas composições. O que pode indicar que a mudança de coordenação está influenciando diretamente nos valores de condutividade. Ou seja, a maior quantidade de unidades de TeO_{3+1} sem NBO e unidade de MoO_6 promovem maior condutividade elétrica nos vidros

teluretos. Reforçando os argumentos discutidos nas seções 4.4 e 4.5 para espectroscopia Raman e FTIR, respectivamente.

No caso deste trabalho, onde vidros possuem uma estrutura amorfa, ou seja, de ordem de curto alcance, todos os resultados demonstraram somente um arco de semicírculo. Isto é, somente o valor da resistência elétrica R_{el} da amostra entre os eletrodos. O comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura é mostrado na Figura 42 e os valores estão listados na Tabela 10.

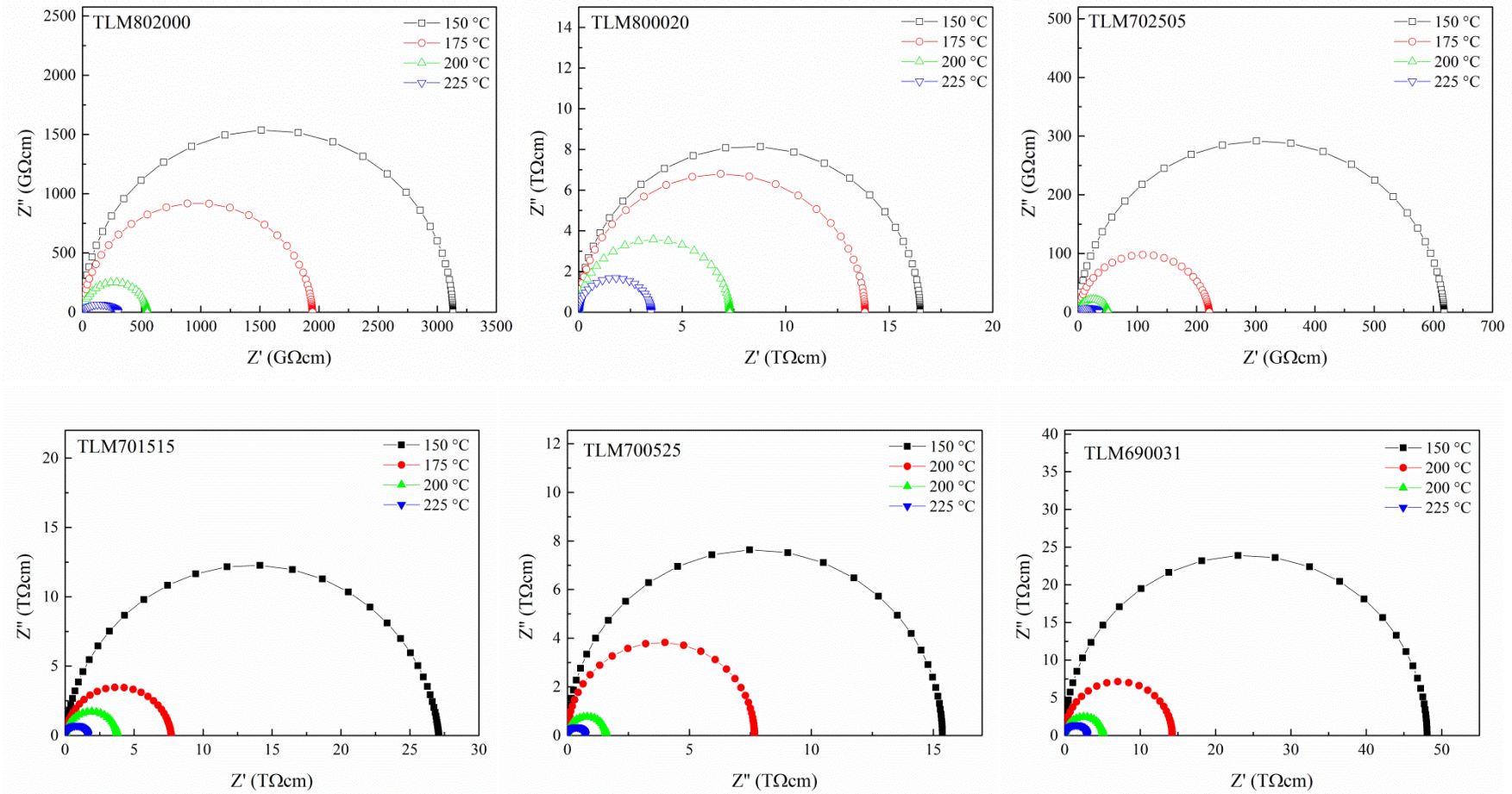
A condutividade elétrica é um processo termicamente ativador e segue a equação de Arrhenius. O parâmetro físico da condutividade elétrica pode ser obtido pela extrapolação da parte reta do $\ln(\sigma \cdot T)$ contra $1/T$ [02]. Neste sentido, é obtido, do produto $\sigma \cdot T$ na ordenada em escala logarítmica versus $1/T$ na abscissa, uma reta cujo coeficiente angular é a energia de ativação E_a . Os valores de E_a são mostrados na Tabela 10 e o comportamento na Figura 43.

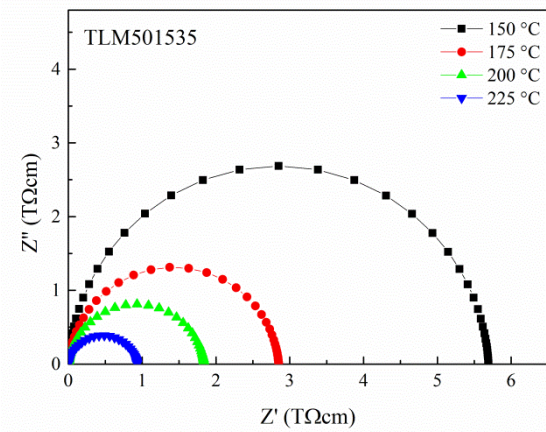
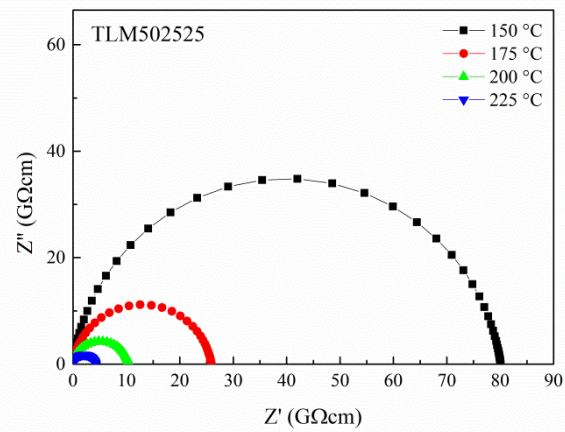
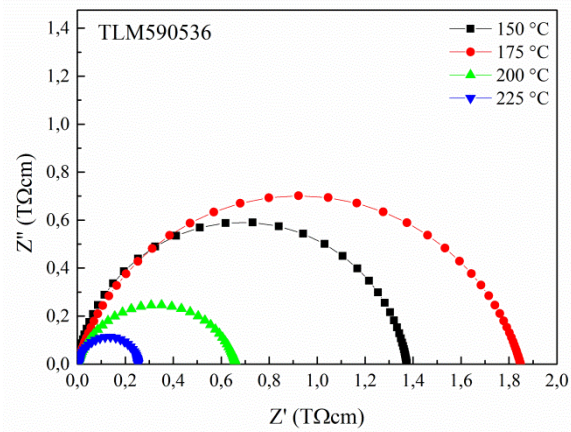
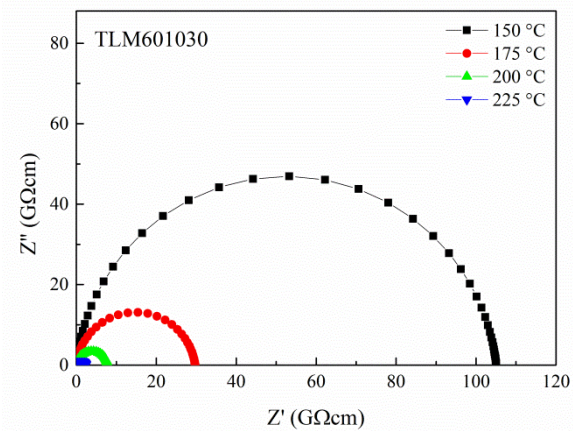
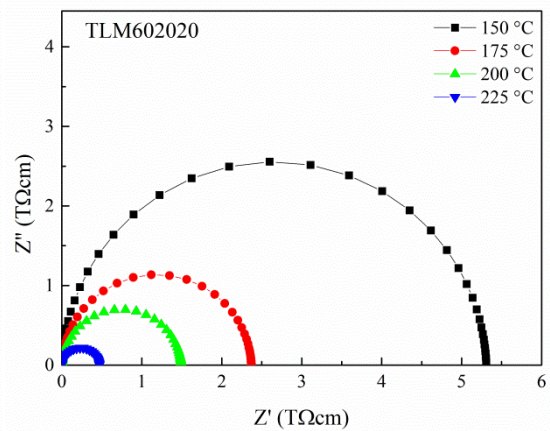
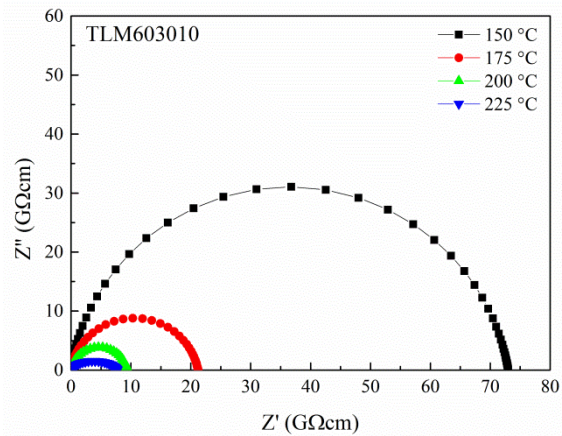
Figura 40 - Comportamento dos valores de condutividade (σ) em função da composição e temperatura para os grupos: (a) G80, (b) G70, (c) G60 e (d) G50 e G40.

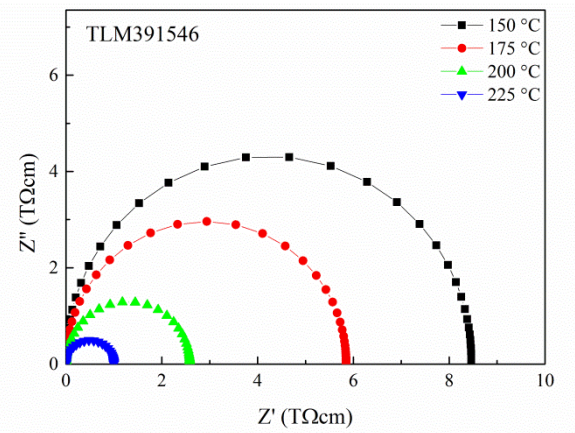
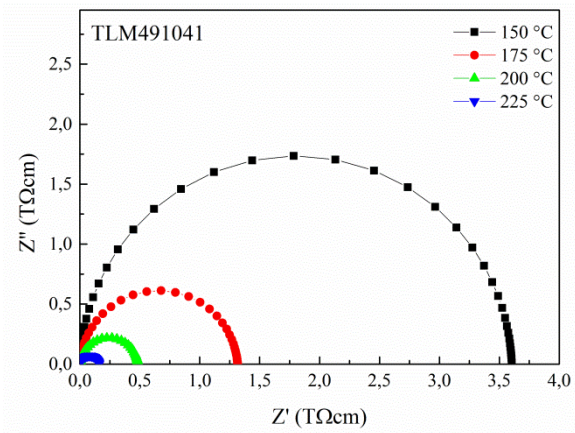


FONTE: o autor

Figura 41 – Espectro de Impedância normalizados pela espessura da amostra e área do eletrôdo.

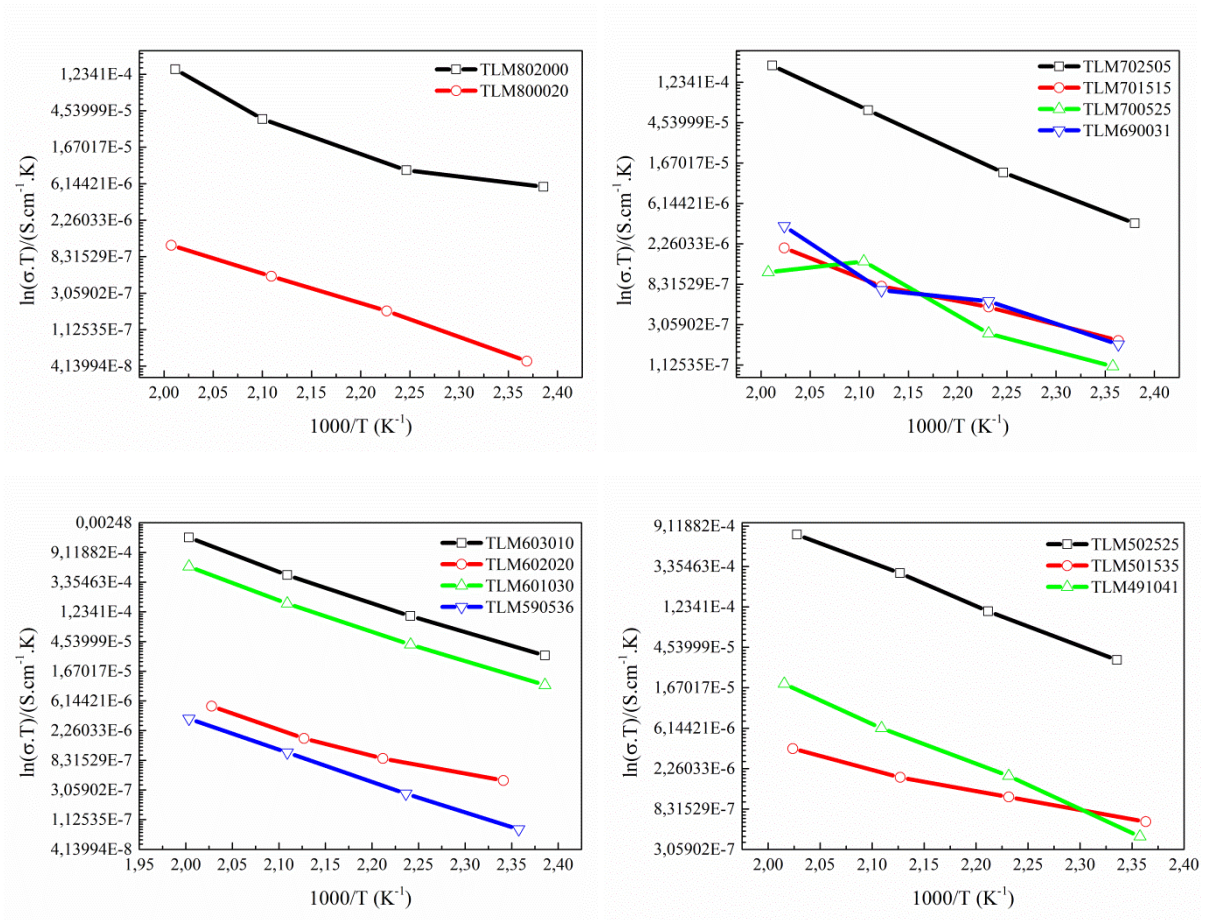






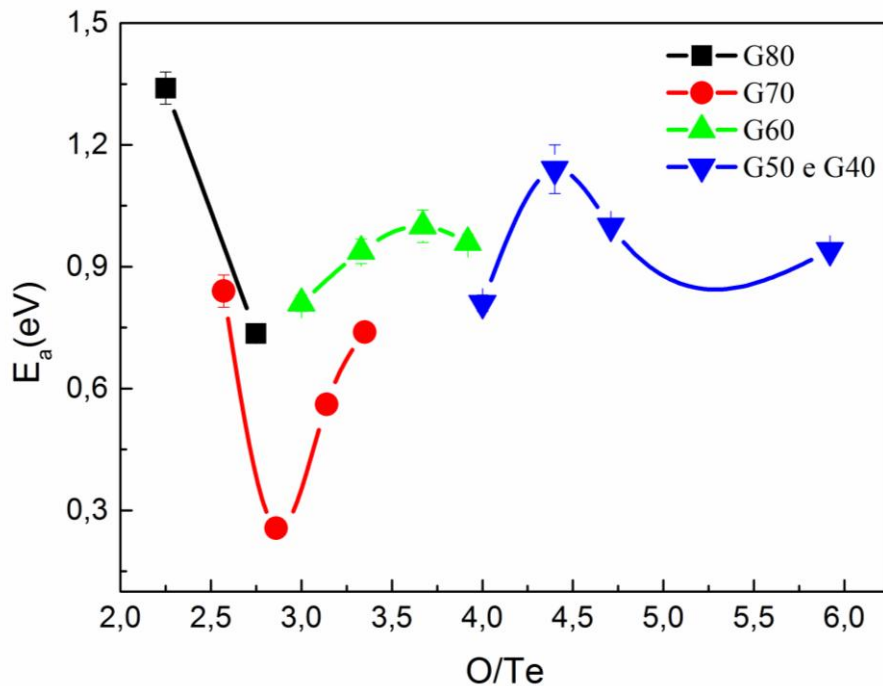
FONTE: o autor

Figura 42 – Comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura



FONTE: o autor

Figura 43 - Comportamento dos valores de Energia de ativação de todas as amostras.



FONTE: o autor

É possível observar, na Figura 42, que em função da concentração de MoO_3 ocorre um aumento de três ordens de grandeza entre as amostras. Em temperaturas mais baixas, observa-se o comportamento resistivo das amostras e o comportamento capacitivo é mais pronunciado em temperaturas mais altas. O caráter das amostras com maior concentração de MoO_3 é resistivo. Por outro lado, o caráter capacitivo é observado nas amostras com alta concentração de Li_2O .

Segundo a literatura [02, 48, 53, 75, 128, 129, 141], a condutividade dos vidros binários TM aumenta com o teor de MoO_3 . Segundo Elkholy e El-Mallawany [128], aumenta muito lentamente até $\approx 350\text{K}$. Acima dessa temperatura o aumento da condutividade é mais pronunciado. Isso pode ser devido ao salto de elétrons sendo controlados pelo campo elétrico, bem como a energia de excitação térmica a baixas temperaturas, e as transições de banda a banda ou *hopping over* de barreiras em altas temperaturas. Ainda segundo Elkholy e El-Mallawany [128], quando o átomo de Te é substituído por um átomo de Mo no tetraedro de TeO_4 , o número de oxigênios não ligados (NBO) aumenta. Por conseguinte, aumenta a cauda de banda de condução. Isso resulta no aumento de condutividade em vidros com alto teor de átomos de Mo. A intensidade de corrente nestes vidros, após aplicação de tensão fixa permanece constante com o tempo. Isso implica que a condução elétrica desses vidros são de natureza eletrônica.

Tabela 10 - Valores de Resistência elétrica (R_{el}), Capacitância (C), Condutividade (σ) e Energia de ativação (E_a) em função das temperaturas 150, 175, 200 e 225 °C, respectivamente, para cada composição vítrea.

Grupo	Amostra	Temperatura (± 2 °C)	R_{el} (G Ω)	C (pF)	σ (nS/cm)	E_a (eV)
G80	TLM802000	150	$0,15 \pm 0,02$	$16,0 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	$1,340 \pm 0,04$
		175	$0,103 \pm 0,005$	$18,0 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,2$	
		200	$0,0271 \pm 0,0006$	$14,0 \pm 0,3$	$11,0 \pm 0,2$	
		225	$0,00722 \pm 0,00008$	$18,0 \pm 0,4$	$43,0 \pm 0,5$	
	TLM800020	150	$2,5 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,3$	$0,111 \pm 0,004$	$0,735 \pm 0,008$
		175	$0,68 \pm 0,02$	$9,1 \pm 0,2$	$0,42 \pm 0,003$	
		200	$0,280 \pm 0,002$	$9,2 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$	
		225	$0,120 \pm 0,003$	$1,9 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$	
	TLM702505	150	$0,036 \pm 0,001$	$14,0 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,5$	$0,84 \pm 0,04$
		175	$0,0111 \pm 0,0002$	$14,0 \pm 0,5$	$29,0 \pm 0,5$	
		200	$2,5 \times 10^{-3} \pm 2,4 \times 10^{-5}$	$14,0 \pm 0,7$	$130,0 \pm 1,3$	
		225	$8,7 \times 10^{-4} \pm 5,4 \times 10^{-6}$	$13,0 \pm 0,8$	$370,0 \pm 2,5$	
G70	TLM701515	150	$0,63 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,5$	$0,256 \pm 0,002$
		175	$0,31 \pm 0,03$	$2,6 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,8$	
		200	$0,19 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,5$	
		225	$0,08 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,6$	
	TLM700525	150	$1,0 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,1$	$0,561 \pm 0,008$
		175	$0,47 \pm 0,01$	$7,2 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	
		200	$0,083 \pm 0,005$	$14,0 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,2$	
		225	$0,032 \pm 0,002$	$20,0 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,4$	
	TLM690031	150	$0,94 \pm 0,42$	$5,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$0,739 \pm 0,009$
		175	$0,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	
		200	$0,271 \pm 0,005$	$4,9 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,4$	
		225	$0,058 \pm 0,002$	$8,1 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,4$	
G60	TLM603010	150	$5,3 \times 10^{-3} \pm 6,2 \times 10^{-5}$	$13,0 \pm 0,7$	$67,0 \pm 0,8$	$0,81 \pm 0,02$
		175	$1,5 \times 10^{-3} \pm 1,2 \times 10^{-5}$	$12,0 \pm 0,7$	$240,0 \pm 2,1$	
		200	$4,0 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-6}$	$13,0 \pm 0,7$	$900,0 \pm 5,2$	
		225	$1,2 \times 10^{-4} \pm 8,9 \times 10^{-7}$	$12,0 \pm 0,5$	$3,0 \times 10^3 \pm 22,0$	

		150	0,26 ± 0,03	13,0 ± 0,3	0,98 ± 0,12	
	TLM602020	175	0,13 ± 0,02	12,0 ± 0,4	1,9 ± 0,4	0,938 ± 0,03
		200	0,071 ± 0,002	14,0 ± 0,3	3,7 ± 0,1	
		225	0,025 ± 0,008	14,0 ± 0,4	10,0 ± 0,4	
		150	0,005 ± 0,002	13,0 ± 0,7	25,0 ± 1,5	
	TLM601030	175	1,4x10 ⁻³ ± 3,6x10 ⁻⁵	12,0 ± 0,7	92,0 ± 4,2	1,00 ± 0,04
		200	3,8x10 ⁻⁴ ± 1,4x10 ⁻⁵	12,0 ± 0,7	340,0 ± 8,0	
		225	1,2x10 ⁻⁴ ± 1,4x10 ⁻⁶	14,0 ± 1,0	1100 ± 5,3	
		150	1,70 ± 0,02	11,0 ± 1,1	0,20 ± 0,05	
	TLM590536	175	0,55 ± 0,02	10,0 ± 1,1	0,6 ± 0,1	0,96 ± 0,02
		200	0,142 ± 0,003	12,0 ± 3,2	2,3 ± 1,5	
		225	0,049 ± 0,007	7,2 ± 1,0	6,7 ± 1,9	
		150	4,0x10 ⁻³ ± 4,7x10 ⁻⁵	13,0 ± 0,3	78,0 ± 1,0	
	TLM502525	175	1,3x10 ⁻³ ± 1,3x10 ⁻⁵	12,0 ± 0,4	240,0 ± 2,5	0,81 ± 0,02
		200	5,1x10 ⁻⁴ ± 3,7x10 ⁻⁶	12,0 ± 0,4	600 ± 4,4	
		225	2,1x10 ⁻⁴ ± 1,4x10 ⁻⁶	12,0 ± 0,5	1500,0 ± 8,1	
		150	0,3 ± 0,1	6,4 ± 0,4	1,4 ± 0,5	
G50	TLM501535	175	0,16 ± 0,01	8,4 ± 0,2	2,5 ± 0,2	1,14 ± 0,06
		200	0,101 ± 0,009	11,0 ± 0,3	3,9 ± 0,3	
		225	0,053 ± 0,003	15,0 ± 0,4	7,5 ± 0,7	
		150	0,32 ± 0,01	9,9 ± 0,2	1,0 ± 0,1	
	TLM491041	175	0,071 ± 0,003	12,0 ± 0,3	4,2 ± 0,2	1,00 ± 0,01
		200	0,023 ± 0,006	13,0 ± 0,3	13,0 ± 0,3	
		225	8,1x10 ⁻³ ± 1,4x10 ⁻⁴	5,3 ± 0,3	37,0 ± 0,7	
		150	-	-	-	
	TLM402040	175	-	-	-	-
		200	-	-	-	
		225	-	-	-	
G40		150	0,019 ± 0,002	7,1 ± 0,5	24,0 ± 0,2	
	TLM391546	175	0,005 ± 0,003	3,5 ± 0,5	85,0 ± 0,2	
		200	0,0015 ± 0,0001	9,8 ± 0,3	310,0 ± 0,1	
		225	2,9x10 ⁻⁴ ± 2,8x10 ⁻⁵	7,5 ± 0,4	1600,0 ± 0,3	

FONTE: o autor

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foram preparados vidros do sistema $(1-x-y) \text{TeO}_2 - x\text{Li}_2\text{O} - y \text{MoO}_3$ pelo método de *melt quenching* em atmosfera de ar. Observamos variação na coloração em função do acréscimo de MoO_3 e Li_2O : amarelo (para altas concentrações de Li_2O), âmbar (para mesmas proporções de $\text{Li}_2\text{O}/\text{MoO}_3$) e amostras mais escuras (marrom, para quantidades altas de MoO_3). Amostras com $x > 25 \text{ mol}\%$ e $y > 46 \text{ mol}\%$ apresentaram tendência a cristalização e/ou higroscopia.

Dos resultados de Espectroscopia Raman, os vidros com baixa quantidade Li_2O , contém pronunciadamente unidades de MoO_4 ligadas a unidades de TeO_{3+1} com um NBO. E acima de $x = 20 \text{ mol}\%$ ocorreu a formação de unidades MoO_6 ligadas a unidades TeO_{3+1} com um NBO. Atribuímos esse comportamento a formação de ligações do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$, uma vez que o efeito da adição de MoO_3 é aumentar as unidades TeO_{3+1} . Isso indica que a quantidade de NBOs na estrutura está diminuindo devido a formação desta nova ligação. Portanto, está acontecendo uma transposição de $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ para $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$. Isto também é observado nos resultados de FTIR. Portanto, MoO_3 é um óxido intermediário na matriz.

O aumento dos valores de ρ_g , V_m e D.E.O. dos vidros TLM e o comportamento inverso de V_o indica que há aumento do número de átomos de oxigênios numa região de curto alcance, contudo, ocorre a diminuição do espaçamento intersticial, respectivamente. A substituição de TeO_2 por MoO_3 leva a concluir que o aumento dos valores destes parâmetros é influenciado pelo raio atômico dos átomos de Mo.

Pelos dados de calorimetria exploratória diferencial observamos que a facilidade de vitrificação tende a um limiar em composição (como pode ser visto o surgimento do pico de temperatura de cristalização na amostra TLM391546 nos resultados de DSC). Com a ideia de transposição dos NBO's pode-se dizer que a nova ligação $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ está transformando o vidro telureto em vidro molibdotelureto uma vez que novas unidades de MoO_6 e MoO_4 estão sendo inseridas na matriz vítrea, aumentando a amorficidade estrutural (característica vítrea). Uma vez que, a energia interna da rede diminui, por influência de quebras e distorções na rede causados pelos átomos de Li, como consequência, criação de espaços intersticiais. Porém, a presença de um óxido metal de transição MoO_3 influencia diretamente na simetria da rede vítrea. E por esta razão aumenta a

polimerização da rede e influencia diretamente nos valores de T_g e no aumento de ΔT . Amostras com $y \geq 35 \text{ mol\%}$ de MoO_3 reduzem ΔT . Concentrações com 40 mol\% de TeO_2 tendem a manter constantes T_x e T_c mesmo com a troca de Li_2O por MoO_3 .

Por espectroscopia no UVVis foi possível observar um deslocamento para o vermelho, diminuindo a energia de *band gap* com a adição de MoO_3 e Li_2O . Esse comportamento foi relacionado com a formação de ligações do tipo $\text{Te} - \text{O} - \text{Mo}$ e $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$. Isso provoca uma maior polimerização estrutural (ou seja, a estrutura está cada vez mais densa, condensada) com a ação dos átomos de Mo transpondo NBO's e os diminuindo na rede vítrea. Neste sentido, a energia necessária para conduzir um elétron da camada de valência para a camada de condução terá de ser maior para uma rede mais polimerizada. Ou seja, é necessária mais energia para o salto dos elétrons em uma rede com maior quantidade de BO's. A diminuição nos valores de $\alpha_{0^{-2}}(n_\lambda)$ e da energia de *band Gap* (E_g) estão de acordo com a literatura. O comportamento de $\alpha_{0^{-2}}$ pode ser atribuído ainda a maior formação de unidades TeO_{3+1} a qual possui maior polarizabilidade média do que as unidades de TeO_4 e TeO_3 .

Conclui-se que das propriedades mecânicas os valores de E tendem a aumentar e os valores de H tendem a diminuir em função da composição. Portanto, maior quantidade de MoO_3 reduz a dureza do vidro e aumenta o módulo elasticidade.

Das propriedades elétricas é observado que o caráter das amostras com mais MoO_3 é resistivo em função da composição. Por outro lado, o caráter capacitivo é observado nas amostras com alta concentração de Li_2O . Em temperaturas mais baixas, observa-se o comportamento resistivo das amostras e o comportamento capacitivo é mais pronunciado em temperaturas mais altas. Os valores de condutividade elétrica (σ) e E_a diminuem em função da composição e da temperatura.

A partir dos dados de DRX foi observado que a amostra TLM502525 apresenta picos de cristalização mesmo com o halo característico de amostra vítrea. Também foi observado que depois de algum tempo a amostra apresenta características higroscópicas. Esta amostra pode ser muito mais explorada uma vez que não somente neste resultado, mas em outras análises apresenta propriedades e características diferentes das demais composições.

Os dados experimentais de DSC podem ser melhor explorados com relação à descrição dos comportamentos da cinética de cristalização, assim como foi descrito para o binário TM, no trabalho de Kut [143]. Uma vez que, os vidros TLM tendem a cristalizar em duas etapas distintas: a) com altas concentrações de Li_2O ; b) com altas concentrações de MoO_3 . Aliado a isso, os parâmetros que se obtém do estudo da cinética de cristalização é possível correlacionar comportamentos térmicos com propriedades mecânicas (a saber a fragilidade do material), como é destacado por Aly [131].

As propriedades magnéticas dos vidros contendo óxidos metais de transição promovem informações úteis para os diferentes estados de valência e interações magnéticas entre os íons da matriz vítrea, como é apresentado por Aly [131]. Neste sentido, das propriedades magnéticas é possível ampliar a aplicabilidade dos vidros TLM na eletrônica (por exemplo, no armazenamento de informações magnéticas).

REFERÊNCIAS

- [01] BERTHEREAU, A.; LE LUYER, Y.; OLAZCUAGA, R.; LE FLEM, G.; COUZI, M.; CANIONI, L.; SEGONDS, P.; SARGER, L.; DUCASSE, A. Nonlinear optical properties of some tellurium (IV) glasses. **Materials Research Bulletin**, Pergamon, v. 29, n. 9, p. 933 – 941, 1994.
- [02] PAL, M., HIROTA, K., TSUJIGAMI, Y., SAKATA, H. Structural and electrical properties of MoO₃-TeO₂ glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Institute of Physics Publishing, v. 34, n. 4, p. 459 – 64, 2001.
- [03] NOGUERA, O.; MERLE-MÉJEAN, T.; MIRGORODSKY, A. P.; SMIRNOV, M. B.; THOMAS, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 330, p. 50 – 60, 2003.
- [04] BABU, S. S.; JANG, K.; CHO, E. J.; LEE, H.; JAYASANKAR, C. K. Thermal, structural and optical properties of Eu³⁺ - doped zinc-tellurite glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 40, p. 5767 – 5774, 2007.
- [05] GHOSH, S.; GHOSH, A. Electrical conductivity and relaxation in mixed alkali tellurite glasses. **The journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 126, p. 1 – 5, 2007.
- [06] CHEN, F.; XU, T.; DAI, S.; NIE, Q.; SHEN, X.; ZHANG, J.; WANG, X. Linear and non-linear characteristics of tellurite glasses. **Optical Materials**, Elsevier, v. 32, p. 868 – 872, 2010.
- [07] PEREIRA, R. **Caracterização Estrutural e Elétrica de Vidros Silicatos de Lítio dopados com Nd₂O₃**. 2012, Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Mato Grosso (Instituto de Física), Cuiabá, 2012.
- [08] BILIR, G.; KAYA, A.; CINKAYA, H.; ERYÜREK, G. Spectroscopic investigation of Zinc tellurete glasses doped with Yb³⁺ and Er³⁺ ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 165, p. 183 – 90, 2016.
- [09] ELKHOSHKHANY, N., EL-MALLAWANY, R.; SYALA, E. Mechanical and thermal properties of TeO₂-Bi₂O₃-V₂O₅-Na₂O-TiO₂ glass system. **Ceramics International**, Elsevier, v. 42, n. 16, p. 19218 – 19224, 2016.
- [10] ABDEL-BAKI, M.; EL-DIASTY, F. Optical properties of oxide glasses containing transitions metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Elsevier, v. 10, p. 217 – 229, 2006.
- [11] GOMES JR, J. L. **Correlações Morfológicas Estruturais: Um estudo das propriedades de vidros teluretos do sistema TeO₂-Li₂O-MoO₃ em função da composição**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- [12] NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. 2000, Dissertação (Mestrado

- em Física) – Universidade de São Paulo (Instituto de Física), São Paulo, 2000.
- [13] BRADY, G. W. Structure of tellurium oxide glass. **The Journal of Chemical Physics**. 1957; v. 27, n. 1, p. 300 – 303.
- [14] ÇELIKBILEK, M.; ERSUNDU, A. E.; AYDIN, S. Glass formation and characterization studies in the TeO₂-WO₃-Na₂O system. **Journal of American Ceramics Society**, v. 96, n. 5, p. 1470–6, 2013.
- [15] BABU, S. S.; JANG, K.; CHO, E. J.; LEE, H.; JAYASANKAR, C. K. Thermal, structural and optical properties of Eu³⁺ - doped zinc-tellurite glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 40, p. 5767 – 5774, 2007.
- [16] CAPANEMA, W.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; SANTOS, F. A.; figueiredo, M. S.; SIDEL, S. M.; REYNOSO, V. C. S.; SAKAI, O. A.; MEDINA, A. N.. **The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass**. *Optical Materials*, v. 33 (11): 1569 – 1572, 2011.
- [17] GOMES JR, J. L.; PIAZZETTA, R. L. S.; GONÇALVES, A.; SOMER, A.; CRUZ, G. K.; SERBENA, F. C.; NOVATSKI, A. Correlation between non bridging oxygens and the thermal and optical properties of the TeO₂-Li₂O-MoO₃ glassy system. **Journal of Materials Research**, Cambridge Journals, v. 30, n. 16, p. 2417–2424, 2015.
- [18] GOMES JR, J. L.; GONÇALVES, A.; SOMER, A.; GUNHA, J. V.; CRUZ, G. .K; NOVATSKI, A. Thermal-structural analysis of TeO₂-Li₂O-MoO₃ glasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, p. 1 – 7, 2018.
- [19] SOURI, D.; SHAHMORADI, Y.. Calorimetric analysis of non-crystalline TeO₂-V₂O₅-Sb₂O₃. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 129, n. 1, p. 601–607, 2017.
- [20] EL-MALLAWANY, R. Devitrification and vitrification of tellurite glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 6, n. 1, p. 1-3, 1995.
- [21] PIAZZETTA, R. L. S. **Comportamento óptico e térmico em função da estrutura do sistema vítreo TeO₂-Li₂O-ZnO**. 2015, Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- [22] GONÇALVES, A. **Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema TeO₂-Li₂O-BaO**. 2016, Dissertação (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- [23] EL-MALLAWANY, R. A. Structural Interpretations on tellurite glasses. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 63, p. 109 – 115, 2000.
- [24] GEDIKOGLU, N.; ERSUNDU, A. E.; AYDIN, S.; ERSUNDU, M. Ç.. Crystallization behavior of WO₃ – MoO₃ – TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 501, p. 93 -100, 2018.

- [25] SOURI, D. Ultrasonic velocities, elastic modulus and hardness of ternary Sb-V₂O₅-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 470, p. 112 - 121, 2017.
- [26] BARNEY, E. R.; HANNON, A. C.; HOLLAND, D.; UMESAKI, N.; TATSUMISAGO, M.; ORMAN, R. G.; FELLER, S. Terminal Oxygens in Amorphous TeO₂. **The Journal Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society Publications, v. 4, p. 2312 – 16, 2013.
- [27] BÜRGER, H.; KNEIPP, K.; HOBERT, H.; VOGEL, W. Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO₂-ZnO system. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 151, p. 134 – 142, 1992.
- [28] SOURI, D.; ELAHI, M. Effect of high electric field on the dc conduction of TeO₂-V₂O₅-MoO₃ amorphous bulk material. **Czechoslov Journal of Physics**, v. 56, n. 4, p. 419–25, 2006.
- [29] REBEN, M.; YOUSEF, E.; GRELOWSKA, I.; KOSMAL, M.; SZUMERA, M. Influence of modifiers on the thermal characteristic of glasses of the TeO₂-P₂O₅-ZnO-PbF₂ system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, v. 125, n. 3, p.1279 – 1286, 2016.
- [30] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Optical basicity and chemical bonding of ternary tellurite glasses. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science Technology Part B**. v. 55, n. 1, p. 13–17, 2014.
- [31] KIM, S. H.; YOKO, T.; SAKKA, S. Linear and nonlinear optical properties of TeO₂ glass. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 76, n. 10, p. 2486 – 2490, 1993.
- [32] JAUHARIYAH, M. N. R.; SETYARSIH, W.; YANTIDEWI, M.; MARZUKI A. M. Refractive index measurement of tellurite glasses by using Brewster angle method. **International Seminar on Sensors, Instrumentation, Measurement and Metrology (ISSIMM)**, p. 71–74, 2016.
- [33] NASU, H.; MATSUSHITA, O.; KAMIYA, K.; KOBAYASHI, H.; KUBODERA, K. Third harmonic generation from Li₂O-TiO₂-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 124, n. 2–3, p. 275 – 277, 1990.
- [34] BERKAÏNE, N.; ORHAN, E.; MASSON, O.; THOMAS, P.; JUNQUERA, J. Nonlinear optical properties of TeO₂ crystalline phases from first principles. **Physical Review B**, v. 83, p. 1 – 10, 2011.
- [35] TIKHONOVA, E. L.; LYAKAEV, D. V.; GRISHIN, I. A.; KOTKOVA, A. M.; MARKIN, A. V. Thermodynamic Properties of (TeO₂)_n(MoO₃)_{1-n} Glasses. **Inorganic Materials**, Pleiades Publishing Ltd, v. 53, n. 11, p. 1201–8, 2017.
- [36] MANTOVANI, B. G. **Caracterização espectroscópica e termo-óptica de vidros telureto e aluminato de cálcio dopados com praseodímio**. 2009, Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [37] GONÇALVES, A.; ZANUTO, V. S.; FLIZILOWSKI, G. A. S.; MEDINA, A. N.; HEGETO, F. L.; SOMER, A. GOMES JR, J. L.; GUNHA, J. V.; CRUZ, G. K.;

- JACINTO, C.; ASTRATH, N. G. C.; NOVATSKI, A. Luminescence and upconversion processes in Er^{3+} - doped tellurite glasses. **Journal of Luminescence**, v. 201, p. 110 – 114, 2018.
- [38] MANIKANDAN, N.; RYASNYANSKIY, A; TOULOUSE, J. Thermal and optical properties of TeO_2 -ZnO-BaO glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 358, n. 5, p. 947–51, 2012.
- [39] EL-MALLAWANY, R. A. H.; SIDKY, M.; AFIFI, H. Relaxation phenomena in tellurite glasses. **Journal of Applied physics**, v. 107, p. 1 – 8, 2010.
- [40] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**. v. 45, n. 3, p. 219–250, 2010.
- [41] AHMAD, M. M.; YOUSEF, E. S.; MOUSTAFA, E. S. Dielectric properties if the ternary $\text{TeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ glasses. **Physica B**, v.371, p. 74 – 80, 2006.
- [42] HAMPTON, R. N.; HONG, W.; SAUNDERS, G. A.; EL-MALLAWANY, R. A. The electrical conductivity of pure and binary TeO_2 glasses. **Journal Non-Cristalline Solids**, Elsevier, v. 94, p. 307 – 314, 1987.
- [43] IDALGO, E. **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}$ - 80TeO_2** . 2005, Dissertação (Mestrado em Ciências dos materiais), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- [44] CAPANEMA, W. A. **Um estudo da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007, Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- [45] BAKI, S. O.; TAN, L. S.; KAN, C. S.; KAMARI, H. M.; NOOR, A. S. M.; MAHDI, M. A. Structural and optical properties of Er^{3+} - Yb^{3+} codoped multicomposition TeO_2 -ZnO-PbO- TiO_2 - Na_2O glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 362, p. 156 – 161, 2013.
- [46] HAMPTON, R. N.; COLLIER, I. T.; SIDEK, H. A. A.; SAUNDERS, G. A. The effect of hydrostatic pressure on the dielectric constants, and their temperature dependences, of phosphate and tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 110, p. 213 – 222, 1989.
- [47] KRINS, N.; RULMONT, A.; GRANDJEAN, J.; GILBERT, B.; LEPOT, L.; CLOOTS, R.; VERTRUYEN, B. Structural and electrical properties of tellurovanadate glasses containing Li_2O . **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 177, p. 3147 – 3150, 2006.
- [48] GHOSH, A.; PAN, A. Scaling of the conductivity spectra in ionic glasses: dependence on the structure. **Physical Review Letters**, The American Physical Society, v. 84, n. 10, p. 2188 – 90, 2000.
- [49] BRAUNGER, M. L. **Espectroscopia de impedância em vidros $22\text{Na}_2\text{O}.8\text{CaO}.65\text{SiO}_2.5\text{MO}_2$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce}$) sem e com troca iônica $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$** . 2011, Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) –

Universidade Estadual Paulista (Instituto de Geociências e Ciências Exatas), Rio Claro, 2011.

- [50] STANWORTH, J. E. Tellurite Glasses. **Nature**, v. 169, n. 4301, p. 581 – 582, 1952.
- [51] DIMITRIEV, Y.; KASHCHIEVA, E.; ILIEVA, D. Glass formation and microheterogeneous structure in the B_2O_3 - MoO_3 - Me_nO_m (Me=W, Mn, Cu) systems. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Tecnology Part B**, v. 47, n. 4, p. 435 – 440, 1988.
- [52] ABDEL-KADER, A.; EL-MALLAWANY, R.; ELKHOLY, M. M. dc electrical of tellurite phosphate glasses. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 73, n. 1, p. 75 – 77, 1993.
- [53] ABDEL-KADER, A.; EL-MALLAWANY, R.; ELKHOLY, M. M. Network structure of tellurete phosphate glasses: optical absorption and infrared spectra. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 71 – 74, 1993.
- [54] EL-MALLAWANY, R.; EL-SAYED, A. H.; EL-GAWAD, A. ESR and electrical conductivity studies of $(TeO_2)_{0,95}(CeO_2)_{0,05}$ semiconducting glasses. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 41, p. 87 - 91, 1995.
- [55] SAAD, M.; POULAIN, M. Glass forming ability criterion. **Materials Science Forum**, v. 19, p. 11–18, 1987.
- [56] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OGAWA, S. Structural study of MoO_3 - TeO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, n. 1-2, p. 135–144, 1995.
- [57] TANAKA, K., YOKO, T., YAMADA, H., KAMIYA, K. Structure and ionic conductivity of $LiCl$ - Li_2O - TeO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier Science Publishers, v. 103, p. 250 – 256, 1988.
- [58] YUKIMITU, K.; OLIVEIRA, R.; ARAUJO, E.; MORAES, J. C. S.; AVANCI, L. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. **Thermochimica Acta**. v. 426 n. 1-2, p. 157–161, 2005.
- [59] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A. TONOKAWA, M. Normal Vibrational of Two Polymorphic forms of TeO_2 Crystals and Assignments of Raman Peaks of Pure TeO_2 Glass. **Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi**, v. 97, n. 12, 1435 - 40, 1989.
- [60] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A. Raman spectra of MO - TeO_2 (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 168, p. 106 – 114, 1994.
- [61] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OGAWA, S. Structural study of WO_3 - TeO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 176, p. 105 – 115, 1994.
- [62] CHOWDARI, B. V. R.; TAN, K. L.; CHIA, W. T.; GOPALAKRISHNAN, R. Thermal, electrical and structural characterization of Li_2O - P_2O_5 - MoO_3 glasses. **Solid State Ionics**, v. 40 – 41, p. 684 – 688, 1990.

- [63] CHOWDARI, B. V. R.; TAN, K. L.; LING, F. Synthesis and characterization of $x\text{Cu}_2\text{O} - y\text{TeO}_2 - (1 - x - y)\text{MoO}_3$ glass system. **Solid State Ionics**, v. 113, p. 711 – 721, 1998.
- [64] CUEVAS, R. F.; BARBOSA, L. C.; PAULA, A. M.; LIU, Y.; REYNOSO, V. C. S.; ALVES, O. L.; ARANHA, N. CESAR, C. L. Preparation and characterization of tellurium oxide based glass: $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{TeO}_2$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 191, p. 107 – 114, 1995.
- [65] ADAMS, D. M.; SHARMA, S. K. Vibrational spectroscopy at very high pressures – XX Raman and Far-IR study of the phase transition in paratellurite. **Journal of Physics Chemistry Solids**, Pergannon Press, v. 39, p. 515 – 519, 1978.
- [66] EL-DEEN, L. M. S.; SALHI, M. S. A.; ELKOHOLY, M. M. IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 465, p. 333 – 339, 2008.
- [67] TATSUMISAGO, M.; LEE, S.; MINAMI, T.; KOWADA, Y. Raman spectra of TeO_2 – based glasses and glassy liquids: local structure change with temperature in relation to fragility of liquid. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 177, p. 154 -163, 1994.
- [68] TATSUMISAGO, M.; KATO, S.; MINAMI, T.; KOWADA, Y. High-temperature structure and crystallization kinetics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 192 – 193, p. 478 – 481, 1995.
- [69] MASSERA, J. **Nucleation and Growth behavior of tellurite-based glasses suitable for mid-infrared applications**. 2009, Tese (Doutorado em filosofia da Ciência dos Materiais e Engenharia) – Clemson University, 2009.
- [70] MASSERA, J.; HALDMAN, A.; JACKSON, J.; RIVERO-BALEINE, C.; PETIT, L.; RICHARDSON, K. Processing of Tellurite-based Glass with OH Content. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 130 – 136, 2011.
- [71] HIMEI, Y.; OSAKA, A.; NANB, T.; MIURA, Y. Coordination change Te atoms in binary tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 177, p. 164 – 169, 1994.
- [72] KUNDU, R. S.; DHANKHAR, S.; PUNIA, R.; NANDA, K.; KISHORE, N. Bismuth modified physical, structural and optical properties of mid-IR transparent Zinc boro-tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 587, p. 66-73, 2014.
- [73] IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; REYNOSO, V. C. S.; CARVALHO, C. L. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glass crystallization. **Materials Science and Engineering A**, Elsevier, v. 434, p. 13 – 18, 2006.
- [74] EL-MALLAWANY, R. A. Theoretical and experimental IR spectra of binary rare earth tellurite glasses – I. **Infrared Physics**, v. 29, n. 2-4, p. 781 – 85, 1989.
- [75] EL-MALLAWANY, R. A. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. Boca Raton: CRC press; 2011.

- [76] DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**. v. 18, n. 5, p. 1353 – 1358, 1983.
- [77] SOKOLOV, V.; PLOTNICHENKO, V.; KOLTASHEV, V.; GRISHIN, I. On the structure of molybdate-tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 355 n. 4–5, p. 239 – 251, 2009.
- [78] KALAMPOUNIAS, A. G.; BOGHOSIAN, S. Distribution of tellurite polymorphs in the $xM_2O-(1-x)TeO_2$ (M= Li, Na, K, Cs, and Rb) binary glasses using Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**. v. 59, p. 18 – 22, 2012.
- [79] MORAES, J. C. S.; NARDI, J.; SIDEL, S.; MANTOVANI, B.; YUKIMITU, K.; REYNOSO, V.; MALMONGE, L.; GHOFRANIHA, N.; RUOCCO, G.; ANDRADE, L., LIMA, S. M. Relation among optical, thermal and thermo-optical properties and niobium concentration in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 356, n. 41, p. 2146 – 2150, 2010.
- [80] TANAKA, K.; YOKO, T.; YAMADA, H.; KAMIYA, K. Structure and ionic conductivity of $LiCl-Li_2O-TeO_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 103, p. 250 – 256, 1988.
- [81] YOKO, T.; KAMIYA, K.; TANAKA, K.; YAMADA, H.; SAKKA, S. Glass-Forming Region and Structure of Oxyhalide Tellurite Glasses Containing LiX (X = F and Br) and Li_2O . **Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi**, v. 97, n. 3, p. 289 – 94, 1989.
- [82] RADA, S.; CULEA, M.; CULEA, M. Structure of $TeO_2-B_2O_3$ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 354, p. 5491 – 5495, 2008.
- [83] PAVANI, R. G.; SADHANA, K.; MOULI, C. Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. **Physica B**, v. 406, p. 1242 – 1247, 2011.
- [84] UMAIR, M. M.; YAHYA, A. K. Elastic and structural changes of $xNa_2O-(35-x)V_2O_5-65TeO_2$ glass system with increasing sodium. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 142, p. 549 – 555, 2013.
- [85] UMAIR, M. M.; YAHYA, A. K.; HALIMAH, M. K.; SIDEK, H. A. A. Effects of Increasing Tungsten on Structural, elastic and optical properties of $xWO_3-(40-x)Ag_2O-60TeO_2$ glass system. **Journal of Materials Science & Technology**, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 83 – 90, 2015.
- [86] EL-MALLAWANY, R. A. The optical properties of tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**. v. 72, n. 5, p. 1774 – 1777, 1992.
- [87] SOURI, D., HONARVAR, F., TAHAN, Z. E. Characterization of semiconducting mixed electronic-ionic $TeO_2-V_2O_5-Ag_2O$ glasses by employing ultrasonic measurements and vicker's microhardness. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 699, p. 601 – 610, 2017.

- [88] REBEN, M.; BURTAN, B.; CISOWSKI, J.; WASYLAK, J. Spectroscopic properties of rare earth ions in tellurite glass. **Photonics Letters of Poland**, v. 4, n. 4, p. 149 – 151, 2012.
- [89] HALIMAH, M.; DAUD, W.; SIDEK, H.; ZAIDAN, A.; ZAINAL, A. Optical properties of ternary tellurite glasses. **Materials Science Poland**. v. 28, n. 1, p. 173 – 180, 2010.
- [90] MANNING, S. **A Study of Tellurite Glasses for Electro-optic Optical Fibre Devices**. 2011, Tese (Doutorado em Filosofia) – The University of Adelaide, 2011.
- [91] MANNING, S.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; MONRO, T. M. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. **Optical Materials Express**. v. 2, n. 2, p. 140 – 152, 2012.
- [92] KAUR, A.; KHANNA, A.; GONZALEZ, F.; PESQUERA, C.; CHEN, B.. Structural, optical, dielectric and thermal properties of molybdenum tellurite and borotellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 444, p. 1 – 10, 2016.
- [93] CHO, S. C.; HONG, Y. C.; UHM, H. S. TeO₂ nanoparticles synthesized by evaporation of tellurium in atmospheric microwave-plasma torch-flame. **Chemical Physics Letters**, v. 429, p. 214 – 218, 2006.
- [94] KIM, J.; CHOI, G.; YIM, D. K. Thermal and dielectric properties of ZnO-B₂O₃-MO₃ glasses (M = W, Mo). **Journal of Electroceramics**, Springer, v. 17, p. 65 – 69, 2006.
- [95] KRISHNA, S. B. M.; BABU, A. R.; CH, R. S.; RAO, D. K. Influence of molybdenum ions on the structure of ZnO-As₂O₃-Sb₂O₃ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 356, p. 1754 – 1761, 2010.
- [96] NOVATSKI, A.; SOMER, A.; GONÇALVES, A.; PIAZZETTA, R. L. S.; GUNHA, J. V.; ANDRADE, A. V. C.; LENZI, E. K.; MEDINA, A. N.; ASTRATH, N. G. C.; EL-MALLAWANY, R. Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 231, p. 150 – 158, 2019.
- [97] GUNHA, J. V.; GONÇALVES, A.; SOMER, A.; ANDRADE, A. V. C.; DIAS, D. T.; NOVATSKI, A. Thermal, structural and optical properties of TeO₂-Na₂O-TiO₂ glassy system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2019.
- [98] NOVATSKI, A. **Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente**. 2009, Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [99] SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Second Edition. 2005, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [100] ZEISS: **Tecnologia óptica e optoeletrônica**. Disponível em <<https://www.zeiss.com.br/corporate/home.html>>. Acesso em 04 de junho de 2019.

- [101] ZARZYCKI, J. **Le verre et L'état vitreux**. 1982, Paris: Masson Publishing.
- [102] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. A arte de fazer vidros. **Cadernos temáticos** – Química Nova Escola, p. 13 – 24, 2001.
- [103] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 54, n. 10, p. 3841 – 3851, 1932.
- [104] STANWORTH, J. E. Oxide Glass Formation from the melt. **Journal of The American Ceramic Society** – Discussions and Notes, v. 54, n. 1, p. 61 – 63, 1971.
- [105] WARREN, B. E. X-Ray Determination of the structure of glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 17, n. 1 – 12, p. 249 – 54, 1934.
- [106] WONG, J.; ANGELL, C. A. **Glass Structure by Spectroscopy**. 1976, New York: Dekker.
- [107] AL-ANI, S. K. J.; HOGARTH, C. A.; EL-MALAWANY, R. A. A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses. **Journal of materials Science**, v. 20, p. 661 – 667, 1985.
- [108] CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de Telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003, Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- [109] BEREZOVSKAYA, E.; MILKE, E.; BINNEWIES, M. Formation and stability of molybdenum-tellurium oxides MoTeO_5 , Mo_2TeO_8 , $\text{Mo}_3\text{TeO}_{11}$ and MoTe_2O_7 in the gas phase. Quantum chemical and mass spectrometry determination of standard enthalpy of formation. **This Royal Society of Chemistry**, Dalton transactions, v. 41, p. 2464 – 2471, 2012
- [110] DIMITRIEV, Y.; BART, J. C. J.; IVANOVA, I.; DIMITROV, V. Glass formation in the TeO_2 - MoO_3 - CeO_2 system. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 562, p. 175 – 185, 1988.
- [111] ALEKSANDROV, L.; KOMATSU, T.; SHINOZAKI, K.; HONMA, T.; IORDANOVA, R. Structure of MoO_3 - WO_3 - La_2O_3 - B_2O_3 glasses and crystallization of $\text{LaMo}_{1-x}\text{W}_x\text{BO}_6$ solid solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.429, p. 171 – 177, 2015.
- [112] DI PRÁTRULA, P. E.; TERNY, S.; CARDILLO, E. C.; FRECHERO, M. A. The influence of transition metal oxides type M^+/M^{++} on the vanadium-tellurite glasses electrical behavior. **Solid State Sciences**, v. 49, p. 83 -89, 2015.
- [113] KOUDELKA, L.; KALENDA, P.; HOLUBOVÁ, J.; MOSNER, P.; MONTAGNE, L. Structural study of BaO - MoO_3 - P_2O_5 glasses by Raman and NMR spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 476, p. 114 – 121, 2017.
- [114] GELIKOGLU, N.; ERSUNDU, A. E.; AYDIN, S.; ÇELIKBILEK, E. M. Crystallization behavior of WO_3 - MoO_3 - TeO_2 glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.030>, 2017.

- [115] SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part1. ^{125}Te NMR study of tellurite crystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 243, p. 1 -12, 1999a.
- [116] SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2. ^{125}Te NMR study of $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ (M = Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 243, p. 13 – 25, 1999b.
- [117] NOGUERA, O.; MERLE-MÉJEAN, T.; MIRGORODSKY, A. P.; THOMAS, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. Dynamics and crystal chemistry of tellurites. II. Composition- and temperature-dependence of the Raman spectra of $x(\text{Ti}_2\text{O}) + (1 - x)\text{TeO}_2$ glasses: evidence for a phase separation?. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 981 – 993, 2004.
- [118] DIMITRIEV, Y.; KASHCHIEVA, E.; IORDONOVA, R.; TYULIEV, G. Glass formation and microheterogeneous structure in the system $\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 44, n. 2, p. 155 – 158, 2003.
- [119] LAKSHMINARAYANA, G.; KAKY, K. M.; BAKI, S.; LIRA, A.; NAYAR, P.; KITYK, I.; MAHDI, M. Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of $\text{TeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{ZnO}-\text{R}_2\text{O}$ (R= Li, Na, and K/MO (M= Mg, Ca, and Pb) glasses. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 690, p. 799 – 816, 2017.
- [120] AIDA, K.; KOMATSU, T.; DIMITROV, V. Thermal stability, electronic polarisability and optical basicity of ternary tellurite glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 42, n. 2, p. 103 – 111, 2001.
- [121] JOSE, R.; ARAI, Y.; OHISHI, Y. Optical properties of MoO_3 containing tellurite glasses. **Applied Physics Letters**. v. 93, n. 16, p. 161 – 901, 2008.
- [122] ABOU-SHAMA, A. A.; EL-BATAL, F. H. Structural Analysis of Glassy Lead Borate Containing MoO_3 in relation to its Optical properties. **Egyptian Journal of Solids**, v. 29, n. 1, p.49 – 67, 2006.
- [123] EL-BATAL, F. H.; ABO-NAF, S. M.; MARKOUK, S. Y. Gamma Ray interactions with MoO_3 - doped lead phosphate glasses. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 91, n. 3, p. 341 – 356, 2011.
- [124] ABO-NAF, S. M. FTIR and UV-VIS optical absorption spectra of gamma-irradiated MoO_3 -doped lead borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 368, p. 406 – 413, 2012.
- [125] RODRIGUES, A. C. M.; KEDING, R.; RUSSEL, C. Mixed former effect between TeO_2 and SiO_2 in the $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 273, p. 53 – 58, 2000.
- [126] BART, J. C. J.; MARZI, A.; PIGNATARO, F.; CASTELLAN, A. Structural and textual effects of TeO_2 added to MoO_3 . **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 1029 – 1036, 1975.
- [127] MEKKI, A.; KHATTAK, G.; WENGER, L. Structural and magnetic properties of $\text{MoO}_3-\text{TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 351, n. 30–32, p. 2493 – 2500, 2005.
- [128] ELKHOLY, M. M.; EL-MALLAWANY, R. A. A.c. conductivity of tellurite glasses. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 40, p. 163 – 167, 1995.

- [129] MOGUS-MILANKOVIC, A.; SANTIC, A.; KARABULUT, M.; DAY, D. E. Study of electrical properties of $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by impedance spectroscopy. II. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330, p. 128 – 141, 2003.
- [130] ERSUNDU, M. Ç.; ERSUNDU, A. E., GEDIKGLU, N.; SAKAR, E.; BUYUKYILDIZ, M.; KURUDIREK, M. Physical, mechanical and gamma-ray shielding properties of highly transparent $\text{ZnO-MoO}_3\text{-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 524, p. 119648, 2019.
- [131] ALY, K. A.; SADDEEK, Y. B.; DAHSHAN, A. Structure and crystallization kinetics of manganese lead tellurite glasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, v. 119, p. 1215 – 1224, 2015.
- [132] EL-BATAL, F. H. Gamma ray interaction with sodium phosphate glasses containing MoO_3 . **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Elsevier, v. 265, p. 521 - 535, 2007.
- [133] IORDANOVA, R.; DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; KLISSURSKI, D. Structure of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 167, p. 74 – 80, 1994.
- [134] IORDANOVA, R.; ALEKSANDROV, L.; BACHVAROVA-NEDELICHEVA, A.; ATAALA, M.; DIMITRIEV, Y. Glass formation and structure of glasses in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 357, p. 2663 – 2668, 2011.
- [135] DIMITRIEV, Y.; KASHCHIEVA, E.; ILIEVA, D. Glass formation and microheterogeneous structure in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Me}_n\text{O}_m$ (Me=W, Mn, Cu) systems. **Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 47, n. 4, p. 435 – 440, 2006.
- [136] SELVARAJ, U.; RAO, K. J. Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 72, p. 315 – 334, 1985.
- [137] ELKHOSHKHANY, N. Optical properties of WO_3 – PbO tellurite Glasses Doped with Rare Earths. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 8, p. 11 – 20, 2014.
- [138] QI, J.; NING, G.; ZHANG, W.; XU, Y.; HAI, H. Optical basicity, molar volume and third-order nonlinear optical susceptibility of binary borate glasses. **Optoelectronics and advanced materials – Rapid Communications**, v. 4, n. 3, p. 273 – 276, 2010.
- [139] ALI, A. A.; RAMMAH, Y. S.; EL-MALLAWANY, R.; SOURI, D. FTIR and UV spectra of pentatertiary borate glasses. **Measurement**, Elsevier, v. 105, p. 72 – 77, 2017.
- [140] SOURI, D. Crystallization kinetic of $\text{Sb-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses investigated by DSC and their elastic moduli and Poisson ratio. **Physica B**, Elsevier, v. 456, p. 185 – 90, 2015.

- [141] EL-MALLAWANY, R. Theoretical analysis of the electrical properties of tellurite glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 37, p. 376 – 381, 1994.
- [142] LAMBSON, E. F.; EL-MALLAWANY, R. A. The elastic behavior of TeO₂ glass under uniaxial and hydrostatic pressure. **Journal of non-Crystalline Solids**, v. 69, p. 117 – 133, 1984.
- [143] KUT, A. M.; PLEKHOVICH, A. D.; SIBIRKIN, A. A. Crystallization Kinetics of (TeO₂)_{1-x} (MoO₃)_x glasses Studied by Differential Scanning Calorimetry. **Inorganic Materials**, v. 51, n. 12, p. 1288 – 1295, 2015.
- [144] NANDI, P.; SRINIVASAN, A.; JOSE, G. Structural dependent thermal and optical properties of rare earth doped glass with mixed glass formers. **Optical Materials, Elsevier**, v. 31, p. 653 – 659, 2009.
- [145] TANAKA, K.; KASHIMA, K.; HIRAO, K.; SOGA, N.; MITO, A.; NASU, H. Second harmonic generation in electrically poled Li₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, p. 123 – 126, 1995.
- [146] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A.; TONOKAWA, M. Raman spectra of MO_{1/2}-TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 144, p. 128 – 144, 1992.
- [147] CHOWDARI, B. V. R.; GOPAÇAKRISHNAN, R. Investigations of AgX:Ag₂O:MoO₃:P₂O₅ glassy system (X = I, Br, Cl). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 105, p. 269 – 274, 1988.
- [148] HENDERSON, B. **Optical spectroscopy of inorganic solids**. New York: Oxford university Press, 2010. 645p.
- [149] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solid (b)**, v. 15, n. 2, p. 627 - 637, 1966.
- [150] DIMITROV, V.; SAKKA, S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I. **Journal of Applied Physics**. v. 79, n. 3, p. 1736 – 1740, 1996.
- [151] EL-FADL, A. A.; MOHAMAD, G. A.; EL-MOIZ, A. B. A.; RASHAD, M. Optical constants of Zn_{1-x}Li_xO films prepared by chemical bath deposition technique. **Physica B**, Elsevier, v. 366, p. 44 – 54, 2005.
- [152] ELKOSHKHANY, N.; MARZOUK, S. Y.; SHAHIN, S. Synthesis and optical properties of new fluoro-tellurite glass within (TeO₂ – ZnO – LiF – Nb₂O₅ – NaF) system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 472, p. 39 – 45, 2017.
- [153] HAJER, S. S.; HALIMAH, M. K.; AZMI, Z.; AZLAN, M. Optical properties of zinc–borotellurite doped samarium. **Chalcogenide Letters**, v. 11, n. 11, p. 553 – 66, 2014.
- [154] KABALCI, I.; JIAYU, Z.; LIPING, W.; LINLING, T.; YAFEI, Z.; ZIYANG, Z.; MINGYING, P. Novel compositions of Bi₂O₃-ZnO-TeO₂ glasses: Structure and hardness analysis. **Journal of non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 464, p. 23 – 29, 2017.

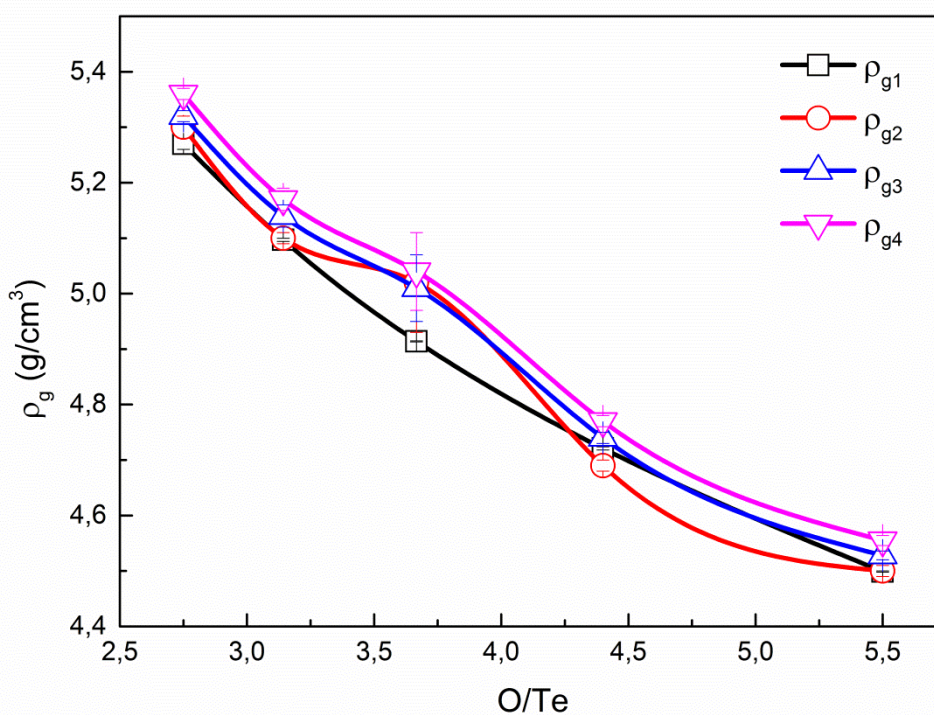
- [155] ZAMYATIN, O. A.; PLOTNICHENKO, V. G.; CHURBANOV, M. F.; ZAMYATINA, E. V.; KARZANOV, V. V. Optical properties of zinc tellurite glasses doped with Cu^{2+} ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 480, p. 81 – 89, 2018.
- [156] URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, n. 5, p. 1324, 1953.
- [157] KEIL, T. H. Theory of the Urbach rule. **Physical Review**, v. 144, n. 2, p. 582 – 587, 1966.
- [158] KIM, S.; YOKO, T. Nonlinear optical properties of TeO_2 -based glasses: MO_x - TeO_2 (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) binary glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 1061 – 1065, 1995.
- [159] DUFFY, J. A. Chemical Bonding in the oxides of the elements: a new appraisal. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 62, p. 145 – 157, 1986.
- [160] LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. Chapman & Hall, 4 ed, 1991.
- [161] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, n. 2, p.160 – 179, 1999.
- [162] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Polarizability, basicity and chemical bonding of single and multicomponent oxide glasses. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 50, n. 4, p. 387 – 396, 2015.
- [163] DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Na interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, p. 373 – 410, 1976.
- [164] DUFFY, J. A. A review of optical basicity and its applications its to oxide systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Elsevier, v. 57, p. 3961 – 3970, 1993.
- [165] DUFFY, J. A.; INGRAM, D. Acid-Base properties of molten oxides and metallurgical slags. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, v. 74, p. 1410 – 1419, 1978.
- [166] DUFFY, J. A.; INGRAM, D. Nephelauxetic effect and Pauling electronegativity. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communication, n 17, p. 635 – 636, 1973.
- [167] SOUSA, N. C. A. **Propriedades ópticas e estruturais de vidros boratos puros e dopados com Nd_2O_3** . 2013, Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.
- [168] DUFFY, J. A. Redox equilibria in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 196, p. 45 – 50, 1996.
- [169] EL-MALLAWANY, R. Quantitative analysis of elastic moduli of tellurite glasses. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 10, p. 2218 – 2222, 1990.

- [170] KATO, Y.; YAMAZAKI, H.; YOSHIDA, S.; MATSUOKA, J. Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 356, p. 1768 – 1773, 2010.
- [171] GRZEBIELUCKA, E. C. *Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, com $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$* . 2014, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

APÊNDICES

Apêndice A – Comportamento dos valores de densidade em quatro líquidos diferentes de imersão

Figura 44 - Comportamento da densidade ρ_g dos vidros imersos nos líquidos água destilada (densidade ρ_{g1}), Xileno (densidade ρ_{g2}), Hexano (densidade ρ_{g3}) e Tolueno (densidade ρ_{g4}); nas amostras TLM800020, TLM700525, TLM601030, TLM501535 e TLM402040.



FONTE: o autor

Apêndice B – Determinação do índice de refração (método pelo ângulo de Brewster)

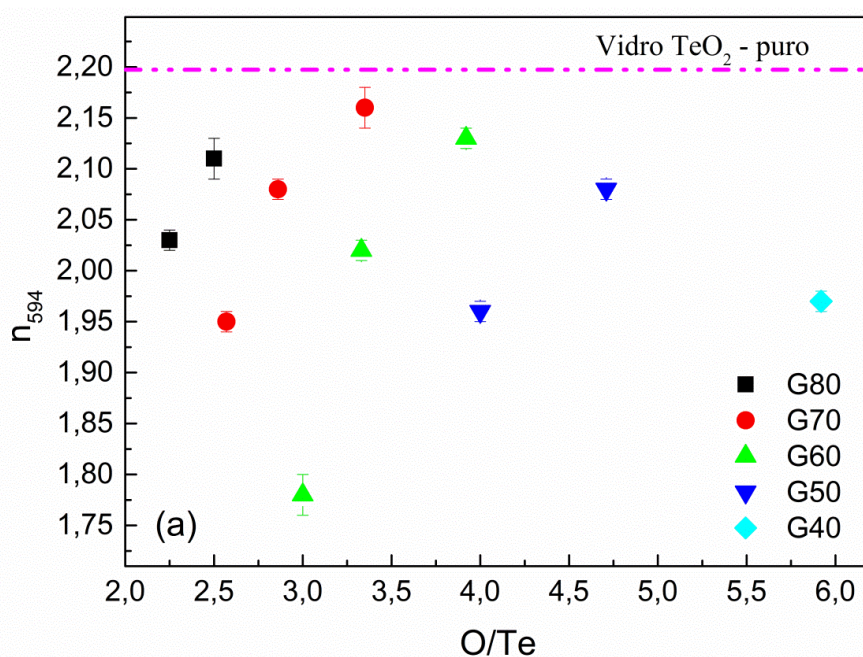
O índice de refração linear e sua dependência com o comprimento de onda (n_λ) é um parâmetro importante para se determinar a adequação dos vidros óxidos como material óptico. A presença de aditivos químicos pode alterar tanto o n_λ como o intervalo de transmissão do vidro [10]. É bem conhecido que a adição de íons metais de transição no sistema vítreo aumentam os valores de n_λ e provoca expansão do intervalo de transmissão do espectro eletromagnético (acima da região do infravermelho médio) [24].

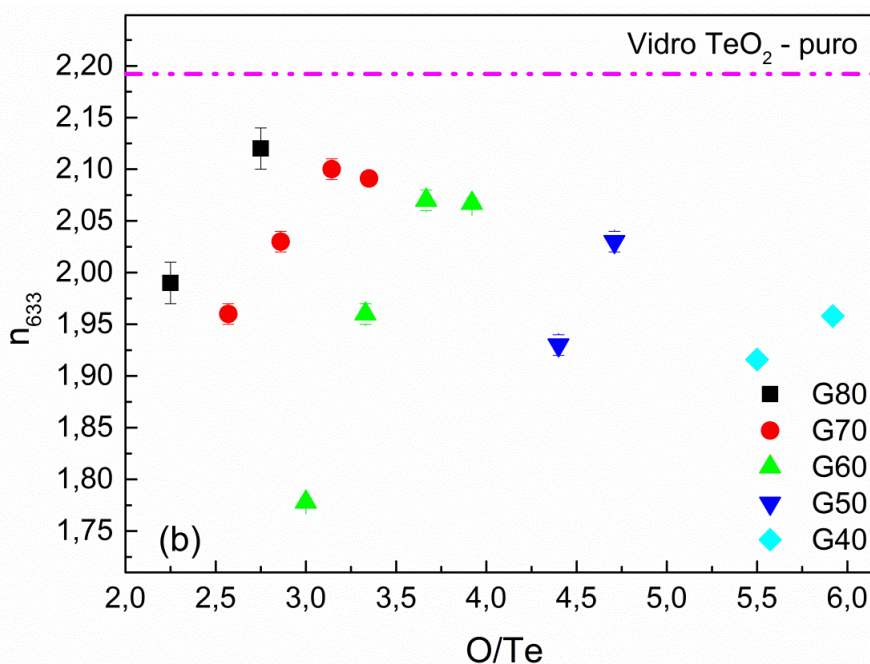
Para se obter o valor do ângulo de Brewster (θ_B) de cada amostra foram realizadas 5 (cinco) medidas em cinco pontos diferentes da amostra para obtenção de mínima porcentagem de erro. O valor da mínima intensidade luminosa (transformada em tensão por um fotodetector), o qual é no ângulo de Brewster, é obtido a partir do ponto de interseção da curva pela derivada numérica no ponto zero do eixo das ordenadas em relação ao referido ângulo (no eixo das abscissas). Cada valor de θ_B obtido foi usado na relação matemática:

$$\tan(\theta_B) = n_\lambda \quad . \quad (27)$$

O comportamento de n_λ em função da composição é mostrado na Figura 45.

Figura 45 - Comportamento dos valores de índice de refração no comprimento de onda (a) 594 nm e (b) 633 nm. A linha magenta é o valor encontrado na literatura para vidro TeO₂ - puro





FONTE: o autor

Os valores médios (de cinco pontos diferentes das amostras) de n_λ para todas as amostras estudadas neste trabalho (nos comprimentos de ondas 594 e 633 nm) são mostrados na Tabela 11, respectivamente nos dois comprimentos de onda analisados. Os resultados do comprimento de onda de 594 nm foram obtidos no mestrado [11, 17].

Na Figura 45, observa-se que os valores de n_λ aumentam lentamente, em ambos os comprimentos de onda $\lambda = 594 \text{ nm}$ e $\lambda = 633 \text{ nm}$ e em todos os grupos. Em comparação, todos estes valores de n_λ , nos mesmos comprimentos de onda, estão abaixo dos valores para o TeO₂-puro vítreo (2.197 e 2.184, respectivamente) encontrados na literatura [06, 16, 31, 32, 75, 86, 158].

Os fatores que afetam os valores de n_λ dos vidros são [10]:

- i) a polarizabilidade do íon vizinho ao ânion mais próximo;
- ii) a intensidade do campo (isto é, o poder de polarização) Z/a^2 , onde Z é a valência do íon (ou carga do íon) e a é a distância de separação (raio iônico);
- iii) o número de coordenação do íon;
- iv) ligações de NBO's;
- v) polarizabilidade eletrônica do íon óxido e;
- vi) basicidade óptica do vidro.

A redução nos valores de n_λ em função da composição em ambos os comprimentos de onda pode ser atribuído à diminuição de unidades estruturais de TeO_4 no vidro, pela mudança de coordenação causada pela ação do óxido alcalino Li_2O tanto nas unidades contendo átomos de Te como na mudança de coordenação ocorrida de MoO_4 para MoO_6 em função da quantidade de óxido de MoO_3 na rede. O consequente aumento de unidades do tipo TeO_{3+1} é, portanto, em função do aumento de repulsões eletrostáticas e formação de mais ligações do tipo $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ (como discutido nas seções anteriores nos dados de Espectroscopia Raman e FTIR) com unidades MoO_4 .

Tabela 11 - Valores de índice de refração linear n_λ nos comprimentos de onda $\lambda = 594$ e 633 nm.

Grupo	Amostra	n_λ	
		$\lambda = 594 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
	TeO_2 – puro	2,197*	2,184*
G80	TLM802000	$2,03 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,02$
	TLM801010	$2,11 \pm 0,02$	-**
	TLM800020	-**	$2,12 \pm 0,02$
G70	TLM702505	$1,95 \pm 0,01$	$1,96 \pm 0,01$
	TLM701515	$2,08 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,01$
	TLM700525	-**	$2,10 \pm 0,01$
	TLM690031	$2,16 \pm 0,02$	$2,091 \pm 0,002$
G60	TLM603010	$1,78 \pm 0,02$	$1,778 \pm 0,004$
	TLM602020	$2,02 \pm 0,01$	$1,96 \pm 0,01$
	TLM601030	-**	$2,07 \pm 0,01$
	TLM590536	$2,13 \pm 0,01$	$2,067 \pm 0,005$
G50	TLM502525	$1,96 \pm 0,01$	-**
	TLM501535	-**	$1,93 \pm 0,01$
	TLM491041	$2,08 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,01$
G40	TLM402040	-**	$1,916 \pm 0,002$
	TLM391546	$1,97 \pm 0,01$	$1,958 \pm 0,002$

* Valores de Al-Ani [107]

** Não foi possível realizar medidas

*** Valor calculado a partir dos dados retirados da literatura

FONTE: o autor