

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

CORRELAÇÕES MORFOLÓGICAS ESTRUTURAIS: UM ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES DE VIDROS TELURETOS DO SISTEMA  
 $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

Ponta Grossa

2015

JOÃO LUIZ GOMES JUNIOR

CORRELAÇÕES MORFOLÓGICAS ESTRUTURAIS: UM ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES DE VIDROS TELURETOS DO SISTEMA  
 $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

Dissertação 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 Mestre em Ciências/Física.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Andressa Novatski

Ponta Grossa

2015

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

G633            Gomes Junior, João Luiz  
                  Correlações morfológicas estruturais: um estudo das propriedades de vidros teluretos do sistema  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  em função da composição/João Luiz Gomes Junior. Ponta Grossa, 2015.  
                  96f.

Dissertação (Mestrado em Ciências , Área de Concentração Física ),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> . Andressa Novatski

1. Vidros teluretos. 2. Oxigênios não ligados. 3. Energia de Band Gap. 4. Basidade óptica. I. Novatski, Andressa. II. T.

CDD: 530

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**JOÃO LUIZ GOMES JUNIOR**

**“CORRELAÇÕES MORFOLÓGICAS ESTRUTURAIS: UM ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES DE VIDROS TELURETOS DO SISTEMA  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$  EM  
FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO”**

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

  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Andressa Novatski  
Departamento de Física - UEPG/PR

  
Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath  
Departamento de Física - UEM/PR

  
Prof. Dr. José Danilo Szezech Junior  
Departamento de Matemática e Estatística - UEPG/PR

**Ponta Grossa, 26 de março de 2015.**

# ***AGRADECIMENTOS***

Sobretudo, sou grato ao meu Deus (Pai, Filho e Espírito Santo) por me conceder Graça e Sabedoria para concluir este mestrado. “Ebenézer, Até aqui nos ajudou o Senhor” (I Samuel 7:12).

Expresso meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Andressa Novatski por acreditar na minha capacidade, bem como, por todo o ensinamento científico, pelas oportunidades que me proporcionou, pela confiança e paciência no processo de construção desta dissertação. Também, agradeço ao Prof<sup>º</sup> Dr<sup>º</sup> Francisco Carlos Serbena pela co-orientação e pelos ensinamentos profissionais, ao Prof<sup>º</sup> Dr<sup>º</sup> Gerson Kniphoff da Cruz pelas contribuições científicas na escrita do artigo relacionado a este trabalho, entre outras.

Agradeço o apoio dos meus familiares, especialmente à minha mãe Eliane Gomes pelo apoio e pela sua forma particular em me ajudar incondicionalmente em tudo. Ao meu pai João Luiz Gomes pelo incentivo moral. E ao meu irmão Lucas Andrew Gomes por sempre me questionar o que realmente é um trabalho de mestrado desafiando me a explicar de várias maneiras o mesmo assunto (risos).

Agradeço, penhoradamente, a colaboração de diversos amigos, cujas sugestões muito contribuíram para a construção desta dissertação. E também por me suportarem nos momentos dos impasses e também nos momentos de discussões descontraídas, as quais foram muito enriquecedoras para o meu aprendizado. Em especial, declaro meu débito: a Iolanda Cristina Justus Dechandt (mestre em Ciências/Física - UEPG) e ao Luis Valério Prandel (doutor em Ciências/Física - UEPG) que nunca recusaram parceria nos estudos e confraternizações, ao meu amigo Rubyan Lucas Santos Piazzetta (mestre em Ciências/Física) pelas intensas discussões da literatura de vidros e análises de dados experimentais para a escrita deste trabalho, além da parceria no desenvolvimento das atividades experimentais, ao meu amigo Anderson Gonçalves (mestrando em Ciências/Física - UEPG) por ajudar nos procedimentos experimentais, e sempre estar disposto a ajudar seja qual for a situação e ao Aloisi Somer (doutorando em Ciências/Física) por sempre estar disposição em ajudar discutindo a física dos dados experimentais, contribuindo assim na melhoria da escrita deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer também aos meus colegas que trabalharam comigo para obtenção de dados na operação de dos aparelhos das técnicas utilizadas neste trabalho. Agradeço ao Eriel Biagini Sabino (técnico de usinagem na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR campus Ponta Grossa) por usar peças para desenvolvimentos

experimentais. Ao Complexo Multiusuário (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela utilização dos equipamentos operados pelas Técnicas Simone Ferraz Sabino, Raquel Govea, Vanessa Parise Chagury e Josiane Souza para as medidas de espectroscopia Raman e DSC, Espectroscopia de absorção no infravermelho e difração de raios X, as quais foram utilizados neste trabalho.

Sou grato também aos outros alunos do Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado, como: aos alunos de doutorado Ivan Mathias, Virgínia Moreira Justo, André Assmann e Maurício Ribeiro.

Agradeço à Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela liberação das minhas atividades no período de mestrado. Também agradeço a todas as pessoas que me ajudaram do Grupo de Estudos em Fenômenos Fototérmicos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá em especial aos Profs. Dr. Antônio Medina Neto e Nelson Guilherme Castelli Astrath por disponibilizarem os laboratórios. À Dr<sup>a</sup> Vanessa M. Martins pelas medidas de indentação instrumentada e aos alunos de mestrado Leandro Santana Costa e de doutorado Thiago Victor Moreno por ensinar como montar e operar as medidas de índice de refração e Espectroscopia de Lente térmica, respectivamente. Agradeço aos professores Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Gelson Biscaia de Souza (UEPG) e Prof<sup>o</sup> Dr André Vitor Chaves de Andrade (UEPG) pelas valiosas sugestões de correção do trabalho na qualificação de mestrado. Também, ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> José Danilo Szezech Júnior por contribuir nas correções da versão final de defesa.

Expresso também meus agradecimentos pelo apoio financeiro das agencias de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES), à Fundação Araucária e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.*  
(Carl Sagan)

*Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância.*  
(John F. Kennedy)

*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

Este trabalho apresenta as correlações entre a morfologia estrutural e as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas nos vidros  $(1 - x - y)\text{TeO}_2 - x\text{Li}_2\text{O} - y\text{MoO}_3$ . Dividiram-se as análises em três conjuntos de amostras, de acordo com variação da composição, para cada técnica utilizada. Os resultados revelam diferentes comportamentos de estabilidades vítreas para cada conjunto. As medidas por espectroscopia de Raman e FTIR mostram mudanças estruturais similares entre cada conjunto com diminuição dos NBOs e novas posições de picos. Os resultados de Raman e FTIR mostram que com o aumento em conteúdo  $x$  e  $y$  ocorre a transformação de unidades  $\text{TeO}_4$  para  $\text{TeO}_{3+1}$  e, em seguida, para  $\text{TeO}_3$  além disso ocorre a mudança de coordenação do átomo de Mo de 4 para 6 e estas alterações estruturais têm sido relacionados com a adição de átomos de Li. Este fato é confirmado pelos valores de energia de *Band Gap*, que aumentam com o incremento de  $x$  e  $y$ , e diminuição dos valores de basicidade óptica e índice de refração. As energias de *Band Gap*, para todas as amostras, foram determinadas por medidas de absorção óptica na região do Ultravioleta. Foi concluído que ocorrem transições diretas permitidas em todos os conjuntos. E por fim apresenta-se os comportamentos de dureza e Módulo elástico, o que revela diminuição da rigidez do material com a incorporação de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MoO}_3$  concomitantemente.

Palavras-chave: Vidros Teluretos. Oxigênios não ligados. Energia de *Band Gap*. Basicidade óptica.



## ABSTRACT

In this work, the correlation between the structural morphology with thermal, optical and mechanical properties of  $(1 - x - y)\text{TeO}_2\text{-xLi}_2\text{O-yMoO}_3$  glasses was studied. The analysis was divided into three sets of samples, varying according to the composition for technique. The results reveal different behaviors for each set vitreous stabilities. The Raman spectroscopy and FTIR results showed a similar structural change between each set with decrease NBOs and new peaks position. The Raman and FTIR spectra results showed that with increasing content  $x$  and  $y$ , concomitantly, occur the conversion of  $\text{TeO}_4$  to  $\text{TeO}_{3+1}$  units, then, in addition to  $\text{TeO}_3$  units. Furthermore occurs change coordination in the structural units Mo atoms 4 to 6 and these structural changes. Li addition causes these structural changes. This fact confirmed by the Band Gap energy values, which increase with the increase of  $x$  and  $y$ , it decreases the optical basicity and refractive index values. By optical absorption measurements determined the Band Gap energy values of all samples. It was concluded that occur direct transitions allowed in all sets. The behavior of increasing Band Gap values and decreasing Optical basicity confirmed the decreasing in the NBO content leading to an indication of a more polymerized network for a variation of  $x$  mol%. Finally the behaviors elastic modulus and hardness, which shows decreased stiffness of the material with the incorporation of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{MoO}_3$  concomitantly, is presented.

Keywords: Tellurite Glasses, Non-bridging Oxygen, Energy Band Gap, Optical Basicity

## ***LISTA DE FIGURAS***

- Figura 1 – Estruturação postuladas por Zachariasen, de amostras com mesma composição química. Em (a) mostra-se uma rede cristalina, cuja linha vermelha (guia dos olhos) indica o ordenamento a longo alcance e periódico. Em (b) mostra-se uma rede vítrea, cuja linha vermelha (guia dos olhos) indica a não periodicidade e ordem de curto alcance. .... 27
- Figura 2 – Ilustração da ação de um óxido alcalino de Sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) numa rede bidimensional. (a) Duas estruturas trigonais piramidais de  $\text{SiO}_4$  com um Oxigênio em comum; (b) formação de ligações iônicas entre  $\text{O}^-$  e  $\text{Na}^+$  (chamados de NBO) pela quebra da ligação  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  devido ao óxido modificador  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (c) rede amorfa com incorporação de óxidos modificadores com formação de NBO..... 28
- Figura 3 - Variação do volume específico pelo resfriamento de um líquido em fusão. Resfriamento abrupto formação de vidro, resfriamento lento possível cristalização. .... 29
- Figura 4 – Ilustração das formas de valências estáveis constituintes de um vidro telureto. Em a) estrutura bipirâmide de  $\text{TeO}_4$ , ou paratélúrio ( $\alpha - \text{TeO}_2$ ); b) bipirâmide trigonal de  $\text{TeO}_{3+1}$ , ou telurito ( $\beta - \text{TeO}_2$ ) e; c) pirâmide trigonal de  $\text{TeO}_3$ ..... 31
- Figura 5 – Ilustração de um possível modelo estrutural de um vidro a base de  $\text{TeO}_2$ . Onde quatro unidades de  $\text{TeO}_4$  estão ligadas pelos vértices de uma unidade de  $\text{TeO}_4$ . Estão também indicadas entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade. .... 32
- Figura 6 – Ilustração da ação do óxido modificador ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) numa estrutura de  $\text{TeO}_4$ , a qual é ligada, em seus vértices, por outras unidades de  $\text{TeO}_4$ . O rompimento da ligação axial pelo átomo de Li forma NBO's e para cada NBO uma ligação iônica representada pelos sinais + e - para o átomo de lítio e oxigênio, respectivamente. Pela repulsão eletrostática, há formação de unidades  $\text{TeO}_{3+1}$  próximos aos NBO's. Ainda são indicadas entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade.... 33
- Figura 7 – Ilustração da ocorrência de torções nas unidades de  $\text{TeO}_{3+1}$  que, por conseqüência da alta força de repulsões eletrostáticas dos íons, alonga-se a ligação axial desta estrutura. Os sinais + e - representam as ligações iônicas (NBO's). Também, é indicado entre as ligações

dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade. ....	34
Figura 8 – Ilustração da provável estruturação com formação de unidades de $\text{TeO}_3$ como conseqüência da alta força de repulsões eletrostáticas causada pelo íon modificador, o qual deixa a ligação axial mais longa da unidade $\text{TeO}_{3+1}$ e liga-se a outra unidade $\text{TeO}_4$ induzindo-a a uma nova unidade $\text{TeO}_{3+1}$ . A unidade $\text{TeO}_3$ é composta por uma dupla ligação. São indicadas entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade. Os sinais + e – indicam as ligações iônicas (NBO's).....	34
Figura 9 - Ilustração das fases de valência estáveis do composto $\text{MoO}_3$ na forma vítrea. Em a) estrutura tetraedrica de $\text{MoO}_4$ e em b) estrutura octaedrica de $\text{MoO}_6$ . As linha mais fortes representam duplas ligações. ....	36
Figura 10 – Ilustração da possível ação da unidade $\text{MoO}_4$ quando incorporado $\text{MoO}_3$ à rede vítrea a base de $\text{TeO}_2$ . ....	36
Figura 11 - Ilustração da possível forma de ligação da unidade $\text{MoO}_6$ em um vidro telureto binário. Onde as esferas amarelas são os átomos de Mo, as esferas vermelhas são átomos de Te e as esferas azuis são átomos de oxigênio. Em a) uma estrutura única de $\text{MoO}_6$ com seis ligações com átomos de Te, em b) um par de estruturas de $\text{MoO}_6$ unidas em duas ligações do tipo Mo – O – Mo e duas duplas ligações em um quase plano. ....	37
Figura 12 – Ilustração da possível ligação de uma unidade $\text{TeO}_3$ formada pelas repulsões eletrostáticas das duplas ligações com a alta concentração de $\text{MoO}_3$ . Esta unidade pode ocorrer tanto em detrimento das unidades $\text{MoO}_4$ quanto da $\text{MoO}_6$ , as quais podem estar adjacentes ou subjacentes a unidade de $\text{TeO}_3$ . ....	38
Figura 13 – Difrátogramas comparativos de espalhamento de raios X entre (a) um cristal e (b) um líquido ou sólido amorfo. ....	39
Figura 14 – Esquema de funcionamento da técnica de DSC. Dois cadinhos de alumina, um com e outro sem amostra, são submetido à mesmas temperaturas e atmosferas de Argônio (Ar), em suas respectivas bases. A variação de fluxo de calor é detectado por um transdutor o qual manda os dados amplificados para um computador.....	41

Figura 15 – Curva típica de DSC para uma amostra vítrea. Este DSC corresponde ao vidro de concentração (80 mol%) TeO <sub>2</sub> – (10 mol%) Li <sub>2</sub> O – (10 mol%) MoO <sub>3</sub> obtido neste trabalho..	41
Figura 16 – Diagrama em bloco representando os principais componentes de um espectrofotômetro de absorção óptica na região do infravermelho com transformada de Fourier. A figura ilustra também o interferograma obtido com uma radiação monocromática de comprimento de onda $\lambda$ e a sua relação com o retardo no caminho óptico $\delta$ . Na figura, $x$ é o deslocamento do espelho, $\delta$ o retardo do caminho óptico e igual a $2x$ , $I(\delta)$ é a intensidade do interferograma em função de $\delta$ , $\nu$ o número de onda da radiação e $B(\nu)$ a intensidade do espectro em função de $\nu$ .....	43
Figura 17 – Representação dos modos vibracionais: a) translacionais (cujas translações podem ocorrer na direção do eixo y, ou x, ou z), b) rotacionais (cujas rotações podem ocorrer no eixo y, ou no x, ou no z) e c) vibracionais (cujas vibrações podem ser de estiramento simétrico, assimétrico ou angular) da molécula de água (H <sub>2</sub> O). .....	44
Figura 18 – Esquema simplificado do processo de espectroscopia Raman. A luz dispersa por espalhamento elástico (mesmo comprimento de onda da fonte de excitação). Um filtro de corte bloqueia esta luz evitando sobrecarga com os sinais fracos de espalhamento inelásticos, a qual é dispersa e detectada por um monocromador. O sinal é amplificado de acordo com o comprimento de onda e transmitido para um computador.....	46
Figura 19 – Esquema dos mecanismos de espalhamento a) Stokes, b) Rayleigh e c) Anti-Stokes .....	46
Figura 20 - Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50.	48
Figura 21 – Ilustração de um raio monocromática polarizado atravessando um material de espessura L, onde a intensidade de incidência é representada por $I_0$ e a intensidade que atravessou a amostra é $I_t$ .....	49
Figura 22 – Ilustração de absorção e emissão em transições (a) diretas e (b) indiretas nas interbandas de um semicondutor. ....	51
Figura 23 – Ilustração do fenômeno de reflexão de um feixe de luz despolarizada sobre uma superfície de vidro. A luz refletida é polarizada em um determinado ângulo crítico $\theta_B$ (Ângulo de Brewster).....	52

Figura 24 – Representação esquemática do perfil de superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich. Onde P é a carga aplicada à superfície, a é a distancia da ponta do indentador até o limite de contato com a superfície, $h_s$ é o deslocamento da superfície deformada, h é o deslocamento relativo da superfície ao deformada e $h_c$ é o deslocamento da superfície deformada em contato com o indentador. ....	54
Figura 25 – Rampa de fusão de temperatura versus tempo de permanência dentro do forno..	57
Figura 26 – Esquema da montagem utilizada para determinação de índice de refração. O feixe do laser, paralelo ao plano do goniômetro, é polarizado com um polarizador e incide no dioptro plano da amostra, a qual reflete a luz na direção de um fotodetector acoplado a um nanovoltímetro.....	60
Figura 27 - Diagrama Ternário do sistema $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ segundo a composição em mol%, obtidas pelo método de <i>melt quenching</i> (as linhas pontilhadas são um guia visual para separar a região de vitrificação no diagrama ternário).....	62
Figura 28 – Fotos das amostras vítreas das três linhas do diagrama ternário .....	63
Figura 29 – Difratoogramas de raios X para mostras as diferenças de sinais entre amostras vítreas, cristalinas e higroscópicas. ....	63
Figura 30 – Curvas de DSC de todas as amostras; (a) amostras da <i>linha direita</i> ; (b) amostras da <i>linha central</i> ; (c) amostras da <i>linha esquerda</i> .....	65
Figura 31 – Espectros Raman de todas as amostras estudadas, as quais estão apresentadas no diagrama ternário Figura 27. São apresentados sete modos (sumarizados na Tabela 3) gaussianos centrados em (a) 475, 615, 665, 720, 780, 875 e 915 $\text{cm}^{-1}$ correspondentes a <i>linha esquerda</i> (deconvolução na amostra TLM – 690031); (b) em 475, 615, 665, 720, 780, 875 e 915 $\text{cm}^{-1}$ correspondentes a <i>linha central</i> (deconvolução na amostra TLM – 801010) e; (c) em 475, 615, 665, 720, 780, 875 e 901 $\text{cm}^{-1}$ correspondentes a <i>linha direita</i> (deconvolução na amostra TLM – 603010). As linhas verticais solidas são um guia visual. Os espectros Raman em função da variação da composição das amostras da <i>linha esquerda</i> , da <i>linha central</i> em e da <i>linha direita</i> , são mostrados em (d), (e) e (f), respectivamente. ....	70
Figura 32 – Evolução das áreas dos picos gaussianos deconvoluídos em função da variação com a composição. As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da <i>linha esquerda</i> são	

(a) os modos 475, 615, 665 e 720  $cm^{-1}$  e (b) os modos 780, 875 e 930  $cm^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da *linha central* são (c) os modos 475, 615, 665 e 720  $cm^{-1}$  e (d) os modos 780, 875 e 915  $cm^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da *linha direita* são (e) os modos 475, 615, 665 e 720  $cm^{-1}$  e (f) os modos 780, 875 e 901  $cm^{-1}$ . As linhas sólidas são apenas um guia visual. .... 71

Figura 33 - Espectros FTIR de todas as amostras estudadas, as quais estão apresentadas no diagrama ternário Figura 27. São apresentados seis modos (sumarizados na Tabela 3) gaussianos centrados em (a) 591, 645, 740, 780, 870 e 916  $cm^{-1}$  correspondentes a *linha esquerda* (deconvolução na amostra TLM – 690031); (b) em 591, 645, 700, 780, 870 e 920  $cm^{-1}$  correspondentes a *linha central* (deconvolução na amostra TLM – 801010) e; (c) em 591, 645, 700, 780, 870 e 901  $cm^{-1}$  correspondentes a *linha direita* (deconvolução na amostra TLM – 702505). As linhas verticais solidas são um guia visual. Os espectros FTIR em função da variação da composição das amostras da *linha esquerda*, da *linha central* em e da *linha direita*, são mostrados em (d), (e) e (f), respectivamente..... 75

Figura 34 - Evolução das áreas dos picos gaussianos deconvoluídos em função da variação com a composição dos espectros FTIR. As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da *linha esquerda* são (a) os modos 591, 645, 700  $cm^{-1}$  e (b) os modos 780, 870 e 945  $cm^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da *linha central* são (c) os modos 591, 645 e 700  $cm^{-1}$  e (d) os modos 780, 870 e 920  $cm^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da *linha direita* são (e) os modos 591, 645 e 700  $cm^{-1}$  e (f) os modos 780, 865 e 902  $cm^{-1}$ . As linhas sólidas são apenas um guia visual..... 76

Figura 35 – Espectro de absorção no intervalo de 200 – 600  $nm$  de todas as amostras. (a) espectro de absorção das amostras da *linha central*, (b) Espectro das amostras da *linha direita* e; (c) espectro das amostras da *linha esquerda*. .... 79

Figura 36 – Espectro de absorção no intervalo de 200 – 600  $nm$  com o ajuste para a transição direta permitida ( $m = 1/2$ ) versus energia dos fótons. Os valores de energia de *Band Gap* são definidos a partir da extrapolação da posição linear das curvas dos espectros das amostras vítreas da (a) *linha central*, (b) *linha direita* e, (c) *linha esquerda* do diagrama ternário Figura 27..... 80

Figura 37 – Valores estimados de <i>Band Gap</i> em função da concentração em <i>mol%</i> para todas as amostras do diagrama ternário (Figura 27). A linha mostra o valor de <i>Band Gap</i> médio de vidros teluretos encontrados na literatura.....	81
Figura 38 – Espectro de reflectância da amostra TLM – 801010 em excitação de comprimento de onda de 594 <i>nm</i> . Todas as amostras seguem o mesmo padrão de espectro.....	83
Figura 39 – Comportamento do índice de refração em função da variação na composição com laser de excitação em $\lambda = 594 \text{ nm}$ .....	84
Figura 40 – (a) Evolução da dureza ( <i>H</i> ) pela concentração; (b) Evolução do módulo de elasticidade ( <i>E</i> ) pela concentração das amostras da <i>linha central</i> .....	86

# ***LISTA DE TABELAS***

Tabela 1 – Nomenclatura e composições de todas as amostras em porcentagem molar ( <i>mol%</i> ) .....	56
Tabela 2– Temperaturas (em °C) de transição vítrea ( $T_g$ ), início de cristalização ( $T_x$ ), cristalização ( $T_c$ ), fusão ( $T_m$ ) e estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ) de todas as amostras estudadas. ....	64
Tabela 3 – Modos vibracionais característicos utilizados para a análise de espectros Raman e Infravermelho com respectivas unidades estruturais e notação. ....	68
Tabela 4 – Valores de energia de <i>Band Gap</i> , Basicidade óptica e índice de refração.....	85



# ***LISTA DE SIGLAS***

a.C. – Antes de Cristo

d. C. – Depois de Cristo

BO – *Bridging Oxygens* (Oxigênios ligados)

NBO – *Non Bridging Oxygens* (Oxigênios não ligados)

TLM – sistema ternário composto por dióxido de Telúrio ( $\text{TeO}_2$ ), óxido dilítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) e trióxido de Molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )

DRX – Difração de raios X

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria diferencial por varredura)

UV – Vis – Ultravioleta visível

FTIR – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho por transformada de Fourier)

GEFF – Grupo de estudos em fenômenos fototérmicos

UEM – Universidade Estadual de Maringá

UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa

C-Labmu – Complexo de laboratórios multiusuários

tbp – *Trigonal bipyramidal* (Bipirâmide trigonal)

tp – *Trigonal pyramidal* (Pirâmide trigonal)

eq – equatorial

ax – axial

R – sigla para os metais de transição

2N – duas números de precisão decimal de pureza

3N – três números de precisão decimal de pureza

4N – quatro números de precisão decimal de pureza

# *LISTA DE SÍMBOLOS*

Si – Átomo de Silício

SiO<sub>2</sub> – Dióxido de Silício

SiO<sub>4</sub> – Ortosilicato

O – Átomo de Oxigênio

O<sub>ax</sub> – Átomo de Oxigênio axial

O<sub>ax</sub><sup>-</sup> – Ânion de Oxigênio axial

O<sup>-</sup> – Ânion de Oxigênio

eqO – Átomo de Oxigênio equatorial

O<sub>eq</sub><sup>-</sup> – Ânion de Oxigênio equatorial

C – Átomo de Carbono

CO<sub>2</sub> – Óxido de Carbono

Ar – Átomo de Argônio

He – Átomo de Hélio

Ne – Átomo de Neônio

Na<sup>+</sup> – Íon de Sódio

NaCO<sub>2</sub> – Carbonato de Sódio

Na<sub>2</sub>O – Óxido de Sódio

H – Átomo de Hidrogênio

*H* – Dureza do material (em GPa)

H<sub>2</sub>O – monóxido de dihidrogênio

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumina

H – O – H – Átomo de Oxigênio formando uma ponte de ligação entre átomos de Hidrogênio

Te – Átomo de Telúrio

TeO<sub>2</sub> – Dióxido de Telúrio

α – TeO<sub>2</sub> – Paratelite ou paratelite

β – TeO<sub>2</sub> – Telurito

TeO<sub>3</sub> – Óxido telúrico

TeO<sub>3+1</sub> – Ortotelite assimétrico

TeO<sub>4</sub> – Ortotelite simétrico

Mo – Átomo de Molibdênio

MoO<sub>3</sub> – Trióxido de Molibdênio

MoO<sub>4</sub> – Molibdato

MoO<sub>6</sub> – Óxido de Molibdênio VI

Li<sup>+</sup> – Íon de Lítio

Li<sub>2</sub>O – Óxido de Lítio

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de Lítio

Te – O<sub>ax</sub> – Ligação axial entre o átomo de Telúrio e Oxigênio

Te – O<sub>eq</sub> – Ligação equatorial entre o átomo de Telúrio e Oxigênio

Te – O<sub>ax</sub><sup>-</sup> – Ligação axial entre um átomo de Telúrio e um ânion de Oxigênio

Te – O<sub>eq</sub><sup>-</sup> – Ligação equatorial entre um átomo de Telúrio e um ânion de Oxigênio

Te – O – Te – Ligação axial de um átomo de Telúrio com um Oxigênio, o qual forma uma ponte de ligação equatorial com o átomo de Telúrio vizinho.

O – Te – O – Ligações axiais de uma unidade estrutural com um átomo de Telúrio

Te<sub>(curto)</sub> – O – Mo – Ligação axial curta entre um átomo de Telúrio e Oxigênio, o qual forma uma ponte de ligação com um átomo de Molibdênio

Mo – O – Mo – Átomo de Oxigênio formando uma ponte de ligação entre átomos de Molibdênio

x – concentração, em porcentagem molar (*mol%*), de óxido de Lítio

x – distância na direção da abscissa e<sub>x</sub> de um espelho móvel

y – concentração, em porcentagem molar (*mol%*), de trióxido de Molibdênio

ΔT – Estabilidade vítrea (em °C)

λ – Comprimento de onda (normalmente em *nm*), λ<sup>-1</sup> =  $\bar{\nu}$  número de onda (*cm<sup>-1</sup>*)

α(λ) – Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda

L – Espessura da amostra

l – posição arbitraria na direção da abscissa e<sub>x</sub> no interior de uma amostra

f – força relacionada a lei de Hooke

E<sub>g</sub> – energia de corte ou, energia de *Band Gap* (em eV)

E<sub>f</sub> – Energia do fóton (em eV)

E<sub>1</sub> – Energia vibracional fundamental de uma molécula (em eV)

E1 – Espelho fixo

E2 – Espelho móvel

E<sub>f2</sub> – Energia do fóton reemitido pela molécula (em eV)

e<sub>v</sub> – Energia de estado vibracional excitado de uma molécula (em eV)

e<sub>x</sub> – eixo coordenado na direção da abscissa

$e_y$  – eixo coordenado na direção da ordenada  
 $e_z$  – eixo coordenado na direção da cota  
 $E$  – Módulo de elasticidade (em GPa)  
 $E^*$  - Módulo de elasticidade reduzido (em GPa)  
 $E_{ef}$  – Módulo de elasticidade efetivo da ponta Bercovich (em GPa)  
 $h$  – Profundidade  
 $h$  – Constante de Planck (aproximadamente  $6,62 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup>kg/s)  
 $h_c$  – Profundidade de contato entre a ponta e a amostra  
 $h_s$  – Deslocamento da superfície deformada no perímetro de contato  
 $a$  – Distância da ponta do indentador até o limite de contato com a superfície  
 $P_{max}$  – Carga de indentação máxima  
 $\nu_i$  – Razão de Poisson, onde o índice  $i$  refere-se ao penetrador utilizado  
 $\nu_k$  – Frequência da vibração molecular por absorção de luz policromática  
 $\nu_R$  – Frequência de vibração molecular por absorção de luz monocromática  
 $\nu_f$  – Frequência de vibração molecular fundamental  
 $\nu_0$  – Frequência fundamental dos fótons incidentes  
 $\delta$  – caminho óptico (igual da  $2x$ )  
 $S$  – Espelho semitransparente  
 $I(\delta)$  – Intensidade do interferograma em função do caminho óptico  $\delta$   
 $B(\bar{\nu})$  – Intensidade do espectro em função do número de onda da radiação incidente  $\bar{\nu}$   
 $I_0$  – Intensidade inicial  
 $I_0(\lambda, l)$  – Intensidade de sinal inicial em função do comprimento de onda  $\lambda$  na direção da abscissa em um ponto arbitrário  $l$  da amostra  
 $I_t$  – Intensidade transmitida pela amostra  
 $I_t(\lambda, l)$  – Intensidade de sinal transmitido em função do comprimento de onda  $\lambda$  na direção da abscissa em um ponto arbitrário  $l$  da amostra  
 $m$  – Transições eletrônicas  
 $\theta_B$  – Ângulo de Brewster  
 $2\theta_i$  – Ângulo de incidência inicial da técnica de DRX  
 $2\theta_f$  – Ângulo de incidência final da técnica de DRX  
 $n_0$  – Índice de refração  
 $n_1$  – índice de refração do meio 1 (normalmente ar)  
 $n_t$  – Índice de refração transmitido

${}_A Q_m^n$  – Notação utilizada para representar os modos de espalhamento ou absorção tanto de espectroscopia Raman como FTIR, onde o índice  $m$  é o número de coordenação da respectiva estrutura,  $n$  é a quantidade de átomos de oxigênios ligantes (*bridging oxygens* - BO) e o índice  $A$  denota a qual átomo a unidade estrutural se refere, sendo T ou M para unidades estruturais com átomo de Te ou Mo, respectivamente.

$X_1, X_2, X_3 \dots$  – frações equivalentes de cada componente óxido na composição em (*mol%*)

$\Lambda_{vidro}$  – basicidade óptica teórica de um vidro

$\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3 \dots$  – basicidade óptica referente a cada componente óxido na composição

# SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>23</b>
<b>2. Fundamentação Teórica .....</b>	<b>26</b>
2.1. Evolução histórica dos vidros .....	26
2.2. Definição de vidros .....	26
2.3. Vidros Teluretos.....	30
2.4. Vidros binários $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ .....	31
2.4.1. Binário $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ .....	31
2.4.2. Binário $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ .....	35
2.5. Técnicas de caracterização .....	38
2.5.1. Difração de raios X (DRX).....	38
2.5.2. Calorimetria diferencial por varredura (DSC) .....	40
2.5.3. Espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho.....	42
2.5.4. Espectroscopia de absorção óptica na região do Ultravioleta Visível (UV-VIS).....	47
2.4.5. Determinação do índice de refração ( $n_0$ ) pelo ângulo de Brewster.....	51
2.5.6. Indentação Instrumentada.....	53
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>56</b>
3.1. Preparação das amostras.....	56
3.2. Difração de raios X (DRX).....	58
3.3. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) .....	58
3.4. Espectroscopia Raman .....	58
3.5. Espectroscopia de absorção óptica da região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	59
3.6. Espectroscopia de absorção óptica no Ultravioleta visível (UV-VIS).....	59
3.7. Índice de Refração ( $n_0$ ).....	59
3.8. Indentação Instrumentada.....	60
<b>4. Resultados e Discussões.....</b>	<b>62</b>
4.1. Análise das Propriedades Térmicas – DSC .....	64
4.2. Análise das Propriedades Estruturais .....	67

4.2.1. Espectroscopia Raman.....	69
4.2.2. Espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho (FTIR) .....	73
4.3. Análise das Propriedades Ópticas .....	78
4.3.1. Espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS .....	78
4.3.1.1. Basicidade óptica teórica ( $\Lambda$ ).....	78
4.3.2. Índice de Refração ( $n_0$ ).....	83
4.4. Análise das Propriedade Mecânicas – Indentação Instrumentada .....	86
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>88</b>
5.1. Trabalhos futuros .....	89
<b>Referências .....</b>	<b>90</b>

# 1. Introdução

No decorrer da evolução e história da humanidade, pode-se considerar que os vidros têm uma participação direta ou indireta em alguns detalhes das grandes descobertas científicas que marcaram a ciência. Não seria um erro considerar que Galileu Galilei observava o céu com o auxílio de uma luneta [1], a qual possuía lentes (vidros) e com isso tanto contribuiu para o desenvolvimento da ciência astronômica. Este e outros exemplos revelam a participação dos vidros na evolução científica.

No cotidiano, os vidros estão presentes em janelas de edifícios, casas, automóveis, bem como em aplicações mais complexas como em nossos aparelhos eletroeletrônicos (*smartphones*, *tablets* e *notebooks*). Com isso, cada vez mais a tecnologia envolvida na fabricação e transferência de dados digitais (como *e-mail*, publicações em *sites* e *blogs* e a possibilidade de socialização virtual com a maioria das pessoas no globo) aplicados aos vidros nestes aparelhos, tem se aprimorado nos últimos anos. Uma das alternativas para se transmitir dados mais rapidamente e sem atenuação significativa de sinal, foi à invenção da fibra óptica [2]. Portanto, tem ocorrido nas últimas décadas, portanto, a substituição de cabos de cobre por fibras ópticas para transferências de dados com maior velocidade e precisão. Por exemplo, há cabos de fibras ópticas no fundo dos oceanos que conectam os continentes viabilizando comunicação internacional via *internet* e transferência de dados e informações [3].

Assim como na eletrônica, pesquisadores na área da fotônica vêm desenvolvendo, nos últimos anos, novos materiais cujas aplicações aprimoradas em velocidade e precisão de transmissão de dados digitais, os quais contribuam tanto no avanço da ciência quanto da praticidade cotidiana em novos aparelhos [4]. Dentre estes se destacam os vidros ópticos. E, assim, as exigências da fotônica nas aplicações destes vidros ópticos (por exemplo, para os *lasers* mais potentes, fibras ópticas com altos índices de refração, e ainda, amplificadores e sensores ópticos, entre outros) tem sido: propriedades ópticas, mecânicas e térmicas cada vez mais aprimoradas [5].

Porém, o maior desafio está em conciliar baixo custo de produção com a obtenção de vidros. Também, que haja ampla região de transmissão no espectro eletromagnético, resistentes a deformações mecânicas e que possam ser submetidos a variações bruscas de temperatura e em ambientes hostis. Além de dar vistas a aplicá-los tanto na tecnologia cotidiana (lazer e entretenimento) como na científica (laboratórios e medicina).

Então entende-se que, o elemento fundamental para a ampla aplicabilidade dos vidros, descrito anteriormente, é a evolução e inovação de novas formas de composições e obtenção



dos mesmos. Segundo Alves *et al* [4] estas novas composições de vidros classificam-se como: sulfetos, selenetos, teluretos, haletos, nitratos, sulfatos, carbonatos, ligas metálicas, entre outros. Das formas de obtenção, os métodos existentes são [4, 6]: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros. Mas, dentre estas várias famílias de vidros, uma que se destaca pela fácil obtenção (por exemplo, pelo método de fusão/resfriamento que será explicado com mais detalhes na seção 2.2.) e ampla região de transmissão óptica, é a família dos vidros teluretos, a qual será o foco desta dissertação.

A literatura destaca que, vidros teluretos possuem excelentes propriedades para interesses tecnológicos [2, 7-13]. São elas: baixa temperatura de fusão em aproximadamente 700 °C [12, 14-20], alta estabilidade vítrea acima de 100 °C [2, 7, 10], ampla região de transmissão no intervalo do ultravioleta até o infravermelho médio (0,35 - 5 $\mu$ m) [2, 7, 12-15], baixa energia de fônons (se comparado aos silicatos) em torno de 600 – 850  $cm^{-1}$  [2, 10, 21], larga susceptibilidade de terceira ordem [7, 13, 22, 23], alto índice de refração em aproximadamente 2 [2, 13, 15, 24] e alta solubilidade de terras raras [2, 25, 26] entre outras. Portanto, estas propriedades fazem desta classe de vidros uma candidata promissora nas pesquisas da área fotônica em dispositivos ópticos [2, 10-12] e *lasers* [2, 9, 10].

As propriedades singulares dos vidros teluretos estão intimamente ligadas ao arranjo atômico. As informações estruturais são de suma importância para caracterização e compreensão física de comportamentos característicos às propriedades ópticas, térmicas, mecânicas, elétricas, entre outras. Portanto, o objetivo geral desta dissertação de mestrado é:

- Caracterização de vidros teluretos pelas correlações morfológicas e estruturais do sistema  $TeO_2 - Li_2O - MoO_3$  entre as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas (por técnicas calorimétricas, espectroscópicas e de indentação instrumentada).

Como objetivos específicos:

- Mapear a região de vitrificação das amostras pela variação da composição em diagrama ternário;
- Caracterizar as propriedades térmicas, ópticas e mecânica, correlacionando-as, com o arranjo estrutural obtido para cada amostra vítrea. Entre essas propriedades temos: estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ), energia de *Band Gap* ( $E_g$ ), basicidade óptica ( $\Lambda$ ), índice de refração ( $n_o$ ), dureza (H) e módulo de elasticidade (E);

Dessa forma, essa dissertação está organizada em capítulos. No capítulo dois mostra-se uma breve evolução história dos vidros, definição do que é um vidro e seguido de revisão

bibliográfica dos estudos de binários de  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$  vítreos com representações ilustrativas das unidades estruturais características com átomos de Telúrio, Lítio e Molibdênio. Logo em seguida, são apresentados os conceitos físicos associados às técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação.

No capítulo três apresentam-se a preparação das amostras obtidas pelo método de *melt quenching*, seguido das descrições das técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades térmicas, estruturais, ópticas e mecânicas.

No capítulo quatro, destacam-se as discussões e resultados obtidos por cada técnica utilizada, as quais foram: difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* - FTIR), espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta visível (UV-VIS), determinação do índice de refração pelo ângulo de Brewster e indentação instrumentada.

No capítulo cinco são apresentadas as conclusões obtidas das análises dos resultados e as perspectivas futuras deste trabalho.

## 2. *Fundamentação Teórica*

### 2.1. *Evolução histórica dos vidros*

A evolução histórica dos vidros é considerada como a partir do período pré-histórico em que achados arqueológicos revelam que já era utilizado *obsidians* e *tektites* (vidro formados da fusão de rochas fundidas e solidificadas rapidamente das erupções vulcânicas) como peças pontiagudas e cortantes em ferramentas e armas de caça [4, 6]. Porém, conta-se uma lenda, segundo Plínio [27], de que a possível descoberta de como se obtêm vidro tenha ocorrido na Mesopotâmia por volta de 4500 a.C. numa praia. Talvez de forma acidental pela mistura de areia (rica em  $\text{SiO}_2$ ) e blocos de natrão (fonte natural de carbonato de sódio,  $\text{NaCO}_2$ ) em uma fogueira [28].

Ainda, achados arqueológicos datados de até 3000 a.C. revelam que a utilização de vidros em miçangas, tumbas e máscaras mortuárias tinham um valor como de materiais preciosos para os egípcios [28]. Há registros destacando o ápice de produção de vidros no Egito (até 1200 a.C.), bem como na Síria e na Mesopotâmia (até 900 a.C.). Posteriormente, depois de 900 a.C., apareceram centros em Chipre e ilha de Rhodes, e em Veneza (por volta de 500 a.C.) com a evolução nas técnicas de obtenção.

Um marco no desenvolvimento de objetos e utensílios vítreos foi a técnica de sopragem, que segundo Zarzycki [5], surgiu na Fenícia por volta de 50 a.C.. Nesta mesma época surgiram os vidros incolores pela adição de óxido de manganês nas composições, além do melhoramento dos fornos (para altas temperaturas e controle da atmosfera de combustão).

No século XV houve a chamada época de ouro com grande utilização de vidros coloridos (os quais imitavam pedras preciosas) nas catedrais e igrejas europeias [28]. Foi nesta época que surgiram técnicas secretas para obtenção de vidros coloridos, comuns entre famílias, com os chamados alquimistas de vidros [4]. A arte da fabricação de vidros foi resumida, em 1612 d.C., por Neri [27]. Os séculos subseqüentes foram marcados pelos desenvolvimentos tanto em fabricação como na aplicação de vidros. Além de haverem marcos históricos como, por exemplo, tornar a ciência do vidro uma grande área de pesquisa e produção da primeira fibra óptica de sílica pela *Corning Glass* [4].

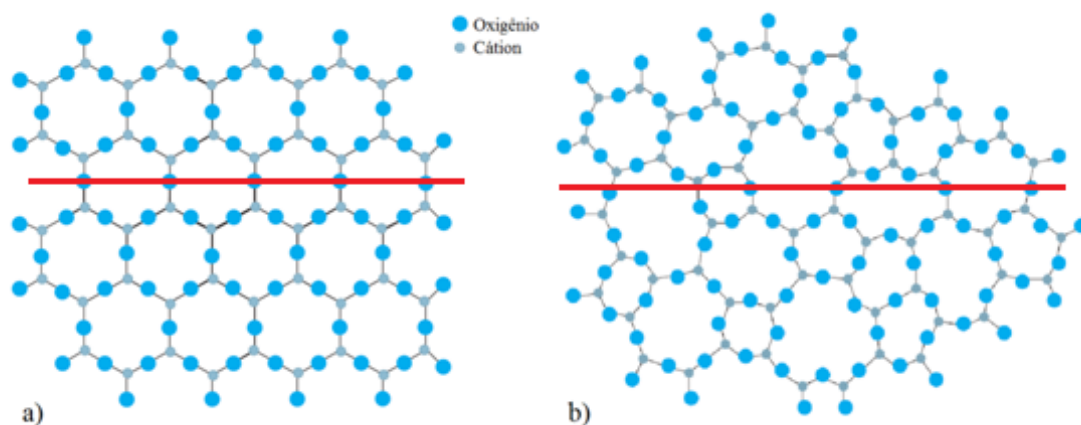
### 2.2. *Definição de vidros*

Popularmente, a definição para vidro é de um material delicado e transparente. Porém, cientificamente, a definição de vidro vai além de características táteis e visuais, abrangendo

não somente o estado sólido, mas a composição, a forma de obtenção e a estruturação. Estas características são fundamentais para explicações físicas das propriedades ópticas, térmicas, mecânicas, elétricas, entre outras do vidro.

Segundo Alves [4] os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday (1830), seguido de Lebedev (1921). Mas foi Zachariasen [29], em 1932, um dos primeiros cientistas a lançar argumentos empíricos sobre o que é um vidro. Segundo ele, o vidro é uma estrutura amorfa e não periódica tridimensionalmente, composta por pontes entre ânions (oxigênios) e cátions (átomos base). Além disso, o vidro também diferencia-se dos cristais pela ordem de curto alcance (vide Figura 1).

**Figura 1 – Estruturação postuladas por Zachariasen, de amostras com mesma composição química. Em (a) mostra-se uma rede cristalina, cuja linha vermelha (guia dos olhos) indica o ordenamento a longo alcance e periódico. Em (b) mostra-se uma rede vítrea, cuja linha vermelha (guia dos olhos) indica a não periodicidade e ordem de curto alcance.**



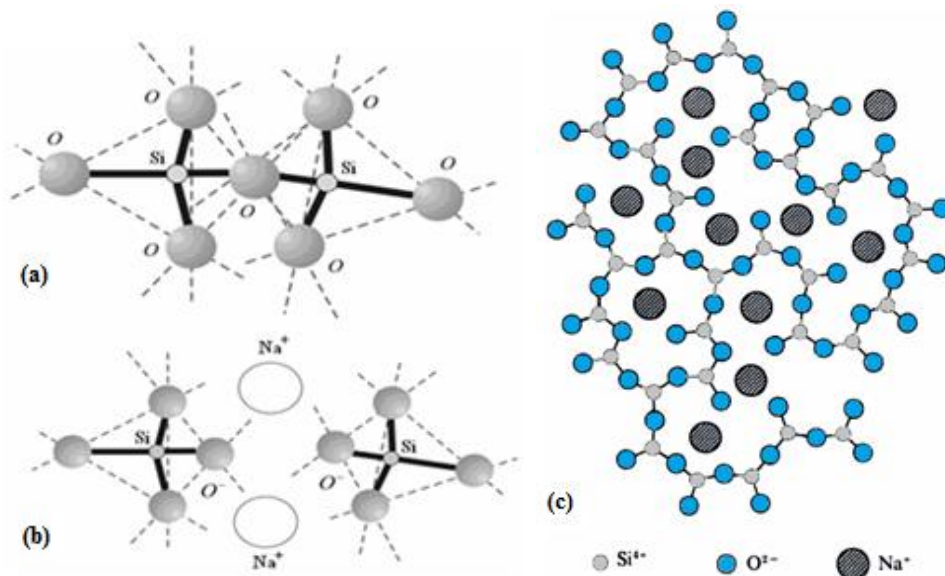
FONTE: Adaptado de [4, 29].

A Figura 1a mostra a representação teórica bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico, enquanto que a Figura 1b mostra a rede vítrea de mesma composição, cuja diferença é caracterizada por ausência de simetria e periodicidade, ambas descritas por Zachariasen [29]. Segundo ele, em uma rede de vidro óxido, cada átomo de oxigênio é compartilhado entre dois cátions. Assume-se também que, cada oxigênio situa-se quase em cima de uma linha reta entre os dois cátions (vide Figura 2a). Apesar das distâncias na rede cristalina entre dois grupos vizinhos serem bem definidas, nos vidros essas ligações são completamente aleatórias. Tridimensionalmente, portanto, a rede vítrea é constituída de uma estrutura de ordenamento aleatório, ou seja, não há um padrão de repetições com intervalos regulares, e por esta razão considera-se o material não cristalino [30].

Ainda, segundo Zachariasen [29], o padrão amorfo da estrutura torna-se mais pronunciado quando há incorporação de óxidos alcalinos na estrutura, o qual provoca

amorficidade da rede pelas repulsões eletrostáticas destes e rompimento das ligações entre os oxigênios e cátions formando Oxigênios Não Ligados (*Non Bridging Oxigens* – denominados de NBO). Ou seja, há formação de ligações iônicas entre os íons alcalinos e os íons de oxigênios  $O^-$  formados pelo rompimento de ligações (vide Figura 2b).

**Figura 2 – Ilustração da ação de um óxido alcalino de Sódio ( $Na_2O$ ) numa rede bidimensional. (a) Duas estruturas trigonais piramidais de  $SiO_4$  com um Oxigênio em comum; (b) formação de ligações iônicas entre  $O^-$  e  $Na^+$  (chamados de NBO) pela quebra da ligação  $Si - O - Si$  devido ao óxido modificador  $Na_2O$ ; (c) rede amorfa com incorporação de óxidos modificadores com formação de NBO.**



FONTE: Adaptado de [5]

Em comparação, a rede ilustrada na Figura 2c, torna-se mais desordenada que a Figura 1b se houver a incorporação de óxido modificador. O rompimento de ligações do tipo  $Si - O - Si$  favorece a ordem de curto alcance com o aumento de NBO's na rede. As repulsões eletrostáticas, tanto do óxido modificador quanto das próprias estruturas vizinhas, também contribuem para a amorficidade da rede.

Portanto, segundo Zachariasen, para se diferenciar vidro de cristais, duas considerações, devem ser feitas para definir estruturalmente o que é um vidro [5, 31]:

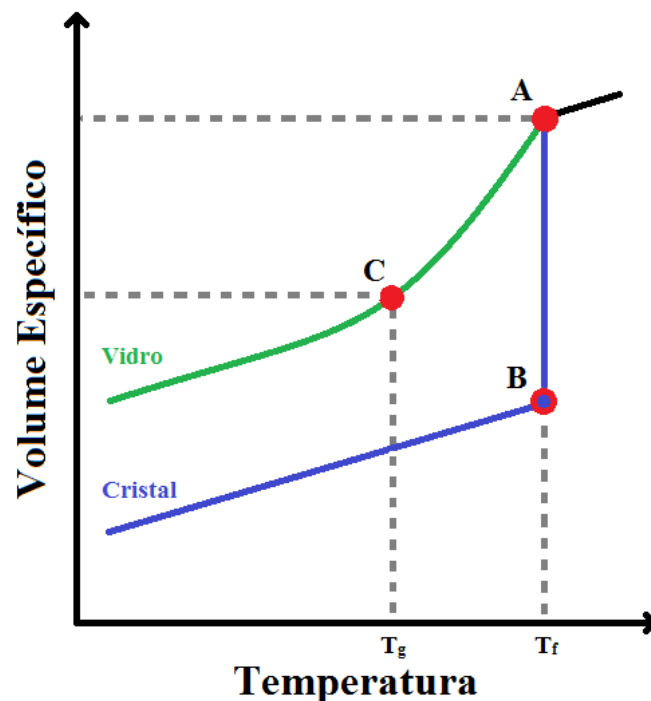
- i) As energias de ligações interatômicas são similares entre cristais e vidros. Porém, as de ligações em vidros devem ser menores se comparado aos de cristais, o que explica considerar os vidros como materiais frágeis pelas propriedades mecânicas;
- ii) Os vidros, na técnica difração de raios X (DRX), apresentam caráter difuso no difratograma (vide seção 3.2) devido a não periodicidade estrutural, de haver ordem de curto alcance e de planos cristalinos não equidistantes.

Ainda, aliado ao que já foi descrito anteriormente sobre estruturação, à forma de obtenção também é um dos argumentos importantes para a discussão em definição de vidros.

Existem vários processos de obtenção como já mencionado no capítulo anterior. Contudo, um mesmo vidro fundido em atmosfera ambiente ou em vácuo possui propriedades e produto final diferente.

Um dos processos mais comuns e utilizados é o de fusão/resfriamento pelo método de *melt quenching*. Este método consiste em verter a matéria prima de vidro no estado líquido fundido em molde pré-aquecido ou não, para ser submetido a um resfriamento rápido (ou choque térmico). A Figura 3 apresenta um gráfico de variações da temperatura em função do volume específico, característico deste processo. A interpretação gráfica leva em conta que, quando ocorre resfriamento lento de um material no estado líquido fundido, do ponto A até a temperatura ambiente, o material possivelmente cristalizará. Isto significa que a estrutura se “ordenará” como um cristal durante o resfriamento e com isso ocorrerá uma redução no volume específico. Por outro lado, se resfriamento é abrupto do ponto A até o ponto C, o material vitrifica, ou seja, “congela-se” a estrutura do estado líquido fundido no estado sólido e exibe uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Essa *transição vítrea*, em suma, é uma característica do material em manter, após o resfriamento rápido do material em fusão para o estado sólido, a mesma estruturação que estava no estado líquido antes do resfriamento abrupto. Ainda, os comportamentos térmicos, estruturais e mecânicos nesta região de temperaturas de transição vítrea são diferentes e particulares de cada material.

**Figura 3 - Variação do volume específico pelo resfriamento de um líquido em fusão. Resfriamento abrupto formação de vidro, resfriamento lento possível cristalização.**



Durante este processo, ocorre diminuição do volume em função da velocidade de resfriamento. No resfriamento lento ocorrerá ordenamento atômico (semelhante à Figura 1a) e uma diminuição descontínua do volume (na região entre os pontos A e B) e, por esta razão a amostra possivelmente cristaliza. Em contrapartida, se ocorrer super-resfriamento (do ponto A para C), a estrutura molecular do líquido em fusão será semelhante a Figura 1 b). Assim, um desordenamento estrutural (em detrimento das intensas vibrações atômicas nas temperaturas elevadas) será mantido, caracterizando assim uma estrutura amorfa. Em outras palavras, com o resfriamento abrupto, a estrutura não se ordena e o estado líquido é mantido “congelado” no estado sólido e também, o volume diminui abrupta e exponencialmente obtendo-se vidro.

Em suma, uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo *U.S. National Research Council*, concluindo 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.” ([32])

### 2.3. Vidros Teluretos

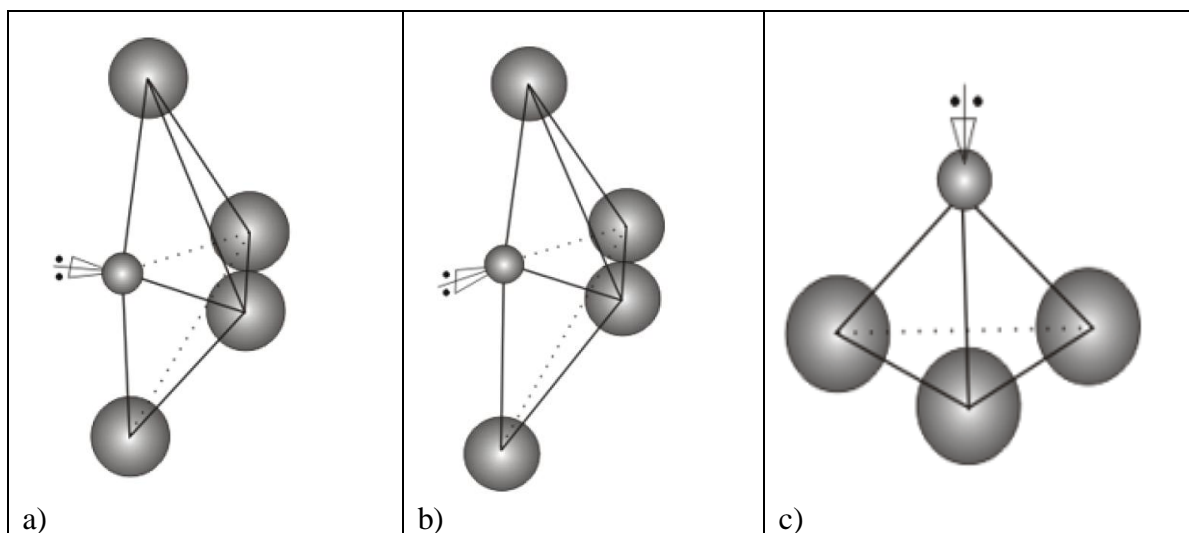
A classe de vidros teluretos, cujo formador de rede é à base de dióxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ), possui em sua estruturação, valências classificadas na cristalografia como tetragonais. As duas formas estáveis de valência de  $\text{TeO}_2$  são [33]:  $\alpha\text{-TeO}_2$  (*paratelúrio*) e  $\beta\text{-TeO}_2$  (*telurito*). Ocorre também a forma de valência pirâmide trigonal (*tp's*) de  $\text{TeO}_3$ , a qual forma-se pela incorporação de óxido modificador na rede [9]. A Figura 4 ilustra, respectivamente, as três formas de valência. Nestas estruturas há dois elétrons livres associados ao átomo de telúrio, os quais se localizam no plano equatorial formado com os oxigênios.

O *paratелureto* ou *paratelúrio* ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ), ilustrado na Figura 4a, é uma estrutura bipirâmide trigonal *tbp* de unidades  $\text{TeO}_4$  formada a partir do aquecimento de dióxido de telúrio [31, 34-36]. 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. Os dois elétrons livres se dispõem no plano formado pelos oxigênios equatoriais, uma vez que, a simetria e forças de repulsão eletrostática influenciam esta disposição.

Na Figura 4b mostra-se a fase *telurito* ( $\beta\text{-TeO}_2$ ), o qual diferencia-se da unidade  $\text{TeO}_4$  pela assimetria e distâncias entre os oxigênios axiais. Esta unidade possui distâncias

axiais, sendo uma menor distando aproximadamente 2,02 Å e outra maior 2,20 Å. Das outras duas distâncias equatoriais, uma dista 1,86 Å e outra 1,94 Å [35]. Parte das unidades  $\text{TeO}_4$  modificam-se com a incorporação de óxido modificador na rede e transformam-se, então, em unidades  $\text{TeO}_{3+1}$  [37]. Nesta estruturação, os elétrons livres posicionam-se deslocados, por influência das repulsões eletrostáticas dos três oxigênios mais próximos do átomo de Te. Segundo Dimitriev [38], o aumento do teor de óxido modificador na composição, faz com que ocorra o aparecimento das unidades de  $\text{TeO}_{3+1}$  na rede. Esta unidade pode estar associada a um NBO dependendo da quantidade de óxido modificador incorporado na rede.

**Figura 4 – Ilustração das formas de valências estáveis constituintes de um vidro telureto. Em a) estrutura bipirâmide de  $\text{TeO}_4$ , ou paratelúrio ( $\alpha - \text{TeO}_2$ ); b) bipirâmide trigonal de  $\text{TeO}_{3+1}$ , ou telurito ( $\beta - \text{TeO}_2$ ) e; c) pirâmide trigonal de  $\text{TeO}_3$**



FONTE: adaptado de [31]

Contudo, quando a quarta distância entre oxigênio e telúrio é superior a 2,58 Å, considera-se este como NBO, e a estrutura é considerada como na forma de pirâmide trigonal ( $\text{TeO}_3$ ), assim como é mostrado na Figura 4c. As três ligações de oxigênios e telúrio distam aproximadamente 1,88 Å [31, 34, 35]. Duas das ligações são equatoriais e uma dupla ligação é na direção axial [9, 23, 39]. Há possibilidade de que esta unidade possua NBO ou não, dependendo da quantidade de óxido modificador na rede.

## 2.4. Vidros binários $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$

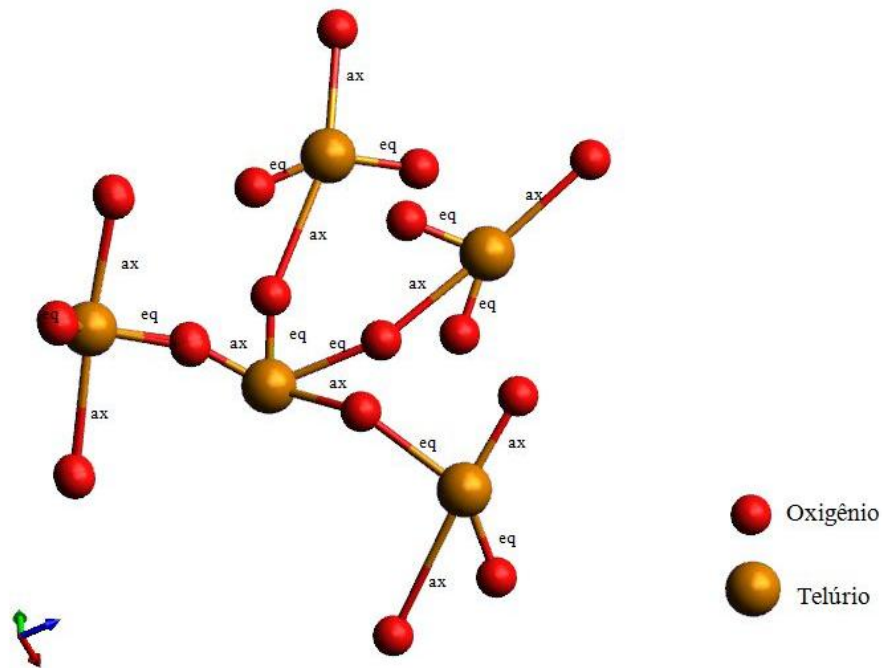
### 2.4.1. Binário $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$

Com base nas referências [13, 37, 40-44], a seguir será explicado como podem ocorrer os mecanismos de mudanças estruturais tridimensionalmente, durante o processo de fusão, em vidros teluretos, quando se acrescenta óxido modificador na rede. Na Figura 5, mostra-se um



possível modelo estrutural de um vidro a base de  $\text{TeO}_2$  cuja rede possui unidades de  $\text{TeO}_4$  com conexões nos quatro vértices do poliedro em ligações do tipo  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  [37]. Nestas ligações um átomo de oxigênio será conector de unidades o qual possuirá, concomitantemente, uma ligação axial e outra equatorial entre unidades de  $\text{TeO}_4$  *thp*'s.

**Figura 5 – Ilustração de um possível modelo estrutural de um vidro a base de  $\text{TeO}_2$ . Onde quatro unidades de  $\text{TeO}_4$  estão ligadas pelos vértices de uma unidade de  $\text{TeO}_4$ . Estão também indicadas entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade.**



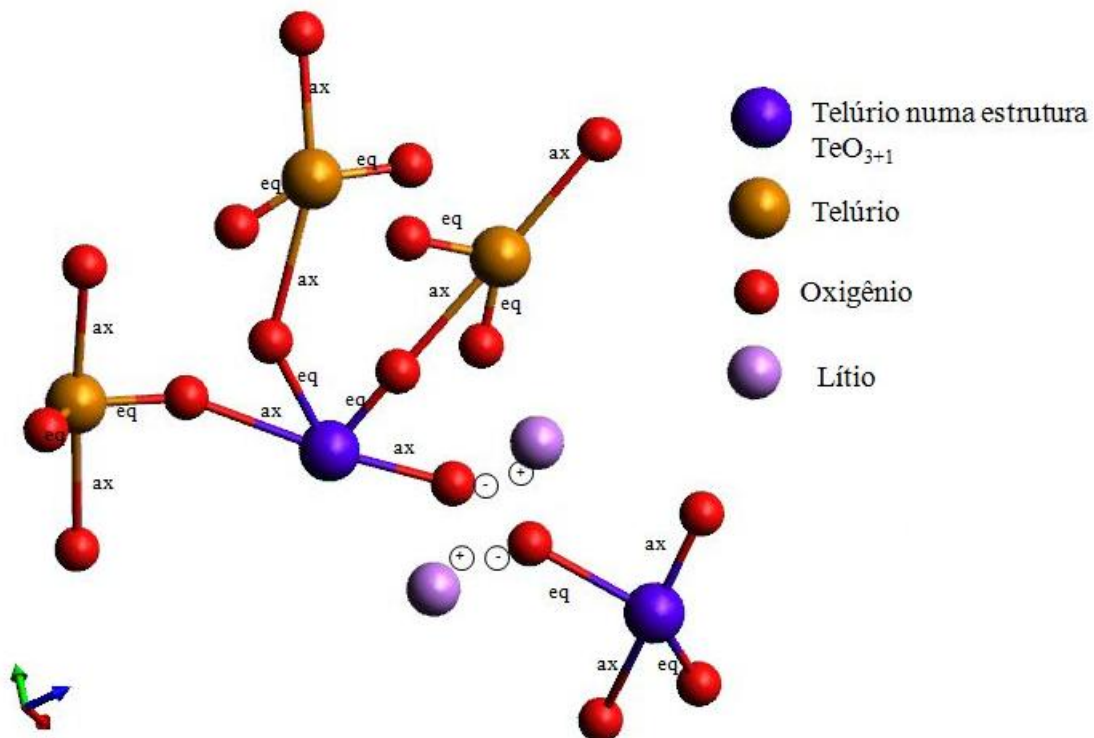
FONTE: o autor, adaptado de [39]

Se for incorporado um óxido modificador num vidro a base de telúrio (como por exemplo, o  $\text{Li}_2\text{O}$ ), ocorrerá mudanças estruturais e formação de NBO's [9, 37] durante o processo de aquecimento do pó precursor do vidro na forma líquida fundida, com o aumento da concentração deste óxido modificador na rede. 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. Durante a quebra de ligação, um dos átomos de oxigênio, o qual era ligado na posição axial antiga a um átomo de telúrio, é restituído e com uma ligação iônica. Os outros três oxigênios devem estar sendo compartilhados com outras unidades de  $\text{TeO}_4$  as quais não contribuem com a distorção da unidade  $\text{TeO}_4$  receptora da quebra de ligação [37], ou seja, a interpretação não deve levar em conta a ação das forças repulsivas entre unidades vizinhas, mas somente dos íons incorporados a rede.

Com baixa concentração de óxido modificador, os NBO's de ligações iônicas provocam, por repulsões eletrostáticas (ou energias de ressonância adicionais), distorções na

rede pela transição das unidades de  $\text{TeO}_4$  para  $\text{TeO}_{3+1}$  próximas a eles, assim como mostra a Figura 6. São formados dois NBO's por unidade de  $\text{Li}_2\text{O}$ , um relaciona-se a uma ligação  $\text{Te} - \text{O}_{eq}^-$  da unidade vizinha e outro a  $\text{Te} - \text{O}_{ax}^-$  [37] cujo oxigênio foi restituído pela unidade do óxido modificador. Uma vez que na unidade de  $\text{TeO}_4$  possa conter um NBO, a consequência será a distorção desta unidade em função do encurtamento (em aproximadamente  $2,0 \text{ \AA}$ ) da ligação  $\text{Te} - \text{O}_{ax}^-$ , a qual foi rompida e depois restituída. E como resultado a outra posição axial se alonga (acima de  $2,2 \text{ \AA}$ ) por consequência das forças repulsivas do íon.

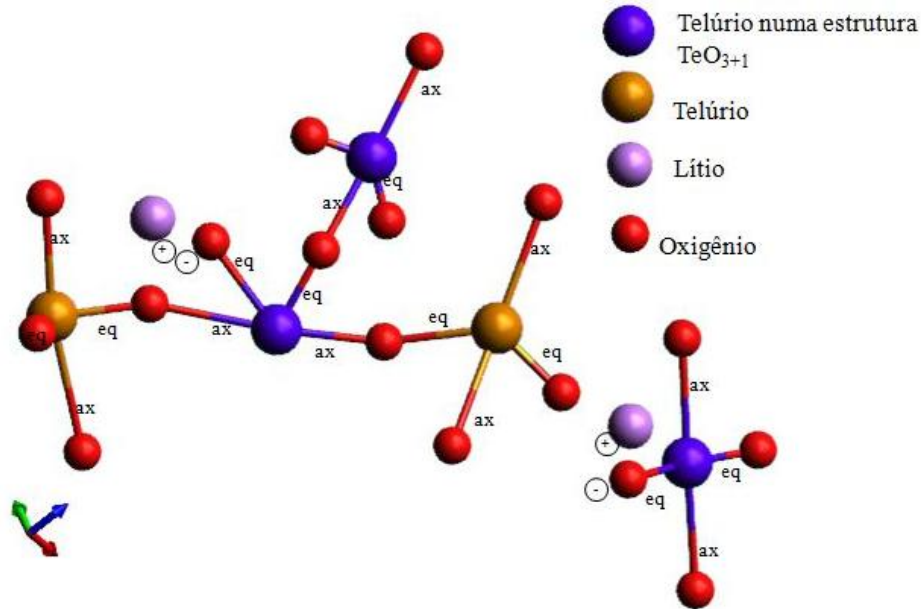
**Figura 6 – Ilustração da ação do óxido modificador ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) numa estrutura de  $\text{TeO}_4$ , a qual é ligada, em seus vértices, por outras unidades de  $\text{TeO}_4$ . O rompimento da ligação axial pelo átomo de Li forma NBO's e para cada NBO uma ligação iônica representada pelos sinais + e - para o átomo de lítio e oxigênio, respectivamente. Pela repulsão eletrostática, há formação de unidades  $\text{TeO}_{3+1}$  próximos aos NBO's. Ainda são indicadas entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade.**



FONTE: o autor, adaptado de [9, 39]

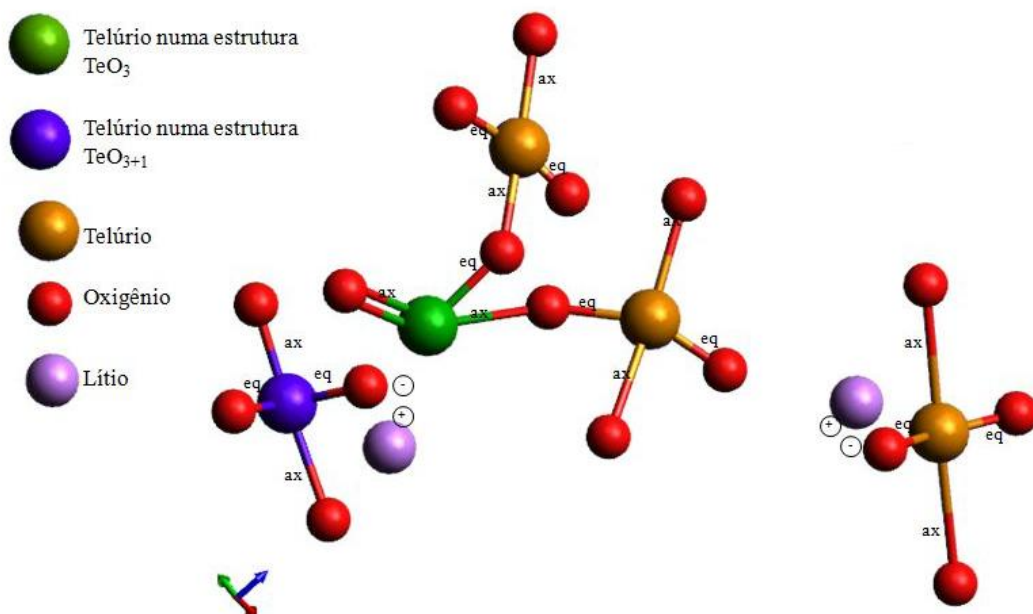
Em contrapartida, a alta concentração de óxido modificador provoca a formação de unidades de  $\text{TeO}_3$  (com ou sem NBO) por consequência de ocorrerem torções de ligações na rede pela grande quantidade de íons. De acordo com Yoko [45], com altas concentrações de óxido modificador, a ligação mais longa da unidade  $\text{TeO}_{3+1}$  alonga-se por influência da possível torção ocorrida nas ligações associadas aos íons. Esta mudança estrutural com torções é ilustrada na Figura 7.

**Figura 7 – Ilustração da ocorrência de torções nas unidades de  $\text{TeO}_{3+1}$  que, por consequência da alta força de repulsões eletrostáticas dos íons, alonga-se a ligação axial desta estrutura. Os sinais + e – representam as ligações iônicas (NBO's). Também, é indicado entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade.**



FONTE: o autor, adaptado de [9, 37, 39]

**Figura 8 – Ilustração da provável estruturação com formação de unidades de  $\text{TeO}_3$  como consequência da alta força de repulsões eletrostáticas causada pelo íon modificador, o qual deixa a ligação axial mais longa da unidade  $\text{TeO}_{3+1}$  e liga-se a outra unidade  $\text{TeO}_4$  induzindo-a a uma nova unidade  $\text{TeO}_{3+1}$ . A unidade  $\text{TeO}_3$  é composta por uma dupla ligação. São indicadas entre as ligações dos átomos de telúrio e oxigênios, as posições axiais (ax) e equatoriais (eq), referente a cada unidade. Os sinais + e – indicam as ligações iônicas (NBO's).**



FONTE: o autor, adaptado de [9, 37, 39]

A Figura 8 mostra o estágio final, após a torção da unidade receptora de quebra de ligação, para a formação de terminações com unidades de  $\text{TeO}_3$ . Uma vez que, o íon influencia na distorção da rede, a ligação axial mais longa, associada à unidade de  $\text{TeO}_{3+1}$ , alonga-se e deixa de se ligar ao átomo de telúrio desta estrutura. A formação da ligação do tipo  $\text{Te} - \text{O}^-$  na unidade vizinha recebe uma ligação iônica com o átomo de Li e a ligação que faltou daquela unidade de  $\text{TeO}_{3+1}$  é transformada em dupla ligação com o átomo de oxigênio que continha antes o íon modificador, mas que agora nesta situação não o possui.

Sendo assim, a incorporação de óxido alcalino modificador provoca a formação de terminações de unidades de  $\text{TeO}_3$  ou com ou sem NBO. A amorficidade da rede é, por consequência, das torções das ligações com os íons que, por repulsões eletrostáticas, induzem a formação de unidades  $\text{TeO}_{3+1}$ .

#### 2.4.2. Binário $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$

Por outro lado, se o binário é com metal de transição (R) na estrutura vítrea, a ação deste será tanto de modificador como de formador de rede, ou seja, pode-se classificar como um intermediário dependendo da composição. Sendo assim, R agirá em refazer ligações tornando-as ligações do tipo  $\text{Te} - \text{O} - \text{R}$ . Este é o caso de sistemas binários  $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$  [46]. E as repulsões eletrostáticas das duplas ligações, relacionadas às unidades com átomos de Mo, provocará distorções na rede.

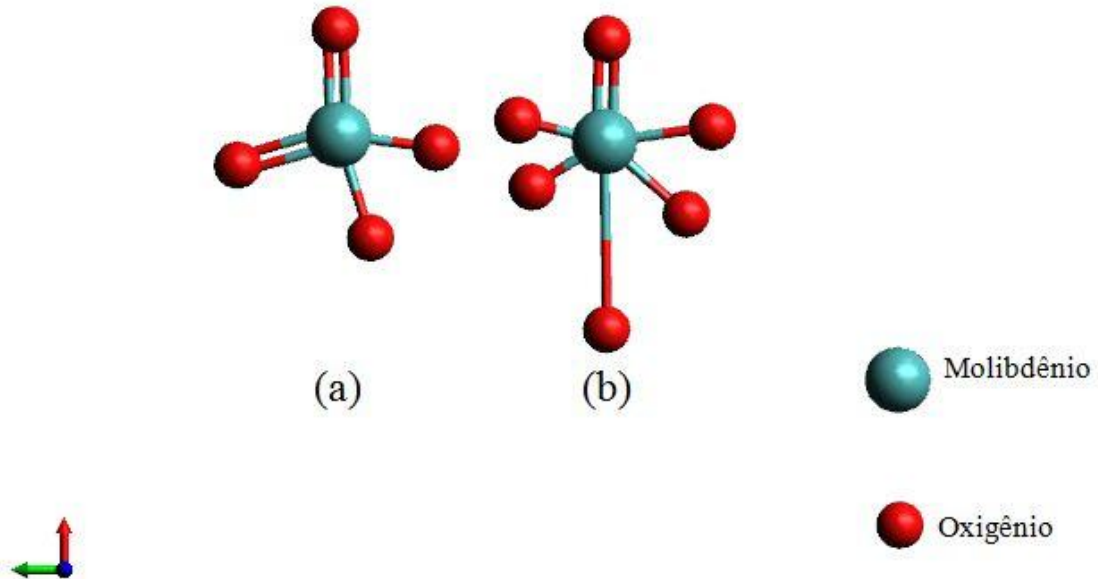
De acordo com a literatura, o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) possui duas fases de valência a  $\text{MoO}_4$  e  $\text{MoO}_6$  [46], mostradas na Figura 9a e b, respectivamente. A unidade de  $\text{MoO}_4$  é da classe cristalográfica tetraédrica cujo o número de coordenação é quatro. Esta unidade é composta de duas ligações simples e as outras duas são duplas ligações, onde uma é axial e outra equatorial.

Quando é incorporado a rede o óxido metal de transição  $\text{MoO}_3$ , as unidades de  $\text{MoO}_4$  formam ligações covalentes com as unidades de  $\text{TeO}_4$ , como é ilustrada na Figura 10. A repulsão eletrostática das duas duplas ligações podem induzir a formação de unidades de  $\text{TeO}_{3+1}$  nas unidades de  $\text{TeO}_4$  circunvizinhas deformando a rede.

Por outro lado, a unidade  $\text{MoO}_6$  é da classe cristalográfica octaédrica. O átomo de Mo é ligado a seis oxigênios, sendo quatro simples ligações quase num mesmo plano e as outras duas ligações estão normais a este plano sendo uma dupla ligação e outra simples ligação. A estrutura  $\text{MoO}_6$  é similar a do tungstênio, a qual pode apresentar-se, em um vidro telureto binário, como uma única unidade ligada a seis Te (onde um oxigênio é tri-coordenado) e com ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$  ou em pares com duas duplas ligações e dois oxigênios tri-

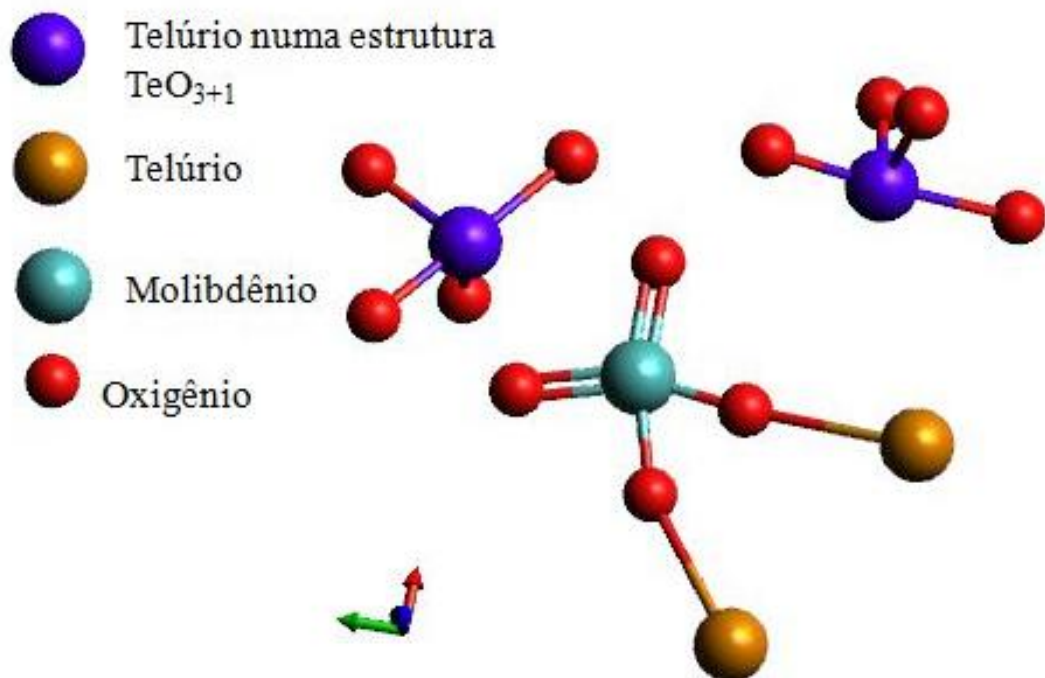
coordenados em quase um plano e outras quatro simples ligações normais a este plano [39]. Estas duas ultimas considerações estão ilustradas na Figura 11.

**Figura 9 - Ilustração das fases de valência estáveis do composto  $\text{MoO}_3$  na forma vítrea. Em a) estrutura tetraédrica de  $\text{MoO}_4$  e em b) estrutura octaédrica de  $\text{MoO}_6$ . As linha mais fortes representam duplas ligações.**



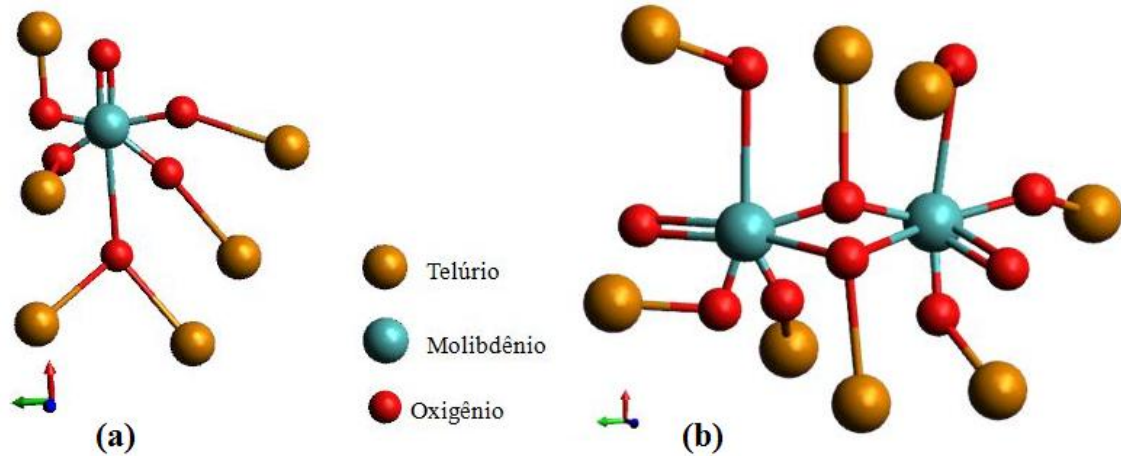
FONTE: o autor, adaptado de [39]

**Figura 10 – Ilustração da possível ação da unidade  $\text{MoO}_4$  quando incorporado  $\text{MoO}_3$  à rede vítrea a base de  $\text{TeO}_2$ .**



FONTE: o autor, adaptado de [39]

**Figura 11 - Ilustração da possível forma de ligação da unidade  $\text{MoO}_6$  em um vidro telureto binário. Onde as esferas amarelas são os átomos de Mo, as esferas vermelhas são átomos de Te e as esferas azuis são átomos de oxigênio. Em a) uma estrutura única de  $\text{MoO}_6$  com seis ligações com átomos de Te, em b) um par de estruturas de  $\text{MoO}_6$  unidas em duas ligações do tipo Mo – O – Mo e duas duplas ligações em um quase plano.**



FONTE: o autor, adaptado de [39]

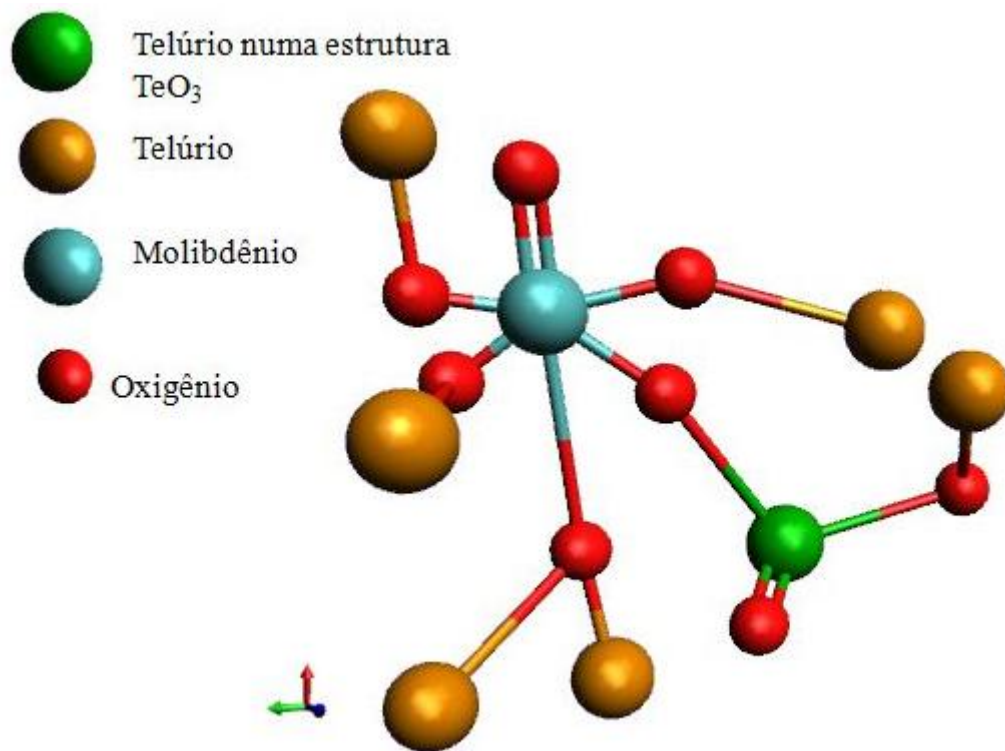
Se a composição possui menos de 25 *mol%* de  $\text{MoO}_3$ , parte das unidades estruturais de  $\text{MoO}_4$ , as quais são predominantes nesta composição e, compartilham-se entre os poliedros associados aos átomos de Te. Se acima de 25 *mol%*, ocorrem ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ , bem como transições nas unidades estruturais associadas aos átomos de Mo, que mudam de unidades  $\text{MoO}_4$  para  $\text{MoO}_6$ . Segundo Sekiya *et al* [46], se a concentração de  $\text{MoO}_3$  for acima de 40 *mol%*, haverá ocorrência da transformação de unidades  $\text{TeO}_4$  para  $\text{TeO}_3$  e, portanto, um conseqüente aumento de NBO's na rede (porém vê-se redução na seção 4.2).

Conforme citado anteriormente, a repulsão eletrostática tanto de íons óxido modificadores quanto das duplas ligações induzem a formação de unidades  $\text{TeO}_3$  e  $\text{TeO}_{3+1}$ , respectivamente, a Figura 12 ilustra que é possível que a unidade  $\text{MoO}_6$  ligue-se a uma unidade  $\text{TeO}_3$ , a qual foi induzida, mais significativamente, pelas duplas ligações da unidade de  $\text{MoO}_4$ . Porém, na seção anterior foi explicado como pode ocorrer a formação de unidades  $\text{TeO}_3$  em um vidro telureto. Assim, a ação de um óxido modificador incorporado a este vidro provoca a quebra de ligações e torções na rede. Após a torção, ocorre o desligamento do átomo de oxigênio mais distante do átomo de telúrio, sendo este restituído como dupla ligação no oxigênio adjacente que perdeu aquele íon. Entretanto, é possível que haja aparecimento de unidades  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_3$  na estrutura por influência da grande quantidade de duplas ligações de ambas as unidades,  $\text{MoO}_4$  e  $\text{MoO}_6$ . Portanto, é mais provável que unidades  $\text{TeO}_3$  ocorram, em ambos os casos, pelas forças repulsivas de íons e/ou duplas ligações nestes binários.

Contudo, é possível que esta dupla ligação, na unidade  $\text{TeO}_3$ , não ocorra com a incorporação de um terceiro óxido à rede (neste caso,  $\text{MoO}_3$ ) e possivelmente, ela seja

transposta ou com uma unidade  $\text{MoO}_4$  ou com uma unidade  $\text{MoO}_6$ . Isto é, ao passo que é possível, em binários, a tendência de ocorrer a formação da unidade  $\text{TeO}_3$  contendo uma dupla ligação, com um terceiro elemento, é possível ocorrer a transposição desta com a formação de ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$  com esta unidade aleatoriamente. É possível que este tipo de ligação ocorra com unidades de  $\text{MoO}_6$  ou  $\text{MoO}_4$  próximas a qual ligue-se a uma unidade de  $\text{TeO}_3$  e que não contenha NBO nem dupla ligação.

**Figura 12 – Ilustração da possível ligação de uma unidade  $\text{TeO}_3$  formada pelas repulsões eletrostáticas das duplas ligações com a alta concentração de  $\text{MoO}_3$ . Esta unidade pode ocorrer tanto em detrimento das unidades  $\text{MoO}_4$  quanto da  $\text{MoO}_6$ , as quais podem estar adjacentes ou subjacentes a unidade de  $\text{TeO}_3$ .**



FONTE: o autor, adaptado de [39]

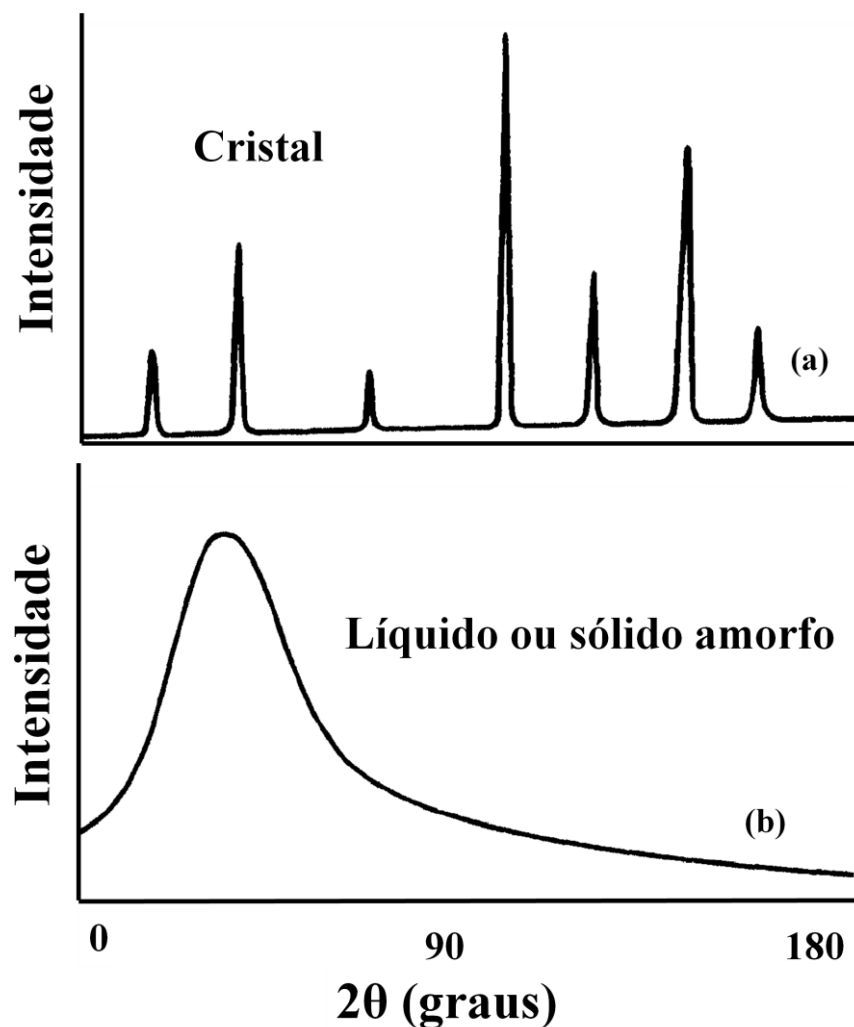
## 2.5. Técnicas de caracterização

### 2.5.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) neste trabalho foi escolhida para comprovação de vitrificação das amostras. Estruturas cristalinas apresentam picos de difração bem definidos (Figura 13 a) para planos de átomos, obedecendo a Lei de Bragg. Entretanto, para vidros, visto que estes se caracterizam pela ausência de periodicidade, não há picos de difração. Por consequência disso, nos difratogramas de vidros observa-se um halo característico de materiais amorfos [47], assim como mostra a Figura 13 b.

Os raios X, ao incidirem sobre um material, podem ser espalhados elasticamente sem perda de energia pelos elétrons dos átomos que compõe a estrutura deste material. O fóton de raios X, após colidir com um elétron, muda a sua trajetória mantendo, porém, a sua fase e o comprimento de onda do fóton incidente. De acordo com a Óptica Física, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; assim, cada elétron atua como um centro de emissão de raios X [48]. Para materiais amorfos, como o vidro, os átomos que geram o espalhamento descrito anteriormente, em um arranjo desordenado, apresentam distâncias diferentes ao comprimento de onda de radiação incidente e por esta razão não há um padrão de difração. Dessa forma, se o arranjo dos átomos nos planos ou espaçamentos entre os planos são irregulares, não se observa um padrão de difração bem definido [49].

**Figura 13 – Difratogramas comparativos de espalhamento de raios X entre (a) um cristal e (b) um líquido ou sólido amorfo.**





A incidência de raios X, paralelos em um determinado ângulo no vidro, refletem-se, aleatoriamente, em todas as direções. Com a variação no ângulo de incidência, as intensidades destas reflexões difusas apresentam vários pontos aleatórios de interferências construtivas ou destrutivas. Então, o resultado da medida de DRX em vidro será uma estatística dos vários pontos de interferência. Isto é, ao variar o ângulo de incidência, os ângulos de reflexão serão estatisticamente idênticos. Portanto, apresenta-se um halo característico no difratograma de DRX para vidros.

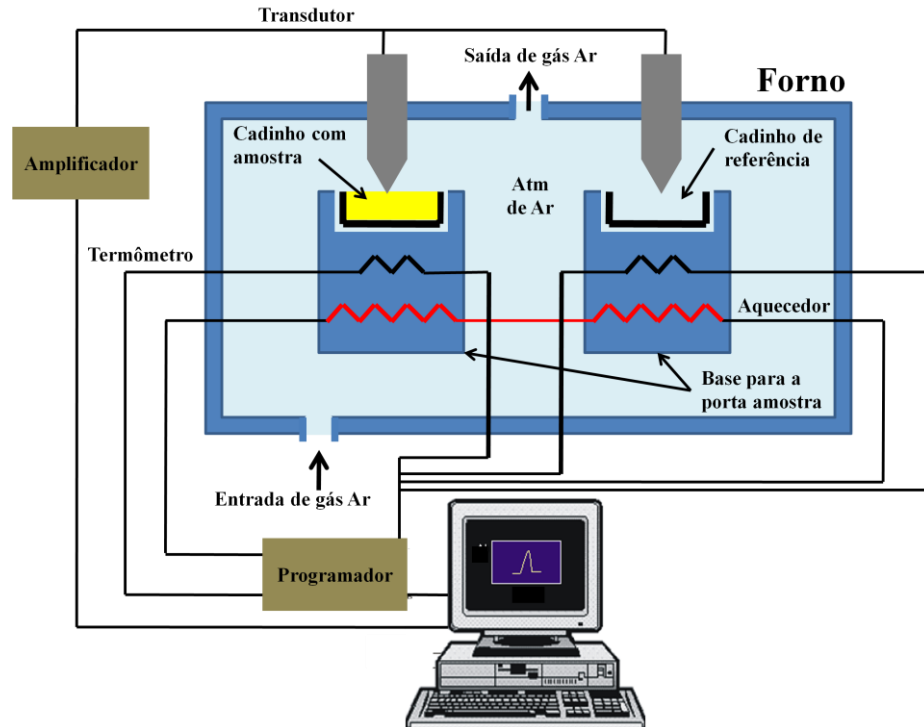
### 2.5.2. *Calorimetria diferencial por varredura (DSC)*

A técnica consiste na detecção de alterações na entalpia ou calor específico de uma amostra, a uma taxa de aquecimento constante [50]. A análise é feita com dois porta-amostras (o qual pode ser em cadinho de alumina  $Al_2O_3$ ), sendo um que possui a amostra e outro não (usado como referência). As condições experimentais (temperatura, atmosfera e vazão de gás) são as mesmas para ambos. Os cadinhos são colocados em bases, as quais contêm um termômetro (termopar) e um aquecedor cada. Durante os procedimentos a diferença entre a variação do fluxo de calor fornecida à amostra e a referência, os quais são aquecidos ou resfriados a uma mesma velocidade, é monitorada por um transdutor. O transdutor capta os sinais de mudanças entálpicas no aquecimento da amostra, os quais são convertidos em sinais elétricos amplificados para um computador. O esquema simplificado do aparelho de DSC é mostrado na Figura 14.

O fornecimento de energia térmica pode induzir fenômeno químico ou físico na amostra vítrea (por exemplo, fusão ou decomposição, alteração entálpica, entre outros). Então, ao submeter uma amostra a elevação da temperatura, pode ocorrer liberação ou absorção de energia na forma de calor. A taxa de absorção desta energia na amostra é proporcional ao calor específico da mesma. O calor específico (em qualquer temperatura), por conseguinte, é uma quantidade de energia necessária para mudar a temperatura da amostra. Portanto, qualquer mudança no calor específico produz uma descontinuidade no sinal com mudanças entálpicas, sendo elas exotérmicas ou endotérmicas, formando uma curva típica na técnica de DSC (Figura 15).

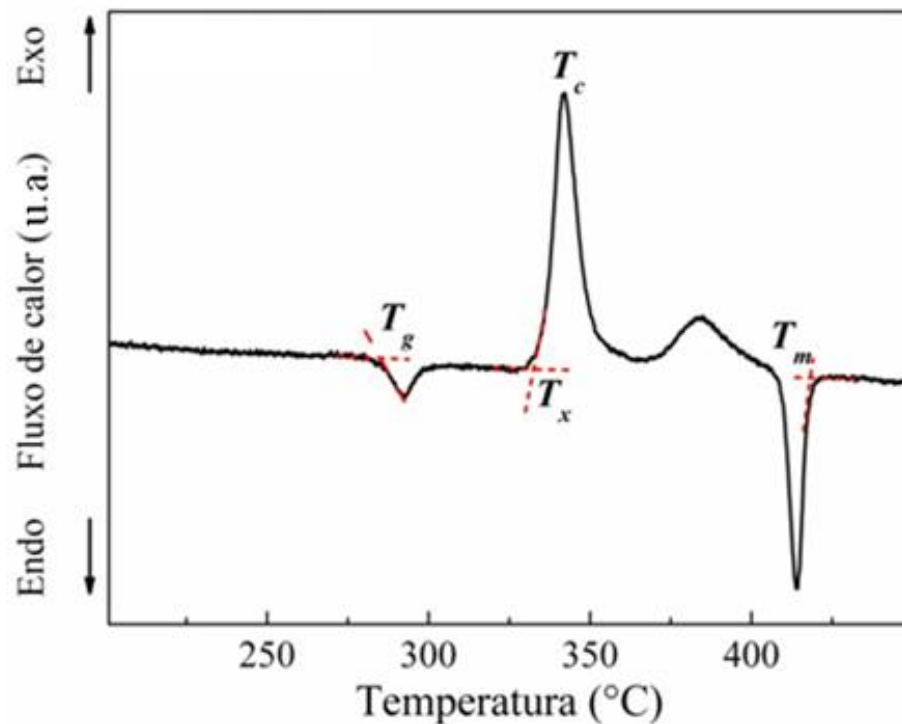
A curva típica para uma amostra vítrea, quando se aumenta a temperatura da amostra, o primeiro fenômeno que se observa é o de uma mudança na linha de base correspondente à transição vítrea. Com o aumento contínuo da temperatura da amostra, observa-se um pico exotérmico correspondente à cristalização do vidro, e a seguir um pico endotérmico, esta é devido à fusão da fase cristalina [35].

Figura 14 – Esquema de funcionamento da técnica de DSC. Dois cadinhos de alumina, um com e outro sem amostra, são submetido à mesmas temperaturas e atmosferas de Argônio (Ar), em suas respectivas bases. A variação de fluxo de calor é detectado por um transdutor o qual manda os dados amplificados para um computador.



Fonte: adaptado de [50]

Figura 15 – Curva típica de DSC para uma amostra vítrea. Este DSC corresponde ao vidro de concentração (80 mol%)  $\text{TeO}_2$  – (10 mol%)  $\text{Li}_2\text{O}$  – (10 mol%)  $\text{MoO}_3$  obtido neste trabalho.



FONTE: o autor.

Estes fenômenos detectados correspondem às temperaturas características [8], por exemplo, em um vidro, mostrados na Figura 15, as quais são: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), sendo esta determinada pela intercessão da linha base com a tangente da curva; temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), determinado da mesma maneira que  $T_g$ ; temperatura de pico de cristalização ( $T_c$ ), o qual é o ponto máximo do mesmo e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) o qual é determinado da mesma maneira que  $T_g$ .

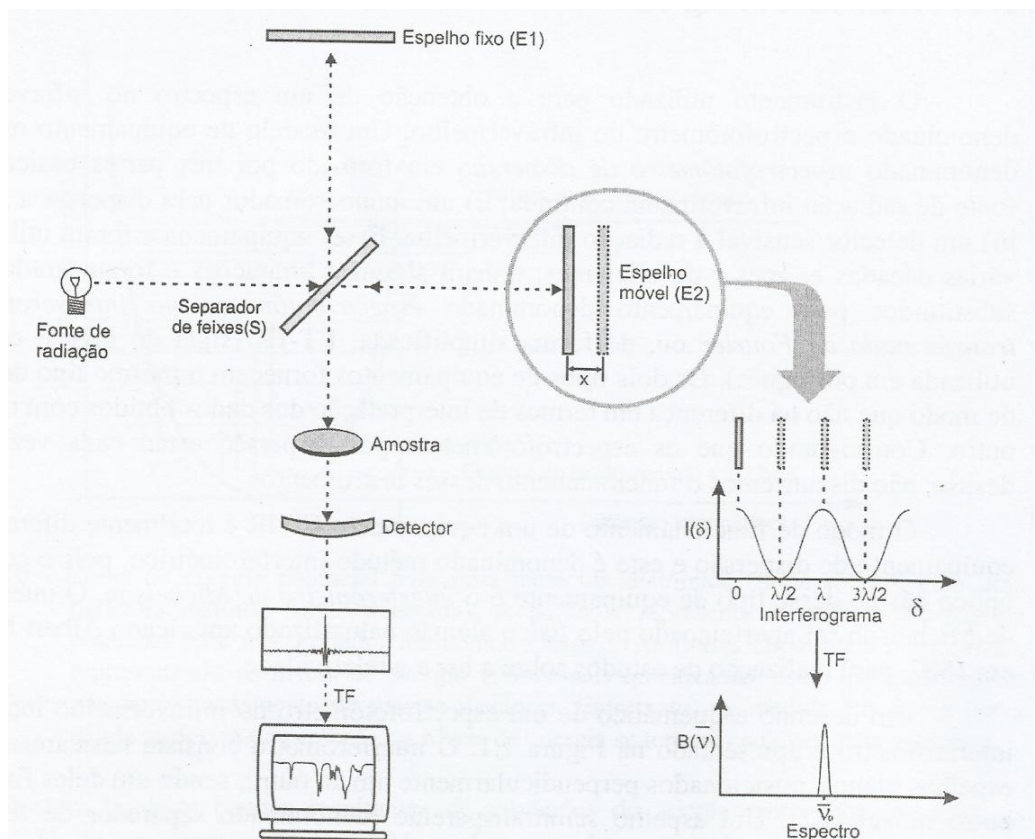
### *2.5.3. Espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho*

As técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção óptica no infravermelho são complementares entre si para a determinação dos modos vibracionais de uma molécula [51, 52]. O componente óptico básico para um equipamento de obtenção de espectro infravermelho é de acordo com um interferômetro de Michelson [53]. O modo de funcionamento de um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier ou, de forma simplificada, FTIR é esquematizado na Figura 16. O FTIR utiliza-se da subtração entre um interferograma sem amostra e em seguida com a amostra entre o interferômetro e um detector. Um procedimento matemático denominado transformação de Fourier (o estudo desse processo matemático está fora dos objetivos deste trabalho) transforma os interferogramas em espectros no domínio da frequência em que os pesquisadores estão acostumados.

Na Figura 16 é descrito o funcionamento de um interferômetro[53], o qual consiste basicamente em de dois espelhos planos, posicionados perpendicularmente um ao outro, sendo um deles fixo (E1) e o outro móvel (E2). Outro espelho, semitransparente (denominado separador de feixes, S), é alinhado com a fonte de radiação (geralmente com filamento de Nernst). Esse separador é formado por um material tal que quando a radiação o atinge, 50% desta é transmitida para o espelho móvel e 50% é refletida no espelho fixo. Os dois raios são refletidos por esses espelhos, retornando ao separador de feixes, em que eles se recombinaem e sofrem interferência. É claro que novamente 50% da radiação que chega ao separador de feixe S é refletida de volta em direção à fonte. O raio que emerge do separador de feixe em direção à amostra, e em seguida ao detector, é denominado radiação transmitida. O movimento do espelho E2 produz uma diferença de caminho óptico nos dois braços do interferômetro, conhecido como retardo óptico  $\delta$ . O retardo óptico é igual a duas vezes  $x$  (ou seja,  $\delta = 2x$ ), sendo  $x$  a distância deslocada pelo espelho na direção  $e_x$  da coordenada cartesiana. Isso

ocorre, uma vez que, a radiação tem que percorrer uma distancia adicional  $x$  para alcançar o espelho e outra distancia  $x$ , para retornar ao ponto onde o espelho se encontrava antes de se mover.

Figura 16 – Diagrama em bloco representando os principais componentes de um espectrofotômetro de absorção óptica na região do infravermelho com transformada de Fourier. A figura ilustra também o interferograma obtido com uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  e a sua relação com o retardo no caminho óptico  $\delta$ . Na figura,  $x$  é o deslocamento do espelho,  $\delta$  o retardo do caminho óptico e igual a  $2x$ ,  $I(\delta)$  é a intensidade do interferograma em função de  $\delta$ ,  $\bar{\nu}$  o número de onda da radiação e  $B(\bar{\nu})$  a intensidade do espectro em função de  $\bar{\nu}$ .



FONTE: retirado de [53]

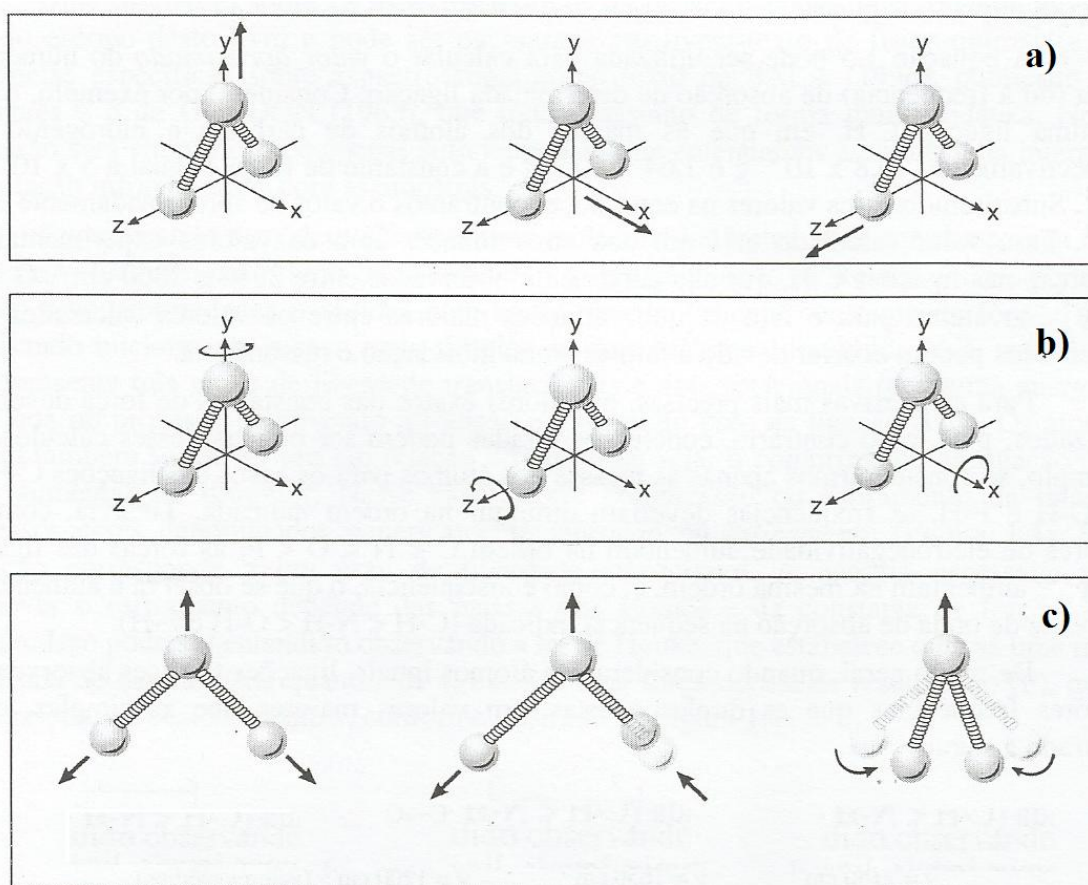
A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de números de ondas entre  $14290$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ . A região mais comumente utilizada pelos pesquisadores é entre  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  [53].

Diferentemente das radiações nas regiões do ultravioleta e do visível, que ao incidirem sobre uma molécula causam transições eletrônicas, a radiação infravermelha causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais da molécula. O espectro na região de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  normalmente apresenta bandas de absorção em vez de linhas, isso porque, para cada mudança de nível vibracional, está associado uma série de transições rotacionais [53].

Pode-se considerar um modelo de molécula diatômica cujos átomos estão unidos por uma ligação de força  $f$  com propriedades parecidas com as de uma mola (lei de Hooke). Os

átomos podem se mover um em relação ao outro, ou seja, o comprimento de ligação pode aumentar ou diminuir (estiramento ou compressão, respectivamente). Sabe-se que o processo de absorção de radiação é quantizado, ocorrendo apenas em determinados comprimentos de onda. Para moléculas poliatômicas considera-se também os modos translacionais e rotacionais. A Figura 17 mostra estes três modos em uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ )[53].

**Figura 17 – Representação dos modos vibracionais: a) translacionais (cujas translações podem ocorrer na direção do eixo y, ou x, ou z), b) rotacionais (cujas rotações podem ocorrer no eixo y, ou no x, ou no z) e c) vibracionais (cujas vibrações podem ser de estiramento simétrico, assimétrico ou angular) da molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).**



FONTE: retirado de [53]

Quando há alteração no comprimento das ligações dois tipos de estiramentos são denominados: os simétricos e os assimétricos. No estiramento assimétrico, enquanto uma ligação é mais curta, a outra se alonga. Por outro lado, o estiramento simétrico, as duas ligações apresentam o mesmo tamanho. Um terceiro modo será a variação no ângulo de ligações do tipo H – O – H (da água  $\text{H}_2\text{O}$ ) com a denominação de deformação angular. Cada uma dessas vibrações ocorre em um número de onda específico.

As vibrações moleculares podem ser excitadas ou por absorção ou por espalhamento inelástico de fótons. Se por absorção, as moléculas irradiam luz policromática com uma

diferença de energia entre dois níveis de energia vibracional. Sendo assim, a energia de vibração molecular por absorção de luz policromática ( $h\nu_k$ ), será a diferença de energia será a diferença entre o estado vibracional fundamental ( $h\nu_f$ ) e o estado excitado ( $h\nu_i$ ):

$$h\nu_k = h\nu_f - h\nu_i, \quad (1)$$

as diferenças de energias são da ordem de 0,5 e 0,005 eV e a luz infravermelha é suficiente para induzir transições vibracionais [54].

Por outro lado, a energia de espalhamento molecular com irradiação de luz monocromática ( $h\nu_R$ ) provoca excitação de vibrações moleculares e parte da energia dos fótons incidentes ( $h\nu_0$ ) espalham-se inelasticamente com uma diferença desta com a energia incidente. Da lei de conservação de energia, a diferença de energia correspondente à mudança de energia da molecular, será a transição entre dois estados vibracionais. Portanto temos que:

$$h\nu_0 - h\nu_R = h\nu_f - h\nu_i \quad (2)$$

Este espalhamento inelástico foi descoberto por C. V. Raman em 1928, sendo denominado efeito Raman [54], permitindo assim o estudo das rotações e vibrações moleculares.

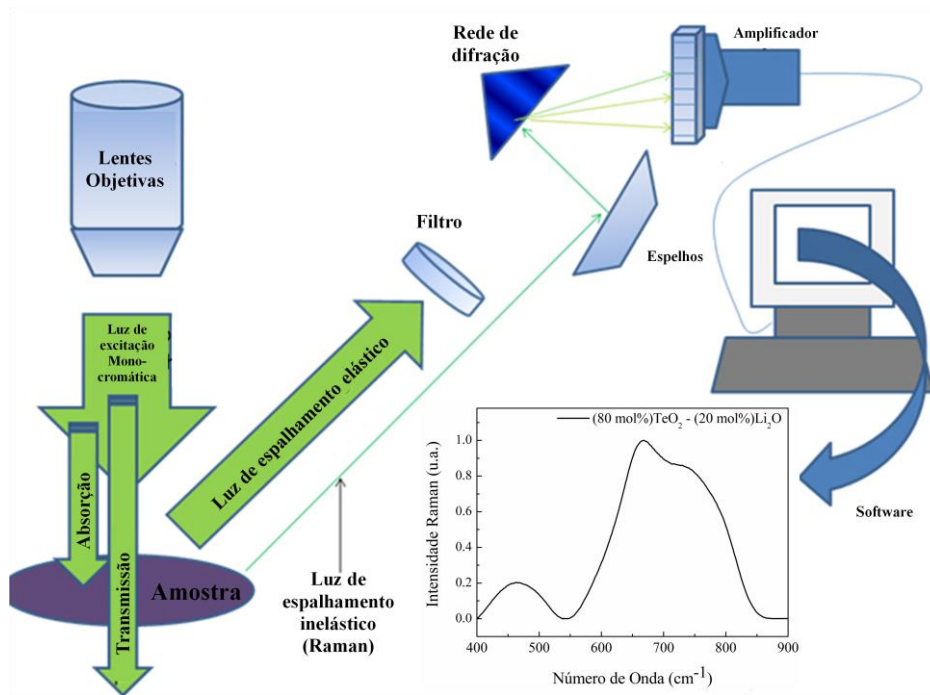
Fisicamente, no processo de absorção, pela interação da luz infravermelha e matéria, ocorre ressonância pela diferença dos níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética incidida. O que varia nesta situação é o momento dipolar durante a vibração da ressonância, entre os níveis de energia vibracional molecular. Já a espectroscopia Raman, a qual se relaciona ao espalhamento inelástico da luz monocromática, a interação entre luz e matéria é uma condição fora de ressonância. O fóton incidente (cuja energia é muito maior do que a energia quântica vibracional) perde parte da sua energia para a vibração molecular. A energia restante é espalhada com frequência reduzida [51].

O esquema do equipamento para o estudo dos espectros Raman (Figura 18) é composto por um laser gerador de luz, a qual, após transpassar lentes e reflexões em espelhos incide sobre a amostra. A dispersão dos fótons espalhados no ângulo de 90° pela reflexão da luz incidida na amostra é focalizada na fenda de entrada com 0,5 m de distancia. O espectrômetro Raman rejeita a intensa dispersão Rayleigh com um filtro e detecta fracos sinais de dispersão de energias (Stokes e/ou Anti-Stokes). Esta radiação é decomposta num monocromador (por uma rede de difração), analisada por um fotomultiplicador e com o auxilio de um amplificador o sinal é registrado graficamente num computador, como função do comprimento de onda utilizado.

Segundo Sala [51] quando um fóton de energia  $E_f$  choca-se com uma partícula com energia vibracional  $E_1$  e esta absorve o fóton incidente, a molécula o reemite com energia do

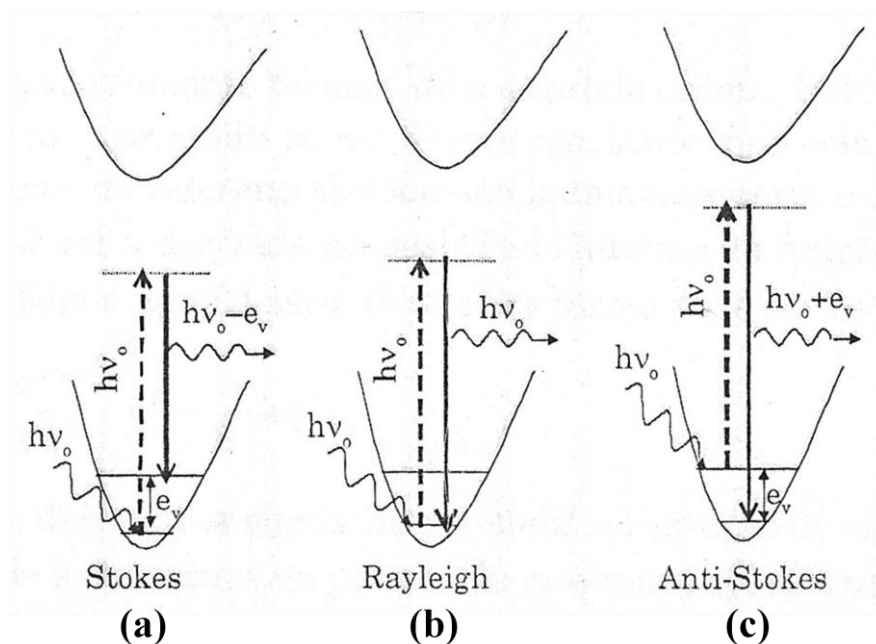
fóton  $E_{f2}$ . Esta reemissão pode ocorrer de duas formas:  $E_{f2} < E_f$  (Stokes) ou  $E_{f2} > E_f$  (Anti-Stokes).

**Figura 18** – Esquema simplificado do processo de espectroscopia Raman. A luz dispersa por espalhamento elástico (mesmo comprimento de onda da fonte de excitação). Um filtro de corte bloqueia esta luz evitando sobrecarga com os sinais fracos de espalhamento inelástico, a qual é dispersa e detectada por um monocromador. O sinal é amplificado de acordo com o comprimento de onda e transmitido para um computador.



FONTE: o autor

**Figura 19** – Esquema dos mecanismos de espalhamento a) Stokes, b) Rayleigh e c) Anti-Stokes



FONTE: retirado de [51]

Na Figura 19a é representado o espalhamento Raman Stokes. A molécula, no estado fundamental de energia  $E_1$ , sofre colisão com o fóton de energia  $E_f = hv_0$ , sendo essa energia do fóton maior que a energia do estado fundamental  $E_1$  da molécula. Após a incidência a molécula passa para um estado intermediário, e decai em seguida para um estado vibracional excitado, de energia  $e_v$ ; o fóton espalhado,  $E_{f2} = hv_0 - e_v$ , ou seja, terá energia menor do que o incidente  $hv_0$ . Portanto,  $E_{f2} < E_f$ .

Na Figura 19b espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação da frequência de vibração (espalhamento elástico). Portanto,  $E_f = E_{f2}$

Já na Figura 19c espalhamento Raman Anti-Stokes o fóton colide com a molécula já num estado excitado, ou seja, a molécula já pode estar vibrando (pela agitação térmica) com uma energia  $e_v$  no momento da incidência e após a interação a molécula há uma alta elevação da energia vibracional. Este excesso de energia é re-emitido pela molécula no decaimento até o estado fundamental  $E_1$ , após emitir um fóton de energia  $E_{f2} = hv_0 + e_v$ . Ou seja,  $E_{f2} > E_f$ .

Uma vez que os níveis de energia de vibração são únicos para cada molécula, o espectro Raman e o infravermelho proporcionam os modos vibracionais particulares para cada uma delas. Estes modos são caracterizados pela sua frequência, intensidade e forma do modo vibracional. As frequências destas vibrações moleculares dependem das massas atômicas, disposição geométrica e forças de ligações químicas [52].

De acordo com a literatura, para os vidros teluretos (binários  $TeO_2 - Li_2O$  e  $TeO_2 - MoO_3$ ), existem seis modos vibracionais no infravermelho e sete no espectro Raman (estes modos serão apresentados na seção 4.2.).

#### *2.5.4. Espectroscopia de absorção óptica na região do Ultravioleta Visível (UV-VIS)*

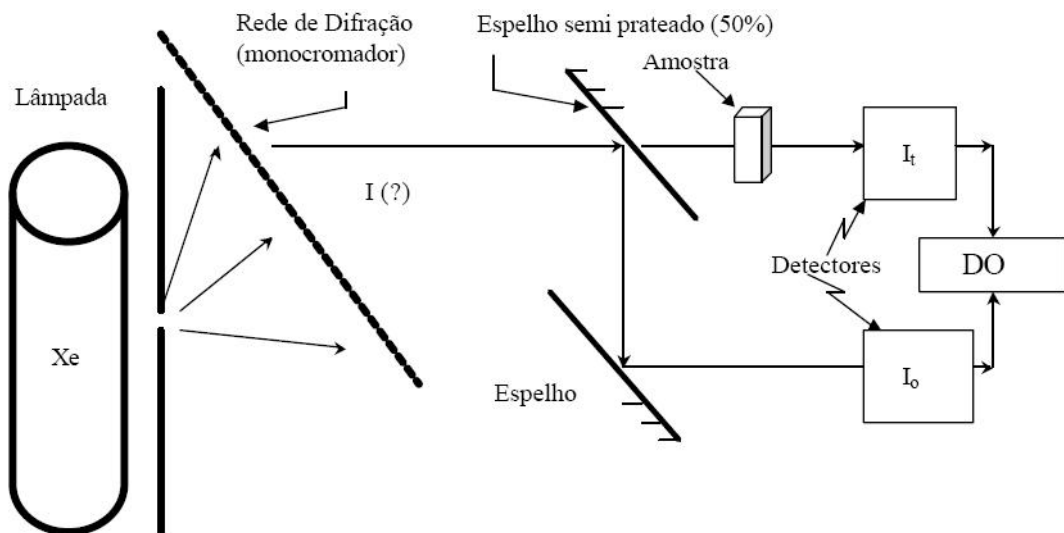
A espectroscopia na região do UV-Vis permite analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta visível até a região do infravermelho próximo. Por meio desta técnica as medidas permitem avaliar a interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes do vidro. O esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50 é apresentado na Figura 20.

O espectrofotômetro é constituído de colimador, monocromador e detectores. O colimador é utilizado para direcionar e suavizar os feixes de radiação absorvendo-a



parcialmente. O monocromador separa a luz branca em componentes de comprimentos de onda específicos, ou seja, luz monocromática. Esta luz monocromática passa por um divisor de feixes, um espelho semi-prateado (50%) em que reduz a intensidade deste feixe com intensidade  $I_0$  antes de atravessar a amostra. Dois detectores medem a intensidade da radiação em comprimentos de onda individuais no intervalo do ultravioleta ao infravermelho próximo. Um detecta a intensidade transmitida  $I_t$ , a qual possui atenuação de sinal pela absorção da amostra por em comprimentos de onda específico e outro detecta a intensidade de radiação sem atenuação do sinal [34, 55].

**Figura 20 - Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50.**



FONTE: retirado de manual do espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 [34].

Em uma determinada posição arbitrária  $l$  da amostra a intensidade  $I_t$  do feixe de luz monocromática de radiação linearmente polarizada e perpendicular a mesma, é dada pela Lei de Lambert-Beer [55]:

$$I_t(\lambda, l) = I_0(\lambda, l) \exp[-\alpha(\lambda)l], \quad (3)$$

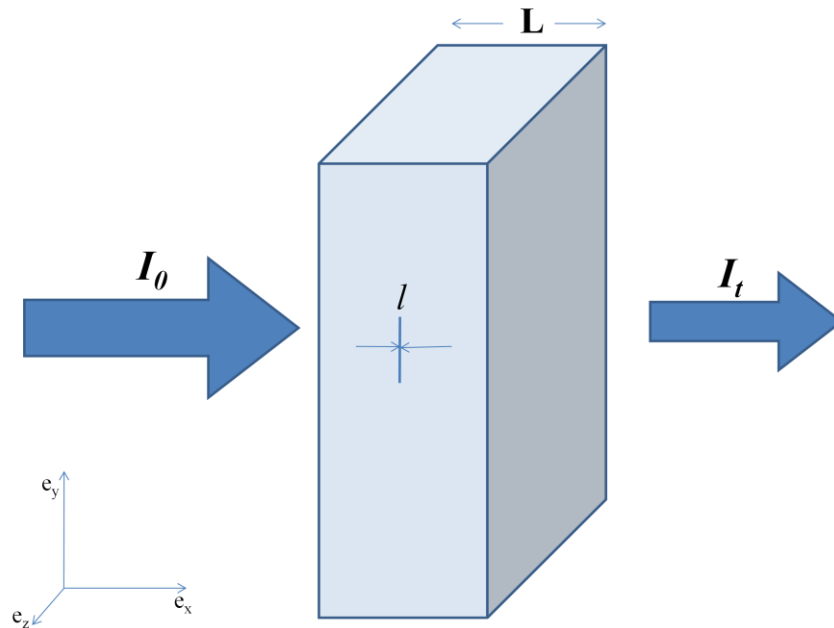
na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda, e  $\alpha(\lambda)$  é o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda  $\lambda$ . Após atravessar a amostra o feixe terá um sinal atenuado de intensidade  $I_t(\lambda, L)$ , sendo  $L$  a espessura da amostra (À medida que o fluxo de fótons transpassa a amostra, ocorrem interações deles com os elétrons dos átomos constituintes do mesmo provocando atenuação da intensidade no interior da amostra. Portanto, ocorrem processos de emissão e absorção de fótons no intervalo  $L$  da amostra.

Figura 21). O coeficiente de absorção, para um determinado comprimento de onda  $\alpha(\lambda)$ , pode ser calculado, substituindo a espessura  $L$  da amostra, pela equação

$$\alpha(\lambda)L = \ln[I_0(\lambda)/I_t(\lambda)] \quad (4)$$

À medida que o fluxo de fótons transpassa a amostra, ocorrem interações deles com os elétrons dos átomos constituintes do mesmo provocando atenuação da intensidade no interior da amostra. Portanto, ocorrem processos de emissão e absorção de fótons no intervalo  $L$  da amostra.

**Figura 21 – Ilustração de um raio monocromática polarizado atravessando um material de espessura  $L$ , onde a intensidade de incidência é representada por  $I_0$  e a intensidade que atravessou a amostra é  $I_t$ .**



FONTE: adaptado de [55]

Para se compreender as interações dos fótons no interior da amostra, pode-se partir de um modelo simples de estrutura de íons positivos fixos [55]. Estes íons fornecem um potencial periódico em que um gás de elétrons é essencialmente livre para mover-se. A periodicidade do potencial iônico (com condições de contorno adequadas) exige que haja níveis de energias disponíveis para a ocupação pelos elétrons excitados em bandas discretas (*bandas de valência e condução*), com níveis muito espaçados e que hajam valores de energia entre estes espaçamentos que sejam proibidas do elétron estar. Este modelo é utilizado para classificar as propriedades eletrônicas dos metais, semicondutores e isolantes.

Ainda, as forças que mantêm os átomos unidos em um sólido são as covalentes, iônicas e metálicas [55]. Os elétrons que encontram-se mais afastados do núcleo, do átomo ao qual pertence, formam ligações atrativas entre os átomos vizinhos, mantendo o equilíbrio a longo alcance entre as separações dos átomos. [55]. Quando os átomos são largamente separados os elétrons podem existir em níveis de energia definidos e discretos. Nesta separação, pode existir um *gap* de energia, ou  $E_g$ , entre estes níveis de energias adjacentes. Conforme a separação instantânea entre os átomos é diminuída e as distribuições de cargas

atômicas individuais começam a interagir, as energias eletrônicas são perturbadas, e os níveis de energia deslocam e dividem-se em níveis moleculares.

A maior banda de níveis ocupados (a chamada de banda de valência) é completamente ocupada por elétrons e é separada da menor banda de estados excitados (chamada de banda de condução) por um *gap* de energia significativa ou zona proibida. Os níveis de energia, dentro do *band gap* podem ser afetados pelas impurezas e defeitos contidos no material. E com isso podem então ocorrer as transições ópticas entre os níveis de energia (valência e condução). Da teoria de bandas são excitações de transições as chamadas transições diretas e indiretas.

Na Figura 22a é representada uma banda de energia simples para um semiconductor de *gap* direto. As transições de absorções de energia no intervalo  $E_g$ , são indicados pela seta vertical. Na Figura 22b mostra-se o *gap* indireto e a seta (i) indica o processo de absorção fundamental no  $E_g$  desta transição.

Estas transições radiativas só ocorrem se forem acompanhadas por absorção ou emissão de um fóton. O processo de transição indireta envolve interações do tipo radiação-elétron e fônon-elétron e tem probabilidade de transição menor que a direta. Naturalmente, a absorção direta também ocorre (a seta (ii) na Figura 22b), mas com energias maiores que o  $E_g$ . As transições diretas e/ou indiretas são medidas a partir do coeficiente de absorção  $\alpha(\lambda)$  via equação de Tauc.

Os saltos da banda de valência para a banda de condução dependem da energia do fóton  $E_f = h\nu$ , o qual tem dependência com o comprimento de onda  $\lambda$ . Se houver uma energia abaixo ou acima da energia de *Band Gap*  $E_g$  associada ao material (vidro), não ocorrerá absorção deste fóton pelos elétrons. Por outro lado, se a  $E_f$  for igual à energia  $E_g$  haverá salto quântico dos elétrons da camada de valência para a camada de condução. Portanto, a absorção ocorre em comprimentos de onda específicos, ou seja, característica intrínseca de cada amostra [5].

Sendo a equação de Tauc:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^m, \quad (5)$$

onde  $E_g$  é a energia de *Band Gap*,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $h\nu$  é a energia do fóton, e  $m$  identifica o tipo de transição eletrônica envolvido no processo de absorção, o qual pode ser:  $m = 1/2$  para identificar transições diretas permitidas,  $m = 3/2$  transições diretas proibidas,  $m = 1/3$  transições indiretas permitidas e,  $m = 3$  transições indiretas proibidas [56, 57]. Os valores de  $E_g$  extrapolam a posição linear das curvas obtidas pelo espectrofotômetro com

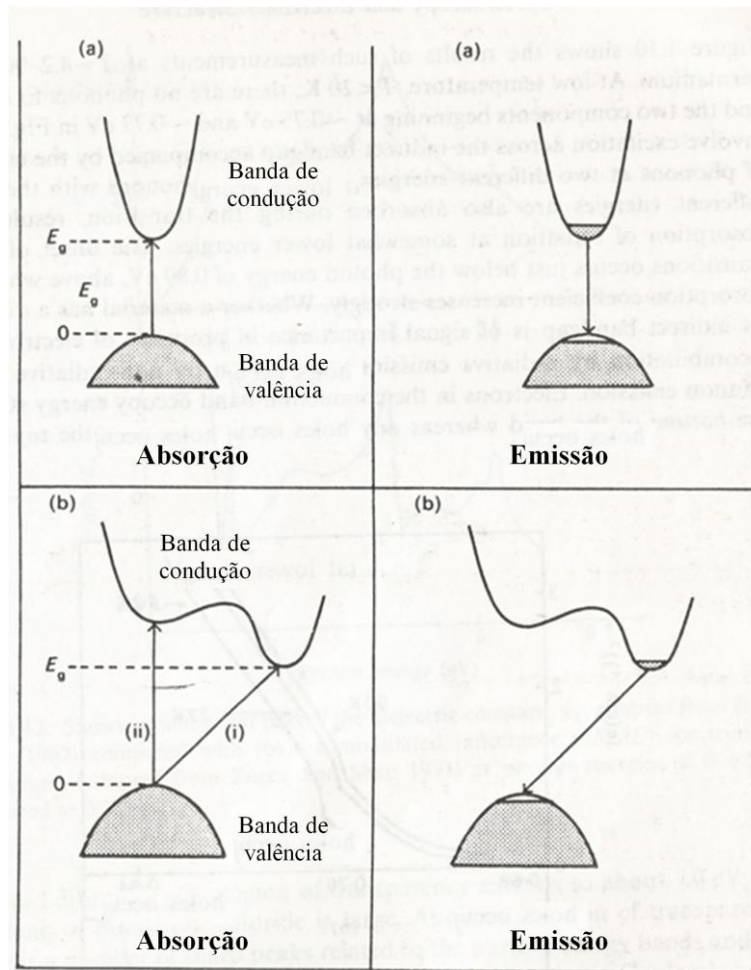
$$(\alpha h\nu)^{1/m} = 0, \quad (6)$$

portanto, da equação da reta

$$E_g = A/B, \quad (7)$$

onde  $A$  é o coeficiente linear e  $B$  o coeficiente angular da reta.

**Figura 22 – Ilustração de absorção e emissão em transições (a) diretas e (b) indiretas nas interbandas de um semicondutor.**



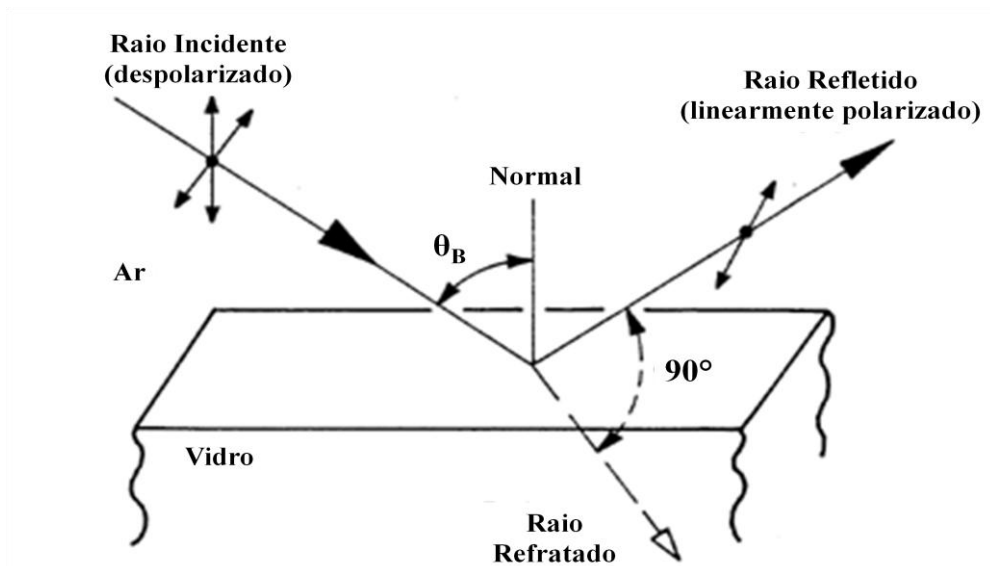
FONTE: adaptado de [55]

#### 2.4.5. Determinação do índice de refração ( $n_0$ ) pelo ângulo de Brewster

O índice de refração é uma das mais importantes constantes ópticas dos vidros. Praticamente, o índice de refração tem papel significativo em aplicações de fibras ópticas e sistemas ópticos em geral. Para uma dada composição vítrea, as relações matemáticas entre índice de refração e a refratividade que descrevem essas mudanças são importantes devido a sua associação com a estrutura, elas também são necessárias para explicar os efeitos das interações atômicas [26].

Segundo a referência [58], quando a luz atinge a superfície de um material transparente e plano (por exemplo, o vidro), ocorre reflexão deste feixe. Ao variar o ângulo de incidência do feixe entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , em relação à normal, em uma determinada região de ângulos a luz irá ser refletida polarizada linearmente. Dessa forma, o campo elétrico ou o magnético torna-se paralelo ao plano da superfície e perpendicular com o feixe refratado. Nesta região, a soma do ângulo de incidência com o ângulo de transmissão é igual a  $90^\circ$  e a intensidade luminosa tende a zero. Este é o ângulo de polarização ou ângulo de Brewster. Em outros ângulos a luz é parcialmente polarizada. Na Figura 23 mostra-se esquematicamente este fenômeno.

**Figura 23 – Ilustração do fenômeno de reflexão de um feixe de luz despolarizada sobre uma superfície de vidro. A luz refletida é polarizada em um determinado ângulo crítico  $\theta_B$  (Ângulo de Brewster).**



FONTE: o autor

A luz incidente, ao atravessar a interface, é absorvida temporariamente nos átomos do material (segundo meio). Os elétrons, desses átomos, oscilam na direção do campo elétrico perpendicularmente à direção da luz refratada. A luz é reemitida pelos átomos para formar tanto os raios refletidos como os refratados. No ângulo de Brewster, a onda refletida não tem vetores campo-elétrico paralelo ao refratado, porque os elétrons não oscilam na direção de propagação da onda. O único sentido possível é o perpendicular ao plano, de modo que o raio refletido seja, portanto linearmente polarizado. O raio refratado é parcialmente polarizado porque tem mais luz com vetores de campo elétrico no plano, perpendicularmente.

A partir da lei de Snell podemos obter uma expressão para o ângulo de Brewster. Ou seja, se:

$$n_i \sin(\theta_i) = n_t \sin(90^\circ - \theta_i), \quad (8)$$

onde o  $n_i$  é o índice de refração do meio antes da incidência do feixe,  $n_t$  é o índice de refração do meio da reflexão do feixe e  $\theta_i$  é o ângulo de incidência. Desta relação temos que:

$$\tan \theta_i = \frac{n_t}{n_i}, \quad (9)$$

e sendo o índice de refração no ar aproximadamente 1, então temos:

$$\tan(\theta_i) = n_t \quad (10)$$

A luz do laser deve ser polarizada, por que a luz incidente na amostra, ao variarmos o ângulo crítico (ângulo de Brewster) de aproximadamente  $56^\circ$ , a intensidade luminosa do feixe diminui a um mínimo de luz refratada de campo eletromagnético.

A reflexão da amostra apresenta dois pontos distintos, os quais são as reflexões das duas faces da amostra. A incidência do feixe do laser na primeira face é o que será medido. O segundo ponto é a reflexão do mesmo feixe incidente, porém na outra face, a reflexão não será colinear à primeira face. A análise de dados partirá dos valores da voltagem ao variar o ângulo da amostra com o feixe incidente entre os pontos de máximos na região do ângulo de Brewster.

### 2.5.6. *Indentação Instrumentada*

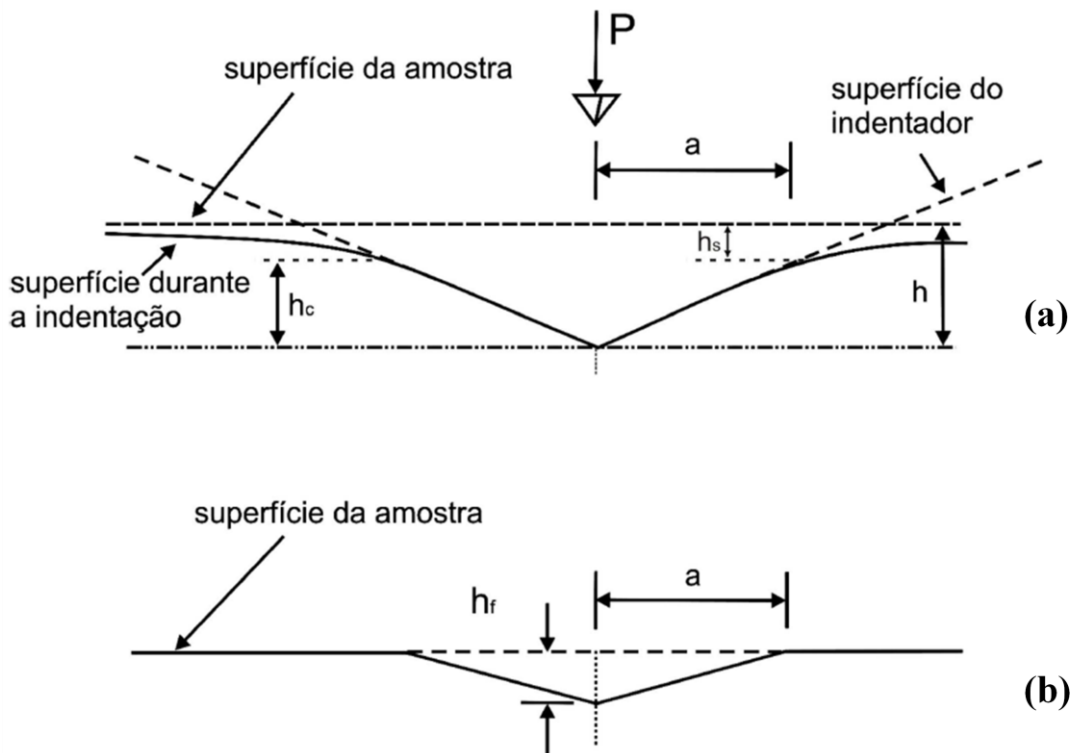
A investigação das propriedades mecânicas de um material em dimensões nanométricas pode ser realizada pela técnica de indentação instrumentada. Com esta técnica é possível determinar a dureza ( $H$ ) e módulo de elasticidade ( $E$ ) do material [59].

A dureza e o módulo de elasticidade de um material tem relação com a profundidade de penetração da ponta (o qual é um parâmetro dependente da geometria) e a carga aplicada [59, 60]. O conceito geral para a dureza é: resistência do material à deformação plástica localizada, causada, por exemplo, pela penetração de uma ponta ou por um risco. A dureza, diferentemente do módulo de elasticidade, é um valor que depende do método empregado, pois não é uma propriedade física fundamental, intrínseca do material [61]. Portanto, podem ser utilizados os valores de dureza como comparação de materiais. O módulo de elasticidade (propriedade intrínseca do material) determinado macroscopicamente é uma manifestação das interações elásticas entre átomos e moléculas: até certo valor de deformação, as partículas podem retornar ao seu estado de mínima energia na estrutura sólida. O módulo de elasticidade de cerâmicas é maior que dos metais, que por sua vez é maior que dos polímeros. No entanto, materiais de natureza diversa, como o vidro e o alumínio podem apresentar o mesmo valor para  $E$  (aproximadamente 70 GPa). Logo, o módulo de elasticidade depende principalmente

da correlação entre composição, estrutura cristalográfica e natureza da ligação química entre elementos do material. Tratamentos térmicos, conformações mecânicas, adições de elementos de liga e grau de porosidade resultam em variação de  $E$  [61, 62].

A maneira mais comum de medir dureza é através da determinação da resistência do material à penetração de uma ponta (ou indentador). Para isto, a amostra deve ser padronizada para atender às normas técnicas para este tipo de ensaio. Podem ser realizados ciclos de carregamento e descarregamento para medir as deformações plásticas e elásticas do material. O equipamento aplica uma tensão longitudinal sobre a amostra de forma que a taxa de deslocamento do material seja constante no tempo [62]. Com a penetração de uma ponta, a qual pode ser de diferentes geometrias (esférica, cônica ou piramidal), mas para esse trabalho foi utilizada a piramidal (ou seja, penetrador Berkovich), no carregamento, sob uma carga  $P_{\max}$  ocorre um deslocamento relativo  $h$  na superfície inicialmente não deformada em uma profundidade máxima atingida com a respectiva carga [59].

**Figura 24 – Representação esquemática do perfil de superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich. Onde  $P$  é a carga aplicada à superfície,  $a$  é a distância da ponta do indentador até o limite de contato com a superfície,  $h_s$  é o deslocamento da superfície deformada,  $h$  é o deslocamento relativo da superfície ao deformada e  $h_c$  é o deslocamento da superfície deformada em contato com o indentador.**



FONTE: retirado de [60, 61]

A Figura 24 mostra-se, em corte transversal, a penetração de uma carga ( $P$ ) e os parâmetros de profundidade envolvidos na determinação da dureza e do módulo de

elasticidade. Conhecendo a profundidade de contato  $h_c$ , a área de contato  $A$  pode ser determinada de acordo com a geometria do penetrador do indentador. Usando o método de Oliver & Pharr [60], o módulo de elasticidade é calculada a partir das equações:

$$E^* = \frac{E}{(1-\nu^2)}, \quad (11)$$

onde  $E^*$  representa o módulo de elasticidade reduzido que por sua vez permite determinar o  $E$  do material através da relação:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (12)$$

na qual  $E$  é o módulo de elasticidade e  $\nu$  a razão de Poisson da amostra; as mesmas grandezas com índice  $i$  referem-se ao penetrador, sendo  $E_{ef} = 1141$  GPa e  $\nu_i = 0,07$  [61].

E a dureza é obtida dividindo-se a carga aplicada  $P$  pela área de contato  $A$ , isto é, a soma das faces deixadas na impressão, são calculadas após a remoção da carga pela equação:

$$H = \frac{P}{A}, \quad (13)$$

onde a área  $A$  de contato impressa na superfície é da geometria de um tetraedro e  $P$  é a medida em  $kgf$ . Os valores de dureza são uma estimativa da energia necessária para a deformação plástica do material.

Determinar o módulo de elasticidade e a dureza por indentação instrumentada não é um processo trivial, uma vez que as profundidades avaliadas podem ser da ordem de  $\mu m$ . Diversos fatores devem ser levados em consideração para os resultados obtidos não tenham erros de interpretação, como: área em função do indentador, efeito do tamanho da indentação, empilhamento do material deslocado plasticamente em torno da indentação (*pile-up*), afundamento de material (*sinking-in*), preparação da superfície e rugosidade [59].



### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas efetuando a fusão dos óxidos precursores: dióxido de telúrio  $\text{TeO}_2$  (Alfa Aesar 4N), carbonato de lítio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (LAFAN 3N) e trióxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$  (Vetec 2N). As composições nominais das amostras preparadas são apresentadas na Tabela 1. A pesagem de cada reagente, de acordo com a sua massa e porcentagem molar, foi para amostras de 8 g.

A fórmula estequiométrica para a variação da composição (em *mol%*) é dada por  $(1 - x - y)\text{TeO}_2 - x\text{Li}_2\text{O} - y\text{MoO}_3$ , onde  $x$  e  $y$  é a porcentagem molar a ser variada em todos os reagentes tendo em vista que a razão de porcentagens entre  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MoO}_3$  seja igual a um. Na seção 4.1., é apresentado um diagrama ternário mostrando as amostras realizadas neste trabalho. As amostras foram classificadas em três grupos, linha esquerda, linha central e linha direita. A linha esquerda segue com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ mol\%}$  e  $y = 31, 36, 41, 46, 51, 56 \text{ mol\%}$ . A linha central segue com  $x = y = 10, 15, 20, 25, 33$  e  $43 \text{ mol\%}$ . E a linha esquerda segue com  $x = 20, 25, 30, 35, 40 \text{ mol\%}$  e  $y = 0, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ mol\%}$ . A Tabela 1 mostra todas as composições realizadas neste trabalho.

**Tabela 1 – Nomenclatura e composições de todas as amostras em porcentagem molar (*mol%*)**

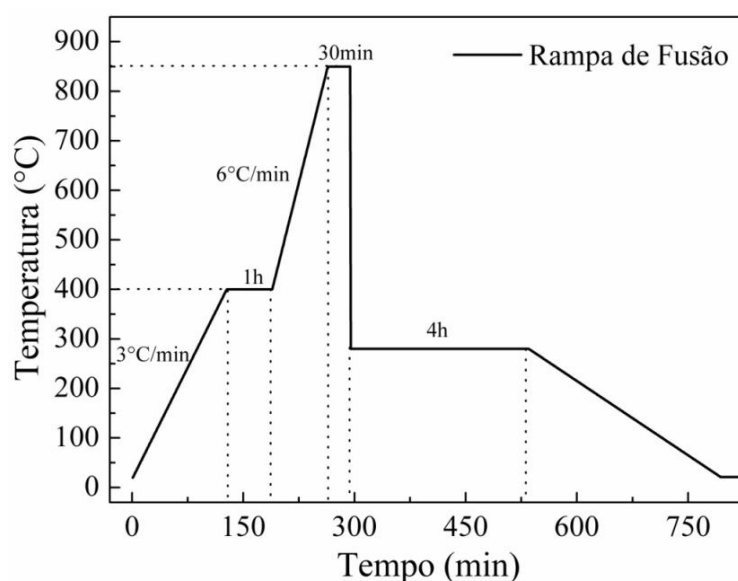
Grupo	Nome	Composição ( <i>mol%</i> )		
		TeO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
Linha Esquerda	TLM – 690031	69	00	31
	TLM – 590536	59	05	36
	TLM – 491041	49	10	41
	TLM – 391546	39	15	46
	TLM – 292051	29	20	51
	TLM – 192556	19	25	56
Linha Central	TLM – 801010	80	10	10
	TLM – 701515	70	15	15
	TLM – 602020	60	20	20
	TLM – 502525	50	25	25
	TLM – 333333	33,33	33,33	33,33
	TLM – 434312	43,75	43,75	12,5
Linha Direita	TLM – 802000	80	20	00
	TLM – 702505	70	25	05
	TLM – 603010	60	30	10
	TLM – 503515	50	35	15

FONTE: o autor

Logo após a aferição de massa, os reagentes foram macerados em almofariz de ágata durante 50 min para homogeneização. Depois da maceração a mistura foi submetida a fusão em cadinho de platina em Forno EDG modelo F1800 3p S. O objetivo destes procedimentos é obter vidros, pelo método de *melt quenching*, ou seja, verter a amostra líquida no estado de fusão, em molde de latão para o resfriamento rápido em atmosfera ambiente.

Na Figura 25 mostra-se a rampa de fusão em que a mistura foi submetida em atmosfera ambiente, em sete etapas de temperaturas. Na primeira etapa a mistura é aquecida desde a temperatura ambiente até 400 °C em uma taxa de 3 °C/min. A segunda etapa ocorre a permanência em 400 °C por uma hora com o objetivo de eliminar impurezas que contenham nos pós precursores, como o CO<sub>2</sub>, por evaporação. A terceira etapa é continuação do aquecimento até 850 °C a uma taxa de 6 °C. A quarta etapa a amostra permanece a temperatura de fusão em 850 °C por 30 min. A quinta etapa é o resfriamento rápido da amostra em fusão, a qual é vertida em molde de latão pré-aquecido e logo em seguida retorna ao segundo forno à temperatura do molde, evitando o choque térmico abrupto com a temperatura ambiente. Nesta etapa o procedimento é conhecido como método *melt quenching*. É importante destacar que inicialmente todas as amostras foram submetidas a resfriamento rápido em aproximadamente 250 °C. Isto porque a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não era conhecida. A sexta etapa é o tratamento térmico da amostra à mesma temperatura do molde pré-aquecido durante 4 h, para aliviar as tensões residuais da mesma causadas durante o resfriamento. A sétima e última etapa a amostra resfria-se a partir da temperatura do tratamento térmico à temperatura ambiente a uma taxa de 1 °C/min.

**Figura 25 – Rampa de fusão de temperatura versus tempo de permanência dentro do forno.**



FONTE: O autor.

Depois de feitas as análises térmicas pela técnica de DSC para determinação das  $T_g$ 's de todas as amostras vítreas, elas foram trituradas e maceradas para refusão seguindo uma segunda rampa de fusão. Esta segunda rampa é composta de cinco etapas. A primeira etapa é o aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 850 °C a uma taxa de 25 °C/min. A segunda etapa a amostra permanece em 850 °C durante 30 min. A terceira etapa é o resfriamento rápido é em molde de latão pré-aquecido a 20 °C abaixo da  $T_g$  da respectiva amostra. A quarta etapa é o tratamento térmico à 20 °C abaixo de  $T_g$  por 4 h. A quinta etapa é o resfriamento até a temperatura ambiente em taxa de resfriamento de 1 °C/min.

Para as técnicas de Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção óptica no Ultravioleta Visível, determinação de índice de refração e Indentação Instrumentada as amostras foram cortadas em fatias, cujas espessuras e polimento óptico são de acordo com a necessidade para obtenção de dados do aparelho.

### 3.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de (DRX) foi utilizada para a comprovação do caráter amorfo dos vidros obtidos. As medições foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku (Ultima IV) no Complexo de Laboratórios Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para estas análises, as amostras foram trituradas e peneiradas (53  $\mu\text{m}$ ). 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 de varredura continua utilizada foi de 1°/min com passos de 0,02°.

### 3.3. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

As análises térmicas foram realizadas usando um *Setaram Instrumentation* modelo Labsys Evo. Todas as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de Argônio (taxa de fluxo de 20 ml/min) até 600 °C. Para esta técnica as amostras vítreas foram maceradas e peneiradas com malha de 53  $\mu\text{m}$ . A massa utilizada foi de aproximadamente 30 mg da amostra em pó em cadinho de alumina para análise da variação do fluxo de calor com o aumento de temperatura.

### 3.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados por um espectrômetro Brüker modelo Senterra no Complexo de Multiusuários (C-Labmu) na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Este

com um laser (He-Ne) de excitação em 532 nm com potencia 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 X e com abertura óptica de 50 x 1000  $\mu\text{m}$ . As análises foram efetuadas em fatias das amostras polidas.

### 3.5. *Espectroscopia de absorção óptica da região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Para identificar os grupos funcionais, correspondentes aos elementos observados por Espectroscopia Raman e obtenção de possíveis dados complementares, foi utilizada a técnica de *Infravermelho por transformada de Fourier* (FTIR). Os espectros foram obtidos por um espectrômetro Shimadzu modelo IR-Prestige 21, no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras vítreas em pó (53  $\mu\text{m}$ ) foram pulverizadas em gral de ágata com 100 mg de KBr na proporção de 1:50. A mistura é, então, colocada em um acessório próprio e comprimida em uma prensa sob pressão de 80  $\text{kN/cm}^2$  sob vácuo. Os espectros foram obtidos no modo absorbância no intervalo de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  usando 64 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com *laser* He - Ne.

### 3.6. *Espectroscopia de absorção óptica no Ultravioleta visível (UV-VIS)*

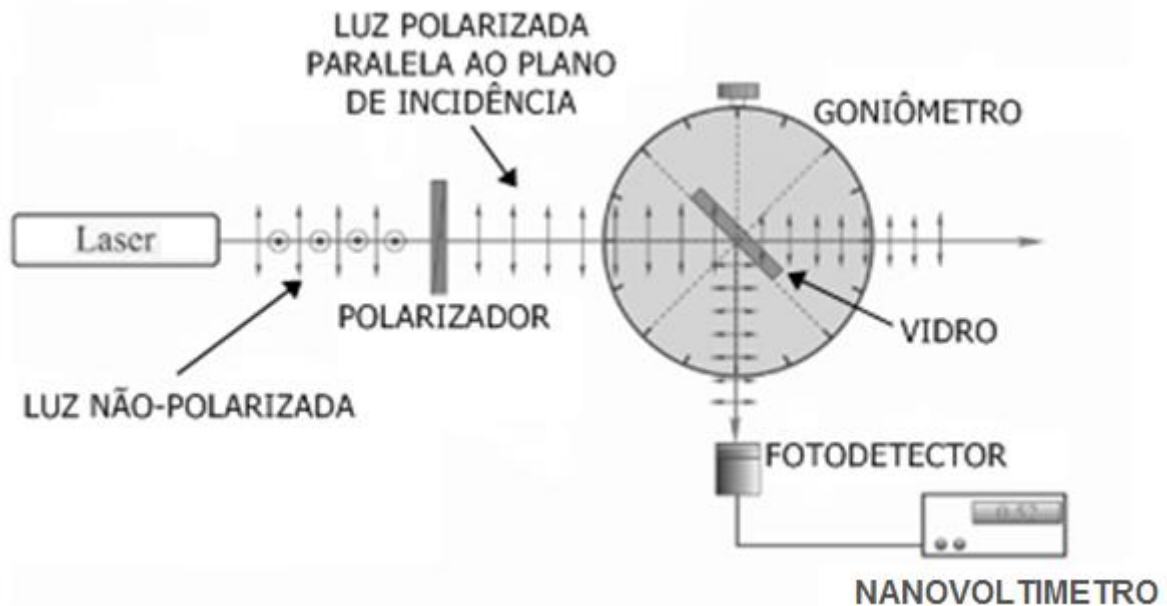
Para os espectros de absorbância na região do ultravioleta foi utilizado um espectrômetro Varian Carry 50 na faixa de varredura de absorbância entre os comprimentos de onda 200 – 800 nm. As amostras foram preparadas para apresentar aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  de espessura.

### 3.7. *Índice de Refração ( $n_0$ )*

As medidas de índice de refração linear foram efetuadas nas instalações do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM/PR). Com o auxílio do aluno de mestrado Leandro foi determinado os valores de índice de refração das amostras vítreas conforme descrito na seção 2.4.5. As medidas foram realizadas em amostras com aproximadamente 1 mm de espessura, com pelo menos 1 superfície plana e com polimento óptico. Foi utilizado um laser polarizado *Research Electro-optics Inc* de He – Ne de 2,0 mW e com comprimento de onda de 594 nm

(amarelo). A intensidade do feixe refletido do laser na região próxima ao ângulo de Brewster foi detectada por um fotodetector de silício ligado a um nanovoltímetro da marca Keithley e modelo 2182. O esquema da montagem do aparato é mostrado na Figura 26.

**Figura 26 – Esquema da montagem utilizada para determinação de índice de refração. O feixe do laser, paralelo ao plano do goniômetro, é polarizado com um polarizador e incide no dióptro plano da amostra, a qual reflete a luz na direção de um fotodetector acoplado a um nanovoltímetro.**



**FONTE:** adaptado de [63]

O aparato do método de determinação do índice de refração é composto por duas partes distintas e complementares. A primeira compõe um laser disposto horizontalmente a mesa de frente e alinhado em relação ao plano horizontal de um goniômetro, cuja função é variar o ângulo de incidência do feixe (polarizado) do laser na horizontal. O goniômetro é acoplado a um suporte com controle de altura da amostra frente a um laser. A segunda parte do aparato é composta por um detector fotodiodo móvel o qual é disposto a uma distância fixa em relação ao centro do goniômetro. Este detector deve estar exatamente perpendicular a luz refletida da primeira face da amostra para detecção desta luz pelo fotodiodo a qual é convertida em sinais elétricos, para o nanovoltímetro. Para calibração e alinhamento do aparato experimental pode ser realizada em padrão de quartzo.

### 3.8. Indentação Instrumentada

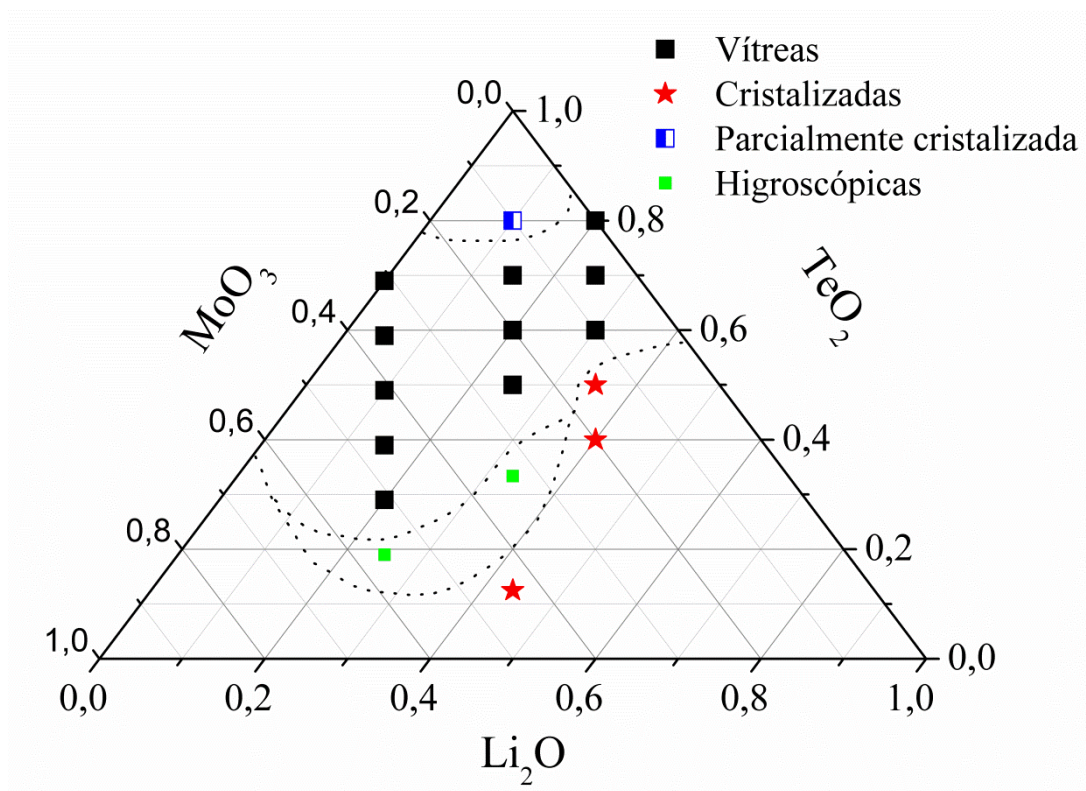
Os ensaios de indentação instrumentada foram realizadas nas dependências do nas instalações do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM/PR) com o auxílio da Dr<sup>a</sup> Vanessa M.

Martins. O aparelho utilizado foi um indentador instrumentado CETR Bruker com uma ponta piramidal Berkovich. As cargas foram aplicadas normalmente à superfície, em nove ciclos sucessivos de carga-descarga com valores variando de 0,78 a 200 *mN* de modo a obter um perfil dureza e módulo elasticidade com relação a profundidade do material. Cada amostra foi testada em quatro diferentes regiões da superfície para verificar a homogeneidade das amostras. Em cada região, dezesseis testes foram realizados dispostos em uma matriz 4X4 na qual as indentações estavam separadas entre si por 100  $\mu m$ . Para os testes de indentação instrumentada, as amostras foram submetidas a polimento óptico com faces planas e paralelas.

## 4. Resultados e Discussões

A Figura 27 mostra todas as amostras obtidas pelo método de *melt quenching* neste trabalho, em diagrama ternário de acordo com a composição em *mol%*, em três colunas, as quais serão denominadas como: *linha central*, *linha esquerda* e *linha direita* (conforme descrito na seção 3.1.). As amostras foram classificadas e separadas em regiões por linhas pontilhadas (utilizadas como guia visual) como: vítreas, cristalizadas, parcialmente cristalizadas e higroscópicas. Todas foram comprovadas por DRX. As amostras vítreas estão representadas em quadrado preto, as cristalizadas com estrela vermelha, a parcialmente cristalizada com quadrado meio azul/branco e as higroscópicas com quadrado verde. As amostras estudadas para este trabalho foram às vítreas e a parcialmente cristalizada. As amostras cristalizadas e as higroscópicas foram desprezadas por não estarem de acordo com os objetivos deste trabalho.

**Figura 27 - Diagrama Ternário do sistema  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  segundo a composição em *mol%*, obtidas pelo método de *melt quenching* (as linhas pontilhadas são um guia visual para separar a região de vitrificação no diagrama ternário)**

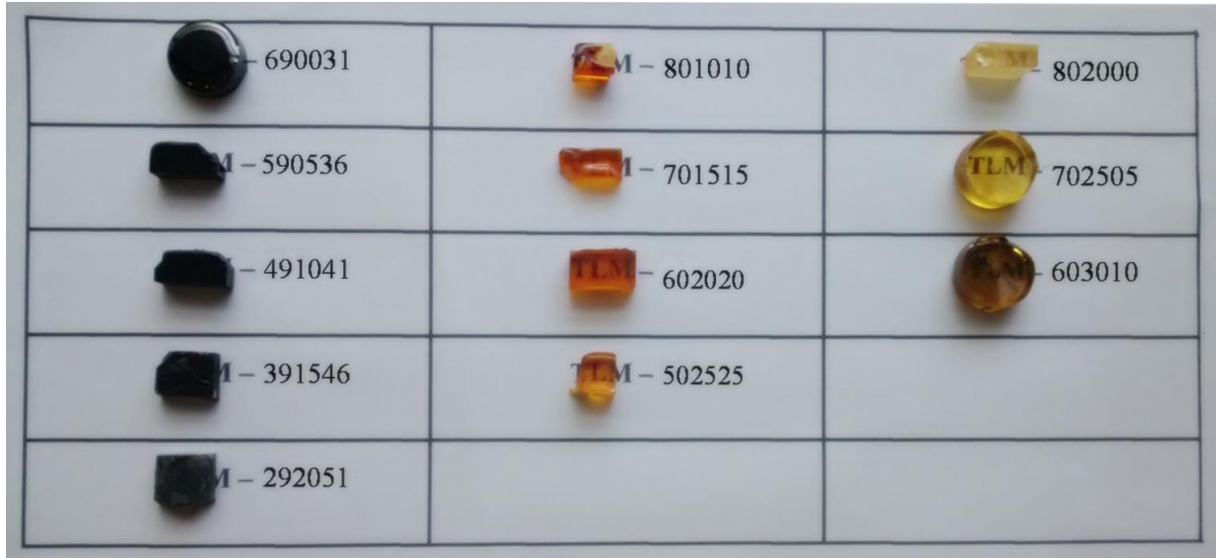


FONTE: o autor

Na Figura 28 mostra-se a foto das amostras vítreas estudadas neste trabalho, obtidas pelo método de *melt quenching*. A *linha esquerda* apresenta amostras com maior concentração de  $\text{MoO}_3$ . Na *linha central*, as amostras com diminuição da concentração de

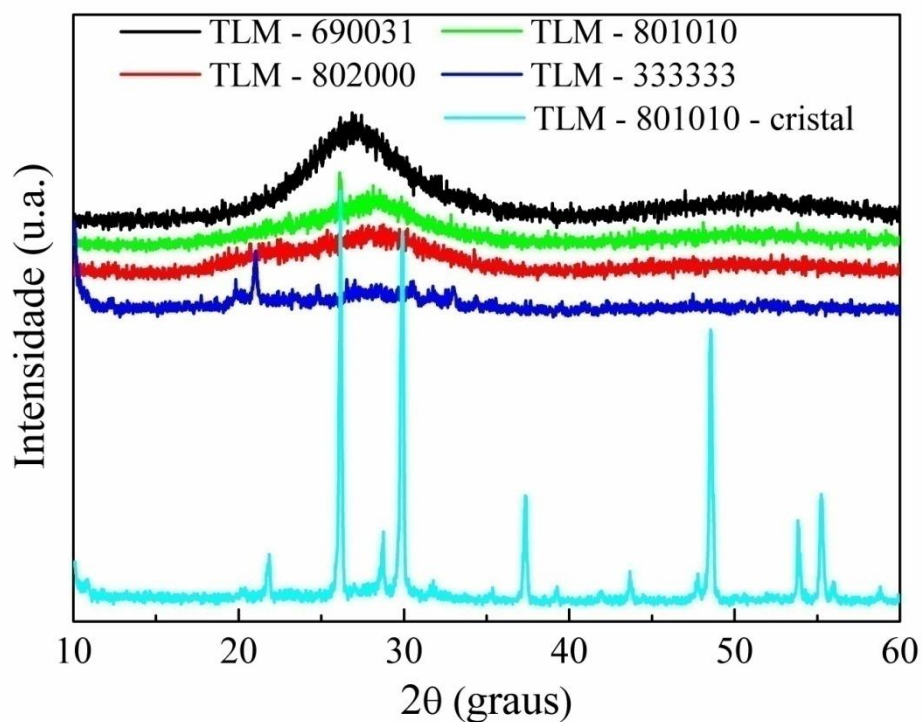
TeO<sub>2</sub> e aumenta, concomitante da concentração de Li<sub>2</sub>O e MoO<sub>3</sub>. As amostras da *linha direita* possui maior concentração de Li<sub>2</sub>O na composição.

**Figura 28** – Fotos das amostras vítreas das três linhas do diagrama ternário



FONTE: o autor.

**Figura 29** – Difratogramas de raios X para mostras as diferenças de sinais entre amostras vítreas, cristalinas e higroscópicas.



FONTE: o autor

A Figura 29 mostra o resultado obtido pela técnica de DRX de algumas amostras pertencentes ao diagrama ternário apresentado. O intuito da utilização desta técnica foi



somente comprovar quais das amostras vitrificam e quais cristalizam. Podemos verificar no difratograma o halo característico para materiais amorfos nas amostras TLM – 690031, TLM – 801010, TLM – 802000, as quais pertencem a *linha esquerda*, *linha central* e *linha direita*, respectivamente. As outras amostras vítreas das respectivas linhas seguem o mesmo padrão. A amostra TLM – 801010 – região cristalizada – possui picos de cristalização e sendo esta e as composições seguintes descartadas das linhas para o estudo. A amostra TLM – 333333, a qual é higroscópica, apresenta um difratograma de amostra cristalizada, isto pela influência da água que é retida na superfície.

#### 4.1. Análise das Propriedades Térmicas – DSC

Para a análise térmica das amostras vítreas foram estimadas as quatro temperaturas características nas medidas experimentais obtidas na técnica de DSC. Cada medida foi analisada pela intercessão da linha base com a tangente da curva para as temperaturas  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_m$ , assim como já apresentado e descrito na seção 2.2 na Figura 15. A temperatura de estabilidade vítrea para todas as amostras foram definidas a partir da equação [2, 64-66]:  $\Delta T = T_x - T_g$ . Todas estas temperaturas estimadas estão apresentadas na Tabela 2 abaixo.

**Tabela 2–** Temperaturas (em °C) de transição vítrea ( $T_g$ ), início de cristalização ( $T_x$ ), cristalização ( $T_c$ ), fusão ( $T_m$ ) e estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ) de todas as amostras estudadas.

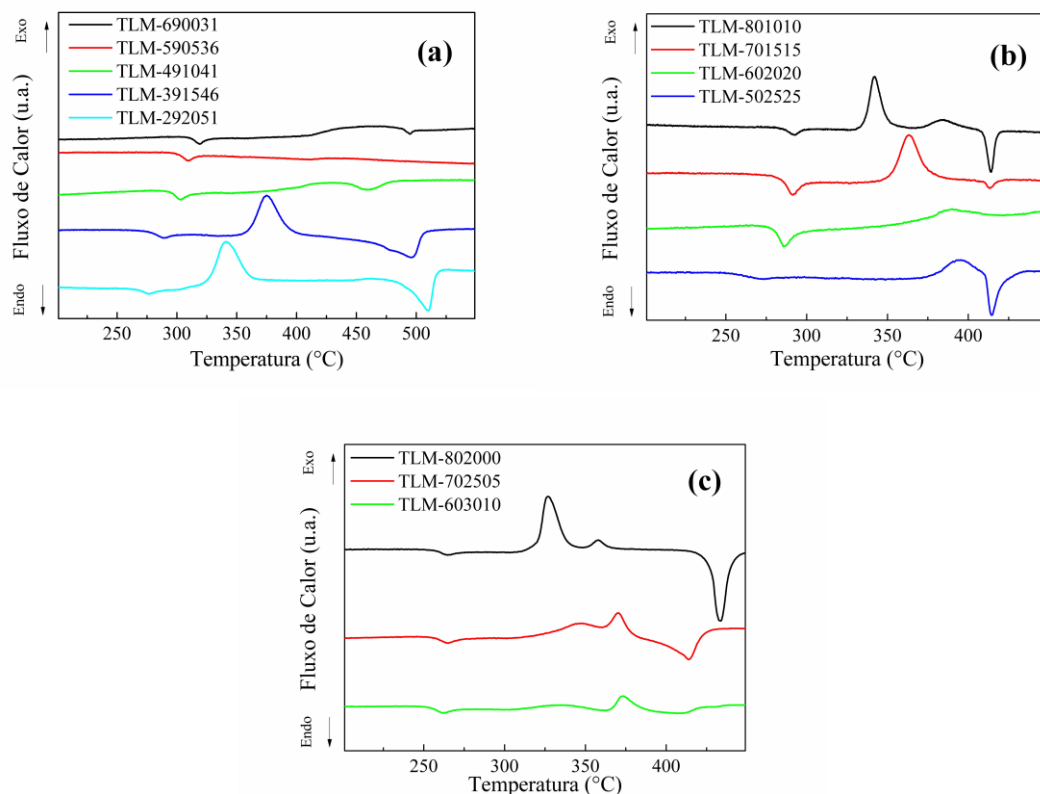
Nome	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
TLM – 690031	310	412	464	498	102
TLM – 590536	297	410	429	-	113
TLM – 491041	293	363	429	480	70
TLM – 391546	278	360	375	506	82
TLM – 292051	267	328	344	516	61
TLM – 801010	288	331	342	418	43
TLM – 701515	284	348	363	418	64
TLM – 602020	275	356	416	420	81
TLM – 502525	252	370	399	424	118
TLM – 802000	256	309	326	433	53
TLM – 702505	255	307	347	415	52
TLM – 603010	250	303	334	408	53

**FONTE:** o autor

O  $T_g$  da amostra TLM – 690031 obtido com 310 °C está de acordo com a literatura [33] em que apresenta sendo 315 °C. Comparando as estabilidades vítreas da Tabela 2 com o

vidro de  $\text{TeO}_2$  puro segundo El-Mallawany [8] a qual é  $\Delta T = 75^\circ\text{C}$ , observa-se que as amostras TLM variam com temperaturas bem diferentes desta, de acordo com a composição. Com isso, com mais concentração de  $\text{MoO}_3$  na amostra TLM há redução da estabilidade vítrea desde  $\Delta T = 102^\circ\text{C}$  até  $\Delta T = 61^\circ\text{C}$  com o aumento da concentração; com mais concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  na amostra a estabilidade vítrea está estável entre  $\Delta T = 53^\circ\text{C}$ . Ainda, com o aumento concomitante de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  a estabilidade vítrea aumenta de  $\Delta T = 43^\circ\text{C}$  para  $\Delta T = 118^\circ\text{C}$ .

**Figura 30** – Curvas de DSC de todas as amostras; (a) amostras da linha direita; (b) amostras da linha central; (c) amostras da linha esquerda



**FONTE:** o autor

Na Figura 30c, nota-se que nas amostras da *linha direita* o  $T_g$  diminui (de 256 para  $250^\circ\text{C}$ ) no limiar do erro do aparelho entre  $\pm 4^\circ\text{C}$  e com de  $T_x$  de 309 para  $303^\circ\text{C}$ , e por conseqüência, a estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ) mantém-se constante e abaixo da estabilidade vítrea do vidro de  $\text{TeO}_2$  puro [8] com o incremento de 5 mol% de  $\text{MoO}_3$ , mesmo com 25 mol% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Sendo a função do óxido modificador  $\text{Li}_2\text{O}$  em diminuir o  $T_g$  e  $T_m$ , é possível que a função dos átomos de Mo com o incremento de  $\text{MoO}_3$  na estrutura vítrea seja a de afetar a redução da intensidade do primeiro pico  $T_c$ . Mas com 35 mol% de  $\text{Li}_2\text{O}$  e 15 mol% de  $\text{MoO}_3$ , as estruturas de Mo estão agindo nas amostras como modificadores de rede, o que explica a

sua cristalização com esta concentração, concordando com Sekiya *et al* [46] para baixas concentrações de MoO<sub>3</sub>.

Mesmo que a função das unidades estruturais de Mo seja em elevar o  $T_m$  [8] a concentração de 5 mol% de MoO<sub>3</sub> não é o suficiente em contrapor a ação de 25 mol% de Li<sub>2</sub>O. Portanto, a adição até 30 mol% de Li<sub>2</sub>O e 10 mol% de MoO<sub>3</sub> as amostras não cristalizam para um  $T_m$  em 408 °C, porém, não há elevação da estabilidade vítrea  $\Delta T$ .

Na Figura 30b, é evidente que o  $T_g$  diminui e  $T_x$  aumenta com a elevação, concomitante, da concentração de Li<sub>2</sub>O/MoO<sub>3</sub>, elevando assim a estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ) de 43 °C para 118 °C para as amostras da *linha central* do diagrama ternário. Esta estabilidade excede a  $\Delta T = 75^\circ C$  obtida para o TeO<sub>2</sub> vítreo [8]. Segundo a literatura [8, 9, 13, 37, 40, 41, 67] existe uma forte dependência entre  $T_g$  e óxidos modificadores presentes na estrutura vítrea. O óxido Li<sub>2</sub>O tem sido apresentado como causador de quebra de ligações do tipo Te – O<sub>ax</sub>, distorcendo assim a rede. Neste tipo de estrutura, existe uma baixa energia interna atuando diretamente na diminuição de  $T_g$ . Contudo, a adição de um óxido metal de transição (por exemplo, MoO<sub>3</sub>) também influencia na simetria das ligações do tipo Te – O. Entretanto, observa-se que o aumento concomitante de Li<sub>2</sub>O e MoO<sub>3</sub> faz com que ocorra a diminuição  $T_g$  e elevando, conseqüentemente, o  $\Delta T$  [8, 20, 68], aumentando assim a característica amorfa do vidro à base de TeO<sub>2</sub>.

É importante notar que os valores de  $T_m$  permanecem quase estáveis, dentro do valor médio ( $420 \pm 4$ ) °C para as amostras da *linha central*. Segundo a literatura [8], a adição de MoO<sub>3</sub> em vidros a base de TeO<sub>2</sub> elevam o  $T_m$ . Por outro lado, a adição de Li<sub>2</sub>O causa diminuição de  $T_m$  [42], o que pode explicar os valores de  $T_m$  estáveis. Portanto, a adição simultânea de Li<sub>2</sub>O e MoO<sub>3</sub> aumenta a estabilidade do vidro devido a elevação da amorficidade da rede vítrea. Com 25 mol% de MoO<sub>3</sub>, as unidades de Mo transpõe a região de NBO causados pelas repulsões eletrostáticas da alta concentração de óxido modificador. Sendo assim, nesta concentração o MoO<sub>3</sub> tem a ação de formador de rede para esta linha.

Por fim, observa-se, na Figura 30a, que nas amostras da *linha esquerda* o  $T_g$  diminui com a diminuição da concentração de TeO<sub>2</sub> e aumento de MoO<sub>3</sub>, mas há diminuição da estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ) de 102 °C para 61 °C, em detrimento da diminuição dos valores de  $T_x$ . Ainda assim a estabilidade vítrea das amostras TLM – 690031 até TLM – 391546 excedem à obtida para o TeO<sub>2</sub> vítreo  $\Delta T = 75^\circ C$  [8].

De acordo com a literatura [8, 9, 13, 37, 40, 41, 67] a diminuição do  $T_g$  ocorre pela direta dependência da influência do óxido modificador na rede. Mas o óxido metal de transição Mo também influencia na diminuição do  $T_g$  [8, 20, 68]. Contudo, a ocorrente

diminuição do  $\Delta T$  se dá pela diminuição de  $T_x$  a qual é influenciado pelo incremento de  $\text{MoO}_3$ . Portanto, os óxidos de Mo atuam como formadores de rede mesmo com a ação dos átomos de Li em romper ligações do tipo Te – O – Te as quais são imediatamente transpostas pela ação das unidades de  $\text{MoO}_6$  (conforme será discutido em maiores detalhes na seção 4.2.1.).


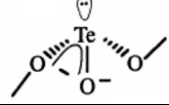
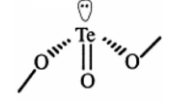
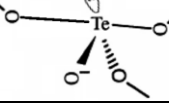
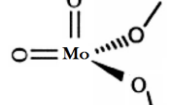
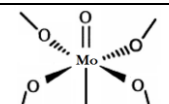
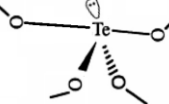
Analisando-se a variação de  $T_m$ , verifica-se aumento desta temperatura com a elevação da concentração de  $\text{MoO}_3$  na rede vítrea, partindo de  $(498 \pm 4)^\circ\text{C}$  até  $(516 \pm 4)^\circ\text{C}$ . Contudo, não foi possível de identificar o  $T_m$  da amostra TLM – 590536, possivelmente em razão de que seu valor se dá acima da faixa de operação do aparelho ( $600^\circ\text{C}$ ). Atribui-se, então, que há influência direta das estruturas de  $\text{MoO}_3$  em  $T_m$ , uma vez que, com 5 mol% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , não houveram influências nos valores de  $T_m$  nesta amostra. Já para a amostra TLM-491041 com 10 mol% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , o  $T_m$  é de  $(480 \pm 4)^\circ\text{C}$ , abaixo do valor da amostra TLM-690031, o que indica que, somente a partir desta concentração, os átomos de Li atuam na rede com quebras de ligações do tipo Te –  $\text{O}_{\text{ax}}$  gerando NBO's na rede e por fim diminuindo assim o  $T_m$  da amostra [42]. Mesmo assim, com a elevação da concentração de  $\text{MoO}_3$  na rede, o  $T_m$  continua a aumentar.

## 4.2. Análise das Propriedades Estruturais

Para análise estrutural dos resultados de espectroscopia Raman e Infravermelho será adotada a notação  ${}_A Q_m^n$  para os modos de espalhamento ou absorção baseada na referencia [69] distinguindo assim as diferentes unidades estruturais. Nessa notação o índice  $m$  é o número de coordenação da respectiva estrutura,  $n$  é a quantidade de átomos de oxigênios ligantes (*bridging oxygens* - BO) e o índice  $A$  denota a qual átomo a unidade estrutural se refere, sendo T ou M para unidades estruturais com átomo de Te ou Mo, respectivamente. A atribuição de cada unidade estrutural  ${}_A Q_m^n$  com suas respectivas posições de pico são mostradas na Tabela 3.

Segundo a literatura [2, 7-10, 18, 40, 45, 46, 70], sete picos característicos aos vidros teluretos serão considerados para espectros Raman: 460, 615, 665, 720, 780, 875 e  $915\text{ cm}^{-1}$  correspondendo às diferentes unidades estruturais presentes no sistema vítreo. Na espectroscopia de infravermelho existem cinco modos vibracionais entre estruturas de Te e Mo na região entre  $550 - 1000\text{ cm}^{-1}$ : 591, 645, 740, 871 e  $916\text{ cm}^{-1}$  [7, 15, 23, 38, 42, 44, 67, 70-77]. Para explorar ainda mais estes resultados, os espectros foram deconvoluídos por ajustes gaussianos.

Tabela 3 – Modos vibracionais característicos utilizados para a análise de espectros Raman e Infravermelho com respectivas unidades estruturais e notação.

Estrutura	Notação	Espectroscopia Raman ( $cm^{-1}$ )		Infravermelho ( $cm^{-1}$ )		Referências
		Literatura	Experimentais	Literatura	Experimentais	
Te – O – Te O – Te – O	-	460	470	591	591	[9, 15, 16, 23, 36, 37, 41-43, 46, 71, 72, 78-80]
	$T Q_4^4$	615 665	615 665	645 780	645 780	[7, 9, 12, 15, 16, 23, 38, 41, 43, 44, 46, 67, 70-76, 78, 80, 81]
	$T Q_3^1$	720	720	-	-	[9, 12, 18, 36, 40, 45, 80, 81]
	$T Q_3^2$	-	-	780	780	[7, 15, 38, 44, 70, 75, 76]
	$T Q_{3+1}^3$	780	780 e 795*	-	-	[16, 23, 37, 40, 41, 46, 78-80]
	$M Q_4^2$	875	875	591 871	591 865	[15, 23, 42, 46, 70-72, 76, 77, 82, 83]
	$M Q_6^5$	875	875	591	591	[15, 23, 42, 46, 71, 72, 83]
Mo – O – Mo Te <sub>(curto)</sub> – O – Mo	-	915	901**, 915 e 930*	-	-	[46, 70, 82, 83]
	$T Q_{3+1}^4$	-	-	740	700****	[38, 74]

FONTE: o autor

NOTA: \*Dados obtidos somente para a linha esquerda; \*\*Dados obtidos somente para a linha direita; \*\*\*Dados obtidos para todas as linhas

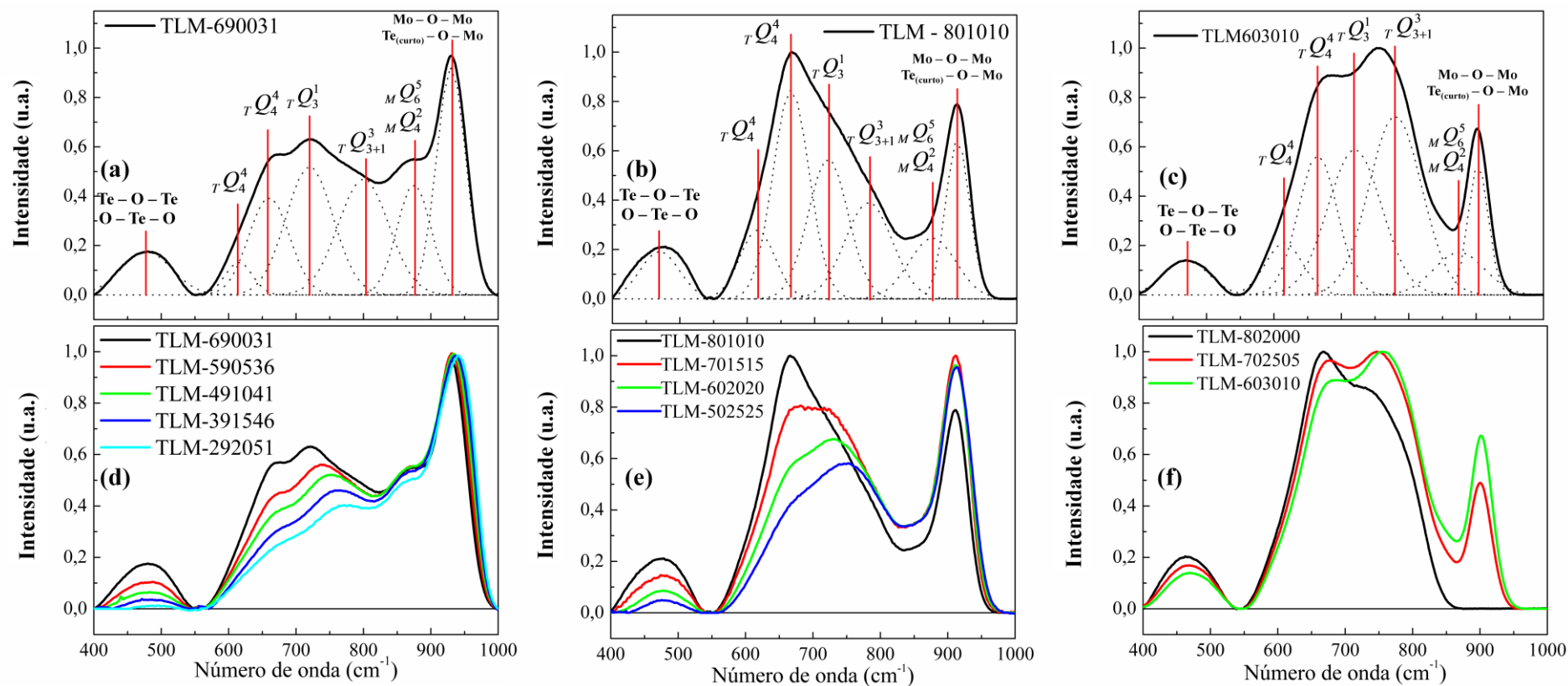
### 4.2.1. Espectroscopia Raman

A Figura 31d apresenta o espectro Raman de todas as amostras da *linha esquerda* do diagrama ternário (Figura 27) no alcance entre 400 – 1000  $cm^{-1}$ . Na Figura 31a mostra-se a deconvolução gaussiana para a amostra TLM – 690031 evidenciando os modos ( $Q_m^n$ ) conforme a Tabela 3. Procedeu-se da mesma maneira para as outras amostras. Pode-se notar que com o aumento de  $MoO_3$ , ocorre uma redução na intensidade no intervalo entre 400 – 550  $cm^{-1}$ , uma pequena redução do ombro em 615 e 665  $cm^{-1}$ . Os valores apresentados referentes ao pico 915  $cm^{-1}$ , para estas amostras, é em 930  $cm^{-1}$ , de acordo com Sekiya *et al* [46] e, portanto, atribui-se a ele mesmas unidades estruturais destacadas na Tabela 3.

A Figura 32a e b apresentam as áreas dos picos obtidos por ajustes gaussianos do espectro Raman versus  $x < y$  (mol%) das amostras da linha esquerda. Pode-se observar, na Figura 32a uma redução de intensidade dos modos 475, 665 e 720  $cm^{-1}$ , os quais tem relação às ligações do tipo Te – O – Te, das unidades de ( $TQ_4^4$ ) e ( $TQ_3^1$ ). A redução da área dos picos 475 e 665  $cm^{-1}$  é atribuída à diminuição da quantidade, em mol%, de  $TeO_2$  e pela quebra de ligações do tipo Te –  $O_{ax}$  das unidades ( $TQ_4^4$ ). A proporção de unidades estruturais ( $TQ_3^1$ ) diminui, pelo fato de que a redução na quantidade em mol% de  $TeO_2$  ocorre em consequência da diminuição nas quantidades de unidades estruturais de ( $TQ_4^4$ ), numa proporção que os átomos de Li atuam nas quebras de ligações Te –  $O_{ax}$  e parte deles passam a distorcer as unidades de ( $MQ_6^5$ ) induzindo novas ligações e reduzindo a quantidade de NBO's na rede.

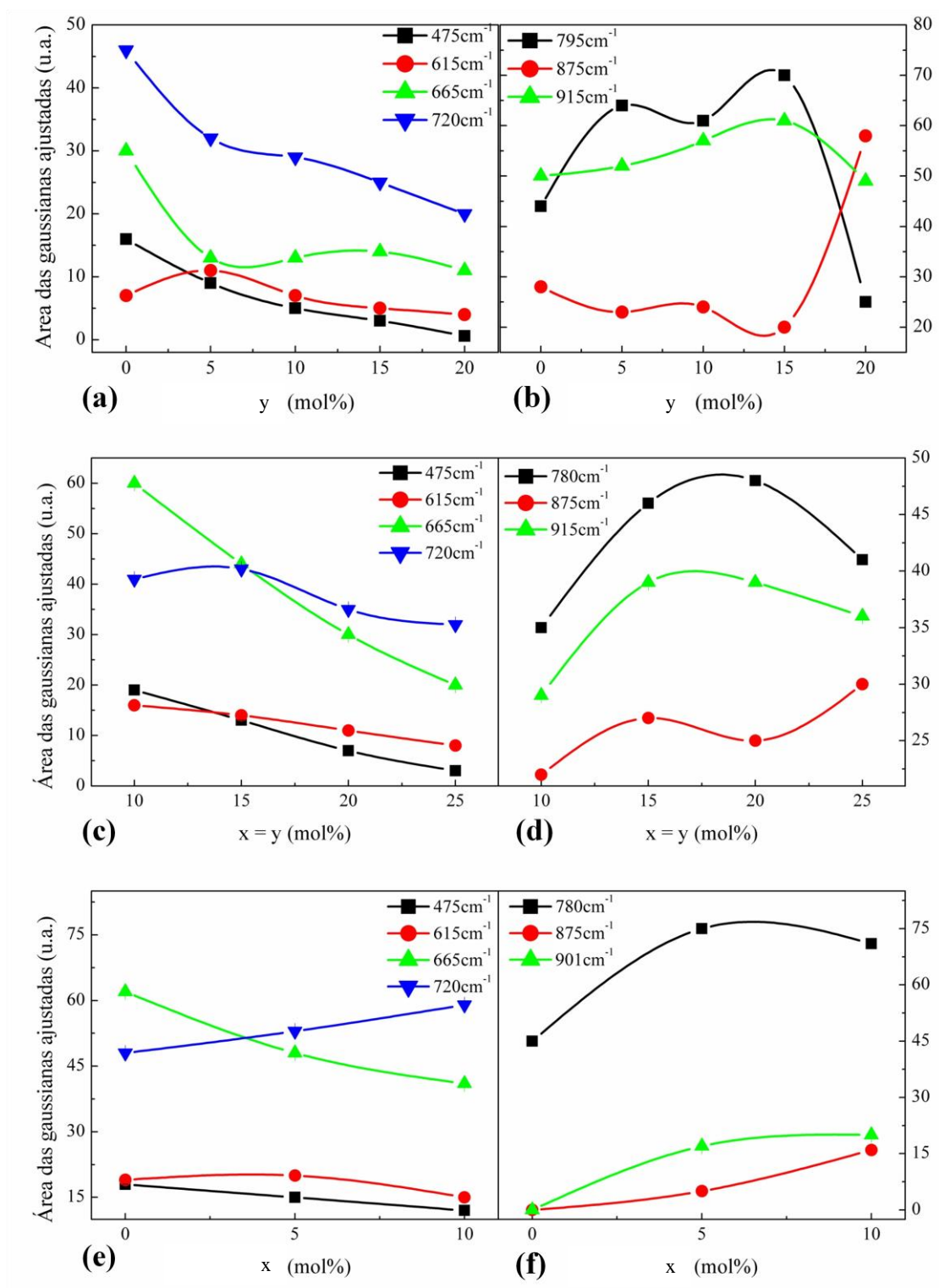
A redução da área do pico 615  $cm^{-1}$  pode ser relacionada às de unidades ( $TQ_4^4$ ), pois a concentração de  $TeO_2$  na amostra diminui. Observa-se, também, comportamentos inversos entre os picos 795 e 875  $cm^{-1}$  relacionados às unidade ( $TQ_{3+1}^3$ ) e ( $MQ_6^5$ ), respectivamente. O aumento da quantidade de unidades ( $TQ_{3+1}^3$ ) se deve à intercalação de Li nas redes contínuas de unidades estruturais de ( $MQ_6^5$ ). Por fim, observa-se que a intensidade da área do pico em 930  $cm^{-1}$  possui elevação com o incremento de  $x$  a partir de 15 mol%, o que é atribuído somente as ligações de Mo – O – Mo das unidades estruturais de ( $MQ_6^5$ ), pois de acordo com a referência [46], acima de 25 mol% de  $MoO_3$  há precipitação somente das unidades de ( $MQ_6^5$ ) uma vez que há 51 mol% de  $MoO_3$  nesta composição.

Figura 31 – Espectros Raman de todas as amostras estudadas, as quais estão apresentadas no diagrama ternário Figura 27. São apresentados sete modos (sumarizados na Tabela 3) gaussianos centrados em (a) 475, 615, 665, 720, 780, 875 e 915  $cm^{-1}$  correspondentes a linha esquerda (deconvolução na amostra TLM – 690031); (b) em 475, 615, 665, 720, 780, 875 e 915  $cm^{-1}$  correspondentes a linha central (deconvolução na amostra TLM – 801010) e; (c) em 475, 615, 665, 720, 780, 875 e 901  $cm^{-1}$  correspondentes a linha direita (deconvolução na amostra TLM – 603010). As linhas verticais solidas são um guia visual. Os espectros Raman em função da variação da composição das amostras da linha esquerda, da linha central em e da linha direita, são mostrados em (d), (e) e (f), respectivamente.



FONTE: o autor

**Figura 32** – Evolução das áreas dos picos gaussianos deconvoluídos em função da variação com a composição. As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da linha esquerda são (a) os modos 475, 615, 665 e 720  $\text{cm}^{-1}$  e (b) os modos 780, 875 e 930  $\text{cm}^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da linha central são (c) os modos 475, 615, 665 e 720  $\text{cm}^{-1}$  e (d) os modos 780, 875 e 915  $\text{cm}^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da linha direita são (e) os modos 475, 615, 665 e 720  $\text{cm}^{-1}$  e (f) os modos 780, 875 e 901  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas sólidas são apenas um guia visual.



FONTE: o autor

NOTA: a barra de erro é do tamanho dos pontos



A Figura 31e apresenta o espectro Raman de todas as amostras da *linha central* do diagrama ternário (Figura 27) no intervalo entre  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  com o espectro de Raman da amostra TLM – 502525 deconvoluída. Na Figura 31b mostra-se a deconvolução gaussiana para a amostra TLM – 801010 evidenciando os modos  $({}_A Q_m^n)$  conforme a Tabela 3. Pode-se notar, na Figura 31e, que com o aumento concomitante de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MoO}_3$ , existe uma diminuição no ombro centrado em  $665 \text{ cm}^{-1}$ , um aumento da contribuição do modo em  $875 \text{ cm}^{-1}$  na banda  $915 \text{ cm}^{-1}$  e uma variação significativa de intensidade no alcance  $720 - 780 \text{ cm}^{-1}$  e  $470 \text{ cm}^{-1}$ . Ainda, pode-se observar deslocamentos nos picos em  $475$  e  $720 \text{ cm}^{-1}$  com o incremento de  $x = y$ .

Na Figura 32c e d é mostrada as áreas dos picos obtidos por ajustes gaussianos do espectro Raman versus  $x$  ( $\text{mol}\%$ ) das amostras da *linha central*. Pode-se observar que a intensidade dos modos citados como unidades de  $({}_T Q_4^4)$  em  $615$  e  $665 \text{ cm}^{-1}$  e unidades de  $({}_T Q_3^1)$  em  $720 \text{ cm}^{-1}$  diminuem com o aumento de  $x = y$ , mas somente até  $x = y = 20 \text{ mol}\%$ . Para  $x = y > 20 \text{ mol}\%$ , a quantidade de  $({}_T Q_3^1)$  estabiliza. O aumento nas unidades  $({}_T Q_{3+1}^3)$  em  $780 \text{ cm}^{-1}$  é observado até  $x = y = 20 \text{ mol}\%$ , mas até  $x = 25 \text{ mol}\%$  há uma diminuição. Este comportamento, em  $x > 20 \text{ mol}\%$ , pode ser atribuído, de acordo com a literatura [46], a influência da mudança do número de coordenação dos átomos de Mo. A ocorrência da transição das unidades  $({}_T Q_4^4)$  para  $({}_T Q_{3+1}^3)$  e possivelmente para unidades  $({}_T Q_3^2)$ , é pela repulsão eletrostática dos NBO e das duplas ligações da estrutura vítrea [37]. Portanto, é possível formar novas ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ , que decorrem dos NBO originados das unidades estruturais dos átomos de Te pelas unidades estruturais átomos Mo.

Igualmente, a área do pico  $875 \text{ cm}^{-1}$  eleva-se como o aumento da concentração de  $x$  ( $\text{mol}\%$ ). Isto pode ser atribuído à redução das quantidades de unidades de  $({}_M Q_4^2)$ , uma vez que, esta diminuição é necessária para acomodar a transição das unidades  ${}_M Q_4^2 \rightarrow {}_M Q_6^5$  [38, 46, 84]. A proporção de  $({}_M Q_4^2)$  e  $({}_M Q_6^5)$  pode ser observada pelo comportamento do modo a  $915 \text{ cm}^{-1}$  que está associado a ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ , uma vez que, este pico aumenta lentamente com o conteúdo de  $x = y \text{ mol}\%$ . Por isso, nas áreas dos picos associados às unidades estruturais dos átomos Te, observa-se que ocorre a diminuição de NBO's. Como as ligações relacionados aos átomos de Mo aumentam, conclui-se que predominam ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ , pelas transposições de NBO's na estrutura com a variação de  $x = y$ .

A Figura 31f apresenta o espectro Raman de todas as amostras vítreas da *linha direita* do diagrama ternário (Figura 27) no alcance entre  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 31c temos a deconvolução gaussiana para a amostra TLM – 603010 evidenciando os modos ( ${}_A Q_m^n$ ) conforme a Tabela 3. Nota-se que, com o incremento de  $5 \text{ mol}\%$  de  $\text{MoO}_3$  um novo pico em  $901 \text{ cm}^{-1}$  aparece, o qual é característico das ligações com Mo. Ocorre também surgimento de um ombro em  $665 \text{ cm}^{-1}$  pela redução da sua própria intensidade e elevação da intensidade do ombro em  $780 \text{ cm}^{-1}$ . Ainda pode-se observar deslocamento do pico em  $475 \text{ cm}^{-1}$  com o incremento de  $\text{MoO}_3$  na estrutura.

Na Figura 32e e f mostra-se a relação entre as áreas dos picos obtidos por ajustes gaussianos do espectro Raman versus  $x > y$  ( $\text{mol}\%$ ) das amostras vítreas da *linha direita*. Observa-se, na Figura 32f, aumento de unidades ( ${}_M Q_4^2$ ) e ligações do tipo Mo – O – Mo com o incremento do x relacionados aos picos  $875$  e  $901 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O comportamento de aumento da área do pico  $780 \text{ cm}^{-1}$  relacionado às unidades estruturais ( ${}_T Q_{3+1}^3$ ) até  $y = 5 \text{ mol}\%$  é atribuído à influência direta das repulsões eletrostáticas das duplas ligações próximas a essas unidades [37]. Contudo, sendo a proporção de  $x = 30 \text{ mol}\%$  de  $\text{Li}_2\text{O}$  na estrutura, a influência do modificador por repulsões eletrostáticas é intensa, e por conseqüência isto diminui a quantidade de ( ${}_T Q_{3+1}^3$ ), aumentando assim a quantidade de ( ${}_T Q_3^2$ ), o que explica o aumento do pico  $720 \text{ cm}^{-1}$ .

O comportamento inverso dos picos  $665$  e  $720 \text{ cm}^{-1}$  são explicados pela ação direta dos átomos de Li, as quais quebrarem as ligações do tipo Te –  $\text{O}_{ax}$  das unidades estruturais de ( ${}_T Q_4^4$ ) [44]. O pico relacionado a esta unidade se reduz tanto pela diminuição da composição de  $\text{TeO}_2$  quanto pelo enfraquecimento das ligações entre átomos de O e Te. As intensidades dos picos em  $475$  e  $615 \text{ cm}^{-1}$  diminuem, mas em menor porcentagem que para as outras linhas. Isto é um indicativo que existam quantidades significativas de ligações Te – O – Te relacionadas às unidades estruturais de ( ${}_T Q_4^4$ ).

#### 4.2.2. Espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 33d mostra o espectro infravermelho de todas as amostras vítreas da *linha esquerda* do diagrama ternário (Figura 27) no intervalo de  $550 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 33a mostra-se a deconvolução gaussiana para a amostra TLM – 690031 evidenciando os modos (

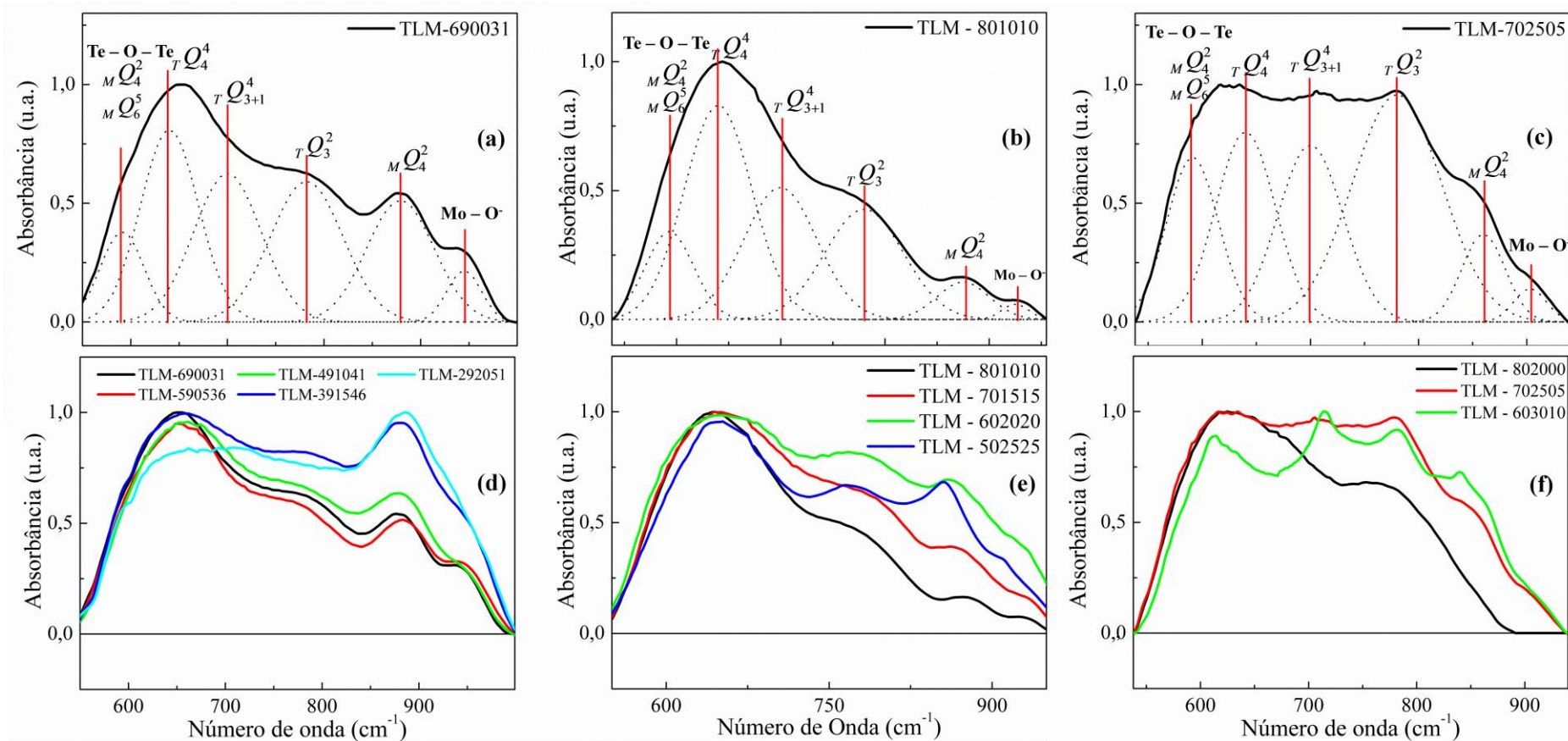
$Q_m^n$ ) conforme a Tabela 3. Pode-se observar que, com o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  até  $x = 10 \text{ mol}\%$  todas as intensidades se elevam. Contudo, com  $x > 10 \text{ mol}\%$  há redução das intensidades, e se verifica uma redução mais pronunciada nos picos em  $591, 645$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  em comparação aos picos em  $870$  e  $945 \text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser atribuído pela ação direta dos átomos de Li, que atuam em parte modificando as estruturas octaédricas de  $(M Q_6^5)$  e ainda rompendo ligações  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  para transição de unidades estruturais de  ${}_T Q_4^4 \rightarrow {}_T Q_3^2$ .

Na Figura 34a e b observa-se o comportamento das áreas dos picos *versus*  $x < y$  ( $\text{mol}\%$ ) das amostras da *linha esquerda*. Pode-se observar que o pico em  $591 \text{ cm}^{-1}$  decai entre  $0 < x < 10 \text{ mol}\%$  e com  $x > 10 \text{ mol}\%$ , sustentando a ideia de que os átomos de Li rompem ligações de  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  somente com  $x > 10 \text{ mol}\%$ , abaixo dessa concentração, somente ocorre enfraquecimento das ligações, induzindo à formação de unidades de  $({}_T Q_{3+1}^4)$ .

O pico em  $645 \text{ cm}^{-1}$  se comporta de modo crescente em intensidade até  $x = 15 \text{ mol}\%$ , ou seja, as unidades  $({}_T Q_4^4)$  simétricas na estrutura vítrea estão aumentando. Com  $x > 15 \text{ mol}\%$  ocorre diminuição da quantidade de  $({}_T Q_4^4)$  simétricos, em detrimento da quebra de ligações efetuadas pelos átomos de Li e pela influência do mesmo nas repulsões eletrostáticas das unidades de  $(M Q_6^5)$ . Um comportamento similar é observado para as áreas gaussianas do pico em  $780 \text{ cm}^{-1}$ , contudo, este é atribuído à estabilização das quantidades de ligações  $\text{O} - \text{Te} - \text{O}$  simétricas tanto de unidades estruturais  $({}_T Q_4^4)$  quanto de  $({}_T Q_3^2)$ .

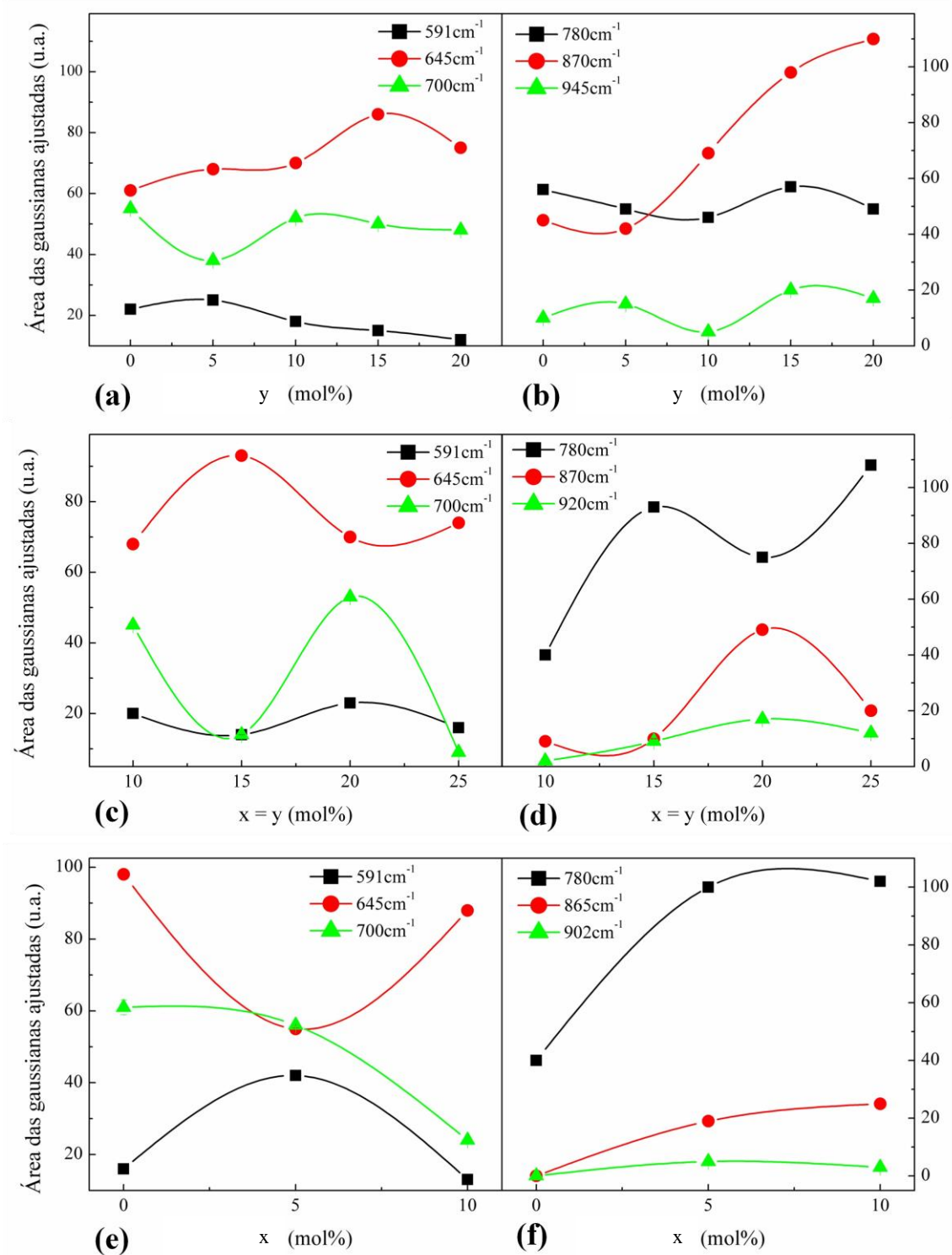
O comportamento do pico em  $700 \text{ cm}^{-1}$ , na Figura 34a atribuí-se à diminuição de unidades de  $({}_T Q_{3+1}^4)$  e assim aumenta-se a quantidade de unidades de  $(M Q_6^5)$  com o incremento de  $x$ . As mudanças que ocorrem com  $x = 15 \text{ mol}\%$ , em que há formação de poucos NBO's por intermédio da quebra de ligações  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ , causadas pelos átomos de Li, é pela intercalação destes na deformação das unidades octaédricas de  $(M Q_6^5)$ . É possível que pelas repulsões eletrostáticas haja reestruturação na rede com mais unidades de  $({}_T Q_{3+1}^4)$  e mais unidades de  $(M Q_6^5)$  assimétricos. O número de NBO's relacionados às estruturas de Mo eleva-se com  $y = 36 \text{ mol}\%$  de  $\text{MoO}_3$  e, a partir desta concentração, começam a diminuir lentamente até permanecer constante e em baixa quantidade. Isto é atribuído as transposições dos NBO na formação de ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ .

Figura 33 - Espectros FTIR de todas as amostras estudadas, as quais estão apresentadas no diagrama ternário Figura 27. São apresentados seis modos (sumarizados na Tabela 3) gaussianos centrados em (a) 591, 645, 740, 780, 870 e 916  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a linha esquerda (deconvolução na amostra TLM - 690031); (b) em 591, 645, 700, 780, 870 e 920  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a linha central (deconvolução na amostra TLM - 801010) e; (c) em 591, 645, 700, 780, 870 e 901  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a linha direita (deconvolução na amostra TLM - 702505). As linhas verticais solidas são um guia visual. Os espectros FTIR em função da variação da composição das amostras da linha esquerda, da linha central em e da linha direita, são mostrados em (d), (e) e (f), respectivamente.



FONTE: o autor

**Figura 34** - Evolução das áreas dos picos gaussianos deconvoluídos em função da variação com a composição dos espectros FTIR. As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da linha esquerda são (a) os modos 591, 645, 700  $cm^{-1}$  e (b) os modos 780, 870 e 945  $cm^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da linha central são (c) os modos 591, 645 e 700  $cm^{-1}$  e (d) os modos 780, 870 e 920  $cm^{-1}$ . As áreas das gaussianas ajustadas para as amostras da linha direita são (e) os modos 591, 645 e 700  $cm^{-1}$  e (f) os modos 780, 865 e 902  $cm^{-1}$ . As linhas sólidas são apenas um guia visual.



FONTE: o autor

NOTA: a barra de erro é do tamanho do ponto

A Figura 33e mostra o espectro infravermelho de todas as amostras da *linha central* do diagrama ternário (Figura 27), no intervalo de  $550 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 33b mostra-se a deconvolução gaussiana para a amostra TLM - 801010 evidenciando os modos ( ${}_A Q_m^n$ ) conforme a Tabela 3. Pode-se observar que, com o aumento de  $x = y$  até  $20 \text{ mol}\%$ , há uma elevação nas intensidades dos picos no intervalo de  $645 - 920 \text{ cm}^{-1}$ . Com  $x = y = 25 \text{ mol}\%$  ocorre diminuição da intensidade dos picos em  $700, 870$  e  $920 \text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser atribuído a influência da mudança de coordenação do átomo de Mo.

Na Figura 34c e d mostra-se o comportamento das áreas ajustadas dos picos *versus* a concentração  $x = y$ . Pode-se notar que o pico em  $591 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído como ligações de Te - O - Te e Mo - O - Mo, aparentemente se apresenta constante. Esta constância na área pode estar correlacionado a mudança de coordenação das estruturas com átomos de Mo, que é influenciada pela formação das ligações  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$  originados a partir do NBO's, como já foi interpretado nos resultados de Raman.

O pico  $645 \text{ cm}^{-1}$  indica um aumento nas unidades ( ${}_T Q_4^4$ ) até  $x = 15 \text{ mol}\%$ . Com  $x > 15 \text{ mol}\%$ , existe uma diminuição destas unidades devido a não haver quebras de ligações Te -  $\text{O}_{\text{ax}}$ , entretanto ocorre a influência das repulsões eletrostáticas das unidades de ( ${}_M Q_4^2$ ). Um comportamento inverso observa-se com o aumento de unidades de ( ${}_M Q_4^2$ ) que é observado no comportamento da área do pico  $870 \text{ cm}^{-1}$ , o qual aumenta com  $x = y$  ( $\text{mol}\%$ ). O pico em  $700 \text{ cm}^{-1}$  indica um comportamento inverso ao do pico  $645 \text{ cm}^{-1}$ . As variações destes dois modos com  $x$  podem ser atribuídos a transição  ${}_T Q_4^4 \rightarrow {}_T Q_{3+1}^4$ . Isto indica uma tendência preferencial do  $\text{Li}_2\text{O}$  em romper ligações das unidades ( ${}_T Q_4^4$ ). Pode-se observar uma redução da área do pico com  $x > 20 \text{ mol}\%$ , atribuindo isso à mudança de coordenação dos átomos de Mo e a conseqüente implementação de NBO na formação de ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$  como já discutido anteriormente para o modo  $591 \text{ cm}^{-1}$ .

O modo  $920 \text{ cm}^{-1}$  tem um comportamento ascendente com o aumento de  $x$  ( $\text{mol}\%$ ). Pode-se inferir que a ação concomitante de átomos de Li rompe as ligações duplas das unidades ( ${}_M Q_4^2$ ) mudando a coordenação do Mo de  ${}_M Q_4^2 \rightarrow {}_M Q_6^5$ .

A Figura 33f mostra o espectro infravermelho de todas as amostras vítreas da *linha direita* no diagrama ternário (Figura 27) no intervalo de  $550 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 33c mostra-se a deconvolução gaussiana para a amostra TLM - 702505 evidenciando os modos ( ${}_A Q_m^n$ ) conforme a Tabela 3. Pode-se observar que com incremento de  $\text{MoO}_3$ , há aparecimento

dos picos em 870 e 901  $cm^{-1}$  relativos às unidades estruturais com átomos de Mo. Ocorre também redução dos picos 591, 645 e 700  $cm^{-1}$  com 25 *mol%* de  $Li_2O$ . Com 30 *mol%* de  $Li_2O$  todas as intensidades se elevam e aparentemente a amostra tende a cristalizar conforme verificado nas análises de DRX. Isto é atribuída a ação modificadora dos átomos de Li e também das unidades com átomos de Mo, as quais atuam como modificadores de rede pela baixa concentração de  $MoO_3$  na rede.

A Figura 34e e f apresenta os comportamentos das áreas ajustadas dos picos relacionado as amostras da *linha direita*. Pode-se notar, na Figura 34e, que o comportamento das áreas relacionadas aos picos 591 e 645  $cm^{-1}$  são “inversos”. Isto se deve a incorporação de átomos de Mo na estrutura. Uma vez que as ligações de Te – O – Te distorcidas, pela ação de 25 *mol%* de  $Li_2O$ , possivelmente reorganizam-se com  $y = 5$  *mol%* de  $MoO_3$ . Mas com o incremento de  $y > 5$  *mol%*, a estrutura deforma-se. Esta modificação estrutural é por ação concomitante das unidades ( ${}_M Q_4^2$ ) e  $Li_2O$ . Mas o comportamento crescente do pico 700  $cm^{-1}$  atribui-se a ação do óxido alcalino, pela alta concentração de  $Li_2O$  na rede.

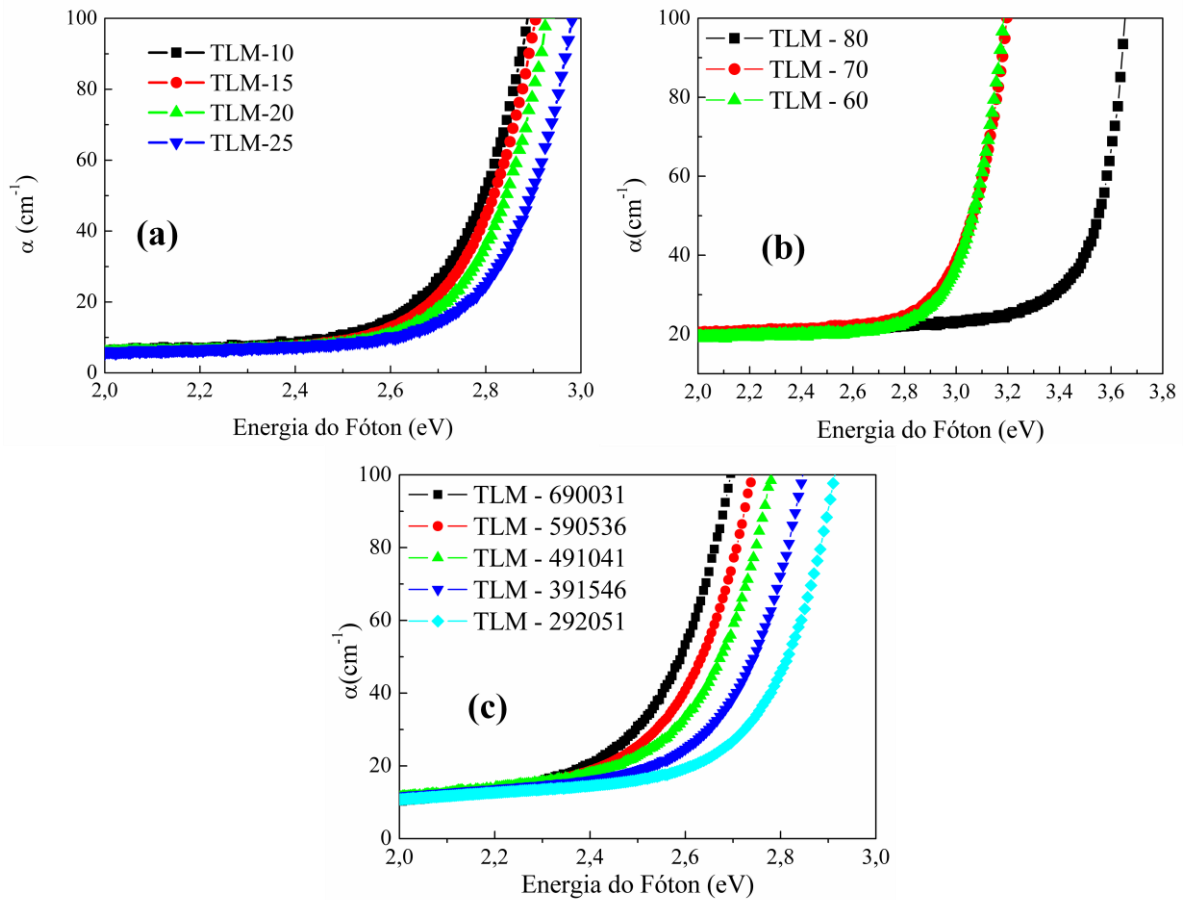
Os comportamentos das áreas dos picos 780 e 865  $cm^{-1}$ , da Figura 34f, são similares. A redução de unidades estruturais ( ${}_T Q_3^2$ ) está relacionada à diminuição de 10 *mol%* de  $TeO_2$  na estrutura vítrea. Contudo, o aumento das unidades ( ${}_M Q_4^2$ ) na estrutura se deve ao incremento de  $MoO_3$  na rede. O pico em 902  $cm^{-1}$  permanece constante, o que implica que a rede está com baixo número de NBO's relacionados às estruturas de Mo. Contudo, é possível que o número de NBO's esteja aumentando com relação às estruturas de Te, pela ação das forças eletrostáticas repulsivas dos íons de Li, concomitantes às das duplas ligações das unidades ( ${}_M Q_4^2$ ) os quais podem atuar com forças repulsivas nas unidades de ( ${}_T Q_4^4$ ) a se tornarem unidades de ( ${}_T Q_{3+1}^4$ ).

### 4.3. Análise das Propriedades Ópticas

#### 4.3.1. Espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS

Os espectros de UV-Vis são apresentados na Figura 35 região entre 320 a 600 *nm*. Nota-se na Figura 35a que para a *linha central* ocorre um aumento na banda de corte no ultravioleta com o aumento da concentração de  $x = y$ , esse comportamento também ocorre para a *linha esquerda* (Figura 35c). Em contrapartida, para a *linha da direita* (Figura 35b), conforme aumenta a concentração de  $MoO_3$  a banda de corte no ultravioleta diminui.

**Figura 35** – Espectro de absorção no intervalo de 200 – 600 nm de todas as amostras. (a) espectro de absorção das amostras da linha central, (b) Espectro das amostras da linha direita e; (c) espectro das amostras da linha esquerda.



**FONTE:** o autor

Como explicado na seção 2.4.4., o coeficiente de absorção  $\alpha(\lambda)$ , o qual é intrínseco do material, atenuará o sinal da intensidade ( $I_0$ ) em um intervalo de determinados comprimentos de onda  $\lambda$ . Após este intervalo, a amostra irá transmitir sinal não atenuado por que os comprimentos de onda serão de ordem superior ao nível eletrônico.

Para se estimar os valores de energia de *Band Gap* ( $E_g$ ) foi utilizada a equação de proporcionalidade [72, 85] de Urbach:

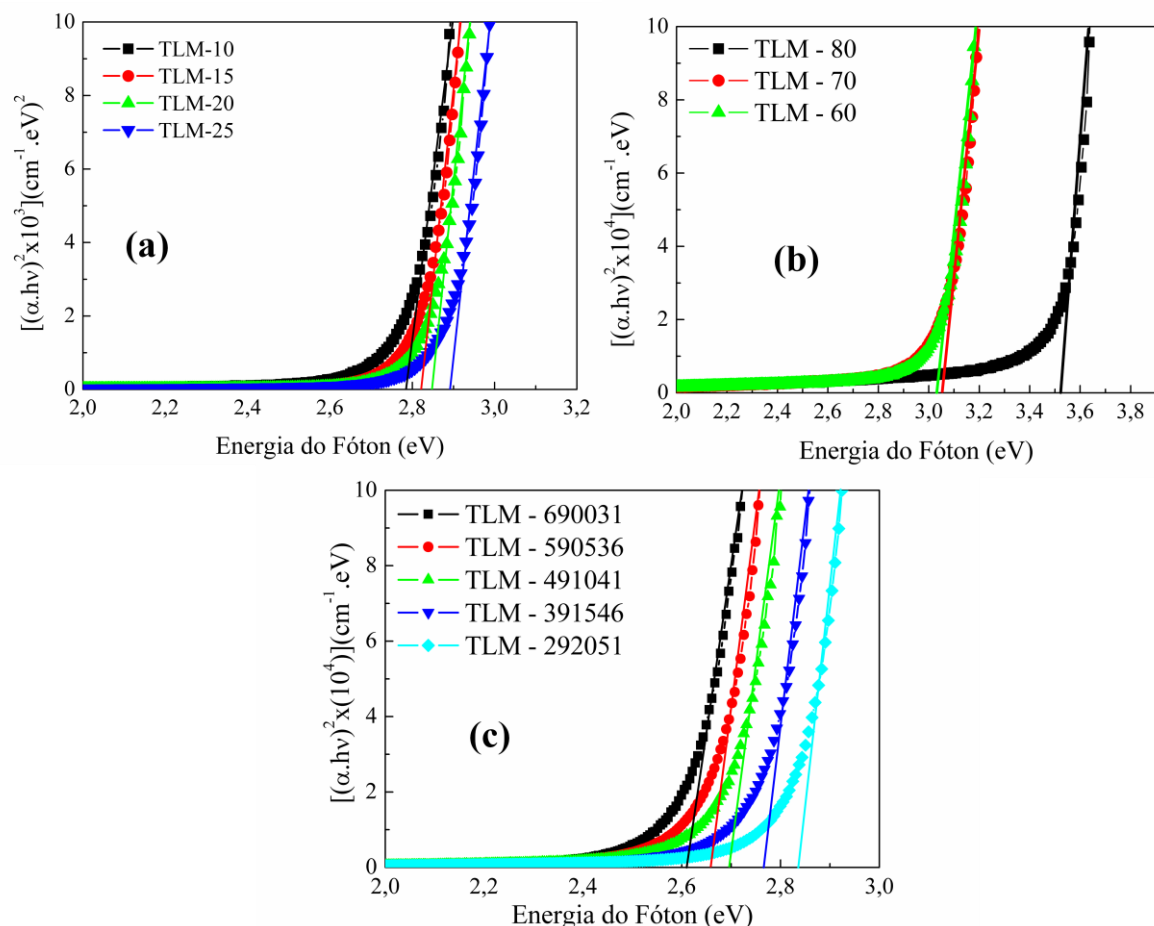
$$[\alpha(\lambda)h\nu] \propto (h\nu - E_g)^m \quad (14)$$

onde  $E_g$  é a energia de *Band Gap*,  $\alpha(\lambda)$  é o coeficiente de absorção e  $h\nu$  é a energia do fóton, e  $m$  identifica o tipo de transição eletrônica envolvido no processo de absorção, o qual pode ser:  $m = 1/2$  para identificar transições diretas permitidas,  $m = 3/2$  identifica transições diretas proibidas,  $m = 2$  identifica transições indiretas permitidas e,  $m = 3$  transições indiretas proibidas [56, 57]. O melhor ajuste foi obtido para  $m = 1/2$ , o qual está apresentado na Figura 36. O que caracteriza transições diretas permitidas para os três conjuntos de amostras.



O comportamento dos valores de  $E_g$  em função de  $x$  ( $mol\%$ ) é apresentado na Figura 37. Pode-se notar, pelos valores mostrados na Tabela 4, que a energia de *Band Gap* muda de  $(2,75 \pm 0,02)$  eV para a amostra TLM – 801010 para  $(2,89 \pm 0,02)$  eV para a amostra TLM – 502525 das amostras da *linha central*. Estes valores são consistentes com a literatura, pois em vidros teluretos a energia de *Band Gap* é aproximadamente 3 eV [11]. As outras linhas são similares, com aumento das energias  $E_g$  com o incremento de  $MoO_3$  e  $Li_2O$  na rede. Contudo, a *linha direita* possui um  $E_g = 3,52$  eV para a amostra TLM – 802000, mas quando se acrescenta  $MoO_3$  na rede há uma diminuição deste valor. Portanto, conclui-se que à medida que se aumenta a concentração  $y$ , aumentam-se também os valores de  $E_g$ .

**Figura 36** – Espectro de absorção no intervalo de 200 – 600 nm com o ajuste para a transição direta permitida ( $m = 1/2$ ) versus energia dos fótons. Os valores de energia de *Band Gap* são definidos a partir da extrapolação da posição linear das curvas dos espectros das amostras vítreas da (a) linha central, (b) linha direita e, (c) linha esquerda do diagrama ternário Figura 27.

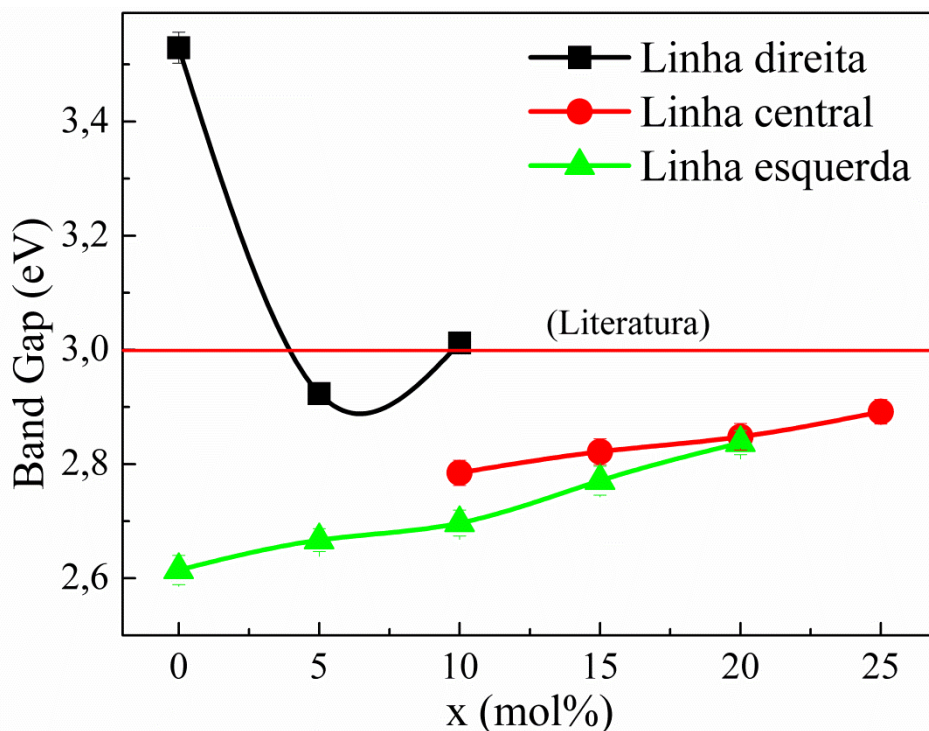


**FONTE:** o autor

Pavani e colaboradores [73] sugeriram que o deslocamento na energia de *Band Gap* para as baixas energias está associado com as transições de NBO's presentes nos vidros, uma vez que os NBO's possuem elétrons com conectividade mais fraca do que se comparado com

os elétrons de BO's. Quando um óxido modificador (como o  $\text{Li}_2\text{O}$ ) é incorporado na rede vítrea, normalmente ocorrem deslocamentos para a região do vermelho (ou seja, baixas energias). Mas isto não é o caso das amostras TLM. Neste estudo foram observados deslocamentos para as altas energias. Isto é um indicativo de que a concomitante adição de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MoO}_3$  torna o vidro mais *polimerizado*, o que por conseqüência, aumenta os valores de energia de *Band Gap*. Mesmo com a quebra pelo  $\text{Li}_2\text{O}$  de ligações Te – O – Te, os NBO's resultantes reorganizam-se na mudança de coordenação dos átomos de Mo, descrito nas técnicas de espectroscopia Raman e FTIR.

**Figura 37** – Valores estimados de *Band Gap* em função da concentração em *mol%* para todas as amostras do diagrama ternário (Figura 27). A linha mostra o valor de *Band Gap* médio de vidros teluretos encontrados na literatura



FONTE: o autor

#### 4.3.1.1. Basicidade Óptica Teórica (A)

O conceito de basicidade óptica foi estabelecido pela primeira vez por Duffy *et al* [86] e está relacionado com a habilidade do átomo de oxigênio em doar elétrons para a matriz vítrea. A alta basicidade óptica significa que os íons livres de  $\text{O}^{2-}$  estão, praticamente, não influenciados pelos cátions mais próximos. No entanto, se as ligações entre os  $\text{O}^{2-}$  e os cátions vizinhos são do tipo covalente, a habilidade de  $\text{O}^{2-}$  em doar elétrons diminui. Como o resultado da basicidade óptica total é relativa e diretamente com a proporção de NBO e BO presentes na estrutura do vidro.

A basicidade óptica também depende do papel desempenhado por cada óxido no vidro. Os formadores de rede são elementos que interagem de forma covalente com o oxigênio, enquanto o modificador de rede tem interação iônica com o oxigênio. Conseqüentemente, a covalência do vidro torna-se inversamente proporcional a basicidade óptica [87].

Por outro lado, a basicidade óptica também fornece informações sobre a relação entre cátions e íons  $O^{2-}$ . Sabe-se que com o aumento da eletronegatividade óptica entre átomos delimitados em um óxido gera aumento de ionicidade. Como as bandas de valência e condução num material são originados de  $O^{2-}$  e orbitais de cátions, a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução pela absorção de um fóton é análogo a transferir um elétron entre íons. Conseqüentemente, a diferença de eletronegatividade envolvendo  $O^{2-}$  e cátions são diretamente relatados como energia de *Band Gap* da matriz vítrea. A diferença de uma alta eletronegatividade óptica indica uma baixa basicidade óptica devido a dificuldade em promover elétrons da banda de valência para a banda de condução [86-90].

Para o vidro a basicidade óptica pode ser definida como:

$$\Lambda_{vidro} = X_1\Lambda_1 + X_2\Lambda_2 + X_3\Lambda_3 + \dots \quad (15)$$

na qual  $X_1, X_2, X_3$  são as frações equivalentes de cada componente óxido no vidro, cada um com sua basicidade óptica  $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ . Os  $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$  usado neste trabalho foram obtidos da referência [87].

O comportamento da basicidade óptica é mostrado na Tabela 4. Pode-se notar que o valores de basicidade óptica diminuem com o conteúdo de  $x = y$  (*mol%*) para as amostras TLM da *linha central*. Isto pode ser atribuído a uma diminuição na polarizabilidade dos íons de oxigênios no vidro [90], devido à baixa concentração de NBO's com o aumento de  $x = y$  (*mol%*). Diminuindo o número de NBO's significa que o vidro é mais polimerizado. Então o comportamento da basicidade óptica e energia de *Band Gap* confirmam os resultados de FTIR e Raman, na qual o número total de NBO's nos vidros TLM diminui com o aumento do conteúdo de  $x = y$  (*mol%*).

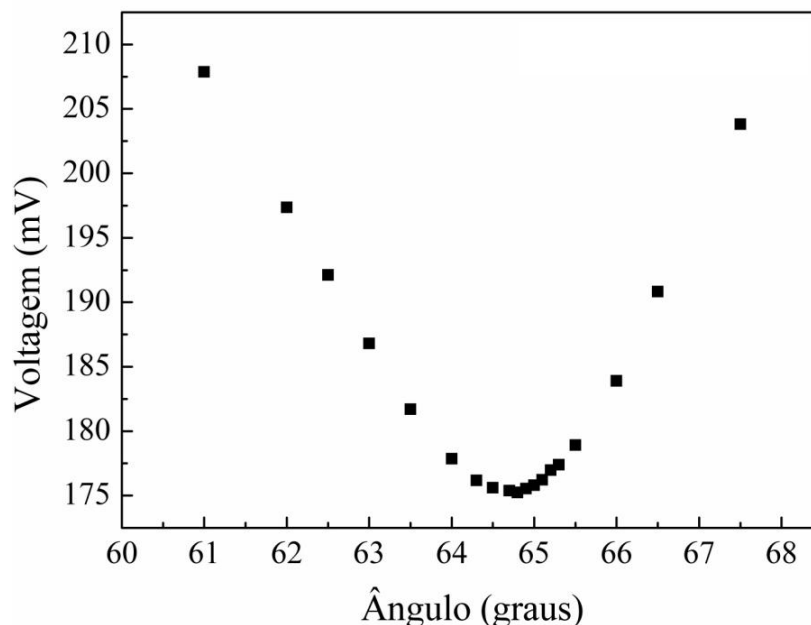
O mesmo comportamento da basicidade óptica ocorre para a *linha esquerda*, confirmando os dados de Raman e FTIR que apresentam diminuição de NBO's na rede. Porém, para a *linha direita*, em contrapartida, a pouca quantidade de amostras vítreas analisadas desta linha dificultou estimar se ocorre aumento ou diminuição de  $E_g$  com mais

precisão. De acordo com a literatura, com a redução dos valores de  $\Lambda$  é natural que ocorra elevação de  $E_g$  nas amostras analisadas. Pelo fato da basicidade óptica ser um valor teórico, uma análise da polarizabilidade do vidro a partir dos dados de índice de refração e densidades deve ser realizada para que se possa confrontar com os dados de Raman e FTIR.

#### 4.3.2. Índice de Refração ( $n_0$ )

A Figura 38, mostra o espectro de reflectância obtido em função do ângulo de incidência, com laser de excitação de  $594\text{ nm}$ . A não simetria dos pontos é pelo fato de que no procedimento experimental estima-se, inicialmente a olho nu, a região em que se encontra o mínimo de intensidade (o ângulo de Brewster). À medida que os valores de voltagem reduzem-se exponencialmente ao mínimo de voltagem, a variação do ângulo de incidência do feixe do laser entre os máximos de intensidade é em passos de  $1^\circ$ ,  $0,5^\circ$  e  $0,1^\circ$  à medida que a voltagem tende a ser constante. A partir do aumento dos valores de voltagem, há continuação das medidas para se estimar um mínimo em que a derivada dos pontos seja zero. Os valores mínimos desta curva representam os ângulos de Brewster.

**Figura 38 – Espectro de reflectância da amostra TLM – 801010 em excitação de comprimento de onda de  $594\text{ nm}$ . Todas as amostras seguem o mesmo padrão de espectro.**



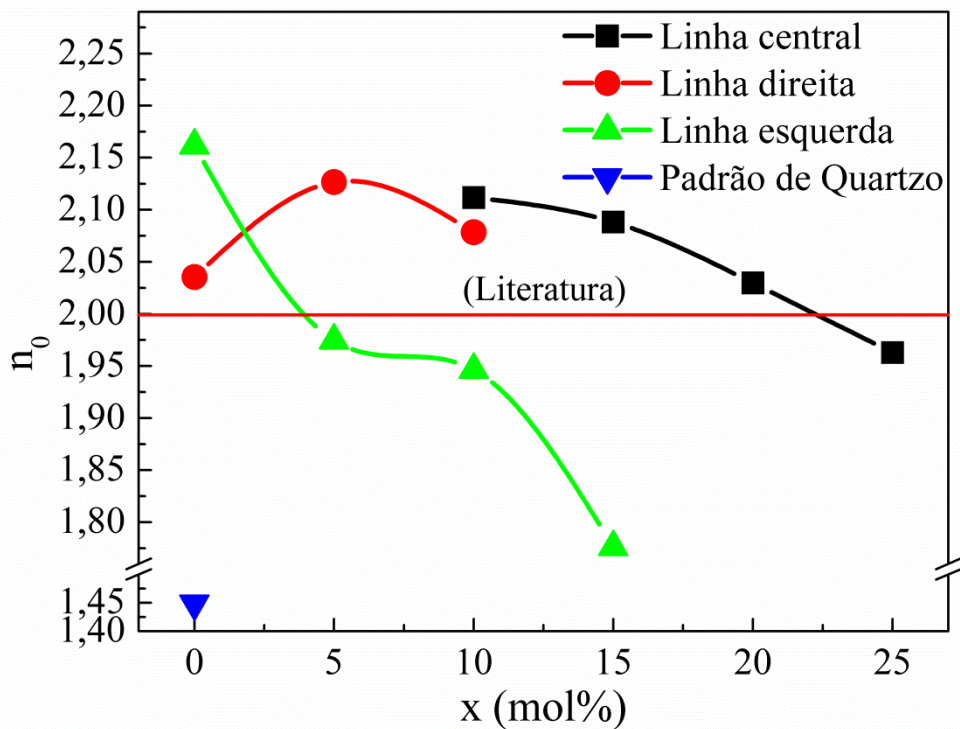
FONTE: o autor

Segundo a literatura [34, 91, 92], a introdução de óxido alcalino em vidros teluretos diminui o valor do índice de refração. Este fato é relacionado com a diminuição da estrutura  $\text{TeO}_4$  no vidro. A incorporação de um terceiro óxido, em especial óxido metal de transição, dificulta a formação de unidade  $\text{TeO}_3$  e facilita a formação da estrutura  $\text{TeO}_4$  e,

conseqüentemente, um aumento no índice de refração do material analisado. Mas nos vidros teluretos TLM é observado diminuição do índice de refração.

A variação do índice de refração com relação à composição das três linhas é apresentada na Figura 39. Na Tabela 4 são apresentados os valores de índice de refração. Observa-se que o menor valor  $n_0 = 1,77 \pm 0,01$  para a amostra TLM – 391546 é 23% maior que o padrão de quartzo, o qual possui valor de  $n_0 = 1,44 \pm 0,01$ . Os valores obtidos experimentalmente para o sistema TLM estão de acordo com a literatura em aproximadamente  $n_0 = 2$  [2, 13, 15, 33].

**Figura 39 – Comportamento do índice de refração em função da variação na composição com laser de excitação em  $\lambda = 594 \text{ nm}$ .**



**FONTE:** o autor

**NOTA:** a barra de erro é do tamanho dos pontos

Na Figura 39 ocorre diminuição de 17,9% no índice de refração das amostras da *linha esquerda* da amostra TLM – 690031 à TLM – 391546 com o incremento concomitante de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MoO}_3$  para  $x < y$  (mol%). Isto pode ser atribuído que a ação do  $\text{MoO}_3$  como formador de rede (como já discutido na seção 4.2.), ou seja, ocorre polimerização da estrutura o que favorece a diminuição dos valores de  $n_0$ . De fato, se há aumento da energia de *Band Gap* deve haver diminuição no índice de refração (vide Tabela 4) bem como da basicidade óptica, e isto está de acordo com a literatura [87, 93].

Em contrapartida, para as amostras da *linha direita*, na Figura 39, ocorre um aumento da amostra TLM – 802000 para a amostra TLM – 702505 com o incremento até 5 mol% de MoO<sub>3</sub> na rede e logo após diminui com  $x > y = 10 \text{ mol}\%$ . Isto indica que a ação de MoO<sub>3</sub> como modificador de rede vítrea eleva o índice de refração e conseqüentemente reduzir a polimerização da rede [94]. Pois uma vez que ocorre a mudança estrutural de  ${}^T Q_4 \rightarrow {}^T Q_{3+1} \rightarrow {}^T Q_3$  para estas amostras (como já discutido com os dados de Raman e FTIR), o índice de refração é reduzido com o incremento de Li<sub>2</sub>O na composição.

Com isso, se ocorre mudança estrutural na rede, haverá deflexão da luz na amostra, e a energia ( $E_g$ ) necessária para conduzir um elétron da camada de valência para a camada de condução deverá ter menor energia para uma rede menos polimerizada. Por outro lado, a redução do índice de refração com  $x > 5 \text{ mol}\%$  atribui-se a tendência de rede polimerizada em detrimento da tendência da ação dos átomos de Mo em transpor e diminuir os NBO's da rede vítrea (assim como discutido na seção 4.2.). E de fato, está de acordo com a Tabela 4, pois se há aumento de  $E_g$  deve ocorrer diminuição de  $n_0$  e basicidade óptica ( $\Lambda$ ) [87, 93].

Para a *linha central*, a redução no índice de refração, na Figura 39, é de 7,1% da amostra TLM – 801010 à TLM – 502525. O comportamento desta linha concorda com [87, 93], que com a diminuição dos valores de  $n_0$  os valores de  $E_g$  devem aumentar. Isto concorda com o que já foi dito com relação à polimerização da rede ao passo que se acrescenta Li<sub>2</sub>O e MoO<sub>3</sub> concomitantemente.

**Tabela 4 – Valores de energia de Band Gap, Basicidade óptica e índice de refração.**

Amostra	$E_g$ (eV)	$E_g$ (erro)	Basicidade óptica teórica ( $\Lambda$ )	Índice de refração ( $n_0$ )
TLM – 690031	2,61	± 0,02	1,014	2,16 ± 0,01
TLM – 590536	2,66	± 0,02	1,012	1,97 ± 0,01
TLM – 491041	2,69	± 0,02	1,010	1,94 ± 0,01
TLM – 391546	2,77	± 0,02	1,008	1,77 ± 0,01
TLM – 292051	2,83	± 0,02	1,006	-*
TLM – 801010	2,78	± 0,02	0,986	2,11 ± 0,01
TLM – 701515	2,82	± 0,02	0,984	2,08 ± 0,01
TLM – 602020	2,84	± 0,02	0,982	2,02 ± 0,01
TLM – 502525	2,89	± 0,02	0,980	1,96 ± 0,01
TLM – 802000	3,52	± 0,02	0,966	2,035 ± 0,01
TLM – 702505	2,92	± 0,01	0,964	2,088 ± 0,01
TLM – 603010	3,01	± 0,01	0,962	2,029 ± 0,01

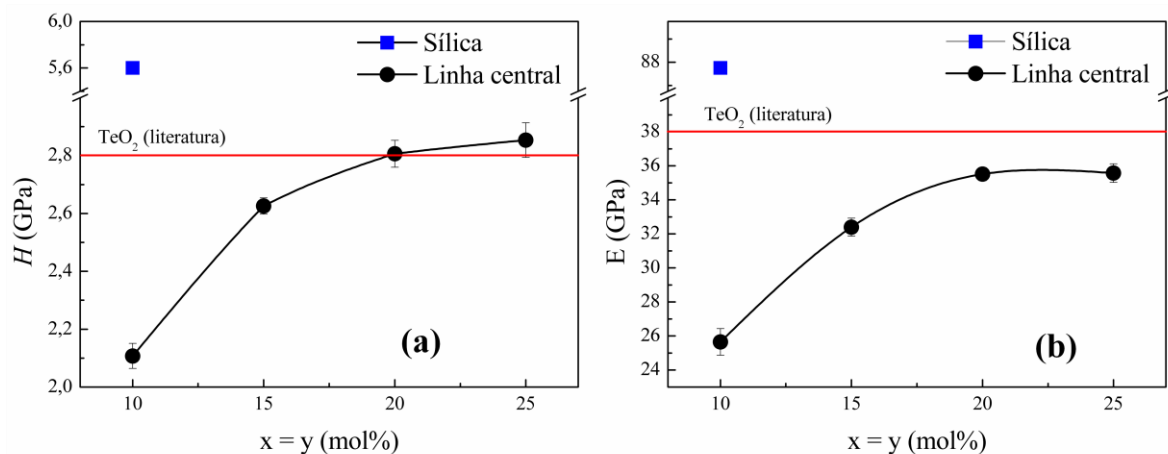
**FONTE:** o autor

**NOTA:** não foi possível medir o índice de refração da amostra TLM – 292051.

#### 4.4. Análise das Propriedade Mecânicas – Indentação Instrumentada

Na Figura 40 é apresentado o comportamento da dureza ( $H$ ) e o módulo de elasticidade ( $E$ ) com a variação da composição das amostras da *linha central* para mesma carga e profundidade do último ciclo da indentação. Observa-se que a dureza eleva-se de  $x = y = 10 \text{ mol\%}$  até  $x = y = 20 \text{ mol\%}$  e depois desta concentração mantém-se constante no valor apresentado pela literatura. O mesmo comportamento é observado para o módulo de elasticidade de vidros teluretos binários  $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$  da referência [33], porém com valores abaixo do descrito pela literatura.

**Figura 40** – (a) Evolução da dureza ( $H$ ) pela concentração; (b) Evolução do módulo de elasticidade ( $E$ ) pela concentração das amostras da linha central



**FONTE:** o autor

Segundo a literatura [33, 95], os valores de dureza para vidros teluretos é de aproximadamente  $H = 2,8 \text{ GPa}$  e o módulo de elasticidade  $E = 38,0 \text{ GPa}$ . Estes valores são aproximadamente duas vezes menores que a dos de vidros silicatos, os quais são  $H = 5,6 \text{ GPa}$  e  $E = 87,0 \text{ GPa}$ , respectivamente.

Contudo, os valores de dureza na Figura 40a estão entre  $H = 2,1 - 2,8 \text{ GPa}$ , e os valores de módulo de elasticidade na Figura 40b estão entre  $25 - 35 \text{ GPa}$ , para os vidros TLM. Sendo que os valores de dureza  $H$  estão próximos aos apresentados na literatura com concentrações acima de  $x = y > 20 \text{ mol\%}$ . Mas, por outro lado, os valores de modulo de elasticidade ( $E$ ) dos vidros TLM estão abaixo do que é apresentado pela literatura. Atribui-se a esta discrepância entre as diferentes concentrações do sistema TLM que com a incorporação de  $\text{Li}_2\text{O}$  na rede concomitantemente com  $\text{MoO}_3$  até  $x = y = 15 \text{ mol\%}$  que colabora para o

aumento da dureza e módulo de elasticidade do material. Porém, com  $x > 15 \text{ mol\%}$  estes valores são menores e podem ser atribuídos, com base nos argumentos de Raman e FTIR, que há aumento das forças de ligações químicas na rede pela grande quantidade de óxido modificador e a possível transposição de NBO's por parte dos átomos de Mo que começa atuar como formador de rede juntamente com os átomos de Te. Assim, os íons de Mo podem ocupar os interstícios da rede vítrea aumentando a conectividade entre os átomos e a dureza das amostras.



## 5. Conclusão

Os resultados mostram que aumentando concomitantemente a concentração  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MoO}_3$  no sistema TLM, resultará em diferentes mudanças estruturais, as quais, influenciam diretamente as propriedades térmicas e ópticas para estes vidros. É fato que parte dos átomos de Li, a partir de  $x = 10 \text{ mol}\%$ , agem na quebra de ligações do tipo  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ . Bem como, com  $x > 20 \text{ mol}\%$ , parte dos átomos de Li atuam como modificadores tanto das estruturas de Te como das estruturas de Mo por repulsões eletrostáticas. Sendo assim, eles distorcem a rede e aumentam a característica amorfa do vidro. É por esta razão que ocorre diminuição nos valores de  $T_g$  dos vidros TLM.

As unidades relativas ao óxido de  $\text{MoO}_3$  atuam em elevar a temperatura  $T_m$ . Por outro lado, o óxido alcalino  $\text{Li}_2\text{O}$  tem a função de reduzir  $T_m$ . Portanto, o aumento de  $T_m$  na *linha esquerda* é em detrimento da alta quantidade de  $\text{MoO}_3$  na rede. A invariância de  $T_m$  na *linha central* se dá pelo fato da ação concomitante de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MoO}_3$  com mesmas proporções de concentrações. Por fim, a diminuição de  $T_m$  na *linha direita* é pela ação direta da alta concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  na rede tornando-a extremamente amorfa.

De todas as amostras, verificou-se que com o aumento do conteúdo de  $x$  e  $y$ , aponta-se a amostra TLM – 502525 da *linha central* com a mais alta estabilidade vítrea (em  $118 \text{ }^\circ\text{C}$ ) quando comparado com o vidro de  $\text{TeO}_2$  puro ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Em contrapartida, as amostras da *linha direita* são de estabilidade vítrea ( $\Delta T$ ) baixa ( $52 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Por fim, a estabilidade vítrea da *linha esquerda* tende a diminuir com o aumento de  $\text{Li}_2\text{O}$  na estrutura.

Pelas análises de FTIR e Raman, foi possível observar que ocorre a diminuição de NBO's na *linha esquerda* somente a partir de  $x > 5 \text{ mol}\%$ . Isso se deve ao fato de que os átomos de Li causam mais modificações na rede por repulsões eletrostáticas e das intercalação destes átomos nas redes contínuas de octaedros de ( ${}_M Q_6^5$ ). Das quebras de ligações  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ , sustenta-se a ideia de que ocorrem transposições de NBO's para a formação de ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ . O aparente aumento de NBO's, na *linha central*, com  $x = y < 20 \text{ mol}\%$  é atribuído à ação, inicialmente, “preferencial” dos átomos de Li na quebra de ligações do tipo  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ , causando a mudança do número de coordenação  ${}_T Q_4^4 \rightarrow {}_T Q_3^2$  enquanto que a transição  ${}_M Q_4^2 \rightarrow {}_M Q_6^5$  ocorre menos em função da concentração de  $x = y$ . Com  $x = y > 20 \text{ mol}\%$ , tanto a análise de dados de espectroscopia Raman, quanto FTIR, revelam redução de NBO's na rede vítrea em detrimento da mudança de coordenação  ${}_M Q_4^2 \rightarrow {}_M Q_6^5$  e com a

formação de ligações do tipo  $\text{Te}_{(\text{curto})} - \text{O} - \text{Mo}$ . Isto ocorre em detrimento da ação de quebra concomitante de ligações pelos átomos de Li nas unidades de  $(_T Q_4^4)$  e  $(_M Q_4^2)$ , e, portanto, há transposição de NBO's com sua diminuição com o incremento de  $x = y$  (*mol%*). E por fim, na *linha direita* a baixa quantidade de NBO's é identificada por FTIR com relação às unidades de Mo, uma vez que nesta linha há indução de mais unidades de  $(_T Q_{3+1}^4)$  com o incremento de  $\text{MoO}_3$ .

Conclui-se que das propriedades ópticas do sistema  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  que em todas as linhas são de transições diretas permitidas, cuja a tendência, também é em reduzir os valores de basicidade óptica ( $\Lambda$ ) e índice de refração ( $n_0$ ). Porém, ocorre aumento da energia de *Band Gap* ( $E_g$ ). Isto ocorre em detrimento da diminuição dos NBO's na rede, a qual se torna mais polimerizada pela transposição ocasionada de átomos de Mo. Possivelmente na *linha da direita* isto não ocorra, pois se concluiu que pela alta concentração de Li e pouca de Mo, as unidade com átomos de Mo atuam como modificadores de rede, ao contrário das outras linhas em que age como formador de rede. Para tanto devem ser feitas análises de polarizabilidade para comprovar esta hipótese inicial.

### 5.1. Trabalhos futuros

- Efetuar medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para se verificar a coordenação dos átomos de Mo em todas as amostras e comprovação da transposição de NBO's;
- Realizar medida da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) das amostras, sabendo-se que existem vidros teluretos no sistema binário  $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$  que apresentam alta constante dielétrica ( $\epsilon$ );
- Determinar o Módulo de Poisson ( $\nu$ ) das amostras TLM a partir de medida de módulo de elasticidade longitudinal e transversal;
- Utilizar a Espectroscopia de Lente Térmica e Espectroscopia Fotoacústica para determinar as propriedades ópticas e térmicas das amostras, tais como: coeficiente de temperatura do índice de refração e do caminho óptico, difusividade e condutividade térmica;
- Aferir medidas de índice de refração no ângulo de Brewster das amostras TLM para diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ );
- Aferir medidas de densidade ( $\rho$ ) das amostras para a determinação da polarizabilidade.

## Referências

- [1] **Luneta.** Disponível em: [http://www.mast.br/multimedia\\_instrumentos/luneta\\_historico.html](http://www.mast.br/multimedia_instrumentos/luneta_historico.html), Acesso em: 26/01/2015.
- [2] Wang, J.S., E.M. Vogel, and E. Snitzer, **Tellurite glass: a new candidate for fiber devices.** *Optical Materials*, 1994. 3(3): p. 187-203.
- [3] **Submarine Cable Map 2014.** Disponível em: <https://www.telegeography.com/telecom-resources/map-gallery/submarine-cable-map-2014/index.html>, Acesso em: 26/01/2015
- [4] Alves, O.L., I.F. Gimenez, and I.O. Mazali, **Vidros.** *Cadernos temáticos - Química Nova na escola*, 2001: p. 9 - 20.
- [5] Zarzycki, J., **Le verre et L'état vitreux.** 1982, Paris: Masson Publishing.
- [6] Novatski, A., **Vidro aluminosilicato de calcio dopado com Ti<sup>3+</sup> ou Ce<sup>3+</sup> para geração de alta taxa de luminescencia e de luz branca inteligente,** Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, 2009, p. 162.
- [7] El-Deen, L.M.S., M.S.A. Salhi, and M.M. Elkholy, **IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses.** *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. 465(1-2): p. 333-339.
- [8] El-Mallawany, R.A.H., **Devitrification and vitrification of tellurite glasses.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1995. 6(1): p. 1-3.
- [9] Tatsumisago, M., et al., **Raman spectra of TeO<sub>2</sub>-based glasses and glassy liquids: local structure change with temperature in relation to fragility of liquid.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994. 177(0): p. 154-163.
- [10] Manikandan, N., A. Ryasnyanskiy, and J. Toulouse, **Thermal and optical properties of TeO<sub>2</sub>-ZnO-BaO glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012. 358(5): p. 947-951.
- [11] Wang, J.S., et al., **1,3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994. 178(0): p. 109-113.
- [12] Massera, J., et al., **Processing of tellurite-based glass with low OH content.** *Journal of the American Ceramic Society*, 2011. 94(1): p. 130-136.
- [13] Tanaka, K., et al., **Second harmonic generation in electrically poled Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. 185(1-2): p. 123-126.
- [14] Brady, G.W., **Structure of Tellurium Oxide Glass.** *The Journal of Chemical Physics*, 1957. 27(1): p. 300-303.
- [15] Bürger, H., et al., **Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO<sub>2</sub>-ZnO system.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992. 151(1-2): p. 134-142.

- [16] Sekiya, T., et al., **Normal Vibrations of Two Polymorphic forms of TeO<sub>2</sub> Crystals and Assignments of Raman Peaks of Pure TeO<sub>2</sub> Glass**. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1989. 97(1132): p. 1435-1440.
- [17] Hampton, R.N., et al., **The electrical conductivity of pure and binary TeO<sub>2</sub> glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. 94(3): p. 307-314.
- [18] Himei, Y., et al., **Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. 177(0): p. 164-169.
- [19] Bart, J.C.J., et al., **Structural and textural effects of TeO<sub>2</sub> added to MoO<sub>3</sub>**. Journal of Materials Science, 1975. 10(6): p. 1029-1036.
- [20] El-Mallawany, R.A.H., **Tellurite glasses: Part 2 - Anelastic, phase separation, Debye temperature and thermal properties**. Materials Chemistry and Physics, 1999. 60(2): p. 103-131.
- [21] Lim, J.W., et al., **Structure of alkali tungsten tellurite glasses by X-ray photoelectron spectroscopy**. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. 349(0): p. 60-65.
- [22] D'Alessio, L., F. Pietrucci, and M. Bernasconi, **First principles study of the vibrational properties of Li<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. 68(3): p. 438-444.
- [23] Kundu, R.S., et al., **Bismuth modified physical, structural and optical properties of mid-IR transparent zinc boro-tellurite glasses**. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 587(0): p. 66-73.
- [24] Kozhukharov, V., et al., **A new family of tellurite glasses**. Journal of Materials Science, 1983. 18(5): p. 1557-1563.
- [25] Annapurna, K., S. Chakrabarti, and S. Buddhudu, **Absorption and spectral analysis of Pr<sup>3+</sup> tellurite glasses**. Journal of Materials Science, 2007. 42: p. 187 - 203.
- [26] El-Mallawany, R.A.H., **The optical properties of tellurite glasses**. Journal of Applied Physics, 1992. 72(5): p. 1774-1777.
- [27] Phillips, C.J., **Glass: The Miracle Maker**. 1941, New York: Pitman Publishing Corporation.
- [28] Shelby, J.E., **Introduction to glass science and technology**. Second Edition ed. 2005, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [29] Zachariasen, W.H., **The atomic arrangement in glass**. Journal of the American Chemical Society, 1932. 54(10): p. 3841-3851.
- [30] Warren, B.E., **X - Ray determination of the structure of glass**. Annual Meeting - American Ceramic Society, 1934: p. 249 - 254.

- [31] Idalgo, E., **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20Li<sub>2</sub>O - 80TeO<sub>2</sub>**, Dissertação (Mestrado em Ciências dos materiais) Universidade Estadual Paulista: Ilha Solteira, 2005, p. 75.
- [32] Wong, J. and C.A. Angell, **Glass Structure by Spectroscopy**. 1976, New York: Dekker.
- [33] El-Mallawany, R.A.H., **Telurite Glasses Handbook: physical properties and data, Includes bibliographical references and index**. 2002, Boca Raton, London, New York, Washington DC: CRC Press LLC. 525.
- [34] Capanema, W.A., **Um estudo da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**, Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007, p. 155.
- [35] Cassanjes, F.C., **Vidros a base de óxido de Telúrio para dispositivos fotônicos**. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista: São Paulo. 2003, p. 187.
- [36] Noguera, O., et al., **Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO<sub>2</sub>**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. 330(1–3): p. 50-60.
- [37] Sekiya, T., et al., **Raman spectra of MO<sub>1/2</sub> - TeO<sub>2</sub> (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992. 144(0): p. 128-144.
- [38] Dimitriev, Y., V. Dimitrov, and M. Arnaudov, **IR spectra and structures of tellurite glasses**. *Journal of Materials Science*, 1983. 18(5): p. 1353-1358.
- [39] Sokolov, V.O., V.G. Plotnichenko, and E.M. Dianov, **Structure of WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses**. *Inorganic Materials*, 2007. 43(2): p. 194-213.
- [40] Kalampounias, A.G. and S. Boghosian, **Distribution of tellurite polymorphs in the xM<sub>2</sub>O-(1-x)TeO<sub>2</sub> (M=Li, Na, K, Cs, and Rb) binary glasses using Raman spectroscopy**. *Vibrational Spectroscopy*, 2012. 59(0): p. 18-22.
- [41] Tatsumisago, M., et al., **High-temperature structure and crystallization kinetics of Li<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. 192–193(0): p. 478-481.
- [42] Idalgo, E., et al., **Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li<sub>2</sub>O–80TeO<sub>2</sub> glass crystallization**. *Materials Science and Engineering: A*, 2006. 434(1–2): p. 13-18.
- [43] Moraes, J.C.S., et al., **Relation among optical, thermal and thermo-optical properties and niobium concentration in tellurite glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010. 356(41–42): p. 2146-2150.
- [44] Tanaka, K., et al., **Structure and ionic conductivity of LiCl-Li<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988. 103(2–3): p. 250-256.

- [45] Yoko, T., et al., **Glass-Forming Region and Structure of Oxyhalide Tellurite Glasses Containing LiX (X=F and Br) and Li<sub>2</sub>O**. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1989. 97(1123): p. 289-294.
- [46] Sekiya, T., N. Mochida, and S. Ogawa, **Structural study of MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. 185(1-2): p. 135-144.
- [47] Cullity, B.D., **Elements of X-ray diffraction**. 1956, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Compny. 514 p.
- [48] Kahn, H., **Análise por difração de raios X**. 2003, São Paulo: USP.
- [49] Mahan, B.M. and R.J. Myers, **Química: um curso universitário**. 1995: Editora Edgard Blücher Ltda. 582.
- [50] Brown, M.E., **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. Second edition ed. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry**. 2001, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [51] Sala, O., **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 Ed ed. 2008, São Paulo: Editora UNESP. 276.
- [52] Tague, T., **Infrared and Raman Microscopy: Complimentary or Redundant Techniques? Microscopy and Microanalysis**, 2007. 13(SupplementS02): p. 1696-1697.
- [53] Barbosa, L.C.A., **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 2007, Viçosa: Editora UFV. 189p.
- [54] Siebert, F. and P. Hildebrandt, **Vibrational Spectroscopy in Life Science**. 2008, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- [55] Henderson, B. and G.F. Imbusch, **Optical Spectroscopy of inorganic Solids**. 1989, Oxford: Clarendon Press. 645p.
- [56] Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, **Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium**. Physica Status Solidi (b), 1966. 15(2): p. 627-637.
- [57] Abu El-Fadl, A., et al., **Optical constants of Zn<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O films prepared by chemical bath deposition technique**. Physica B: Condensed Matter, 2005. 366(1-4): p. 44-54.
- [58] Bedran, M.L. and B. Lesche, **A origem Física do ângulo de Brewster**. Revista Brasileira de Ensino de Física, 1997. 19(3): p. 308 - 310.
- [59] Oliver, W.C. and G.M. Pharr, **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology**. Journal of Materials Research, 2004. 19(1).
- [60] Oliver, W.C. and G.M. Pharr, **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. Journal of Materials Research, 1992. 7: p. 1564-1583.

- [61] Souza, G.B., **Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica**, Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná. 2010, p. 242.
- [62] Callister Jr, W.D., **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 2000, New York: John Wiley & Sons.
- [63] Farias, A.M., **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas em vidros aluminosilicato de Calcio dopados com Er:Yb**, Dissertação (Mestrado em Física) 2010, Universidade Estadual de Maringá: Maringá. p. 78.
- [64] Udovic, M., et al., **Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$  system**. Journal of Solid State Chemistry, 2006. 179(10): p. 3252-3259.
- [65] El-Mallawany, R.A.H., **Glass transformation temperature and stability of tellurite glasses**. Journal of Materials Research, 2003. 18(02): p. 402-406.
- [66] Kauzmann, W., **The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures**. Chemical Reviews, 1948. 43(2): p. 219-256.
- [67] Selvaraj, U. and K.J. Rao, **Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1985. 72(2-3): p. 315-334.
- [68] Chowdari, B.V.R. and R. Gopalakrishnan, **Investigations of  $\text{AgX:Ag}_2\text{O:MoO}_3\text{:P}_2\text{O}_5$  glassy system (X = I, Br, Cl)**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. 105(3): p. 269-274.
- [69] Gulenko, A., et al., **Atomistic simulations of  $\text{TeO}_2$ -based glasses: interatomic potentials and molecular dynamics**. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(27): p. 14150-14160.
- [70] Chowdari, B.V.R., K.L. Tan, and F. Ling, **Synthesis and characterization of  $\text{xCu}_2\text{O-yTeO}_2\text{-(1-x-y)MoO}_3$  glass system**. Solid State Ionics, 1998. 113-115(0): p. 711-721.
- [71] Rada, S., M. Culea, and E. Culea, **Structure of  $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations**. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. 354(52-54): p. 5491-5495.
- [72] Abdel-Kader, A., R. El-Mallawany, and M.M. El-Kholy, **Network structure of tellurite phosphate glasses: Optical absorption and infrared spectra**. Journal of Applied Physics, 1993. 73(1): p. 71-74.
- [73] Pavani, P.G., K. Sadhana, and V.C. Mouli, **Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses**. Physica B: Condensed Matter, 2011. 406(6-7): p. 1242-1247.
- [74] El-Mallawany, R.A.H., **Theoretical and experimental IR spectra of binary rare earth tellurite glasses - 1**. Infrared Physics, 1989. 29(2-4): p. 781-785.

- [75] Arnaudov, M., et al., **Infrared-spectral investigation of tellurites**. Materials Research Bulletin, 1982. 17(9): p. 1121-1129.
- [76] Manisha, P., et al., **Structural and electrical properties of MoO<sub>3</sub> -TeO<sub>2</sub> glasses**. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001. 34(4): p. 459.
- [77] Sotani, N., et al., **Preparation and Characterization of Hydrogen Molybdenum Bronzes, H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>**. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1989. 62(3): p. 903-907.
- [78] Shaltout, I. and Y. Badr, **Effects of Sm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doping and temperature on the Raman, IR spectra and structure of [TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] glasses**. Physica B: Condensed Matter, 2006. 381(1-2): p. 187-193.
- [79] Krins, N., et al., **Structural and electrical properties of tellurovanadate glasses containing Li<sub>2</sub>O**. Solid State Ionics, 2006. 177(35-36): p. 3147-3150.
- [80] Sokolov, V.O., V.G. Plotnichenko, and V.V. Koltashev, **Structure of barium chloride-oxide tellurite glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. 355(31-33): p. 1574-1584.
- [81] Umair, M.M. and A.K. Yahya, **Elastic and structural changes of xNa<sub>2</sub>O-(35 - x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-65TeO<sub>2</sub> glass system with increasing sodium**. Materials Chemistry and Physics, 2013. 142(2-3): p. 549-555.
- [82] Znasik, P. and M. Jamnicky, **Preparation, infrared spectra and structure of glasses in the system CuCl-Cu<sub>2</sub>O-(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MoO<sub>3</sub>)**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. 146(0): p. 74-80.
- [83] Mogus-Milankovic, A., et al., **Spectroscopic investigation of MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. Part I**. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. 325(1-3): p. 76-84.
- [84] Neov, S., et al., **Investigation of short-range atomic order in glasses from the MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> system**. Journal of Materials Science, 1988. 23(1): p. 347-352.
- [85] Novatski, A., et al., **Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses**. Journal of Applied Physics, 2008. 104(9).
- [86] Duffy, J.A. and M.D. Ingram, **An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. 21(3): p. 373-410.
- [87] Dimitrov, V. and S. Sakka, **Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I**. Journal of Applied Physics, 1996. 79(3): p. 1736-1740.
- [88] Duffy, J.A., **Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal**. Journal of Solid State Chemistry, 1986. 62(2): p. 145-157.
- [89] Duffy, J.A. and M.D. Ingram, **Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses**. Journal of the American Chemical Society, 1971. 93(24): p. 6448-6454.



- [90] Higby, P.L., et al., **Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990. 126(3): p. 209-215.
- [91] Yakhkind, A.K., **Tellurite Glasses**. *Journal of the American Ceramic Society*, 1966. 49(12): p. 670-675.
- [92] Monteiro, A.A., **Um estudo da dependencia do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas  $\text{TeO}_2$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TeO}_2$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{WO}_3$** , Dissertação (Mestrado em Cinêcia dos Materiais), Universidade Estadual Paulista: Ilha Solteira. p. 73.
- [93] Dimitrov, V. and T. Komatsu, **Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. 249(2-3): p. 160-179.
- [94] Capanema, W.A., et al., **The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass**. *Optical Materials*, 2011. 33(11): p. 1569-1572.
- [95] Sampaio, J.A., **Preparação e Caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$** , Tese (Doutorado em Ciências: Física aplicada), Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo: São Carlos. 2001, p. 176.