

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS**

RUBYAN LUCAS SANTOS PIAZZETTA

**COMPORTAMENTO ÓPTICO E TÉRMICO EM FUNÇÃO DA
ESTRUTURA DO SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$**

**PONTA GROSSA
2015**

RUBYAN LUCAS SANTOS PIAZZETTA

**COMPORTAMENTO ÓPTICO E TÉRMICO EM FUNÇÃO DA
ESTRUTURA DO SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$**

Dissertação apresentada para
obtenção do título de Mestre em Ciências
pela Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Área de Física.

Orientadora: Profa. Dra. Andressa
Novatski.

PONTA GROSSA

2015

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

P584 Piazzetta, Rubyan Lucas Santos
Comportamento óptico e térmico em função da estrutura do sistema vítreo TeO_2 - Li_2O - ZnO / Rubyan Lucas Santos Piazzetta. Ponta Grossa, 2015.
102 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências: área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Andressa Novatski.

1. Vidros teluretos. 2. Energia de band gap. 3. Estabilidade térmica. I. Novatski, Andressa . II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciências. IV. T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

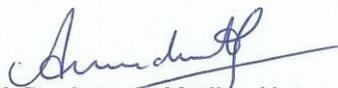
RUBYAN LUCAS SANTOS PIAZZETTA

“COMPORTAMENTO ÓPTICO E TÉRMICO EM FUNÇÃO DA ESTRUTURA DO SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ ”

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^a. Dra. Andressa Novatski
Departamento de Física - UEPG/PR



Prof. Dr. Antonio Medina Neto
Departamento de Física- UEM/PR



Prof^a. Dra. Francielle Sato
Departamento de Física- UEM/PR

Ponta Grossa, 23 de março de 2015.

Dedico aos meus queridos pais, Luiz (*In Memoriam*) e Maria.

AGRADECIMENTOS

A Deus, ao qual agradeço todos os dias a saúde dada e ao milagre da vida, e que, sempre estará presente ao meu lado.

A toda minha família, que nos momentos mais difíceis sempre me apoiaram e me deram forças para seguir em frente.

A Professora Andressa e ao Professor Gelson, pelo trabalho de orientação e sugestões dadas no decorrer do Mestrado, os quais contribuíram com seu conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório João, Anderson e Aloisi que por diversas vezes foram fundamentais nas discussões sobre pesquisa e possibilitaram o aperfeiçoamento da compreensão sobre diversos assuntos.

Ao pessoal do Grupo de Propriedades Mecânicas e de Superfícies, Iolanda, Virgínia e, especialmente o Professor Serbena, que foram imprescindíveis permitindo o uso do laboratório a hora que eu precisasse para mais diversas tarefas desde a preparação de amostras até os polimentos.

Ao pessoal do laboratório de Supercondutividade que por diversas vezes estavam de portas abertas para a utilização do mesmo.

Ao pessoal do PPG em Ciências/Física, Professor Saab, Josecler e Naiara por me auxiliarem e terem paciência sempre que era necessário tirar minhas dúvidas.

Ao pessoal do GEF (Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, em especial a Vanessa, Thiago, Leandro, Rogério e ao Professor Medina que me receberam muito bem e foram super hospitaleiros quando viajei à Maringá para fazer medidas.

Ao pessoal do C-LABMU/UEPG, Simone, Raquel, Josiane, Bárbara e a Central de Reagentes e Resíduos Químicos (CRRQ/UEPG) que deram todo suporte necessário para o desenvolvimento da pesquisa.

As agências de fomento CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

(Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

Esta dissertação teve por objetivo estudar os vidros teluretos em um sistema ternário com composição $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, separados em três grupos com concentração fixa de 10%, 15% e 20% em mol de Li_2O com a respectiva substituição do conhecido formador de rede TeO_2 por ZnO . Tal estudo agregou as técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), espectroscopia Raman, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), medidas de índice de refração linear (n_0) e nanoindentação instrumentada. As amostras foram preparadas pelo método de *melt quenching* e obtidas na forma de *bulk*. Por meio dos resultados de DSC verificou-se que a temperatura de transição vítrea (T_G) fica praticamente inalterada nesse sistema vítreo, enquanto que existe um aumento expressivo da estabilidade vítrea com a troca de TeO_2 por ZnO , principalmente para os grupos com 10 e 15% em mol de Li_2O . Já os resultados de UV-VIS mostraram um aumento gradual na energia de *band gap*, a qual foi calculada utilizando a Regra de Urbach. Esse aumento de energia, à medida que TeO_2 era substituído por ZnO , também pode ser visto como um *blue shift* (deslocamento para o azul). Esse aumento de *band gap* foi confirmado por uma mudança estrutural vista por espectroscopia Raman: com o aumento na concentração de ZnO , os modos vibracionais localizados em 450 e 659 cm^{-1} que incorporam bipirâmides trigonais de TeO_4 passam a ser gradualmente substituídos por modos vibracionais em 735-760 cm^{-1} que se referem a criação de unidades $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Esse comportamento por espectroscopia Raman também é confirmado através dos resultados de FTIR com aumento da intensidade dos picos relacionados a modos vibracionais de moléculas ZnO . É verificado assim que a adição de ZnO ao sistema tem a propriedade de diminuir a quantidade de NBOs, o que por sua vez, diminui a polarizabilidade do íon óxido do sistema e aumenta a energia de *band gap*. Com isto, o aumento nos valores de *band gap* e os resultados de DSC e Raman mostraram que esse sistema vítreo adquire considerável estabilidade vítrea, tem boa transmitância nas regiões do ultravioleta e visível e, assim, se mostra como um promissor candidato para hospedeiro de íons opticamente ativos.

Palavras-chave: vidros teluretos, energia de *band gap*, estabilidade térmica.

ABSTRACT

This work studied tellurite glasses in a ternary system with the $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ composition, divided in three groups with 10%, 15% and 20%mol Li_2O fixed. For this study, was made the replacement of known TeO_2 network former by ZnO . It used the Differential Scanning Calorimetry (DSC), optical absorption in ultraviolet-visible region (UV-VIS), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR), linear refractive index (n_0) measurement and instrumented nanoindentation. The samples were prepared by melt quenching method in the bulk form. DSC results showed that the glass transition temperature (T_G) virtually no change in the glass systems, while that there was an increase in the glass stability due to exchange of TeO_2 by ZnO especially for 10 and 15% mol Li_2O groups. By continuing, the UV-VIS results indicated a gradual increase in the band gap energy which was calculated by Urbach rule; this increased energy as TeO_2 was replaced by ZnO , can also be seen as a blue shift. These same results were confirmed by a structural change seen by Raman spectroscopy: with the increased of ZnO , the vibrational modes located at 450 e 659 cm^{-1} which incorporate trigonal bipyramids of TeO_4 are gradually replaced by vibrational modes at $735\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ referred the creation of $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ units. This behavior by Raman spectroscopy is also confirmed by the FTIR results with increased intensity of peaks related to vibrational modes of ZnO molecules. Therefore, it is verified that the addition of ZnO in the system has the property to decrease the amount of NBOs, which in turn decreases the polarizability of the oxide ion of the system and increases the band gap energy. Lastly, the increase in the band gap values and, Raman and DSC results showed that this glassy system acquires considerable glass stability, has good transmittance in the ultraviolet and visible regions, and thus appears as a promising candidate for host ions optically active.

Keywords: tellurite glasses, band gap energy, thermal stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | — Representação bidimensional de estruturas: a) de um cristal que possui simetria e periodicidade; b) de um vidro com ausência de simetria e pouca ou nenhuma periodicidade | 22 |
| Figura 2 | — Diagrama representativo da transição vítrea | 24 |
| Figura 3 | — Estrutura em vidros teluretos. a) Unidade TeO_4 . b) Unidade TeO_{3+1} . c) Unidade TeO_3 | 27 |
| Figura 4 | — a) Unidades de TeO_4 interligadas sofrendo ação de Li_2O . b) Rompimento da ligação entre unidade TeO_4 gerando 2 NBOs e instabilidade na unidade em destaque. c) Devido ao enfraquecimento da ligação de oxigênio mais fraca, a mesma se afasta para posterior quebra | 28 |
| Figura 5 | — Rampa para preparação de amostras TLZ | 32 |
| Figura 6 | — Setaram Instrumentation, modelo Labsys Evo (C-LABMU/UEPG) | 34 |
| Figura 7 | — Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 (C-LABMU/UEPG) | 35 |
| Figura 8 | — Esquema da montagem experimental para medição do índice de refração linear pelo ângulo de Brewster | 38 |
| Figura 9 | — Goniômetro e laser utilizados para medição do índice de refração pelo ângulo de Brewster (UEM/PR) | 39 |
| Figura 10 | — Típico resultado obtido da intensidade do feixe refletido, medido pelo nanovoltímetro em função do ângulo de incidência do laser | 39 |
| Figura 11 | — Espectrômetro Senterra Brüker (C-LABMU/UEPG) | 41 |
| Figura 12 | — Espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (C-LABMU/UEPG) | 42 |
| Figura 13 | — Sistema ternário com as amostras TLZ preparadas | 44 |
| Figura 14 | — Foto das amostras TLZ vítreas obtidas | 46 |
| Figura 15 | — Gráficos de DSC obtidos para as amostras do GL10 | 47 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 16 | — Gráficos de DSC obtidos para as amostras do GL15 | 47 |
| Figura 17 | — Gráficos de DSC obtidos para as amostras do GL20 | 48 |
| Figura 18 | — Coeficiente de absorção óptico (α) <i>versus</i> energia do fóton incidente para as amostras do grupo lítio 10 | 52 |
| Figura 19 | — Coeficiente de absorção óptico (α) <i>versus</i> energia do fóton incidente para as amostras do grupo lítio 15 | 52 |
| Figura 20 | — Coeficiente de absorção óptico (α) <i>versus</i> energia do fóton incidente para as amostras do grupo lítio 20 | 53 |
| Figura 21 | — Gráfico de $(\alpha E \cdot 10^3)^2$ em função da energia do fóton incidente para as amostras do GL10 (para $m=1/2$) | 54 |
| Figura 22 | — Gráfico de $(\alpha E \cdot 10^3)^2$ em função da energia do fóton incidente para as amostras do GL15 (para $m=1/2$) | 54 |
| Figura 23 | — Gráfico de $(\alpha E \cdot 10^3)^2$ em função da energia do fóton incidente para as amostras do GL20 (para $m=1/2$) | 55 |
| Figura 24 | — Gráfico de $\ln \alpha$ em função da energia do fóton incidente para amostra TLZ 60-20-20 do GL20 | 56 |
| Figura 25 | — Índice de refração linear (n_0) obtido para as amostras do GL10, GL15 e GL20. Os valores estão colocados em termos da adição molar de ZnO | 60 |
| Figura 26 | — a) Espectro Raman obtido para as amostras do GL10. b) Exemplo da deconvolução gaussiana para a amostra TLZ 60-10-30 | 65 |
| Figura 27 | — a) Espectro Raman obtido para as amostras do GL15. b) Exemplo da deconvolução gaussiana para a amostra TLZ 80-15-05 | 65 |
| Figura 28 | — a) Espectro Raman obtido para as amostras do GL20. b) Exemplo da deconvolução gaussiana para a amostra TLZ 80-20-00 | 66 |
| Figura 29 | — Razão das áreas das gaussianas para GL10 | 67 |
| Figura 30 | — Razão das áreas das gaussianas para GL15 | 67 |
| Figura 31 | — Razão das áreas das gaussianas para GL20 | 68 |
| Figura 32 | — FTIR das amostras do grupo lítio 10 | 70 |
| Figura 33 | — FTIR das amostras do grupo lítio 15 | 70 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figura 34 | — FTIR das amostras do grupo lítio 20 | 71 |
| Figura 35 | — Matriz 4x4 de nanoindentação feita na amostra TLZ 85-15-00 com carga máxima de 200mN em 9 ciclos por indentação | 73 |
| Figura 36 | — Comportamento da dureza H obtida para amostra TLZ 85-15-00 | 74 |
| Figura 37 | — Comportamento do módulo elástico E obtido para amostra TLZ 85-15-00 | 74 |
| Figura 38 | — Comportamento da dureza H em função da concentração de ZnO para os grupos lítio 15 e 20 | 75 |
| Figura 39 | — Comportamento do módulo elástico E em função da concentração de ZnO para os grupos lítio 15 e 20 | 76 |
| Figura A1 | — Feixe incidente sobre uma interface de dois materiais dielétricos na condição do ângulo de Brewster (Θ_B) | 88 |
| Figura A2 | — Feixes de luz incidente (ângulo θ_B), refletido (θ_r) e transmitido (θ_t) para o caso do ângulo de Brewster | 88 |
| Figura B1 | — Arranjos utilizados em equipamentos DSC: a) DSC com fluxo de calor; b) DSC com compensação de potência . | 93 |
| Figura B2 | — Representação da forma de obtenção dos valores de temperatura de transição vítrea (T_G), temperatura de início de cristalização (T_X) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) | 94 |
| Figura B3 | — Esquema de medida de um espectrofotômetro | 95 |
| Figura B4 | — Exemplo do comportamento típico obtido das linhas Rayleigh, Stokes (frequências mais baixas) e anti-Stokes (frequências mais altas) | 98 |
| Figura B5 | — Esquema dos mecanismos de espalhamento | 98 |
| Figura B6 | — Espectro Raman do tetrafluoroetileno C_2F_4 | 100 |
| Figura B7 | — Modos vibracionais <i>stretching</i> e <i>bending</i> | 101 |
| Figura B8 | — Esquema de funcionamento típico de um espectrômetro de infravermelho | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabela 1 | — Grupos Lítio 10, 15 e 20 com o respectivo nome das amostras e composições | 45 |
| Tabela 2 | — Valores das temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_x), estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_G$) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) para o GL10 | 49 |
| Tabela 3 | — Valores das temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_x), estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_G$) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) para o GL15 | 49 |
| Tabela 4 | — Valores das temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_x), estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_G$) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) para o GL20 | 49 |
| Tabela 5 | — Valores obtidos para energia de <i>band gap</i> (E_G), cauda de Urbach (ΔE) e comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) para as amostras do GL10..... | 57 |
| Tabela 6 | — Valores obtidos para energia de <i>band gap</i> (E_G), cauda de Urbach (ΔE) e comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) para as amostras do GL15..... | 57 |
| Tabela 7 | — Valores obtidos para energia de <i>band gap</i> (E_G), cauda de Urbach (ΔE) e comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) para as amostras do GL20..... | 57 |
| Tabela 8 | — Ângulo de Brewster e valores de índice de refração linear (n_0) para amostras TLZ do grupo lítio 10 | 59 |
| Tabela 9 | — Ângulo de Brewster e valores de índice de refração linear (n_0) para amostras TLZ do grupo lítio 15 | 59 |
| Tabela 10 | — Ângulo de Brewster e valores de índice de refração linear (n_0) para amostras TLZ do grupo lítio 20 | 59 |
| Tabela 11 | — Valores obtidos para energia de <i>band gap</i> (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras do GL10 | 61 |

- Tabela 12 — Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras do GL15 61
- Tabela 13 — Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras do GL20 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|---|
| Θ_B | Ângulo de Brewster |
| BC | Banda de condução |
| BO | <i>Bridging oxygen</i> (oxigênio ligado) |
| BV | Banda de valência |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varredura |
| E | Módulo Elástico |
| E_G | Energia de <i>band gap</i> |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| GL10 | Grupo Lítio 10 |
| GL15 | Grupo Lítio 15 |
| GL20 | Grupo Lítio 20 |
| H | Dureza |
| M | Massa molar |
| n_0 | Índice de refração linear |
| NIR | Infravermelho próximo |
| NBO | <i>Non-bridging oxygen</i> (oxigênio não-ligado) |
| Pa | Pascal |
| T_G | Temperatura de transição vítrea |
| T_X | Temperatura de início de cristalização |
| T_C | Temperatura da primeira banda de cristalização |
| UEM | Universidade Estadual de Maringá |

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| UEPG | Universidade Estadual de Ponta Grossa |
| UV-Vis | Ultravioleta - Visível |
| V_M | Volume molar |
| $\alpha_{O^{2-}}$ | Polarizabilidade do íon óxido |
| ΔT | Estabilidade térmica |
| λ_{CUTOFF} | Comprimento de onda de corte |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 21 |
| 2.1 | HISTÓRICO DOS VIDROS | 21 |
| 2.2 | O QUE É VIDRO? | 22 |
| 2.3 | COMO SE OBTÉM UM VIDRO | 23 |
| 2.4 | VIDROS TELURETOS..... | 25 |
| 2.5 | VIDROS BINÁRIOS $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ | 26 |
| 2.6 | VIDROS BINÁRIOS $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ | 30 |
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 32 |
| 3.1 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 32 |
| 3.2 | TÉCNICAS/MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO | 34 |
| 3.2.1 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 34 |
| 3.2.2 | Absorção óptica no UV-VIS | 35 |
| 3.2.3 | Energia de <i>Band Gap</i> e cauda de Urbach | 35 |
| 3.2.4 | Índice de refração linear | 37 |
| 3.2.5 | Densidade | 40 |
| 3.2.6 | Polarizabilidade do íon óxido | 40 |
| 3.2.7 | Espectroscopia Raman | 41 |
| 3.2.8 | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 42 |
| 3.2.9 | Indentação Instrumentada | 42 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 44 |
| 4.1 | AS AMOSTRAS | 44 |
| 4.2 | CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) | 46 |
| 4.3 | ABSORÇÃO ÓPTICA NO UV-VIS..... | 51 |
| 4.4 | DETERMINAÇÃO DA BANDA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA (ENERGIA DE <i>GAP</i>) E CAUDA DE URBACH..... | 53 |
| 4.5 | ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR | 58 |
| 4.6 | POLARIZABILIDADE DO ÍON ÓXIDO | 61 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.7 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 64 |
| 4.8 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 69 |
| 4.9 | INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA | 73 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 78 |
| 5.1 | CONCLUSÕES..... | 78 |
| 5.2 | PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 79 |
| | REFERÊNCIAS..... | 80 |

APÊNDICES

| | | |
|-----|---|-----|
| A | Determinação do índice de refração pelo ângulo de Brewster | 85 |
| B | Noções sobre as Técnicas de Caracterização | 91 |
| B.1 | Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) | 92 |
| B.2 | Absorção óptica na região do Ultravioleta-Visível..... | 94 |
| B.3 | Espectroscopia Raman..... | 96 |
| B.4 | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 100 |

1. INTRODUÇÃO

A transparência e a cor são propriedades que elegem os vidros ópticos como os materiais especiais que tiveram participação decisiva na evolução da ciência de dominar e inovar os processos de obtenção de dispositivos, utilizados em vários campos da ciência. Olhando ao nosso redor, muitas vezes, não percebemos a amplitude da utilização desses materiais, que na grande maioria das vezes, desempenham funções únicas, para as quais é difícil encontrar substitutos [1, 2].

Pode-se dizer que, a evolução tecnológica dos países desenvolvidos está diretamente ligada à sua capacidade em desenvolver e inovar os processos de obtenção de vidros que integrem dispositivos eletro-eletrônicos convencionais, tais como, televisores, micro-ondas, fogões ou monitores de vídeo [1]. Entretanto, avanços científicos dependem do desenvolvimento de novas composições de vidros ópticos para aplicações específicas, tais como lasers ou fibras [3], buscando sempre a otimização das propriedades desses materiais.

Atualmente, um dos campos de maior aplicabilidade de vidros ópticos é a Fotônica. O objetivo desta é estudar a possibilidade da utilização da luz (fótons) para transmissão, amplificação, modulação, manipulação e armazenamento de informações, em substituição aos elétrons (eletrônica) [4]. As aplicações das quais se fala vão desde tecnologias de laser [5], fibras ópticas [3, 6] até amplificadores ópticos ou sensores [7].

Uma excelente aplicação, a partir da qual se pode constatar a eficiência de vidros ópticos em Fotônica, é o uso de fibras ópticas as quais, cada vez mais, têm feito parte da vida das pessoas, especialmente no âmbito das telecomunicações. Tais fibras são produzidas com materiais de alta qualidade, fabricados sob condições específicas, as quais garantem uma excelência jamais vista na transmissão de dados com capacidade na casa dos *Tbps* (*Terabits* por segundo) [8]. Podemos dizer que, a Fotônica tem impulsionado as telecomunicações, visto que o uso de frequências de transmissão tradicionais na eletrônica já não dá mais conta da largura de banda necessária para transmitir dados na Internet. Essa demanda nas últimas décadas trouxe grande congestionamento e saturação de tais faixas de frequência, exigindo avanços para que se pudesse transmitir uma quantidade maior de dados ao mesmo tempo e assim, as fibras ópticas ganham sua devida

importância. Muitos investimentos continuam sendo feitos para a criação e aperfeiçoamento de componentes e materiais vítreos para aplicações em Fotônica [4].

Os vidros ópticos de interesse neste trabalho fazem parte da família dos teluretos, os quais apresentam ampla janela de transmissão óptica ($\sim 350\text{nm} - 5\mu\text{m}$) [3, 6], alto índice de refração linear n_0 (>2) [7], boa estabilidade vítrea ($\Delta T > 100^\circ\text{C}$) [6], baixa energia de fônon ($600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) [3], baixa temperatura de fusão (733°C para TeO_2 puro) comparado a vidros silicatos ou germanatos [9] e alta solubilidade de íons terra-rara [3]. Todas essas propriedades têm sido fundamentais para aplicação de vidros teluretos em lasers [5], fibras ópticas [3, 6] e amplificadores ópticos [7].

No entanto, para que se possa obter um vidro telureto promissor para as aplicações citadas, uma caracterização das propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e estruturais se faz necessária. Portanto, o objetivo deste trabalho é a preparação das amostras e a caracterização das propriedades óptica, térmica, mecânica e estrutural do sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, que denominamos TLZ, buscando compreender os efeitos que o ZnO exerce sobre a matriz vítrea à medida que é colocado no lugar do TeO_2 .

Este trabalho está dividido na presente introdução e mais 4 capítulos, além de dois apêndices, como segue:

- Capítulo 2 (Fundamentação Teórica): menciona as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas de vidros teluretos com enfoque nos sistemas binários $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, visto que, para o sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ ainda não existe uma caracterização ampla destas propriedades.

- Capítulo 3 (Procedimento Experimental): será apresentado o procedimento experimental utilizado para preparação das amostras e todas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das mesmas.

- Capítulo 4 (Resultados e Discussão): retrata os resultados obtidos e discussões. Busca-se correlacionar as propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e estruturais do sistema ternário estudado.

- Capítulo 5 (Conclusões e Perspectivas): refere-se às conclusões do estudo e perspectivas para trabalhos futuros.

- Apêndice A: dispõe de detalhes sobre o experimento para se obter o índice de refração linear, através do ângulo de Brewster.
- Apêndice B: são apresentados alguns fundamentos físicos das técnicas experimentais utilizadas no trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO DOS VIDROS

Não se sabe ao certo, quando os seres humanos descobriram de fato os vidros, apenas sabe-se que é um dos materiais mais antigos conhecidos da humanidade e que são produzidos por fusão de matérias-primas há milhares de anos [10]. O trabalho de Alves [1], cita uma hipótese que foi colocada por Plínio, o grande naturalista romano, em sua enciclopédia *Naturalis Historia*, que atribui aos Fenícios a descoberta e consequente, obtenção dos vidros. De acordo com o relato, por volta de 7000 a.C., ao desembarcarem na costa da Síria, os Fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Notaram então que, passado algum tempo de fogo, uma substância líquida e brilhante escorria e rapidamente se solidificava [1]. Acredita-se que a partir daquele momento eles dedicaram muito tempo para entender e reproduzir o fenômeno.

A invenção do sopro de vidro por volta do ano 100 d.C., gerou uma vasta gama de aplicações para vidros, como por exemplo, a qualidade das jarras e garrafas que melhorou drasticamente e as taças de vidro que tornaram-se populares. Também, as primeiras lâminas de vidro transparentes tornaram-se disponíveis, o que finalmente permitiu a construção de edifícios com janelas fechadas [10]. Já durante o Império Romano, a fabricação de vidros visava sua utilização em utensílios de decoração como ânforas, vasos, jóias, entre outros. No século XV, os vidros já enfeitavam catedrais e igrejas com grandes vitrais decorados [11].

Os séculos XIX e XX começaram a marcar importantes avanços nas aplicações de vidros, como por exemplo, os primeiros estudos sobre propriedades e composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio (1881) e a empresa americana *Corning Glass*, produzindo a primeira fibra óptica de sílica (1970) [1].

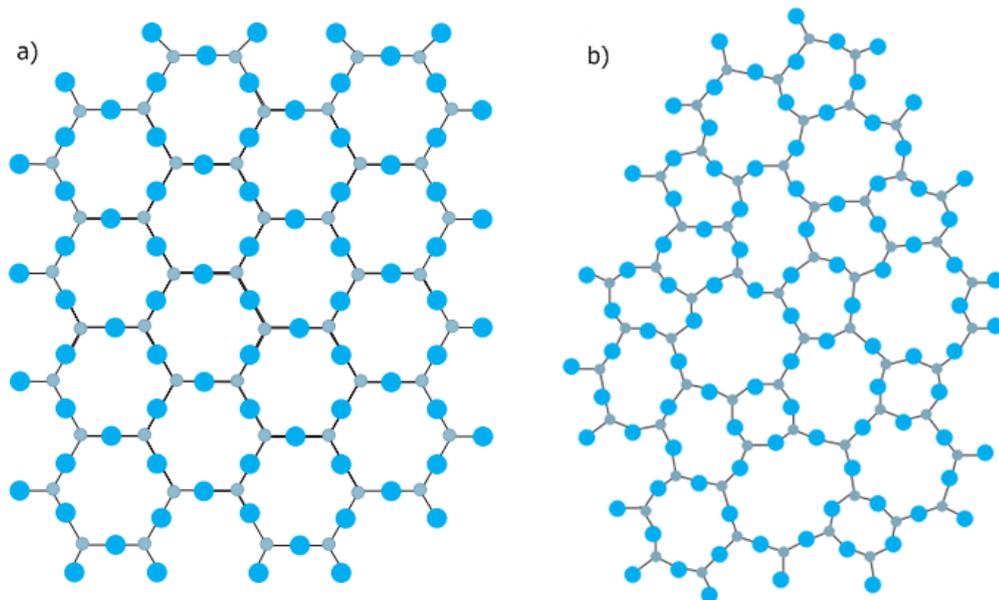
2.2 O QUE É VIDRO?

Existe muita controvérsia com relação à definição sobre o que é vidro. De fato, em definições atuais de vidros encontramos variadas expressões que são sinônimas tais como: sólido não-cristalino, sólido amorfo ou material vítreo.

Antes de tudo é importante ressaltar a diferença entre vidro e cristal. Para tal, na busca da compreensão da estrutura dos vidros, em 1932, Zachariasen publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros), no qual coloca como base estrutural para a formação de vidros o processo de fusão-resfriamento. Neste artigo, a proposta foi que, a existência ou ausência de simetria e periodicidade na rede distingue um cristal de um vidro [12].

A Figura 1a traz uma representação bidimensional sobre a estrutura de um cristal que possui configuração ordenada com cadeias simétricas e periodicidade. Enquanto que a Figura 1b traz a representação bidimensional para um vidro, que tem estrutura desordenada, em outras palavras, ausência de simetria e pouca ou nenhuma periodicidade na rede.

Figura 1. Representação bidimensional de estruturas: a) de um cristal que possui simetria e periodicidade; b) de um vidro com ausência de simetria e pouca ou nenhuma periodicidade.



Fonte: Adaptado de [12].

É fato que caracterizar um vidro apenas como sólido amorfo com estrutura desordenada é uma definição aceita, mas não suficiente, visto que também existem outros materiais que se classificam de igual maneira, como os polímeros (plásticos e borrachas) [13]. Sendo assim, outra propriedade que caracteriza os vidros e os diferencia de um cristal é o chamado comportamento de transição vítrea. Shelby [10] em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*, cita que um vidro pode ser definido como um sólido amorfo completamente desprovido de longo alcance e estrutura periódica, e, exibindo uma região de comportamento de transição vítrea. Ele ainda coloca que qualquer material, inorgânico, orgânico, ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe comportamento de transição vítrea, é um vidro.

O reflexo desse comportamento culmina na temperatura de transição vítrea (T_G) que só existe devido ao próprio fenômeno da transição vítrea. Tal fenômeno ocorre quando, durante o processo de obtenção de um vidro (que será explicado na próxima seção), um líquido super-resfriado passa diretamente para um estado vítreo, sem haver tempo para o material cristalizar-se.

Vários autores buscaram definições para o termo vidro, mas muitas vezes contraditórias. Então, com o intuito de sanar essas contradições o comitê do *U. S. National Research Council* propôs uma definição mais geral para vidro:

O vidro é por difração de raios-X um material amorfo que exibe a temperatura de transição vítrea, definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, em razão de uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida [14] (*U. S. National Research Council*).

Portanto, devemos assumir que os vidros são sólidos amorfos, que possuem ausência de simetria e periodicidade de longo alcance e ostentam o fenômeno da transição vítrea. Entretanto, é necessário lembrar que ainda não existe um modelo realista capaz de descrever a natureza das interações de um sistema vítreo.

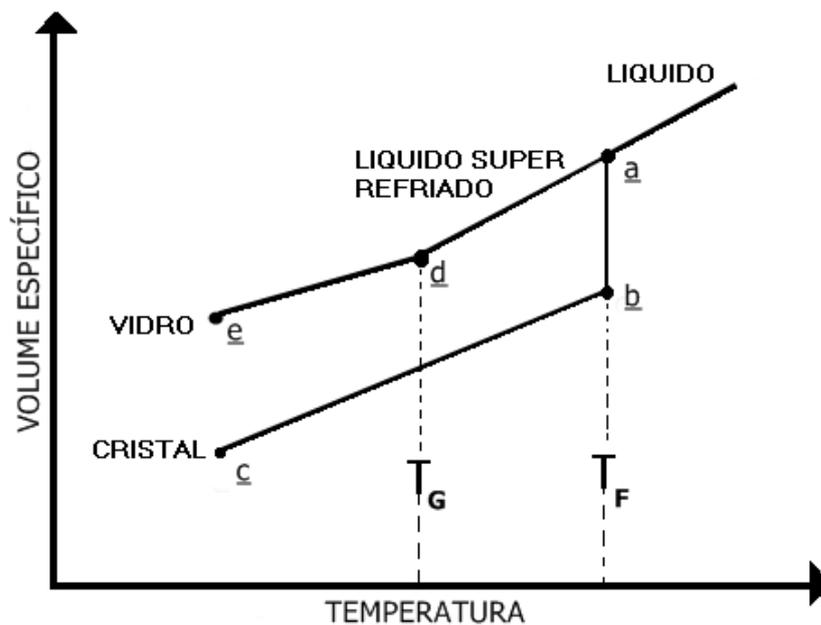
2.3 COMO SE OBTÉM UM VIDRO

Para se obter um vidro, antes de tudo, a matéria-prima utilizada deve ser submetida ao processo de fusão. No momento em que o material fundido está

pronto para ser vertido em um molde, instante no qual o líquido consegue fluir facilmente, considera-se que o material tenha uma viscosidade da ordem de 1 a 10 Pa.s, sendo que esta viscosidade é obtida quando o material atinge sua temperatura de fusão [10].

O diagrama mostrado na Figura 2 é útil na discussão de como ocorre a obtenção de um cristal ou de um vidro a partir de um material fundido.

Figura 2. Diagrama representativo da transição vítrea.



Fonte: Adaptado de [2, 15].

Nota: T_F se refere à temperatura de fusão e T_G à temperatura de transição vítrea.

Tomando o material no estado líquido e decrescendo gradativamente a temperatura chega-se ao ponto **a**. Nesse ponto dois fenômenos podem ocorrer [2]:

- caminho **a** → **b** → **c**: o material se cristaliza ao passar por uma descontinuidade no volume específico (linha **a-b**) que geralmente está associada a uma contração, nesse caso o volume diminuirá abruptamente. Esse decréscimo no volume ocorre devido a uma baixa taxa de resfriamento do material fundido, o que faz com que haja tempo para estrutura do material se ordenar e se transformar em um cristal. Ao longo da linha **b-c** o material continua a ser resfriado e há a diminuição da amplitude de vibração dos átomos, o que resulta em uma compactação do cristal até seu volume final (ponto **c**);

- caminho **a** → **d** → **e**: o material passa para um estado de líquido super-resfriado sem ocorrer descontinuidade em T_F (linha **a-d**). Isso ocorre devido à alta

taxa de resfriamento a qual o material é submetido e a consequência é que o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração desde o volume líquido inicial. Com a queda brusca da temperatura ao longo da linha **a-d** ocorre um aumento gradual na viscosidade até a ordem de 10^{12} - 10^{13} Pa.s e esta é tão alta que as propriedades mecânicas do material serão similares a de um sólido elástico ideal. Tanto a alta viscosidade obtida do líquido super-resfriado quanto a alta taxa de resfriamento corroboram para o aumento na resistência ao rearranjo atômico. Como consequência, em uma determinada temperatura chamada temperatura de transição vítrea (T_G) ocorrerá uma mudança de fase e o material (líquido super-resfriado) passará ao estado vítreo (ponto **d**). Ao longo da linha **d-e** ocorre uma leve compactação no vidro obtido devido ao decréscimo nas vibrações atômicas. Essa compactação, contudo é menor do que a que ocorre nos cristais justamente pelo fato do vidro ter uma estrutura desordenada que impede um arranjo com menor espaço.

Considerando um material já na forma vítrea, uma propriedade importante que deve ser destacada é a temperatura de início de cristalização (T_X), que é a partir da qual o vidro começa a ter sua estrutura modificada conseguindo vencer energias potenciais do sistema e rearranjar sua estrutura. Conseqüentemente, essa ação irá cristalizar o material anteriormente vítreo.

Por fim, outra propriedade fundamental é a chamada estabilidade térmica (ΔT) de um vidro, que pode ser definida como a diferença entre a temperatura de início de cristalização e a de transição vítrea ($\Delta T = T_X - T_G$) [6, 7, 16]. Quanto maior for esta diferença, mais estável o vidro será perante a cristalização.

2.4 VIDROS TELURETOS

Entende-se por vidros teluretos os vidros que têm como principal formador o dióxido de telúrio, TeO_2 . Conforme citado anteriormente, essa classe de vidros tem sido vastamente pesquisada devido à sua gama de boas propriedades, tais como, ampla janela de transmissão óptica (~ 350 nm – 5 μ m) [3, 6], alto índice de refração linear n_0 (>2) [7], boa estabilidade vítrea ($\Delta T > 100^\circ C$) [6], baixa energia de fônon (600 - 850 cm^{-1}) [3], baixa temperatura de fusão ($733^\circ C$ para TeO_2 puro) comparado a vidros silicatos ou germanatos [9] e alta solubilidade de íons terra-rara [3]. Mais

recentemente, vidros teluretos V_2O_5 - TeO_2 apresentaram a propriedade de chaveamento elétrico (*switching*) [2] que consiste em submeter um vidro a um intenso campo elétrico e este responder passando de um estado com alta resistência para um estado de condução.

É conhecido que o TeO_2 vítreo (puro) é obtido apenas em condições muito específicas já que exige uma taxa de resfriamento muito alta para que seja obtido. Se tratando de técnicas convencionais como *melt quenching*¹ não é possível obter um vidro telureto puro [17]. Deste modo, por mais que o TeO_2 seja classificado como um óxido formador de rede [9], o mesmo requer condições especiais para que seja obtido na forma pura. Sendo assim, surge a necessidade de agregar óxidos modificadores (Li_2O , Na_2O , K_2O) na composição de vidros teluretos para facilitar sua vitrificação.

2.5 VIDROS BINÁRIOS TeO_2 - Li_2O

Em 1999, Sakida e colaboradores fizeram um estudo e concluíram que em um vidro TeO_2 puro existem apenas unidades TeO_4 sem os chamados *Non-bridging oxygens* (NBOs) ou oxigênios não-ligados [18] que são oxigênios que não interligam unidades da rede [10]. Assim, reforça-se o fato da dificuldade de se obter um vidro TeO_2 puro por *melt quenching* visto que como existem apenas unidades idênticas dentro do material, o rearranjo atômico fica facilitado e, conseqüentemente, a cristalização também.

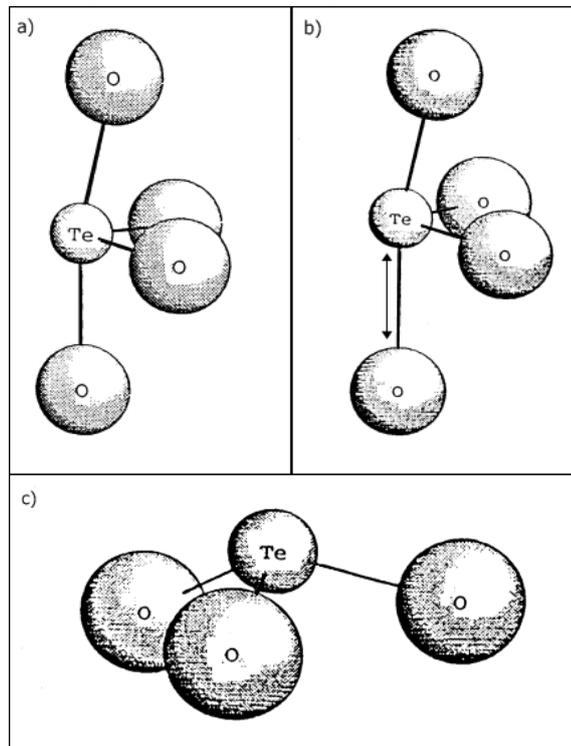
A importância de se adicionar um óxido modificador a uma base TeO_2 está na característica desse modificador de rede quebrar a estrutura dessas unidades de TeO_4 que contém um átomo de telúrio ligado a dois oxigênios equatoriais mais próximos e a dois oxigênios axiais mais afastados. Essa quebra é essencial para facilitar a vitrificação visto que transforma as unidades de TeO_4 em TeO_{3+1} e posteriormente em TeO_3 .

A Figura 3 mostra essas três estruturas que envolvem átomos de telúrio [19]. Na Figura 3a temos a representação de uma unidade de TeO_4 que, como dito,

¹ Trata-se de produzir um vidro vertendo o líquido fundido (*melt*) num molde em uma atmosfera ambiente, sem controle da pressão ou da taxa de resfriamento do material fundido.

possui dois oxigênios equatoriais mais próximos e dois oxigênios axiais mais afastados. A Figura 3b representa a unidade TeO_{3+1} que possui um dos oxigênios axiais (o inferior) mais afastado já devido à ação do óxido modificador que explicaremos mais à frente. A Figura 3c por sua vez mostra uma unidade de TeO_3 que é resultado da quebra de ligação entre o átomo de telúrio e o oxigênio axial mais afastado da unidade TeO_{3+1} .

Figura 3. Estruturas em vidros teluretos. a) Unidade TeO_4 .
b) Unidade TeO_{3+1} . c) Unidade TeO_3 .



Fonte: Adaptado de [19].

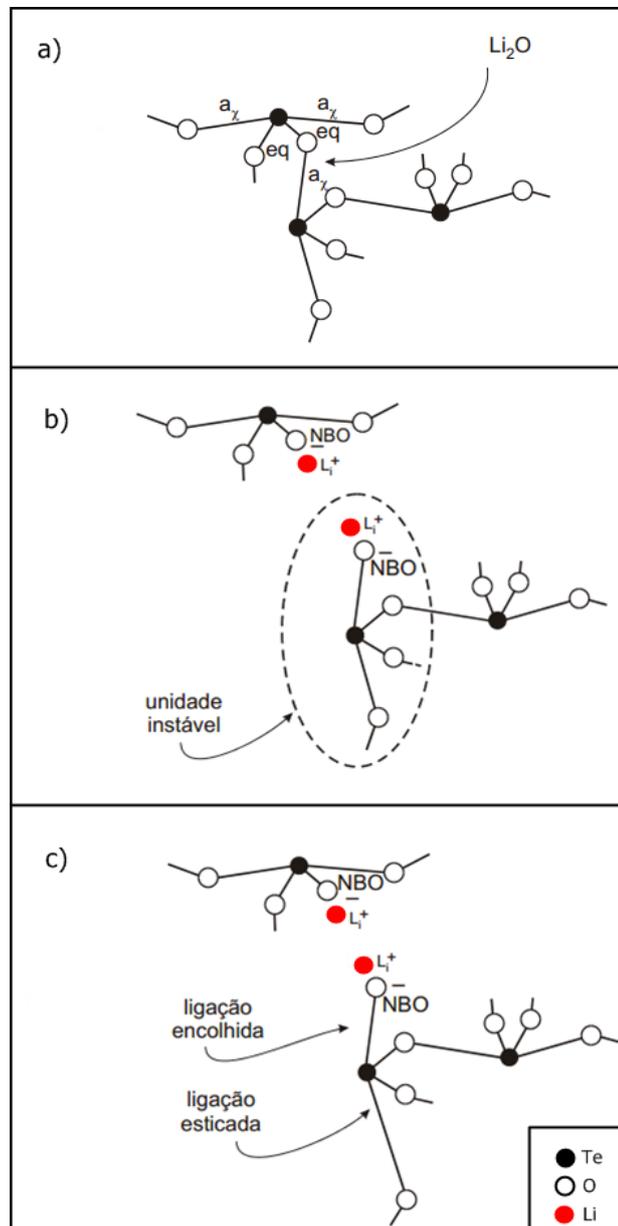
Em 1992, Sekiya e colaboradores [20] mostraram em seu trabalho um mecanismo que representa a mudança estrutural causada por um óxido modificador do tipo $2\text{MO}_{1/2}$ na matriz de um vidro TeO_2 . Esse comportamento é adotado para vários óxidos modificadores como Li_2O ou Na_2O . A Figura 4 retrata essa mudança estrutural causada pelo Li_2O até a criação da unidade TeO_{3+1} .

Na Figura 4a temos algumas unidades de TeO_4 interligadas sofrendo ação de uma molécula do óxido modificador Li_2O . Na Figura 4b é possível ver a ação do Li_2O por meio do rompimento da ligação entre duas unidades TeO_4 gerando 2 NBOs e uma instabilidade na unidade em destaque. Esse rompimento também é causador de uma “falha” na rede vítrea visto que há perda de conectividade entre as unidades

estruturais. Já a Figura 4c mostra os efeitos dessa instabilidade que o óxido modificador está causando na rede com um afastamento do oxigênio axial inferior (ligação esticada) devido à aproximação do oxigênio axial superior com o átomo de telúrio (ligação encolhida).

Conseqüentemente, o enfraquecimento da ligação esticada acaba rompendo-a e cria-se uma unidade TeO_3 . Esse último processo também promove a obtenção de NBOs.

Figura 4. a) Unidades de TeO_4 interligadas sofrendo ação de Li_2O . b) Rompimento da ligação entre unidade TeO_4 gerando 2 NBOs e instabilidade na unidade em destaque. c) Devido ao enfraquecimento da ligação de oxigênio mais fraca, a mesma se afasta para posterior quebra.



Fonte: Adaptado de [20, 21].

Todo esse processo mostra o papel fundamental da entrada do óxido modificador na rede. A mesma deixa de conter apenas unidades de TeO_4 as quais facilitam o rearranjo estrutural durante o resfriamento e favorecem a cristalização e, passam a contar com unidades de TeO_{3+1} , TeO_3 e NBOs.

Um dos principais efeitos que comprovam a ação de óxidos modificadores quando estes entram numa matriz vítrea é a diminuição nos valores de T_G (temperatura de transição vítrea) e de ΔT (estabilidade térmica) justamente pela perda de conectividade da rede vítrea devido às quebras de ligações causadas pelo modificador [18, 20]. Kosuge e colaboradores [22] mostraram em seu trabalho que a adição de 10% mol de K_2O em um vidro TeO_2 é capaz de diminuir o valor de T_G de 281°C ($90\text{TeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}$) para 235°C ($80\text{TeO}_2\text{-}20\text{K}_2\text{O}$) e que, essa mesma adição, diminui ΔT de 135°C para 85°C .

Do ponto de vista estrutural, é possível verificar que com a adição de um óxido modificador à rede, ocorrem variações nos modos vibracionais que ocorrem na matriz vítrea. É conhecido que um vidro baseado em TeO_2 puro possui cinco modos vibracionais permitidos por efeito Raman bem característicos sendo eles em 450 , 611 , 659 , 716 e 773 cm^{-1} [20, 23, 24]. Tais vibrações obtidas estão relacionadas às vibrações associadas a unidades TeO_4 sem NBO. Isso porque, como citado anteriormente, Sakida e colaboradores defendem que unidades de TeO_4 sem NBOs são a única estrutura presente em um vidro TeO_2 puro [18]. Nesse mesmo estudo, estimaram a porcentagem de unidades de telúrio com NBO que seriam criadas com a adição de vários óxidos modificadores.

De fato, tratando-se de um vidro TeO_2 puro, pode ser considerado então que o mesmo não contém NBOs na sua rede, uma vez que, não existem modificadores de rede presentes que possam quebrar ligações entre telúrio e oxigênio.

Conforme citado anteriormente, a adição de Li_2O ao sistema, como um modificador de rede, quebra as unidades de TeO_4 , gerando unidades de TeO_{3+1} e consequentemente unidades de TeO_3 (como mostrado na Figura 4). Dessa forma, é verificado por espectroscopia Raman que há uma diminuição das intensidades relacionadas às vibrações de TeO_4 em contra partida da geração de novos modos vibracionais devido as estruturas TeO_{3+1} e TeO_3 . Uma forma de verificação disso é por meio dos modos vibracionais nas bandas em 725 e 798 cm^{-1} de moléculas de Li_2TeO_3 que contribuem com as vibrações de unidades TeO_{3+1} e TeO_3 [20, 25]. A

aparição dessas bandas, portanto, está relacionada diretamente a criação de NBOs devido ao poder modificador do Lítio.

Com relação à Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), é possível identificar 4 modos vibracionais permitidos por Infravermelho para um vidro TeO_2 : 635, 675, 714 e 780 cm^{-1} todos relacionados a unidades de TeO_4 [26, 27]. Chowdari e colaboradores citam em seu trabalho que em 830 cm^{-1} existe um modo vibracional relacionado a unidades de TeO_3 com NBO [28]. Esse modo vibracional é fundamental, pois é uma consequência da ação do óxido modificador Li_2O que quebra unidades de TeO_4 gerando unidades de TeO_3 e NBOs na rede vítrea.

2.6 VIDROS BINÁRIOS TeO_2 -ZnO

No intuito de facilitar a vitrificação, manter ou agregar propriedades a uma base vítrea também é possível adicionar óxidos intermediários como ZnO, CuO ou Ag_2O [9] os quais, dependendo da quantidade adicionada, podem se comportar como formador ou modificador de rede. No caso de vidros TeO_2 -ZnO, estes são conhecidos por serem bons hospedeiros para íons opticamente ativos [5], por serem estáveis termicamente [29, 30], como também pela importância do zinco ao ser colocado em fibras ópticas, pois apresenta perda ultrabaixa de transmissão de sinal na região 3,5 – 4 μm [31]. Contudo, esse comportamento intermediário do ZnO deve ser explorado, pois o mesmo muda conforme a quantidade de ZnO adicionado a um sistema e/ou o tipo de matriz vítrea utilizada.

Uma simples adição do ZnO a uma base TeO_2 , pode:

a) implicar na quebra de simetria de bipirâmides trigonais de TeO_4 que são transformadas em pirâmides trigonais de TeO_{3+1} ou TeO_3 [32], criando assim NBOs, o que o classifica neste caso como um modificador de rede [5];

b) promover a criação de unidades $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, que consistem em uma bipirâmide trigonal de TeO_4 e duas pirâmides trigonais de TeO_{3+1} [29, 30], o que sugere que NBOs de unidades de TeO_3 sejam religados, consequentemente aumentando a conectividade da rede. Esse comportamento pode classificar o ZnO como um óxido formador de rede.

Do ponto de vista de propriedades térmicas, é conhecido que a simples adição de ZnO à um vidro TeO_2 puro resulta na diminuição do valor de T_G devido a criação de NBOs, como o obtido por Sidek e colaboradores [5], no entanto, sempre se faz necessário também analisar a estabilidade térmica do material para poder inferir qual é o seu comportamento. No sistema TLZ aqui estudado, precisamos levar em conta que muitos NBOs já são criados devido à existência do óxido modificador Li_2O , enquanto que, o ZnO, sendo intermediário, pode se comportar na rede de modo distinto, ou como formador ou como modificador de rede.

Manning, Ebendorff-Heidepriem e Monro [6] mostraram que a adição de ZnO a um vidro $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ tem um comportamento bem diferente do obtido por Sidek e é possível constatar que substituindo TeO_2 por ZnO ocorre um aumento no valor de ΔT , passando de 114°C ($85\text{TeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}5\text{ZnO}$) para 172°C ($70\text{TeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{ZnO}$) e, além disso, também não ocorreu variação na temperatura de transição vítrea que variou de 291 a 293°C com a mesma adição de ZnO. O que fica evidente, é que nesse caso, a adição de ZnO forneceu estabilidade térmica ao vidro telureto o que está de acordo com a literatura [6, 29, 30].

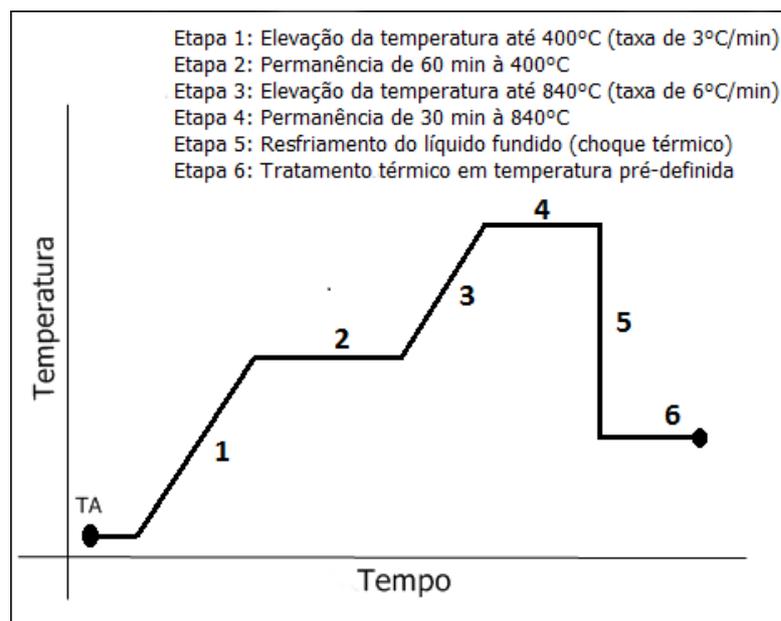
Quanto às propriedades estruturais, a adição de ZnO em vidros teluretos (sem a presença de óxido modificador) pode constituir uma forte banda na região de $735\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ [30, 33, 34] relativa aos modos vibracionais permitidos por efeito Raman, os quais se referem às vibrações da unidade estrutural $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ que, como dito, consiste em uma bipirâmide trigonal de TeO_4 e duas pirâmides trigonais de TeO_{3+1} . O aumento ou a diminuição da intensidade desse modo vibracional pode fornecer informações importantes sobre o fato de NBOs de unidades de TeO_3 estarem sendo religados passando a constituir unidades de TeO_{3+1} e TeO_4 , o que desencadearia em um aumento na conectividade da rede.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas utilizando matérias-primas em pó, TeO_2 (Alfa Aesar 99,99%), Li_2CO_3 (LAFAN Química Fina 99%) e ZnO (Alfa Aesar 99,99%). As misturas foram calculadas em %mol. Os pós-precusores² foram macerados em almofariz de ágata durante 40 minutos e, logo em seguida, a mistura obtida foi levada ao forno (Modelo: EDG 1800) num cadinho de platina. O processo de fusão utilizado consiste em 6 (seis) etapas colocadas de modo esquemático na Figura 5.

Figura 5. Rampa para preparação de amostras TLZ.



Fonte: O autor.

Nota: TA se refere à temperatura ambiente.

Na Etapa 1, a amostra é colocada no forno e a temperatura é elevada até 400°C (com taxa de aquecimento de 3°C/min.). Na Etapa 2, o processo consiste em deixar a amostra durante uma hora à 400°C. Esse processo é chamado de calcinação e é necessário para que o carbonato de lítio (Li_2CO_3) sofra reação, como

² É importante destacar que os pós-precusores TeO_2 e ZnO não sofrem reação química durante o processo de aquecimento do material; já o carbonato de lítio (Li_2CO_3) reage e obtém-se $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$. O dióxido de carbono é liberado para atmosfera enquanto que o Li_2O se incorpora ao material.

também, para que sejam vaporizados quaisquer outros elementos orgânicos [4]. Na Etapa 3, a temperatura é elevada até 840°C (com taxa de 6°C/min.).

Na Etapa 4, essa temperatura de 840°C é mantida por 30 min. para garantir a homogeneização e fluidez necessária para se obter vidros com boa qualidade óptica. Neste momento, o líquido fundido (*melt*) é vertido diretamente em um molde de latão pré-aquecido abaixo da temperatura de transição vítrea (T_G), o processo é feito em atmosfera ambiente e por isso dá-se o nome de *melt quenching* (Etapa 5). De modo geral, esse processo pode ser chamado de choque térmico, pois o material é submetido a taxa considerável de resfriamento.

Por fim, a Etapa 6 se refere ao tratamento térmico dado na amostra. O material antes líquido e agora vertido no molde ganha viscosidade e pode-se notar que muda para o estado sólido (esse processo dura por volta de 1 minuto). Nesse instante, a amostra é devolvida ao forno onde permanece durante 4 horas em temperatura pré-definida para tratamento térmico (que deve ser em aproximadamente 20°C abaixo de T_G). O forno é resfriado a 1°C/min. até temperatura ambiente. Esse tratamento é efetuado com o intuito de remover tensões residuais na amostra.

Porém, como a temperatura de transição vítrea de cada amostra é desconhecida, no primeiro preparo, o choque térmico é dado a 225°C, uma temperatura segura bem abaixo da T_G conhecida para vidros teluretos que fica em torno de 300°C [3], para evitar a cristalização.

Mesmo com os vidros sendo obtidos tanto o choque térmico quanto o tratamento térmico, ainda não foram adequados (pois devem ser feitos em aproximadamente 20°C abaixo de T_G). Por isso, todas essas amostras obtidas devem ser submetidas à técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) que será descrita a seguir e fornece a T_G . Por fim, com os valores de T_G obtidos, as amostras são submetidas a uma refusão mantendo-se a temperatura de fusão e variando-se o choque térmico e tratamento térmico conforme os dados de DSC de cada amostra.

3.2 TÉCNICAS/MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para o teste de DSC, foi utilizada uma fatia de cada amostra que se tornou vítrea na primeira fusão, essa fatia foi macerada e o pó peneirado ($53\ \mu\text{m}$), obtendo-se pelo menos 50 mg de pó. Esse pó foi submetido a um equipamento Setaram Instrumentation, modelo Labsys Evo (Figura 6) para análise. As amostras em pó foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ de temperatura ambiente até 600°C sob atmosfera de argônio (vazão do gás: $20\ \text{ml}/\text{min.}$). Com os resultados foi possível obter a temperatura de transição vítrea (T_G), temperatura de início de cristalização (T_X), do primeiro pico de cristalização (T_C) e a estabilidade vítrea (ΔT).

Figura 6. Setaram Instrumentation, modelo Labsys Evo (C-LABMU/UEPG).



Fonte: O autor.

Mais detalhes sobre a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura estão no Apêndice B.1.

3.2.2 Absorção óptica no UV-VIS

As medidas de UV-VIS foram feitas em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 (Figura 7) com amostras cortadas e polidas com aproximadamente 300 μm de espessura. A faixa de medição utilizada foi de 200 a 800 nm.

Figura 7. Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 (C-LABMU/UEPG).



Fonte: O autor.

Para as medidas, o espectrofotômetro utilizado fornece os valores de absorbância expressados por aL . Dividindo-se a absorbância pela espessura L da amostra, obtemos o coeficiente de absorção α que é utilizado para os cálculos de energia de *band gap* e cauda de Urbach que será descrito na seção a seguir. Mais detalhes sobre a técnica e o funcionamento do espectrofotômetro são encontrados no Apêndice B.2.

3.2.3 Energia de *Band Gap* e cauda de Urbach

Por meio dos dados de absorção óptica na faixa do UV-Visível é possível observar a mudança das frequências de corte (momento o qual a amostra passa a absorver completamente a luz) e também, calcular a energia de *band gap* (E_G) das mesmas. Ainda também, se pode calcular a “energia da cauda de Urbach” ou simplesmente “cauda de Urbach” (ΔE).

Para obter uma estimativa do tipo de transição eletrônica que ocorre em um sistema vítreo, é possível utilizar a expressão apresentada por Tauc [35, 36]:

$$\alpha = \frac{C}{hv} (hv - E_G)^m \quad (1)$$

onde α se refere ao coeficiente de absorção, hv é a energia do fóton incidente sobre a amostra e E_G é a energia relacionada à frequência de corte, ou seja, a energia necessária para conduzir um elétron da banda de valência (BV) para banda de condução (BC). Tal expressão então possibilita encontrar um valor da energia de *gap* associada ao momento em que, de fato, ocorre a passagem de elétrons da BV para BC.

Os valores de E_G são obtidos a partir da Eq.(1) traçando-se um gráfico de $(\alpha E)^{1/m} \times E$ (onde $hv=E$) na região de alta absorção e extrapolando-se a parte linear do gráfico até $(\alpha E)^{1/m} = 0$. O valor de m está relacionado ao tipo de transição eletrônica do material, ou seja, como é o comportamento dos elétrons quando estes passam da banda de valência para banda de condução. É conhecido que estas transições podem ser: permitida direta ($m=1/2$), permitida indireta ($m=2$), proibida direta ($m=3/2$) e proibida indireta ($m=3$) [35, 37, 38].

Para uma análise mais criteriosa da E_G é preciso analisar antes os quatro casos de m que estão relacionados ao tipo de transição eletrônica do material. O comportamento que alcançar a absorção efetiva mais abruptamente sugere o tipo de transição eletrônica.

Verifica-se ainda que no gráfico $(\alpha E)^{1/m} \times E$, existe uma região de comportamento exponencial antes da absorção efetiva (quando a absorção se torna linear). Para muitos materiais amorfos, Urbach [39, 40] assumiu que o coeficiente de absorção (α) é de fato uma função exponencial da energia do fóton. Com isso, é possível a partir dessa região obter o valor da cauda de Urbach (ΔE). Esse termo “*cauda*” é interpretado como sendo a largura dos estados localizados da banda. Em outras palavras, a extensão dessa cauda é uma medida da desordem no material [40].

Sendo assim, a determinação da energia da cauda de Urbach (ΔE) é obtida por meio da regra de Urbach [35, 39, 41]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E}\right) \quad (2)$$

onde ΔE é a largura dos estados localizados da banda.

Para determinar ΔE é selecionada a região imediatamente anterior à usada para determinação de E_G , região a qual apresenta comportamento exponencial quando se traça $\alpha \times E$. Aplicando logaritmo natural na equação (2) pode-se obter a relação $\ln \alpha \times \frac{E}{\Delta E}$. Como temos disponíveis os valores de α e E , e conhecemos a relação $\ln \alpha \times \frac{E}{\Delta E}$, traçamos um gráfico de $\ln(\alpha) \times E$, sendo então $1/\Delta E$ o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear e com isso obtemos o valor para cauda de Urbach.

3.2.4 Índice de refração linear

Para medir o índice de refração linear (n_0), utilizamos a técnica do ângulo de Brewster. As medidas de índice de refração linear foram efetuadas nas instalações do Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM/PR), sob a supervisão do Professor Antonio Medina Neto.

Foram usadas amostras cortadas e polidas com aproximadamente 1 mm de espessura. Para as medidas foi utilizado um laser da Research Electro-Optics Inc., polarizado, com comprimento de onda de 594 nm (HeNe) e potência de 2 mW. Também foi utilizado um fotodetector de silício que estava conectado a um nanovoltímetro, marca Keithley, modelo 2182 e um goniômetro. A precisão do goniômetro, onde as amostras eram fixadas, é de $0,1^\circ$ e foram feitas duas medidas para cada amostra (sentido horário e anti-horário).

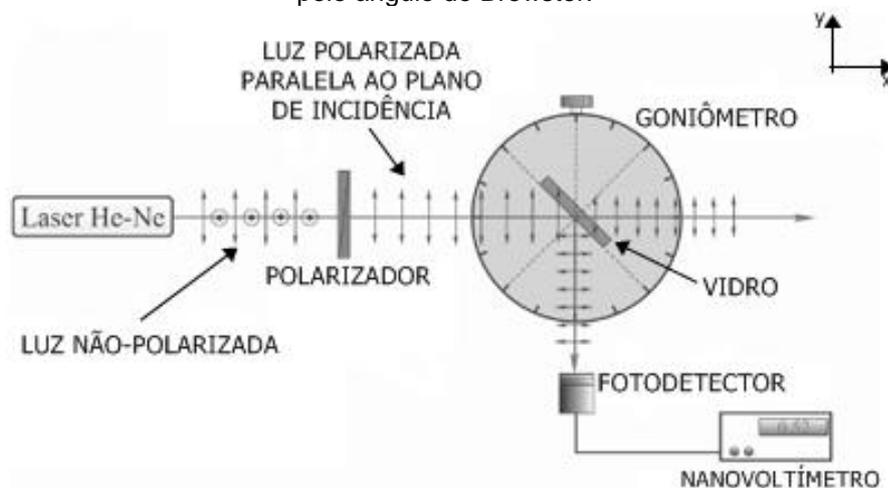
A Figura 8 exemplifica um arranjo experimental utilizado para se fazer as medições de índice de refração linear através do ângulo de Brewster. É possível ver um laser He-Ne não-polarizado e, logo à frente, um polarizador avulso que deve ser colocado obrigatoriamente. Também é possível substituir estes dois componentes por um laser polarizado (no qual o polarizador já vem integrado ao mesmo). Para as medidas de amostras TLZ, usamos um laser polarizado, portanto, não houve a necessidade de colocar um polarizador avulso à frente.

A luz emitida pelo laser He-Ne, já polarizada, deve ser paralela ao plano de incidência (direção y); quando essa luz incidir sobre a amostra vítrea, em um

determinado ângulo de incidência (ângulo de Brewster) ocorrerá que a componente cuja polarização é paralela ao plano de incidência será completamente transmitida apresentando um máximo de intensidade, enquanto que a luz refletida (que tem apenas a componente perpendicular) vai apresentar uma intensidade mínima.

A variação desse ângulo é acompanhada por um goniômetro que é usado também como base para a amostra. Já a variação na intensidade de luz refletida é captada por um fotodetector conectado a um nanovoltímetro. O nanovoltímetro por sua vez fornece (em mV) o valor relacionado à intensidade de luz recebida pelo fotodetector.

Figura 8. Esquema da montagem experimental para medição do índice de refração linear pelo ângulo de Brewster.

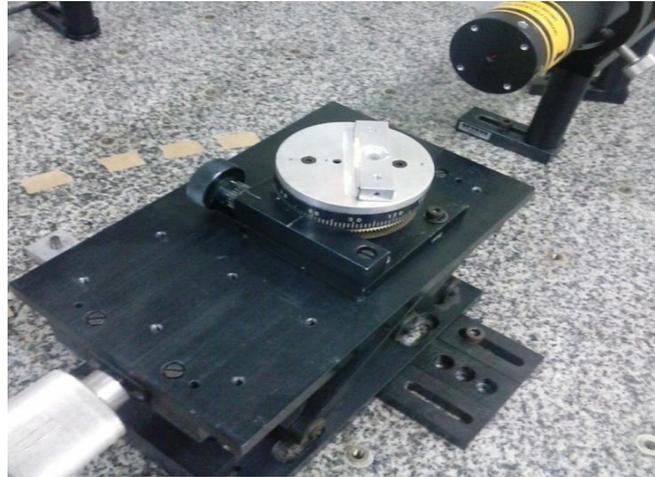


Fonte: Adaptado de [42].

Nota: A figura nos traz um laser He-Ne não-polarizado que deve ser complementado por um polarizador avulso (colocado à frente). Mas existe a opção de substituir os dois componentes por um laser polarizado (no qual o polarizador já vem integrado ao mesmo) que foi exatamente o que utilizamos.

A Figura 9 mostra parte do aparato experimental que foi utilizado: o laser He-Ne que incide luz sobre a amostra colocada sobre o goniômetro (aparato que possibilita a medida de ângulos).

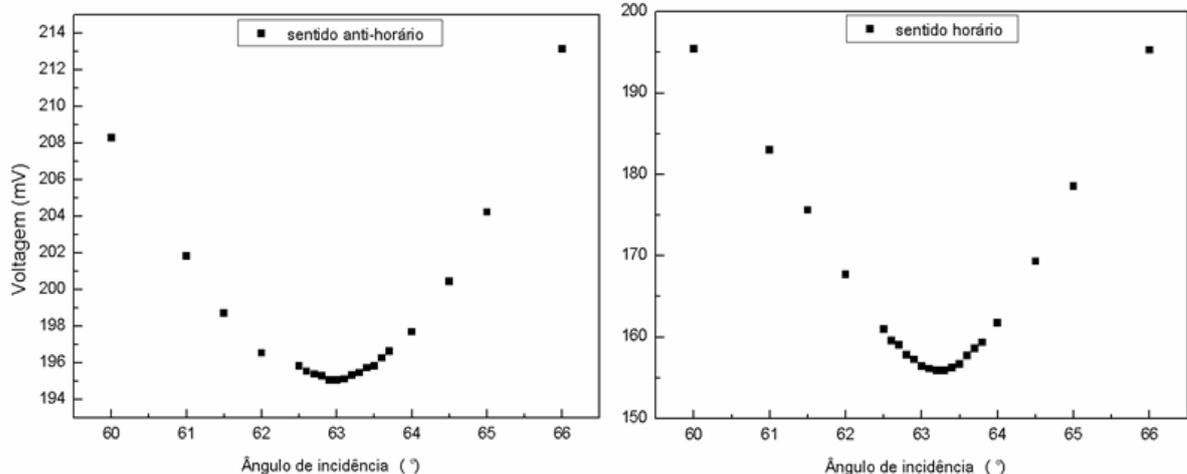
Figura 9. Goniômetro e laser utilizados para medição do índice de refração pelo ângulo de Brewster (UEM/PR).



Fonte: O autor.

A Figura 10 traz um típico resultado do experimento, mostrando a intensidade do feixe refletido em função do ângulo sob o qual a amostra é colocada, tanto para o sentido horário quanto anti-horário.

Figura 10. Típico resultado obtido da intensidade do feixe refletido, medido pelo nanovôltagem em função do ângulo de incidência do laser.



Fonte: O autor

Podemos verificar que existe um ponto de intensidade mínima que está relacionado exatamente ao ângulo de Brewster, lembrando que nesse momento a intensidade transmitida é máxima e a refletida é mínima. Derivando a intensidade do sinal com relação ao ângulo de incidência, obtém-se os ângulos relacionados à menor intensidade de luz medida pelo fotodetector.

A média dos ângulos obtidos (sentido horário e anti-horário) fornece o ângulo de Brewster (θ_B) e a tangente desse ângulo nos fornece o índice de refração linear (n_0) do material.

$$n_0 = \tan (\theta_B) \quad (3)$$

A obtenção dessa expressão e mais detalhes sobre o experimento estão no Apêndice A.

3.2.5 Densidade

As medidas de densidade foram feitas pelo método de Arquimedes, com os aparatos disponíveis no C-LABMU da UEPG. Foi utilizada água destilada para as medidas e uma balança, marca Shimadzu, modelo AY220, com precisão de 10^{-4} g. Cada medida foi repetida três vezes.

3.2.6 Polarizabilidade do íon óxido

Por meio dos dados obtidos de índice de refração linear e densidade é possível calcular os valores de polarizabilidade eletrônica média dos íons óxidos ($\alpha_{O^{2-}}$) a partir da relação apresentada por Dimitrov and Sakka [43]. Essa relação leva em consideração o índice de refração linear obtido para uma dada composição e Dimitrov and Komatsu [44] aplicaram a relação para vidros óxidos binários:

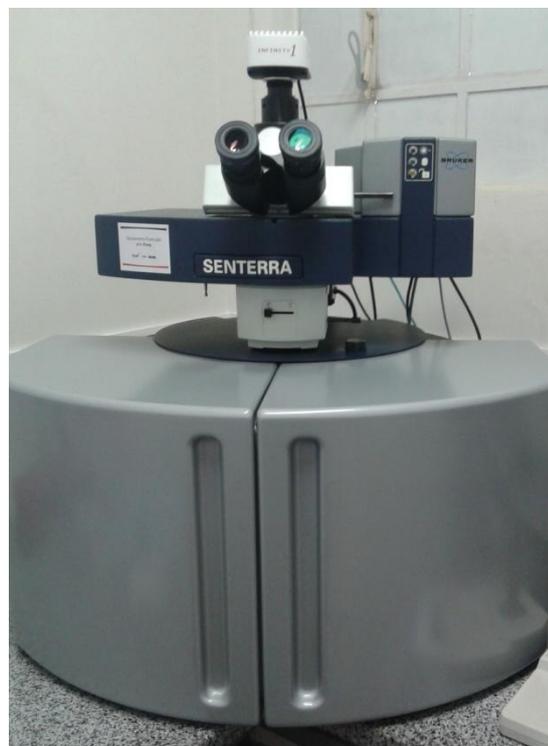
$$\alpha_{O^{2-}}(n_0) = \left[\left(\frac{V_m}{2.52} \right) \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} - \sum \alpha_i \right] (N_{O^{2-}})^{-1} \quad (4)$$

Neste trabalho, essa relação foi expandida para ser aplicada num sistema ternário com nomenclatura geral $xA_pO_q - yB_rO_s - zC_tO_u$, com x , y e z representando a fração molar de cada óxido. Sendo assim, a Equação (4) tem V_m como volume molar da amostra, $\sum \alpha_i$ se refere à polarizabilidade molar dos cátions dada por $x\alpha_A + y\alpha_B + z\alpha_C$ e $N_{O^{2-}}$ se refere ao número de íons óxidos na fórmula química dado por $xq + ys + zu$. A polarizabilidade molar dos cátions ($\sum \alpha_i$) foi estimada com dados para polarizabilidade de cátions da literatura [43, 45].

3.2.7 Espectroscopia Raman

Foi utilizado um espectrômetro Senterra Brüker (Figura 11) para efetuar as medidas de espectroscopia Raman. O laser de excitação usado foi de comprimento de onda de 532 nm, a grade de 1200 grooves/mm acoplados a um microscópio, com objetiva X20, além de um filtro para rejeitar as linhas Rayleigh. O sinal foi obtido por um dispositivo CCD (*charge-coupled device*) resfriado e o tempo de integração foi de 20 segundos. As amostras utilizadas estavam em *bulk* e a faixa de medição foi de 300 a 1500 cm^{-1} .

Figura 11. Espectrômetro Senterra Brüker (C-LABMU/UEPG).



Fonte: O autor.

Explicações adicionais sobre a Física envolvida na Espectroscopia Raman se encontram no Apêndice B.3.

3.2.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medições de FTIR foram feitas com um espectrofotômetro, marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (Figura 12) no modo de transmitância com 128 scans e uma resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram previamente trituradas, passadas em peneira de $53\ \mu\text{m}$ e preparadas em forma de pastilhas de KBr para obtenção do espectro. A proporção usada foi de 100 mg de KBr para 1,5 mg de amostra e a faixa de medição foi de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

Figura 12. Espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (C-LABMU/UEPG).



Fonte: O autor.

Mais detalhes sobre a técnica estão dispostos no Apêndice B.4.

3.2.9 Indentação Instrumentada

As medidas de indentação instrumentada foram feitas pela pós-doutoranda Vanessa Martins nas dependências do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM/PR). O equipamento utilizado foi um CETR, marca Bruker, com uma ponta Berkovich. As medidas fornecem valores de dureza (H) e módulo elástico (E) das amostras TLZ estudadas. Foi utilizada uma carga fixa de no máximo 200 mN sendo esta alcançada em 9 ciclos com as seguintes cargas aproximadas: 0,77 - 1,55 - 3,13 - 6,25 - 12,5 - 25 - 50 - 100 e 200 mN. O tempo de carga aplicada foi de 15

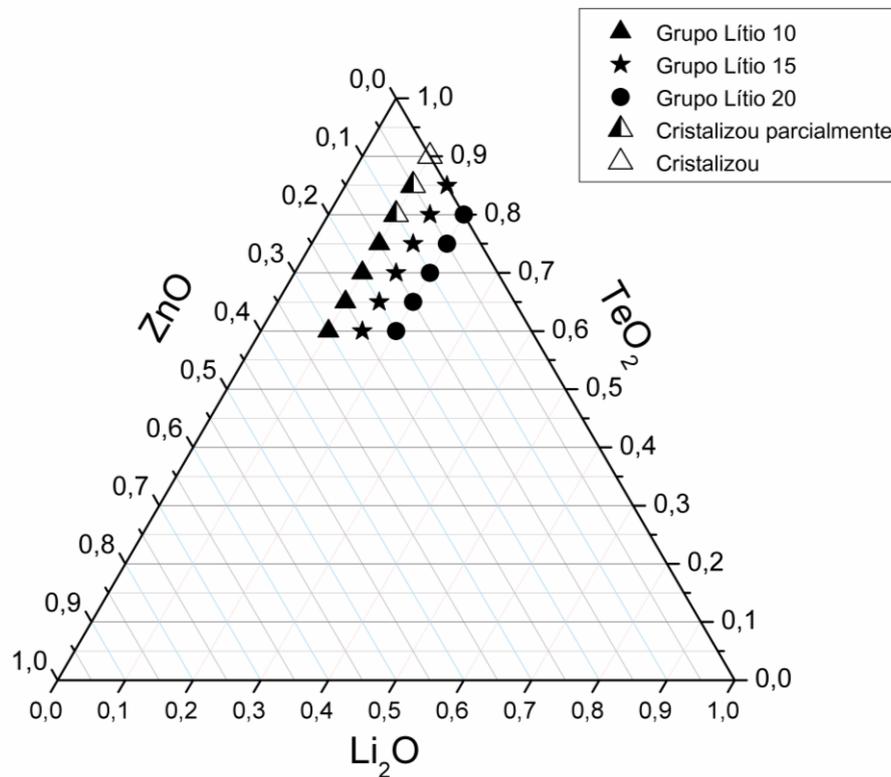
segundos. As indentações foram feitas em uma matriz 4x4 totalizando 16 indentações de 9 ciclos em cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AS AMOSTRAS

O sistema TLZ ($\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$) estudado foi planejado com 18 amostras conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13. Sistema ternário com as amostras TLZ preparadas.



Fonte: O autor.

É possível ver que 3 amostras não se tornaram vidro, acredita-se que isso aconteceu pelo fato de tais amostras possuírem alta quantidade de TeO_2 comparado a quantidade de Li_2O adicionado, sendo que as 3 amostras que cristalizaram total ou parcialmente foram do Grupo Lítio 10, que contém apenas 10% em mol de Li_2O . Sabe-se que através de *melt quenching*, que foi a técnica utilizada para preparo, não é possível obter um vidro telureto puro [17], mas isso também pode ocorrer para elevadas concentrações de TeO_2 , que então implicam em uma alta concentração de unidades TeO_4 o que facilita o rearranjo atômico durante o choque térmico. Sendo assim, obtivemos 15 amostras em forma de vidro. Pela Figura 15 também é possível

dividir as amostras em três grupos que denominamos Grupo Lítio 10 (GL10), Grupo Lítio 15 (GL15) e Grupo Lítio 20 (GL20) justamente pela quantidade de Li_2O colocada nas composições. Essa divisão será levada em conta para a análise dos dados.

A Tabela 1 traz a classificação das amostras por grupo, o nome dado para as amostras os quais serão usados no restante do trabalho e a composição das mesmas.

Tabela 1. Grupos Lítio 10, 15 e 20 com o respectivo nome das amostras e composições.

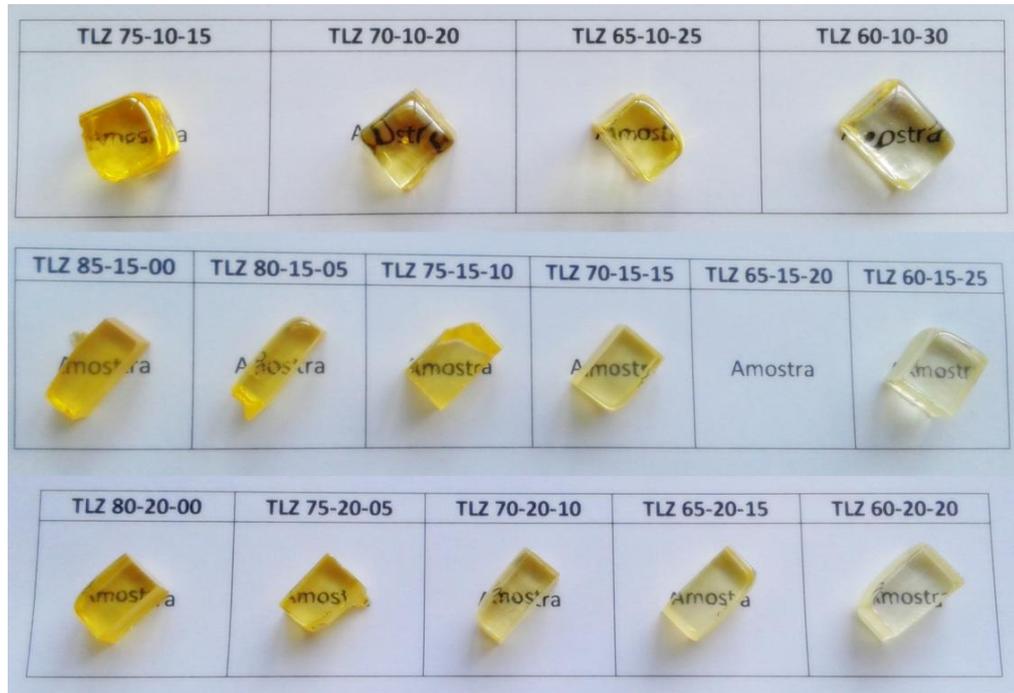
| Nome do grupo | Nome da amostra | Composição | | |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-----|
| | | TeO ₂ | Li ₂ O | ZnO |
| GRUPO LÍTIO 10 (4 amostras) | TLZ 75-10-15 | 75 | 10 | 15 |
| | TLZ 70-10-20 | 70 | 10 | 20 |
| | TLZ 65-10-25 | 65 | 10 | 25 |
| | TLZ 60-10-30 | 60 | 10 | 30 |
| GRUPO LÍTIO 15 (6 amostras) | TLZ 85-15-00 | 85 | 15 | 00 |
| | TLZ 80-15-05 | 80 | 15 | 05 |
| | TLZ 75-15-10 | 75 | 15 | 10 |
| | TLZ 70-15-15 | 70 | 15 | 15 |
| | TLZ 65-15-20 | 65 | 15 | 20 |
| | TLZ 60-15-25 | 60 | 15 | 25 |
| GRUPO LÍTIO 20 (5 amostras) | TLZ 80-20-00 | 80 | 20 | 00 |
| | TLZ 75-20-05 | 75 | 20 | 05 |
| | TLZ 70-20-10 | 70 | 20 | 10 |
| | TLZ 65-20-15 | 65 | 20 | 15 |
| | TLZ 60-20-20 | 60 | 20 | 20 |

Fonte: O autor.

Nota: Composição em %mol.

A Figura 14 apresenta, exceto com relação a amostra TLZ 65-15-20, uma foto com todas as outras amostras vítreas obtidas do sistema TLZ em estudo. Cada amostra tem sua composição descrita acima da mesma.

Figura 14. Foto das amostras TLZ vítreas obtidas.



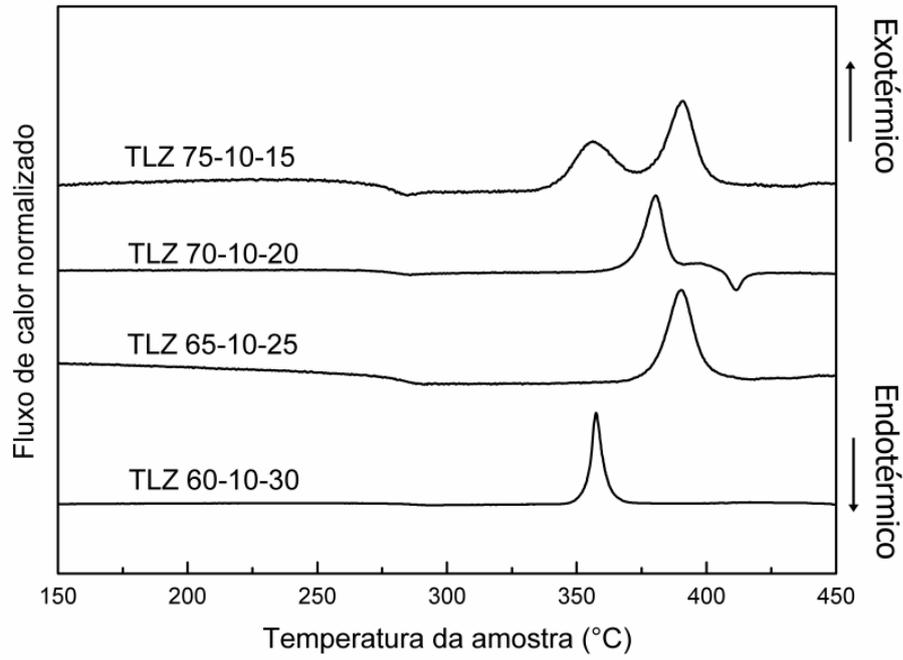
Fonte: O autor.

Nota: Não foi possível tirar foto da amostra TLZ 65-15-20, pois a mesma já havia sido usada para análises.

4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

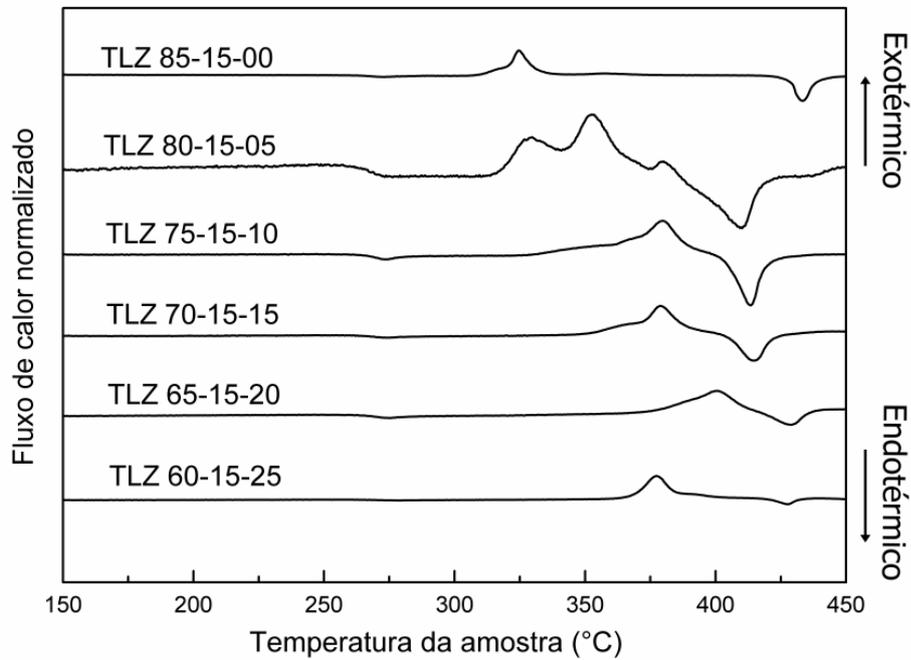
Conforme mencionado anteriormente, através dos resultados de DSC, é possível verificar o comportamento térmico das amostras pelos valores de T_G , T_X , T_C e ΔT . Abaixo temos os gráficos dos resultados obtidos por DSC para as amostras do Grupo Lítio 10 (Figura 15), Grupo Lítio 15 (Figura 16) e Grupo Lítio 20 (Figura 17). A faixa de temperatura analisada foi de 150 a 450°C.

Figura 15. Gráficos de DSC obtidos para as amostras do GL10.



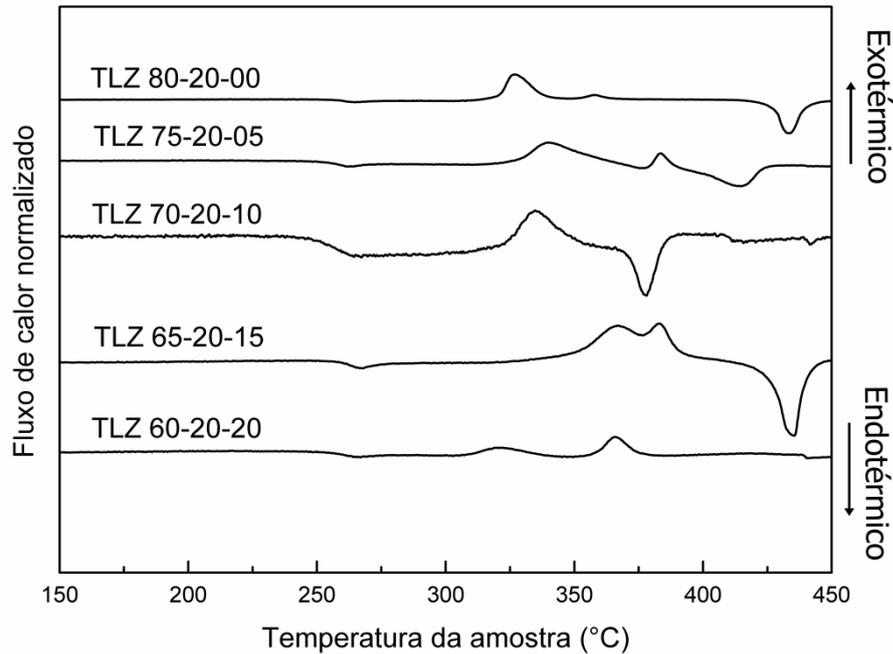
Fonte: O autor.

Figura 16. Gráficos de DSC obtidos para as amostras do GL15.



Fonte: O autor.

Figura 17. Gráficos de DSC obtidos para as amostras do GL20.



Fonte: O autor.

Os gráficos de DSC colocados acima foram normalizados com um intuito de representar de modo geral o comportamento térmico de cada grupo. Um padrão de comportamento para os três grupos é verificado: a temperatura de transição vítrea permanece constante com substituição de TeO_2 por ZnO . As temperaturas T_X e T_C aumentam consistentemente até a penúltima amostra de cada grupo (TLZ 65-10-25, TLZ 65-15-20 e TLZ 65-20-15) e depois diminuem. Porém, esse é um comportamento do ponto de vista qualitativo.

Para determinação das temperaturas T_G , T_X e T_C e a estabilidade térmica ($\Delta T = T_X - T_G$) adotamos o procedimento explicado no Apêndice B1 sobre a técnica de DSC (usando os dados originais – não normalizados). Essas temperaturas e os valores de ΔT são mostrados na Tabela 2 (dados para o GL10), Tabela 3 (dados para o GL15) e Tabela 4 (dados para o GL20).

Tabela 2. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_x), estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_G$) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) para o GL10.

| Amostra | T_G (°C) | T_x (°C) | ΔT (°C) | T_C (°C) |
|--------------|------------|------------|-----------------|------------|
| TLZ 75-10-15 | 268 ± 4 | 341 ± 4 | 73 | 356 ± 4 |
| TLZ 70-10-20 | 269 ± 4 | 367 ± 4 | 98 | 380 ± 4 |
| TLZ 65-10-25 | 273 ± 4 | 373 ± 4 | 100 | 390 ± 4 |
| TLZ 60-10-30 | 277 ± 4 | 352 ± 4 | 75 | 357 ± 4 |

Fonte: O autor.

Tabela 3. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_x), estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_G$) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) para o GL15.

| Amostra | T_G (°C) | T_x (°C) | ΔT (°C) | T_C (°C) |
|--------------|------------|------------|-----------------|------------|
| TLZ 85-15-00 | 262 ± 4 | 309 ± 4 | 47 | 324 ± 4 |
| TLZ 80-15-05 | 260 ± 4 | 316 ± 4 | 56 | 329 ± 4 |
| TLZ 75-15-10 | 263 ± 4 | 327 ± 4 | 64 | 379 ± 4 |
| TLZ 70-15-15 | 263 ± 4 | 349 ± 4 | 86 | 379 ± 4 |
| TLZ 65-15-20 | 263 ± 4 | 372 ± 4 | 109 | 400 ± 4 |
| TLZ 60-15-25 | 262 ± 4 | 368 ± 4 | 106 | 377 ± 4 |

Fonte: O autor.

Tabela 4. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_x), estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_G$) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) para o GL20.

| Nome da amostra | T_G (°C) | T_x (°C) | ΔT (°C) | T_C (°C) |
|-----------------|------------|------------|-----------------|------------|
| TLZ 80-20-00 | 255 ± 4 | 317 ± 4 | 62 | 327 ± 4 |
| TLZ 75-20-05 | 250 ± 4 | 324 ± 4 | 74 | 339 ± 4 |
| TLZ 70-20-10 | 248 ± 4 | 321 ± 4 | 73 | 335 ± 4 |
| TLZ 65-20-15 | 257 ± 4 | 347 ± 4 | 90 | 367 ± 4 |
| TLZ 60-20-20 | 254 ± 4 | 308 ± 4 | 54 | 321 ± 4 |

Fonte: O autor.

Verifica-se que a temperatura de transição vítrea (T_G) permanece praticamente inalterada em todas as composições de cada grupo. A variação máxima de T_G entre as amostras foi de 9°C para o GL10, 9°C para o GL20 e apenas 3°C para o GL15. É conhecido que a adição de ZnO (em um vidro TeO_2 puro) diminui o valor de T_G devido à criação de NBOs o que poderia definir o ZnO como um modificador de rede [5], mas aqui isso não ocorre devido a pré-existência de Li_2O . Como a entrada do óxido modificador Li_2O cria uma quantidade considerável de NBOs devido à quebra de unidades TeO_4 , o que sugerimos é que a entrada de ZnO, neste caso, estabiliza os efeitos do primeiro óxido modificador e assim a quantidade de NBOs deixa de aumentar ocasionando uma estabilidade nos valores de T_G .

Nos valores para temperatura de início de cristalização (T_X) é possível ver um aumento gradual desses valores com a adição de ZnO em todos os grupos e, conseqüentemente, a estabilidade térmica ΔT também aumenta. Variando ZnO de 15 a 25 %mol no GL10 vemos que ΔT sobe de 73 para 100°C ; no GL15, a variação de 0 a 20 %mol de ZnO eleva ΔT de 47 para 109°C ; enquanto que no GL20, a variação de 0 a 15 mol% de ZnO eleva ΔT de 62 para 90°C . Esse aumento em ΔT sustenta o fato de que o ZnO está aumentando a conectividade da rede, deixando-a mais polimerizada, uma vez que, está aumentando a estabilidade vítrea da mesma [6, 29, 30].

Essa denominação ΔT também é compreendida como a medida da capacidade do vidro para ser processado termicamente sem induzir a cristalização, assim como pode ser entendida como a faixa de trabalho do vidro [6]. Em outras palavras, quanto maior for a faixa de trabalho de um vidro, melhor a sua capacidade para ser processado termicamente sem induzir sua cristalização. Sendo assim, quando temos $\Delta T > 100^\circ\text{C}$, é dito que o vidro tem boa estabilidade térmica o que é determinante, por exemplo, para se conseguir fabricação de fibras ópticas [7].

No sistema estudado, os valores de ΔT chegam a 109°C para amostra TLZ 65-15-20, 106°C para amostra TLZ 60-15-25 e 100°C para amostra TLZ 65-10-25, o que mostra que os grupos GL10 e GL15 têm maiores valores de estabilidade térmica se comparados ao GL20. Esse aumento na estabilidade térmica comprova uma das características do ZnO quando combinado com TeO_2 , que é de potencializar a formação de vidros teluretos estáveis [6, 29, 30]. Tal fato ocorre, como dito, devido

ao ZnO estar reforçando a rede, o que reflete na quantidade de NBOs não apenas parar de aumentar como também diminuir. Como resultado, temos uma rede vítrea mais consistente e estável.

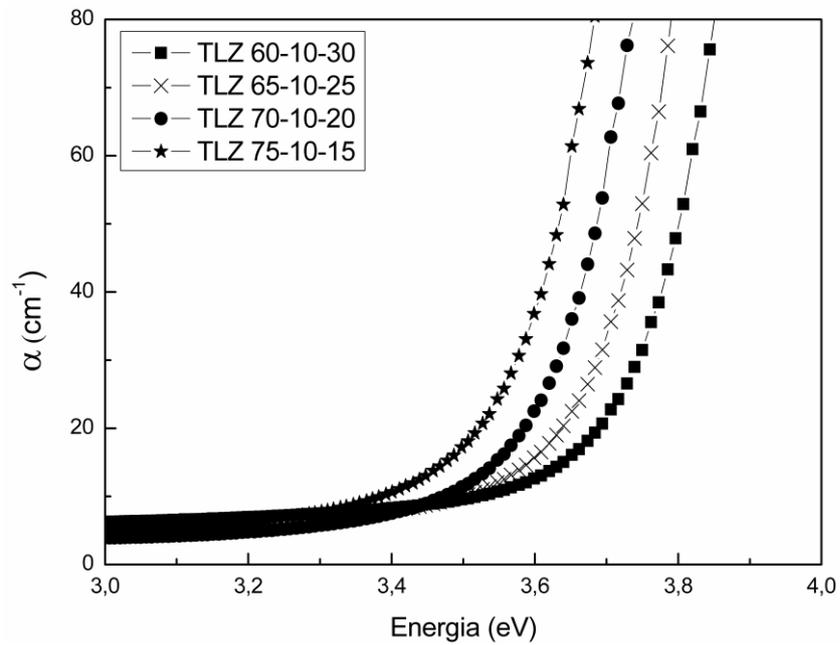
Com o aumento de ZnO para 30% mol no GL10, 25% mol no GL15 e 20% mol no GL20, tanto T_x quanto ΔT decrescem. O mesmo acontece para outros vidros teluretos, tanto em sistemas ternários com WO_3 [22] quanto em sistemas binários com MoO_3 [46]. Nestes casos, a partir de certa quantidade de óxido intermediário adicionado ao vidro telureto, os efeitos desse óxido modificador se tornam “saturados” e seu comportamento começa a mudar (por isso o nome intermediário, ora pode entrar na rede como formador ora como modificador). É fato destacar que essa mudança de comportamento é mais visível no GL10, onde ΔT diminui de 100 para 75°C e no GL20 com ΔT caindo de 90 para 54°C. Já no GL15, há uma suave queda no valor de ΔT , de 109 para 106°C. Com isso, fica evidente que o GL15 tem maior estabilidade térmica.

4.3 ABSORÇÃO ÓPTICA NO UV-VIS

Pelos resultados de UV-VIS foi possível obter o espectro de absorção óptica das amostras. A Figura 18 mostra os resultados para amostras do GL10, a Figura 19 para amostras do GL15 e a Figura 20 para amostras do GL20.

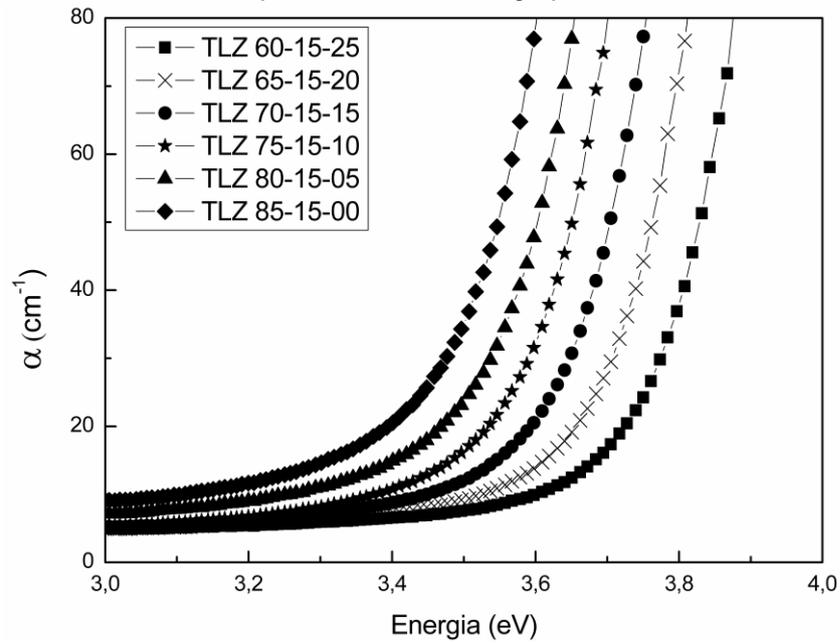
O coeficiente de absorção óptica é colocado em função da energia do fóton incidente. As medidas foram analisadas na faixa de 310 a 400 nm para posterior determinação da banda de absorção no ultravioleta das amostras.

Figura 18. Coeficiente de absorção óptico (α) versus energia do fóton incidente para as amostras do grupo lítio 10.



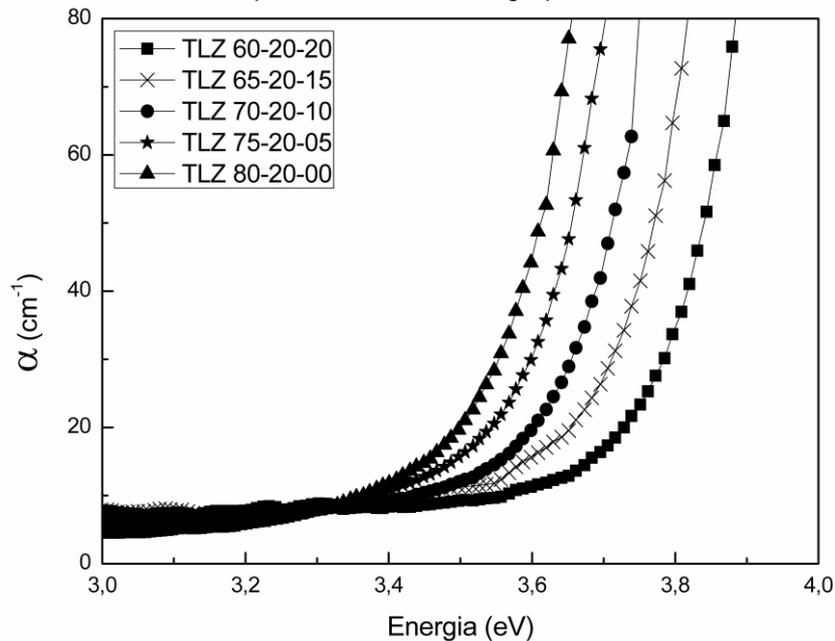
Fonte: O autor

Figura 19. Coeficiente de absorção óptico (α) versus energia do fóton incidente para as amostras do grupo lítio 15.



Fonte: O autor.

Figura 20. Coeficiente de absorção óptica (α) versus energia do fóton incidente para as amostras do grupo lítio 20.



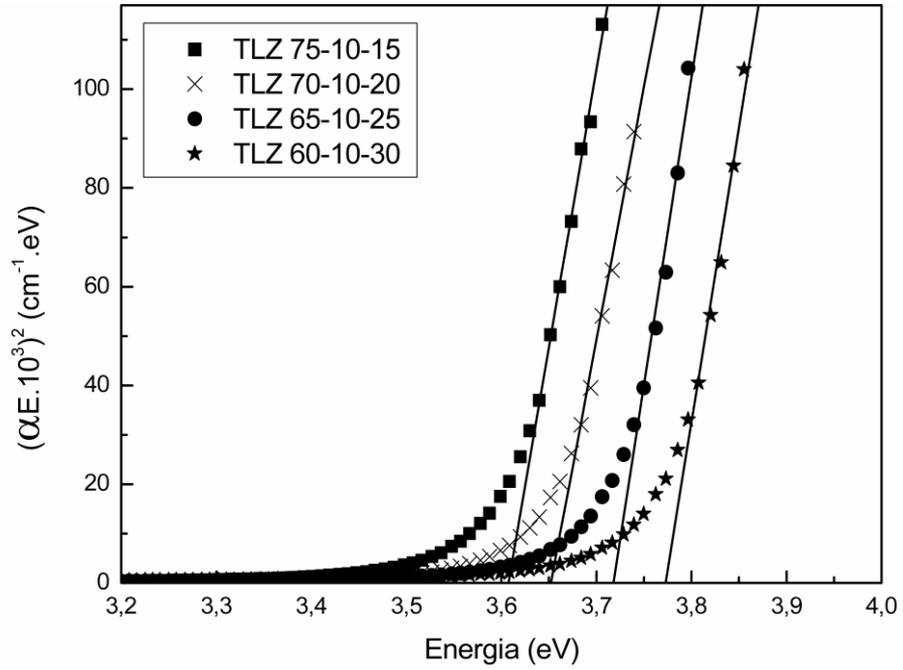
Fonte: O autor.

É possível verificar que com o aumento da substituição de TeO_2 por ZnO no sistema ocorre um deslocamento para o azul (*blue shift*) no comprimento de onda de corte do vidro, ou seja, está ocorrendo um aumento na janela de transmissão do vidro à medida que a composição segue para o centro do diagrama da Figura 13 (comportamento observado para as três linhas estudadas). Isso facilita a dopagem com íons, que emitam na região do visível.

4.4 DETERMINAÇÃO DA BANDA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA (ENERGIA DE GAP) E CAUDA DE URBACH

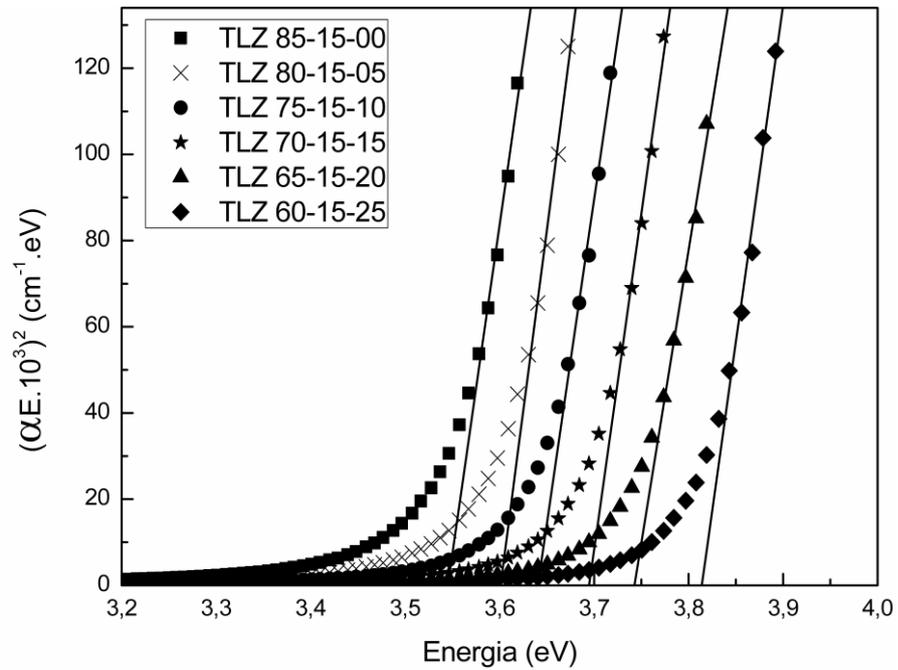
As figuras 21, 22 e 23 apresentam o gráfico de $(\alpha E)^{1/m} \times E$ com $m=1/2$ que foi obtido como melhor ajuste para o GL10, GL15 e GL20, respectivamente. Esse valor de ajuste sugere que o material tem transição permitida direta. O gráfico também inclui a regressão linear feita a partir dos pontos onde a absorção passa a ser linear. Com isso, extrapolando-se a reta obtida para $(\alpha E)^{1/m}=0$ é possível obter os valores de E_G de cada amostra.

Figura 21. Gráfico de $(\alpha E \cdot 10^3)^2$ em função da energia do fóton incidente para as amostras do GL10 (para $m=1/2$).



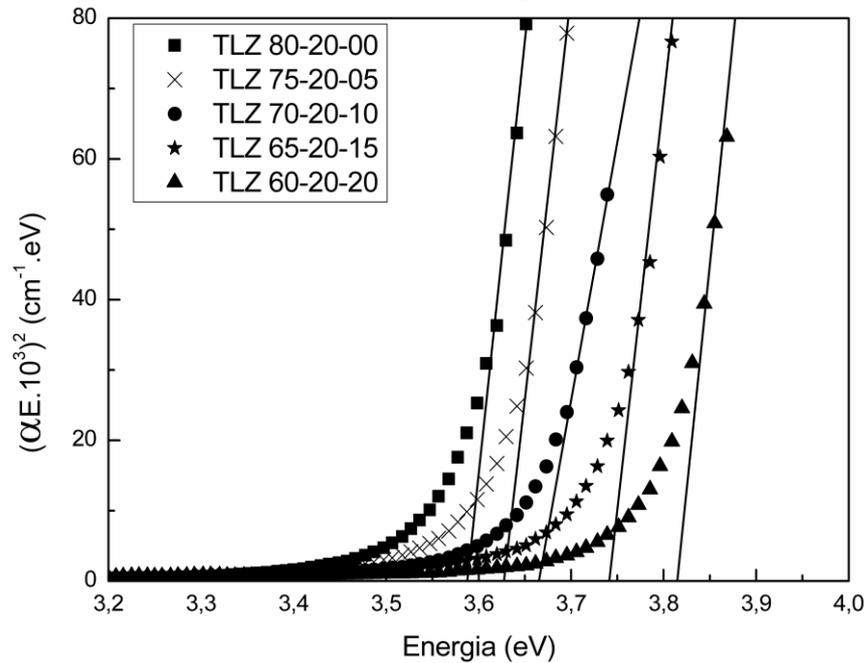
Fonte: O autor.

Figura 22. Gráfico de $(\alpha E \cdot 10^3)^2$ em função da energia do fóton incidente para as amostras do GL15 (para $m=1/2$).



Fonte: O autor.

Figura 23. Gráfico de $(\alpha E \cdot 10^3)^2$ em função da energia do fóton incidente para as amostras do GL20 (para $m=1/2$).



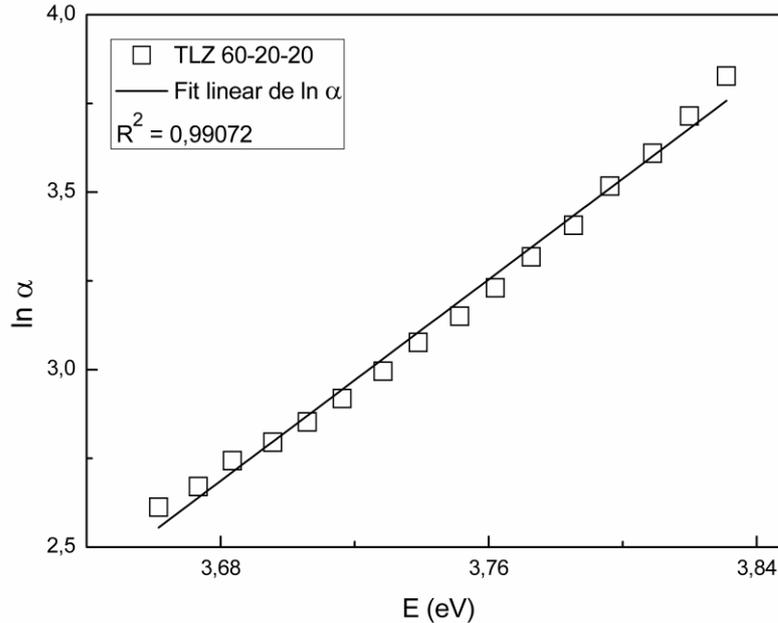
Fonte: O autor.

Analisando as figuras 21, 22 e 23, podemos verificar para os três grupos estudados que com a adição de ZnO a energia de *band gap* está aumentando: de aproximadamente 3,55-3,6 eV para 3,8 eV considerando uma análise geral para os grupos. Os resultados obtidos para E_G através da extrapolação da reta obtida na regressão linear para o caso de $(\alpha E)^{1/m}=0$ são apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Também, é possível notar nas Figuras 18, 19 e 20, uma região de comportamento exponencial, imediatamente anterior aos pontos utilizados para se fazer a regressão linear acima mencionada. A determinação da cauda de Urbach é feita traçando-se um gráfico $\ln \alpha \times \frac{E}{\Delta E}$ dessa região, sendo esta relação obtida a partir da Eq. (2). O termo $1/\Delta E$ que fornece o valor da cauda de Urbach nada mais é do que o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear desse gráfico. Lembrando que, o termo “cauda” é interpretado como sendo a largura dos estados localizados da banda. Em outras palavras, a extensão dessa cauda é uma medida da desordem no material [40].

A figura 24 mostra essa análise feita da região $\alpha \times E$, com um gráfico de $\ln \alpha \times E$ para amostra TLZ 60-20-20. A regressão linear deste gráfico nos fornece o coeficiente angular igual a $1/\Delta E$.

Figura 24. Gráfico de $\ln \alpha$ em função da energia do fóton incidente para amostra TLZ 60-20-20 do GL20.



Fonte: O autor.

O comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) se refere ao comprimento de onda a partir do qual a absorção óptica aumenta abruptamente [32] e a partir desse instante toda a luz incidente é absorvida pelo material. Tal comprimento de onda está associado à energia de *band gap* (E_G), necessária para conduzir um elétron da BV para BC.

As Tabelas 5, 6 e 7 trazem os dados numéricos obtidos para energia de *band gap* (E_G) a partir da regressão linear para as amostras do Grupo Lítio 10, 15 e 20, respectivamente. Também, traz seus respectivos valores de cauda de Urbach (ΔE) e os comprimentos de onda de corte (λ_{CUTOFF}). Pode-se ver um aumento significativo na E_G com a troca de TeO_2 por ZnO para os três grupos. Conseqüentemente, refletindo numa diminuição do comprimento de onda de corte.

Tabela 5. Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), cauda de Urbach (ΔE) e comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) para as amostras do GL10.

| AMOSTRAS | DADOS ÓPTICOS | | |
|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| | E_G (eV) | ΔE (eV) | λ_{CUTOFF} (nm) |
| TLZ 75-10-15 | $3,61 \pm 0,05$ | $0,14 \pm 0,02$ | 344 ± 5 |
| TLZ 70-10-20 | $3,65 \pm 0,07$ | $0,14 \pm 0,02$ | 340 ± 7 |
| TLZ 65-10-25 | $3,71 \pm 0,13$ | $0,15 \pm 0,03$ | 334 ± 11 |
| TLZ 60-10-30 | $3,77 \pm 0,11$ | $0,15 \pm 0,03$ | 329 ± 9 |

Fonte: O autor.

Tabela 6. Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), cauda de Urbach (ΔE) e comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) para as amostras do GL15.

| AMOSTRAS | DADOS ÓPTICOS | | |
|--------------|---------------|-----------------|--------------------------------|
| | E_G (eV) | ΔE (eV) | λ_{CUTOFF} (nm) |
| TLZ 85-15-00 | $3,5 \pm 0,1$ | $0,16 \pm 0,02$ | 350 ± 11 |
| TLZ 80-15-05 | $3,6 \pm 0,1$ | $0,15 \pm 0,02$ | 345 ± 11 |
| TLZ 75-15-10 | $3,6 \pm 0,1$ | $0,14 \pm 0,02$ | 341 ± 10 |
| TLZ 70-15-15 | $3,7 \pm 0,1$ | $0,13 \pm 0,02$ | 336 ± 9 |
| TLZ 65-15-20 | $3,7 \pm 0,1$ | $0,13 \pm 0,02$ | 332 ± 9 |
| TLZ 60-15-25 | $3,8 \pm 0,1$ | $0,13 \pm 0,02$ | 325 ± 10 |

Fonte: O autor.

Tabela 7. Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), cauda de Urbach (ΔE) e comprimento de onda de corte (λ_{CUTOFF}) para as amostras do GL20.

| AMOSTRAS | DADOS ÓPTICOS | | |
|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| | E_G (eV) | ΔE (eV) | λ_{CUTOFF} (nm) |
| TLZ 80-20-00 | $3,6 \pm 0,1$ | $0,13 \pm 0,02$ | 346 ± 10 |
| TLZ 75-20-05 | $3,62 \pm 0,04$ | $0,14 \pm 0,02$ | 342 ± 4 |
| TLZ 70-20-10 | $3,67 \pm 0,06$ | $0,14 \pm 0,02$ | 339 ± 6 |
| TLZ 65-20-15 | $3,74 \pm 0,01$ | $0,17 \pm 0,03$ | 332 ± 1 |
| TLZ 60-20-20 | $3,81 \pm 0,02$ | $0,14 \pm 0,02$ | 325 ± 2 |

Fonte: O autor.

De acordo com a literatura é conhecido que a troca de TeO_2 por ZnO num sistema vítreo diminui o valor de λ_{CUTOFF} , sendo esse comportamento obtido em 2010 por Kaur e colaboradores [32], que estudaram várias composições de vidros TeO_2 - ZnO e variando a porcentagem de ZnO de 18 a 35% em mol encontraram que o λ_{CUTOFF} diminuía de 365 para 350 nm.

O que destacamos é que, a existência do óxido modificador Li_2O no sistema, melhora a transmissão óptica nessa região em conjunto com o ZnO . O λ_{CUTOFF} para sistemas TeO_2 - Li_2O ou TeO_2 - ZnO se mostra mais elevado. Contudo, quando trabalhamos com o sistema ternário em questão esse valor diminui para até 329 nm (GL10) e 325 nm (GL15 e GL20), novamente denotando um aumento na janela de transmissão óptica na região do UV-Visível.

Quanto à cauda de Urbach, que fornece uma estimativa da desordem no sistema, vemos que o GL15 tem uma queda nos valores de ΔE o que mostra que a desordem na rede está diminuindo, ficando evidente com o aumento na estabilidade térmica desse grupo, que passou de 100°C para duas composições. Quanto ao GL10 e GL20, essa desordem fica estável com a adição de ZnO . A diferença é que para o GL10, essa desordem interfere menos na estabilidade térmica justamente por este grupo ter menos quantidade de Li_2O , o que facilita o trabalho do ZnO . Assim, temos composições com boa estabilidade térmica (TLZ 70-10-20: 98°C e TLZ 65-10-25: 100°C) o que reforça mais uma vez o potencial do ZnO em formar vidros teluretos estáveis [6, 29, 30]. Quanto ao GL20, nenhuma das composições teve ΔT acima de 90°C, o que mostra que devido à maior quantidade de Li_2O no grupo, o ZnO é menos eficiente no processo supracitado.

4.5 ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR

Os valores de índice de refração linear (n_0) foram obtidos através do experimento que mede o ângulo de Brewster conforme descrito na seção 3.2.4.

Os ângulos de Brewster obtidos para cada amostra dos grupos lítio 10, 15 e 20 com os seus valores de índice de refração linear (n_0) obtidos por meio da equação (3) são mostrados nas Tabelas 8, 9 e 10, respectivamente. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 594 nm.

Tabela 8. Ângulo de Brewster e valores de índice de refração linear (n_0) para amostras TLZ do grupo lítio 10.

| AMOSTRAS (% em mol) | | | Θ_B (°) | n_0 |
|---------------------|-------------------|-----|----------------|-------------|
| TeO ₂ | Li ₂ O | ZnO | | |
| 75 | 10 | 15 | 63,86 ± 0,05 | 2,04 ± 0,01 |
| 70 | 10 | 20 | 63,56 ± 0,05 | 2,01 ± 0,01 |
| 65 | 10 | 25 | 63,46 ± 0,05 | 2,00 ± 0,01 |
| 60 | 10 | 30 | 62,98 ± 0,05 | 1,96 ± 0,01 |

Fonte: O autor.

Tabela 9. Ângulo de Brewster e valores de índice de refração linear (n_0) para amostras TLZ do grupo lítio 15.

| AMOSTRAS (% em mol) | | | Θ_B (°) | n_0 |
|---------------------|-------------------|-----|----------------|-------------|
| TeO ₂ | Li ₂ O | ZnO | | |
| 85 | 15 | 00 | 64,34 ± 0,05 | 2,08 ± 0,01 |
| 80 | 15 | 05 | 64,08 ± 0,05 | 2,06 ± 0,01 |
| 75 | 15 | 10 | 63,89 ± 0,05 | 2,04 ± 0,01 |
| 70 | 15 | 15 | 63,77 ± 0,05 | 2,00 ± 0,01 |
| 65 | 15 | 20 | 63,03 ± 0,05 | 1,97 ± 0,01 |
| 60 | 15 | 25 | 62,8 ± 0,05 | 1,95 ± 0,01 |

Fonte: O autor.

Tabela 10. Ângulo de Brewster e valores de índice de refração linear (n_0) para amostras TLZ do grupo lítio 20.

| AMOSTRAS (% em mol) | | | Θ_B (°) | n_0 |
|---------------------|-------------------|-----|----------------|-------------|
| TeO ₂ | Li ₂ O | ZnO | | |
| 80 | 20 | 00 | 63,83 ± 0,05 | 2,04 ± 0,01 |
| 75 | 20 | 05 | 63,5 ± 0,05 | 2,01 ± 0,01 |
| 70 | 20 | 10 | 63,11 ± 0,05 | 1,97 ± 0,01 |
| 65 | 20 | 15 | 62,91 ± 0,05 | 1,95 ± 0,01 |
| 60 | 20 | 20 | 62,71 ± 0,05 | 1,94 ± 0,01 |

Fonte: O autor.

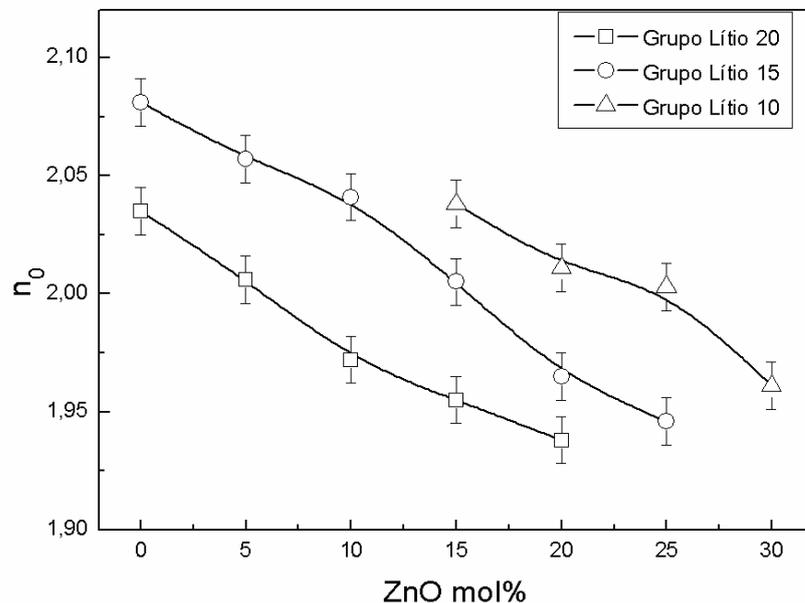
Para o sistema TLZ estudado, vemos que em todos os grupos há um decréscimo no valor do índice de refração com a substituição de TeO₂ por ZnO. No

GL10, o valor de n_0 varia de 2,04 (TLZ 75-10-15) para 1,96 (TLZ 60-10-30); no GL15 decresce de 2,08 (TLZ 85-15-00) para 1,95 (TLZ 60-15-25); enquanto que no GL20 o valor altera de 2,04 (TLZ 80-20-00) para 1,94 (TLZ 60-20-20). Mesmo ocorrendo essa queda no valor de índice de refração podemos constatar que a adição de ZnO ainda mantém os valores de n_0 consideravelmente altos. De modo geral, 9 das 15 amostras estudadas tem n_0 igual ou superior a 2.

Isso confirma uma característica vantajosa dos vidros teluretos que é o seu alto índice de refração linear [7], que mesmo em composições com altas concentrações de óxidos modificadores [6], metais de transição [7] ou óxidos como BaO e SrO [47] mantém os valores de n_0 próximos ou acima de 2. No sistema TLZ estudado isso também foi observado, por exemplo, através da amostra TLZ 65-10-25, que mesmo com uma alta quantidade de ZnO, mostrou $n_0=2$.

A Figura 25 mostra o comportamento do índice de refração linear em função da quantidade de ZnO adicionado ao sistema.

Figura 25. Índice de refração linear (n_0) obtido para as amostras do GL10, GL15 e GL20. Os valores estão colocados em termos da adição molar de ZnO.



Fonte: O autor.

Nota: A linha entre os pontos são apenas guias visuais.

Sendo assim, podemos ressaltar que esse comportamento agregado a uma boa estabilidade térmica e a uma boa janela de transmissão óptica é essencial para escolha de uma base vítrea para trabalhos futuros com íons opticamente ativos, por exemplo.

4.6 POLARIZABILIDADE DO ÍON ÓXIDO

A polarizabilidade do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) representa o estado de polarizabilidade de um íon óxido médio na matriz vítrea e sua capacidade para doar elétrons para cátions vizinhos. Um aumento na polarizabilidade do íon óxido significa uma capacidade mais forte de doação de elétrons do íon óxido e vice-versa [48].

As Tabelas 11, 12 e 13 mostram os valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras dos grupos lítio 10, 15 e 20, respectivamente. O valor de $\alpha_{O^{2-}}$ foi calculado através da Eq. (4).

Tabela 11. Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras do GL10.

| AMOSTRAS | DADOS ÓPTICOS | | | | | |
|--------------|---------------|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|---|
| | E_G (eV) | n_0 | ρ (g/cm ³) | M (g/mol) | V_M (cm ³ /mol) | $\alpha_{O^{2-}}$ (n_0) (Å ³) |
| TLZ 75-10-15 | 3,61 ± 0,05 | 2,04 ± 0,01 | 5,22 ± 0,001 | 134,897 | 25,842 | 2,292 ± 0,005 |
| TLZ 70-10-20 | 3,65 ± 0,07 | 2,01 ± 0,01 | 5,174 ± 0,001 | 130,986 | 25,316 | 2,283 ± 0,005 |
| TLZ 65-10-25 | 3,7 ± 0,1 | 2,00 ± 0,01 | 5,155 ± 0,001 | 127,076 | 24,651 | 2,296 ± 0,005 |
| TLZ 60-10-30 | 3,77 ± 0,09 | 1,96 ± 0,01 | 5,127 ± 0,003 | 123,165 | 24,023 | 2,246 ± 0,005 |

Fonte: O autor.

Tabela 12. Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras do GL15.

| AMOSTRAS | DADOS ÓPTICOS | | | | | |
|--------------|---------------|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|---|
| | E_G (eV) | n_0 | ρ (g/cm ³) | M (g/mol) | V_M (cm ³ /mol) | $\alpha_{O^{2-}}$ (n_0) (Å ³) |
| TLZ 85-15-00 | 3,5 ± 0,1 | 2,08 ± 0,01 | 5,164 ± 0,001 | 140,142 | 27,138 | 2,326 ± 0,005 |
| TLZ 80-15-05 | 3,6 ± 0,1 | 2,06 ± 0,01 | 5,125 ± 0,001 | 136,232 | 26,582 | 2,318 ± 0,005 |
| TLZ 75-15-10 | 3,6 ± 0,1 | 2,04 ± 0,01 | 5,08 ± 0,001 | 132,321 | 26,047 | 2,329 ± 0,005 |
| TLZ 70-15-15 | 3,7 ± 0,1 | 2,00 ± 0,01 | 5,047 ± 0,001 | 128,411 | 25,443 | 2,342 ± 0,005 |
| TLZ 65-15-20 | 3,7 ± 0,1 | 1,97 ± 0,01 | 5,011 ± 0,001 | 124,500 | 24,845 | 2,250 ± 0,005 |
| TLZ 60-15-25 | 3,8 ± 0,1 | 1,95 ± 0,01 | 4,976 ± 0,001 | 120,590 | 24,234 | 2,248 ± 0,005 |

Fonte: O autor.

Tabela 13. Valores obtidos para energia de *band gap* (E_G), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_M) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras do GL20.

| AMOSTRAS | DADOS ÓPTICOS | | | | | |
|--------------|---------------|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|---|
| | E_G (eV) | n_0 | ρ (g/cm ³) | M (g/mol) | V_M (cm ³ /mol) | $\alpha_{O^{2-}}$ (n_0) (Å ³) |
| TLZ 80-20-00 | 3,6 ± 0,1 | 2,04 ± 0,01 | 4,992 ± 0,002 | 133,656 | 26,774 | 2,305 ± 0,005 |
| TLZ 75-20-05 | 3,62 ± 0,04 | 2,01 ± 0,01 | 4,942 ± 0,001 | 129,746 | 26,254 | 2,291 ± 0,005 |
| TLZ 70-20-10 | 3,67 ± 0,06 | 1,97 ± 0,01 | 4,907 ± 0,001 | 125,835 | 25,644 | 2,257 ± 0,005 |
| TLZ 65-20-15 | 3,74 ± 0,01 | 1,95 ± 0,01 | 4,854 ± 0,001 | 121,925 | 25,118 | 2,268 ± 0,005 |
| TLZ 60-20-20 | 3,81 ± 0,02 | 1,94 ± 0,01 | 4,794 ± 0,001 | 118,014 | 24,617 | 2,284 ± 0,005 |

Fonte: O autor.

A literatura traz que em sistemas binários TeO_2 -ZnO e TeO_2 -Li₂O a polarizabilidade eletrônica média do íon óxido diminui com o aumento do segundo óxido [44], e esse mesmo comportamento pode ser visto para o sistema ternário estudado.

Tanto para o GL10 quanto para o GL15 podemos ver que a polarizabilidade do íon óxido inicialmente oscila até 25% ZnO (para GL10) e 15% ZnO (para GL15) e depois decresce. Fisicamente, pode ser explicado no sentido de uma queda no poder de doação de elétrons dos íons óxidos ou em outras palavras, há uma maior dificuldade de promover elétrons da BV para BC, o que explica o aumento de E_G e a queda no índice de refração para estes dois grupos. Esse comportamento aqui obtido entre $\alpha_{O^{2-}}$, n_0 e E_G é encontrado também na literatura para várias composições de vidros óxidos [43, 44, 49] onde $\alpha_{O^{2-}}$ e n_0 são diretamente proporcionais, enquanto que E_G é inversamente proporcional aos dois.

Já para o GL20 o comportamento é distinto, primeiramente temos uma queda no valor de $\alpha_{O^{2-}}$ até 10% de ZnO e depois os valores aumentam. Isso pode ser explicado através dos dados de DSC, considerando que para esse grupo ocorre uma queda mais acentuada de ΔT , onde com o aumento 15 para 20% de ZnO, o valor de ΔT diminui de 90 para 54°C. Tal comportamento mostra que a partir de 15%, o ZnO deixa de aumentar a conectividade na rede devido a saturação dos seus efeitos e assim, a rede perde estabilidade, como reflexo temos um aumento no

valor de $\alpha_{O^{2-}}$, o que significa uma maior capacidade de doação de elétrons do íon óxido [48].

Contudo, o comportamento deste grupo não concorda com E_G uma vez que é conhecido que a polarizabilidade de um sistema aumenta se a quantidade de NBOs do mesmo também aumentar e vice-versa [15, 50, 51], mas como consequência a E_G deveria diminuir, o que não ocorre aqui. Sendo assim, uma outra forma de explicar isso é através do decréscimo na força de ligação simples média do material. Tal medida se refere à média da força de ligação entre ligações simples do material, como uma ligação entre zinco e oxigênio (Zn–O), por exemplo.

Dimitrov e Komatsu [48] colocam que o decréscimo nessa força pode ser atribuído a formação de NBOs ou outras ligações com maior ionicidade tais como La–O, Pb–O ou mesmo Zn–O no caso do sistema aqui estudado, o que aumentaria a polarizabilidade do íons óxidos. Como a energia de *band gap* para esse grupo não está diminuindo sabemos que não está ocorrendo formação de NBOs, e, portanto, o aumento da polarizabilidade no GL20 se deve a formação de mais ligações simples Zn–O.

Isso não ocorre nos grupos GL10 e GL15 porque são grupos com menores quantidades de óxido modificador, o que facilita ao zinco se ligar a átomos de telúrio e mesmo criar unidades $Zn_2Te_3O_8$ o que aumenta a conectividade da rede vítrea. Em compensação, no GL20, o próprio fato de existir maior quantidade de Li_2O acaba corroborando para quebrar uma maior quantidade de unidades TeO_4 ; para as composições com 80, 75 e 70% em mol de TeO_2 , o GL20 mostra decréscimo na polarizabilidade em virtude de ainda haver quantidade suficiente de telúrio no sistema que se conecte a átomos de zinco e fortaleça a estrutura. Porém, quando as composições apresentam 65 e 60% em mol de TeO_2 , a polarizabilidade então aumenta indicando que o Li_2O intensifica sua atuação nas unidades de TeO_4 , gerando mais falhas na rede e dificultando o zinco de criar estruturas $Zn_2Te_3O_8$, sendo que o mesmo então passa a formar apenas ligações simples. Esse mesmo comportamento de aumento da polarizabilidade em função do decréscimo na força de ligação simples média do material é também citado em vidros Bi_2O_3 - B_2O_3 , ZnO- Bi_2O_3 - B_2O_3 , Li_2O - B_2O_3 - SiO_2 , Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 e K_2O - B_2O_3 - SiO_2 [52].

A diminuição na força de ligação simples média vista a partir de certa quantidade de ZnO adicionada no GL20, sugerindo um início de enfraquecimento

das ligações químicas na rede vítrea, também concorda com os resultados DSC, que mostram um decréscimo na estabilidade térmica da amostra TLZ 65-20-15 para TLZ 60-20-20.

O que pode ser concluído é que, esse efeito visto no GL20 tanto do ponto de vista óptico quanto térmico, sustenta o fato de o ZnO começar a mudar seu comportamento, de formador para modificador de rede. Quanto aos GL10 e GL15, esses mostram resultados satisfatórios, com diminuição da polarizabilidade, aumento da energia de *band gap* bem como aumento da estabilidade térmica, o que coloca o ZnO como formador de rede para esses dois grupos.

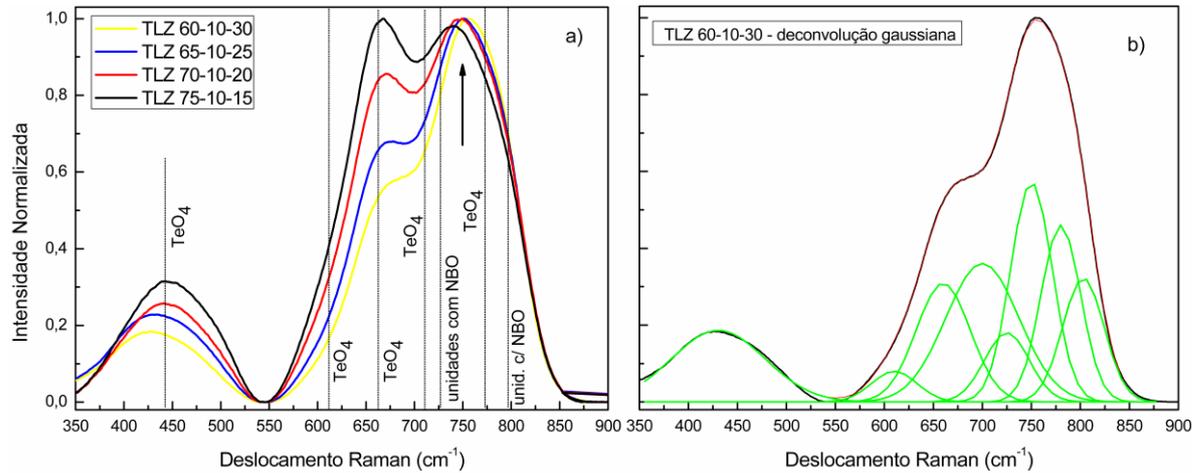
4.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O estudo estrutural por Espectroscopia Raman foi feito através da análise dos modos vibracionais relacionados ao material. Com relação ao TeO_2 utilizamos cinco bandas bem características (450, 611, 660, 716 e 773 cm^{-1} [20, 23, 24]) que se referem aos modos vibracionais de TeO_4 sem NBO. Levando em conta a adição de Li_2O no sistema, há uma diminuição das intensidades relacionadas às vibrações de TeO_4 em contra partida da geração de novos modos vibracionais devido as estruturas TeO_{3+1} e TeO_3 . Neste caso, foram associadas mais duas bandas em 725 e 798 cm^{-1} referentes às moléculas de Li_2TeO_3 que contribuem com as vibrações de unidades TeO_{3+1} e TeO_3 [20, 25]. A consideração dessas bandas, portanto, deve ser vista como diretamente relacionada à criação de NBOs devido ao “poder modificador do Lítio”. Com relação ao ZnO, é conhecido que sua adição em vidros teluretos constitui uma banda que aparece na região de 735-760 cm^{-1} [30, 33, 34].

Abaixo as Figuras 26a, 27a e 28a mostram o espectro Raman obtido para todas as amostras do GL10, GL15 e GL20, respectivamente, na região de 350 a 900 cm^{-1} utilizada para análise. Adotaram-se sete bandas para fazer a análise de amostras que não contém ZnO (5 bandas referentes aos modos vibracionais do TeO_2 puro e 2 referentes aos modos vibracionais de Li_2TeO_3 ligados a adição de Li_2O). Já, as outras composições, foram analisadas com oito bandas, considerando além das sete mencionadas, mais uma banda na região 735-760 cm^{-1} referente à

adição do óxido de zinco. Já as Figuras 26b, 27b e 28b trazem exemplos das deconvoluções gaussianas feitas nos espectros Raman analisados.

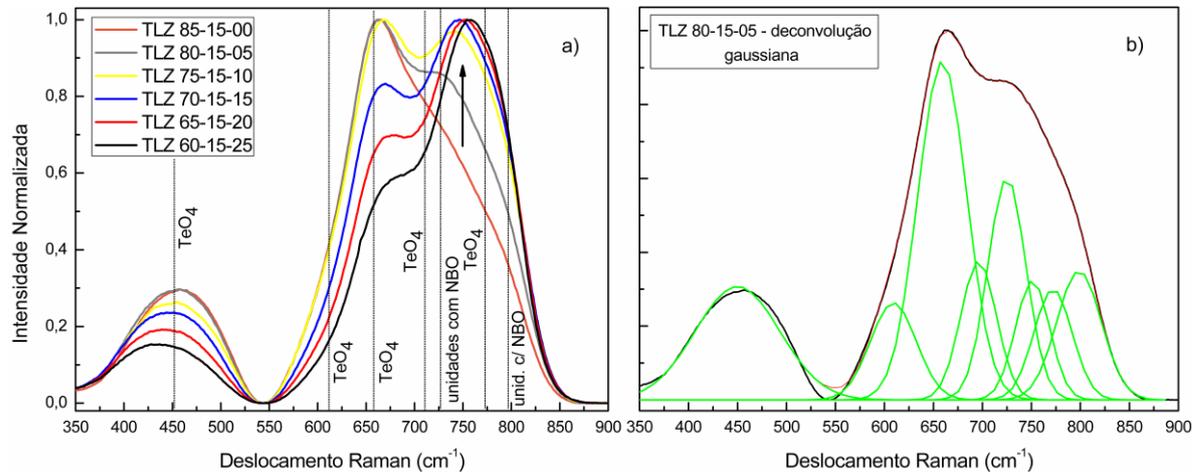
Figura 26. a) Espectro Raman obtido para as amostras do GL10. b) Exemplo da deconvolução gaussiana para a amostra TLZ 60-10-30.



Fonte: O autor.

Nota: A seta na letra a indica modo vibracional do ZnO.

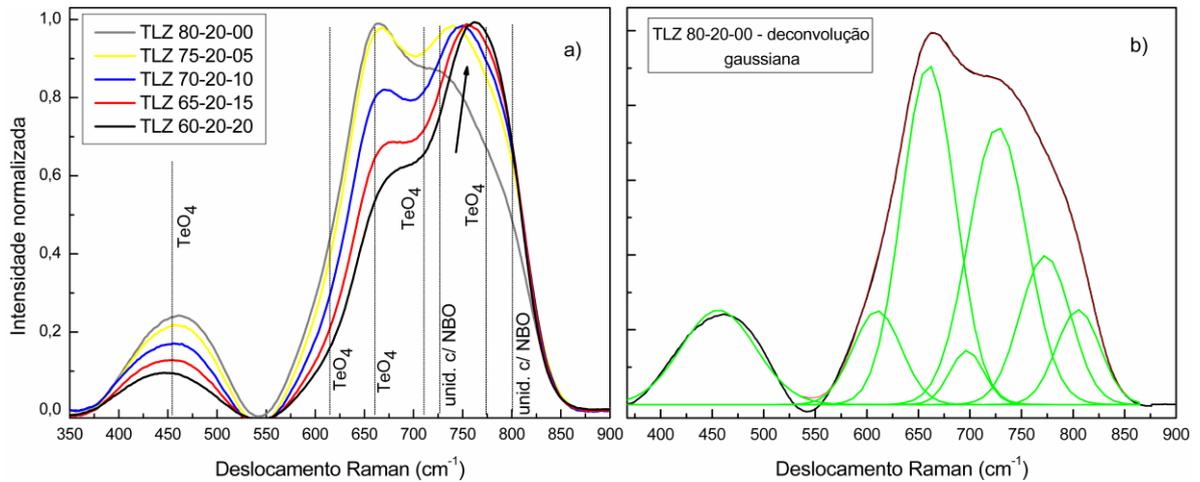
Figura 27. a) Espectro Raman obtido para as amostras do GL15. b) Exemplo da deconvolução gaussiana para a amostra TLZ 80-15-05.



Fonte: O autor.

Nota: A seta na letra a indica modo vibracional do ZnO.

Figura 28. a) Espectro Raman obtido para as amostras do GL20. b) Exemplo da deconvolução gaussiana para a amostra TLZ 80-20-00.



Fonte: O autor.

Nota: A seta na letra a indica modo vibracional do ZnO.

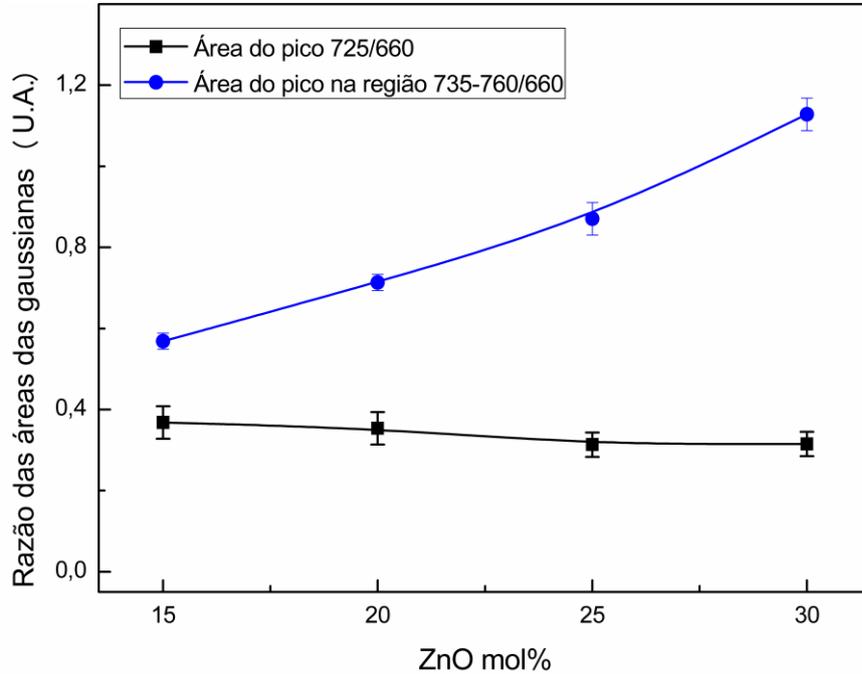
De acordo com as figuras 26a, 27a e 28a podemos verificar que as bandas em 450, 611 e 660 cm^{-1} decrescem em intensidade com a adição de ZnO enquanto que a banda na região em 735-760 cm^{-1} aumenta em intensidade o que já era esperado pela própria adição de ZnO. Contudo, para uma análise mais completa do comportamento de cada grupo foi necessário efetuar uma deconvolução gaussiana nos gráficos de espectro Raman obtidos (como mostram os exemplos nas Figuras 26b, 27b e 28b).

Essa deconvolução leva em conta as mesmas bandas que citamos anteriormente para análise, ou seja, para amostras sem ZnO a deconvolução foi feita com 7 (sete) bandas: 450, 611, 660, 716, 773 cm^{-1} (TeO_2) e 725 e 798 cm^{-1} (Li_2TeO_3); e para composições com ZnO a deconvolução foi feita com 8 (oito) bandas: as sete mencionadas mais uma banda na região de 735-760 cm^{-1} referente ao modo vibracional de ZnO.

A fim de reforçar o que já foi visto nos resultados de DSC e absorção óptica, ou seja, que ocorre um aumento de conectividade na rede vítrea e assim a quantidade de NBOs está diminuindo em função da criação de unidades $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ (que implicam em um aumento de intensidade no modo vibracional relacionado ao ZnO), fizemos a análise das áreas das bandas de 660 cm^{-1} (unidades de TeO_4), 725 cm^{-1} (Li_2TeO_3 que indica a existência de NBOs) e da banda na região de 735-760 cm^{-1} (relacionada ao ZnO). As figuras 29, 30 e 31, mostram essa análise através da

razão das áreas obtidas por deconvolução gaussiana das bandas 725 e 660 cm^{-1} e, das bandas em 735-760 e 660 cm^{-1} , para os GL10, GL15 e GL20, respectivamente.

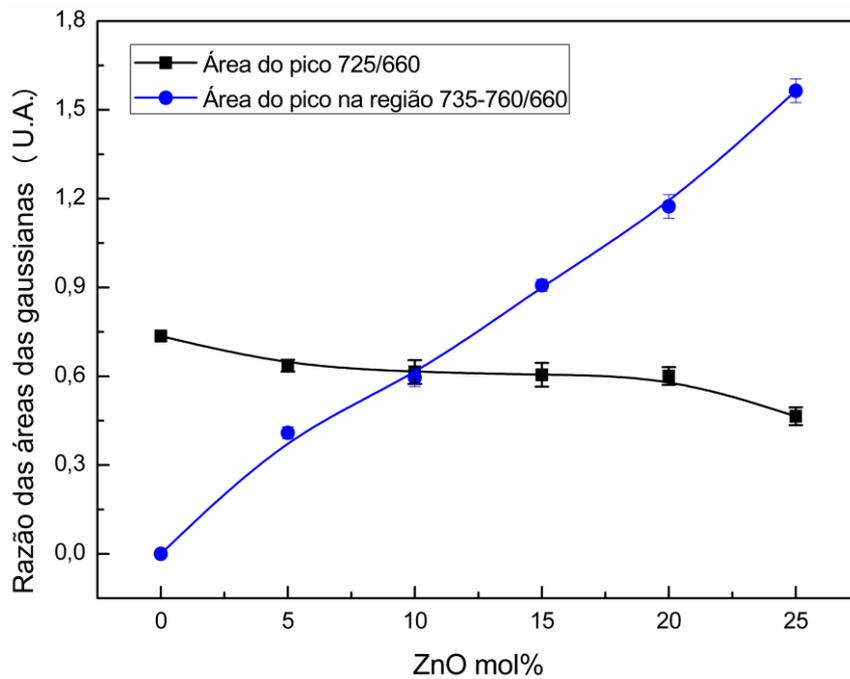
Figura 29. Razão das áreas das gaussianas para GL10.



Fonte: O autor.

Nota: A linha entre os pontos são apenas guias visuais.

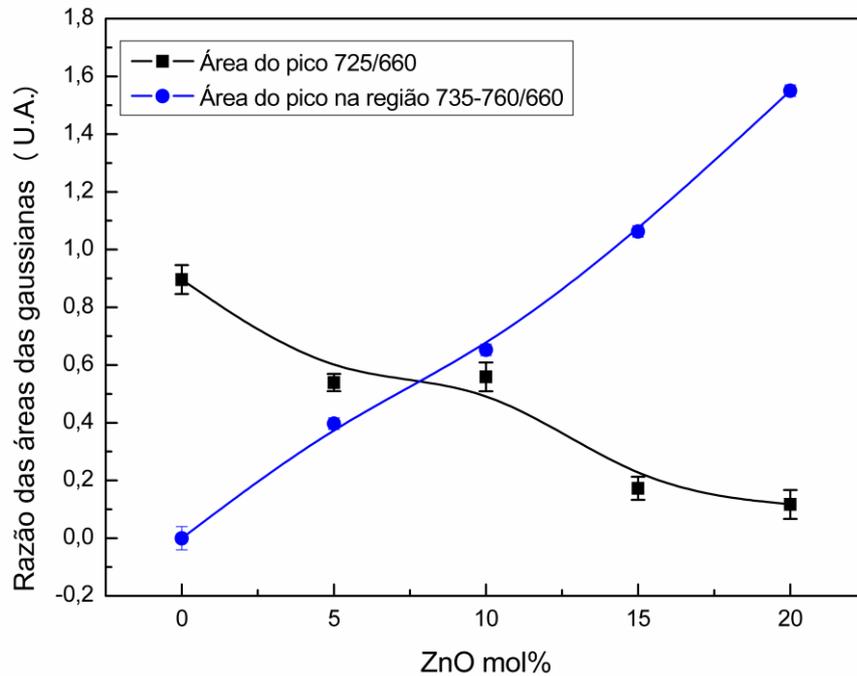
Figura 30. Razão das áreas das gaussianas para GL15.



Fonte: O autor.

Nota: A linha entre os pontos são apenas guias visuais.

Figura 31. Razão das áreas das gaussianas para GL20.



Fonte: O autor.

Nota: A linha entre os pontos são apenas guias visuais.

O que podemos comprovar através do comparativo das áreas das Figuras 29, 30 e 31, é que a razão entre as bandas 725 e 660 cm^{-1} diminui com a adição de ZnO para os três grupos, o que implica assim em uma atenuação na intensidade da banda de 725 cm^{-1} , que, como consequência, explica a diminuição na quantidade de NBOs. Com relação à razão entre as bandas da região $735\text{-}760$ e 660 cm^{-1} é possível ver um aumento considerável nessa taxa, justamente pela intensificação da banda do ZnO em relação a banda do TeO_4 em 660 cm^{-1} e isso reforça a ideia da criação de unidades $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. A diminuição de NBOs pode ser explicada através dessas unidades ou moléculas $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, que são criadas com a adição de ZnO na rede e são compostas por uma unidade de TeO_4 e duas de TeO_{3+1} [29, 30]. A consequência disso é a atuação dessas unidades como mediadoras do processo de conversão de NBOs em BOs, aumentando assim a conectividade da rede vítrea. Do ponto de vista das unidades estruturais de vidros teluretos o que ocorre é a conversão de unidades de TeO_3 em TeO_{3+1} e TeO_4 , o que implica em mais oxigênios fazendo ligação entre unidades estruturais da rede.

Voltando a análise dos espectros Raman, pode-se notar que à medida que TeO_2 é substituído por ZnO ocorre um deslocamento da banda característica do ZnO, de 735 para 760 cm^{-1} o que está de acordo com a literatura [30, 33]. Levando

em conta a diminuição na intensidade das bandas em 450, 611 e também 660 cm^{-1} o que sugerimos, é que muitas unidades de TeO_4 que vibravam nessas regiões, passem a vibrar na região criada pela adição de ZnO.

Sendo assim, é possível ver uma mudança estrutural na rede de vidros teluretos TLZ, mostrando uma forte influência do ZnO com o aumento da sua concentração, como também, a intensificação da banda de 735-760 cm^{-1} , o que está de acordo com a literatura [30, 32, 33, 34, 53], sendo que esta região acima citada que não aparece em um vidro binário $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, é de suma importância para compreender o papel do ZnO no sistema vítreo estudado.

Por fim, esses resultados também concordam com a polarizabilidade obtida para os GL10 e GL15. Isso porque é conhecido que se a quantidade de NBOs num sistema diminui a polarizabilidade média do mesmo também deve diminuir [15, 50, 51] uma vez que, existem menos oxigênios livres e/ou desconectados na rede. Essa mesma diminuição de NBOs, também fica comprovada pelo aumento da energia de *band gap* das amostras com a adição de ZnO, obtido através das medidas de absorção óptica no UV-Vis, o que reflete ainda na obtenção de uma rede vítrea com maior estabilidade térmica, comprovado através dos resultados de DSC.

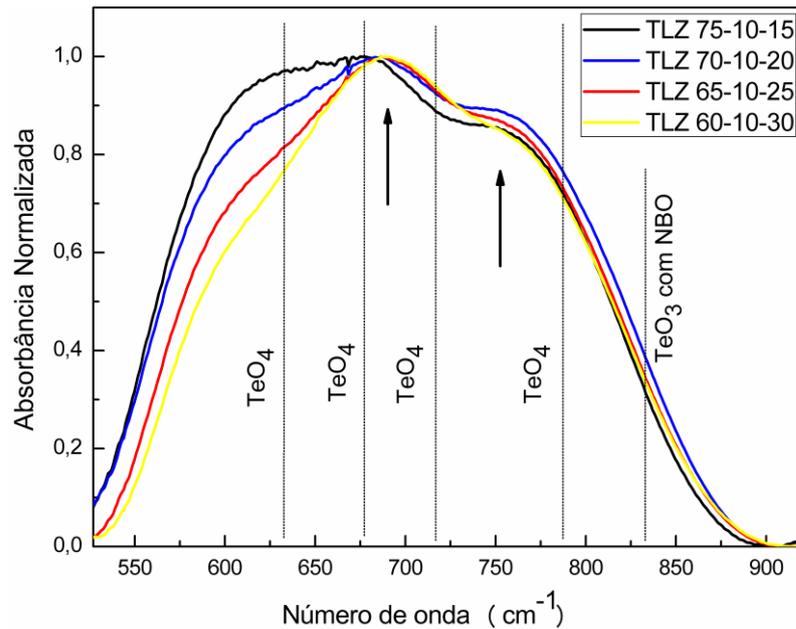
4.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para o estudo estrutural através das medidas de FTIR, adotamos uma análise similar a feita com os dados de Espectroscopia Raman. É conhecido que um vidro TeO_2 possui 4 modos vibracionais de FTIR característicos em 635, 675, 714 e 780 cm^{-1} todos relacionados a unidades de TeO_4 [26, 27]. Chowdari e colaboradores mostraram em seu trabalho que em 830 cm^{-1} existe um modo vibracional relacionado a unidades de TeO_3 com NBO [28]. Portanto, esse modo vibracional é essencial na interpretação da estrutura, uma vez que é uma consequência da ação do óxido modificador Li_2O que quebra unidades de TeO_4 e gera unidades de TeO_3 e NBOs na rede vítrea.

Com relação à adição de ZnO num vidro telureto, duas bandas de absorção são bem conhecidas, uma em 685 cm^{-1} [30] e outra em 750-760 cm^{-1} [26, 30].

Devemos destacar que essas bandas estão relacionadas às vibrações das ligações de zinco que estão nas moléculas $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ que, portanto, abrangem os modos vibracionais do ZnO. As Figuras 32, 33 e 34 mostram os espectros de FTIR obtidos para as amostras do GL10, GL15 e GL20, respectivamente, sendo que a região analisada foi de 520 a 920 cm^{-1} .

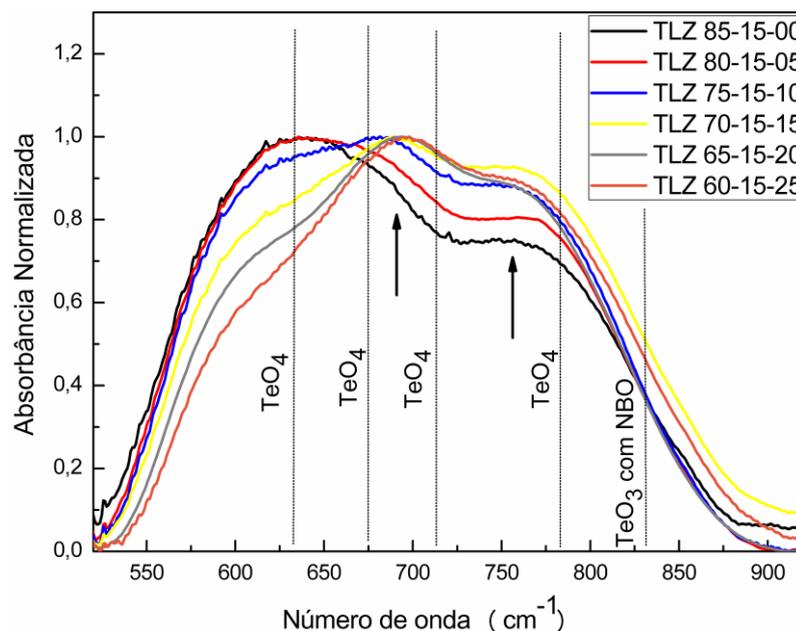
Figura 32. FTIR para as amostras do grupo lítio 10.



Fonte: O autor.

Nota: As setas indicam modos vibracionais do ZnO.

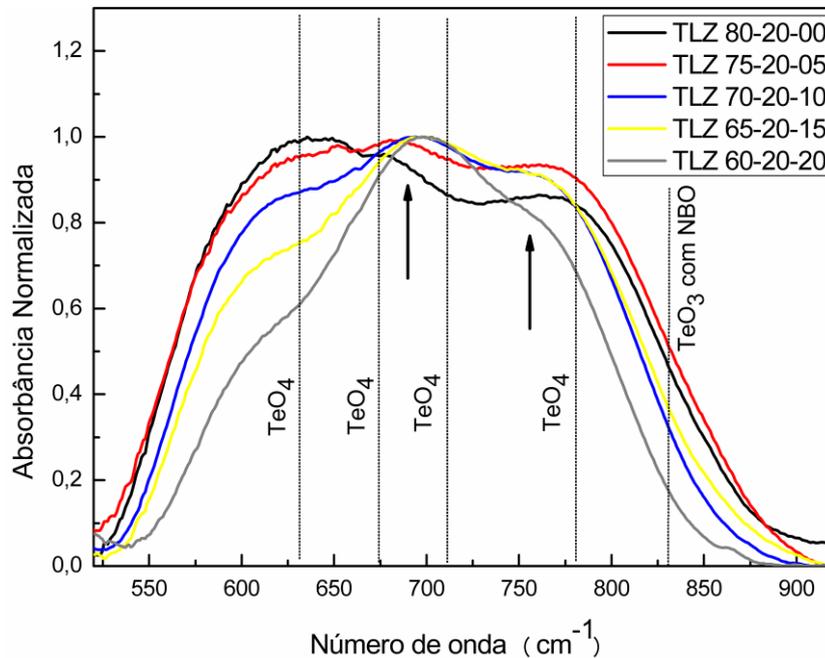
Figura 33. FTIR para as amostras do grupo lítio 15.



Fonte: O autor.

Nota: As setas indicam modos vibracionais do ZnO.

Figura 34. FTIR para as amostras do grupo lítio 20.



Fonte: O autor.

Nota: As setas indicam modos vibracionais do ZnO.

Em 1983, Dimitriev e colaboradores [26] concluíram que vidros que continham unidades simétricas de TeO_4 equivaliam a um máximo em 670 cm^{-1} e um ombro em 635 cm^{-1} , enquanto que vidros contendo unidades de TeO_4 deformadas correspondiam a um ombro em 670 cm^{-1} e um máximo em 635 cm^{-1} . Devido à ação modificadora do Li_2O , verificamos que tal ação deforma unidades de TeO_4 e dá ao sistema o segundo comportamento colocado acima (máximo em 635 cm^{-1} e um ombro em 670 cm^{-1}). Isso foi exatamente o encontrado para os grupos GL15 e GL20 que mostram intensidade maior na banda de 635 cm^{-1} e uma intensidade menor, considerada como ombro, na banda de 675 cm^{-1} .

Com a diminuição na quantidade de Li_2O no sistema, o esperado é que as intensidades dessas bandas tendam a se inverter segundo o mesmo Dimitriev [26], justamente pela existência de mais unidades simétricas do que deformadas de TeO_4 , deformação que é causada pelo óxido modificador. Tal comportamento foi verificado para as amostras do GL10 com a banda em 675 cm^{-1} um pouco mais intensa do que em 635 cm^{-1} .

A adição de ZnO ao sistema, que é o foco da nossa análise, também é visível e as regiões onde isso ocorre estão representadas por setas. No GL10 e GL15 é

possível ver que há um aumento nas duas regiões relacionadas aos modos vibracionais do zinco (685 e 750 cm^{-1} [26, 30]) o que comprova o aumento da concentração de ZnO, tal resultado complementa o obtido por Espectroscopia Raman que também mostrou um aumento na intensidade da banda relacionada as vibrações das ligações de zinco. O GL20 será discutido mais à frente.

Com o aumento na quantidade de ZnO nos GL10 e GL15, o número de moléculas $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ também tende a aumentar, lembrando que essa molécula contém uma bipirâmide trigonal de TeO_4 e duas pirâmides trigonais de TeO_{3+1} [29, 30]. Tal aumento nessas moléculas pode ser explicado com a ação de NBOs de unidades TeO_3 estarem sendo reconectados à rede, ou seja, voltando a interligar unidades e causando a conversão de unidades TeO_3 em TeO_{3+1} e TeO_4 .

A queda acentuada na intensidade da banda em 635 cm^{-1} referente a unidades de TeO_4 como também, a diminuição na banda de 830 cm^{-1} referente a unidades de TeO_3 com NBO comprova isso. A queda na banda de 830 cm^{-1} mostra que a quantidade de NBOs diminui, refletindo em uma rede mais polimerizada, o que foi visto através dos resultados de DSC com um aumento na estabilidade térmica das amostras. Quanto a banda em 635 cm^{-1} , uma parcela de unidades de TeO_4 passa a vibrar na região característica dos modos vibracionais do $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ (685 e 750 cm^{-1}) enquanto que outra parcela, logicamente, deixa de existir visto que ocorre a diminuição na concentração de TeO_2 das composições em função da adição de ZnO.

O GL20 tem um comportamento distinto dos outros dois grupos. Com a adição de até 5% ZnO há um aumento na banda de 750 cm^{-1} , com 10 e 15% há uma leve queda, mas na composição com 20% de ZnO (TLZ 60-20-20) a intensidade dessa banda diminui drasticamente, sugerindo que a menor quantidade de TeO_2 disponível na rede e a quantidade considerável de Li_2O presente, tende a dificultar o papel do zinco. Contudo, isso não configura um aumento nos NBOs até porque a energia de *band gap* continua aumentando e, também, porque o modo vibracional do $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ em 685 cm^{-1} continua intenso.

Na realidade, o que podemos constatar com relação ao grupo GL20, é que a quantidade de NBOs está diminuindo devido a queda de intensidade na banda de 830 cm^{-1} , refere a unidades de TeO_3 com NBO, o que sustenta o aumento em E_G . Por outro lado, não se deve esquecer que mesmo com o decréscimo na quantidade

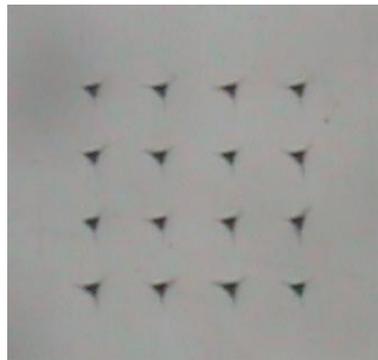
(ou não criação) de NBOs, a força de ligação simples média desse grupo está diminuindo dando indícios de enfraquecimento da estrutura vítrea (já vistos também por DSC).

Nesse sentido, vemos que o GL10 e GL15 se comportam de modo mais estável com a adição de ZnO do que o GL20. Somando-se a isso, o comportamento visto nas medidas de absorção óptica no UV-Vis e os resultados de DSC, é possível colocar os grupos GL10 e GL15 como os mais aptos para serem escolhidos como matriz vítrea para dopagem com íons opticamente ativos.

4.9 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

A fim de compreender as propriedades mecânicas do sistema TLZ estudado, obtivemos os dados de dureza (H) e módulo elástico (E) das amostras dos grupos GL15 e GL20 a partir das indentações efetuadas nas mesmas. A Figura 35 traz uma imagem da amostra TLZ 85-15-00 logo após a indentação ter sido feita. A ponta utilizada foi a Berkovich.

Figura 35. Matriz 4x4 de nanoindentação feita na amostra TLZ 85-15-00 com carga máxima de 200 mN em 9 ciclos por indentação.

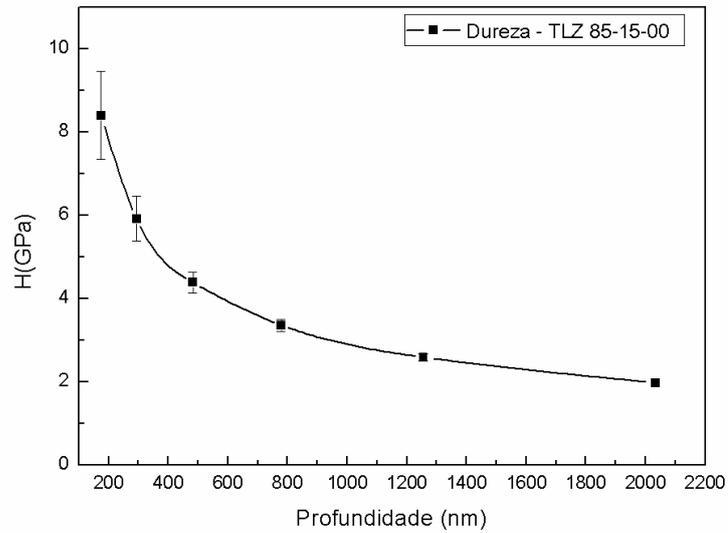


Fonte: O autor.

Nota: O espaçamento entre as indentações foi de 100 μm .

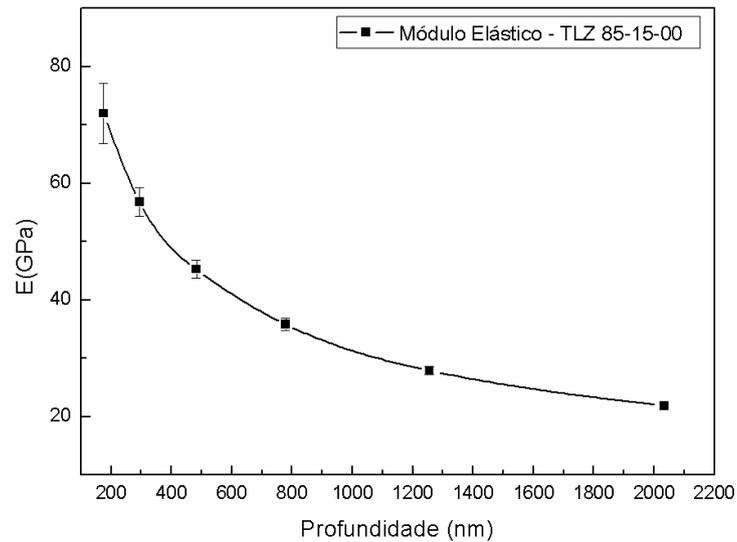
Com os dados desse processo é possível obter gráficos de dureza em função da profundidade e módulo elástico em função da profundidade. A Figura 36 mostra um gráfico do comportamento da dureza (H) *versus* profundidade obtida para amostra TLZ 85-15-00. Enquanto que Figura 37 mostra um gráfico do módulo elástico (E) *versus* profundidade obtida também para amostra TLZ 85-15-00.

Figura 36. Comportamento da dureza H obtida para amostra TLZ 85-15-00.



Fonte: O autor.

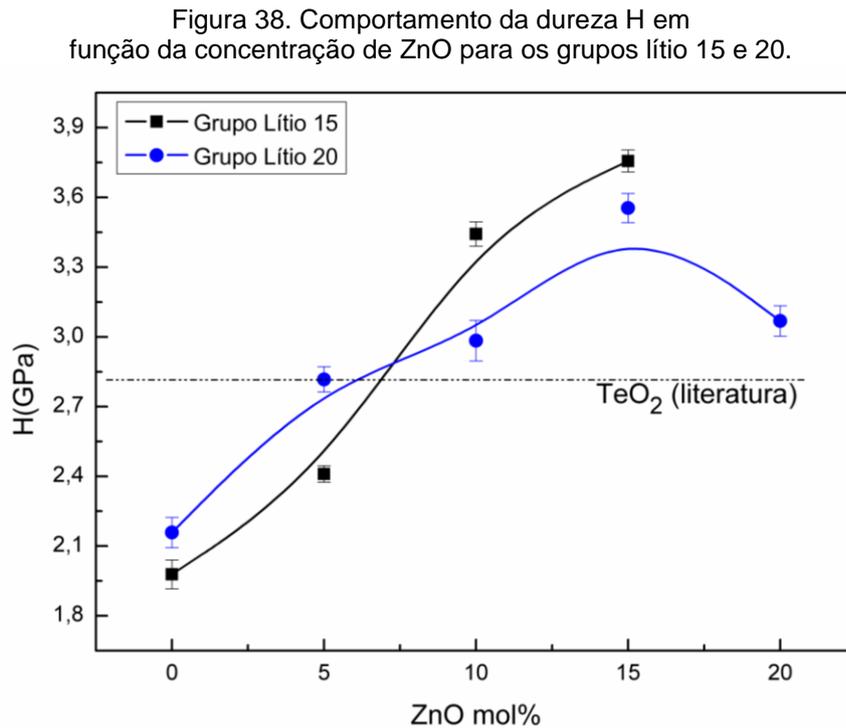
Figura 37. Comportamento do módulo elástico E obtido para amostra TLZ 85-15-00.



Fonte: O autor.

Essa profundidade se comporta de modo diferente para cada composição, porém as cargas aplicadas são sempre as mesmas para todas as amostras sendo que o último ponto obtido nos gráficos das Figuras 36 e 37 estão relacionados à última carga aplicada sobre a amostra (200 mN). Por padrão, para análise em *bulk*, adotamos a dureza H e o módulo elástico E de cada amostra como sendo o valor obtido pela última carga aplicada, ou seja, o valor relacionado ao último ponto dos gráficos de H x profundidade e E x profundidade, respectivamente.

A Figura 38 nos fornece esquematicamente a dureza obtida para as amostras estudadas em função da concentração de ZnO para os grupos GL15 e GL20. A linha tracejada se refere ao valor de dureza (H) encontrado na literatura para vidros teluretos (~2,8 GPa) [15].

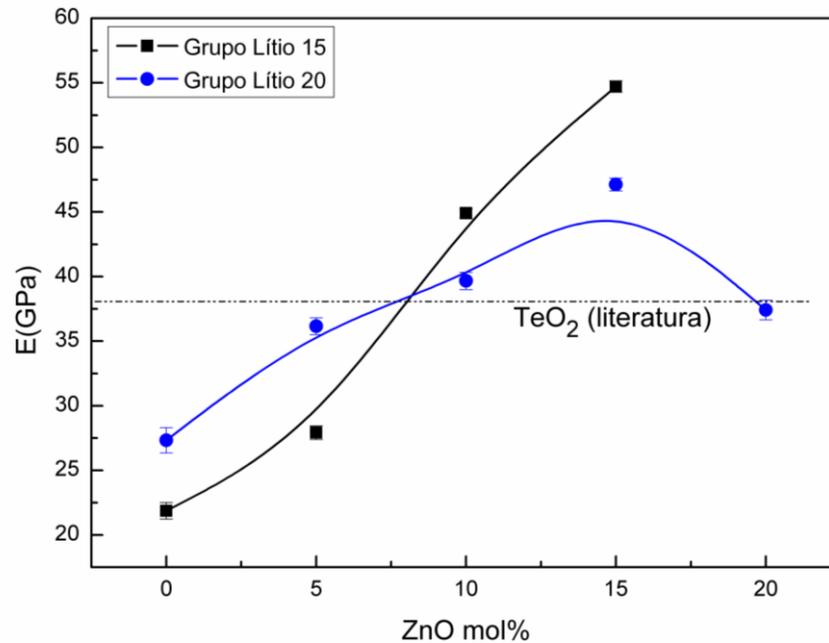


Fonte: O autor.

Nota: A linha entre os pontos são apenas guias visuais.

Enquanto que a Figura 39 traz o módulo elástico E obtido para as amostras dos grupos lítio 15 e 20 em função da concentração de ZnO. A linha tracejada é colocada como a referência trazida pela literatura do módulo elástico para vidros teluretos (~38 GPa) [15].

Figura 39. Comportamento do módulo elástico E em função da concentração de ZnO para os grupos lítio 15 e 20.



Fonte: O autor.

Nota: A linha entre os pontos são apenas guias visuais.

Como já mencionado, é conhecido que o Li_2O tem a função de enfraquecer a rede vítrea devido à quebra de ligações entre átomos de telúrio e oxigênio. Dessa forma, acarreta uma diminuição dos valores de dureza e módulo elástico de amostras $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ justamente pela perda de conectividade na rede e isso fica evidenciado nas amostras TLZ 85-15-00 e TLZ 80-20-00 que possuem valores bem abaixo dos encontrados para vidros TeO_2 na literatura.

Analisando os grupos mediante a troca de TeO_2 por ZnO, é notado um comportamento distinto entre os mesmos. Para o GL15, ocorre um aumento considerável tanto na dureza quanto no módulo elástico com a adição de ZnO: os valores de dureza aumentam de 1,98 GPa (TLZ 85-15-00) para 3,76 GPa (TLZ 70-15-15); enquanto que os valores de módulo elástico, seguindo a mesma tendência, aumentam de 21,9 GPa (TLZ 85-15-00) até 54,7 GPa (TLZ 70-15-15).

Para o GL20, é verificado um aumento na dureza e no módulo elástico até 15% mol de ZnO e depois os valores de H e E diminuem. Nesse grupo, a dureza aumenta de 2,16 GPa (TLZ 80-20-00) até 3,55 GPa (TLZ 65-20-15) e depois diminui para 3,07 GPa (TLZ 60-20-20). O módulo elástico também aumenta de 27,3 GPa (TLZ 80-20-00) até 47,13 GPa (TLZ 65-20-15) e depois diminui para 37,41 GPa (TLZ 60-20-20).

O que pode ser constatado através dos dados é um aumento de dureza e módulo elástico mais expressivo para o GL15. Isso se deve ao fato da rede conter menos lítio do que as composições do GL20 o que, conseqüentemente, favorece a atuação do ZnO na restituição de NBOs aumentando a conectividade da mesma. Assim, concorda-se com a literatura no sentido de que, a adição de ZnO reforça a rede vítrea lhe dando maior rigidez [7] e refletindo então, num aumento dos valores de H e E. Tal comportamento concorda com os resultados de DSC que para esse conjunto de amostras mostra uma elevação na ΔT , o que significa ter uma rede mais polimerizada.

Já o GL20 segue a tendência apresentada pela polarizabilidade e DSC, com aumento de H e E até 15% mol de ZnO e depois uma diminuição para ambos. Assim, existe clara concordância com uma queda na força de ligação simples média desse grupo, que explica o aumento da polarizabilidade e comprova o enfraquecimento da estrutura vítrea para GL20.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

A importância desse trabalho está não apenas em torno de adicionar um óxido modificador ao sistema vítreo, a fim de facilitar sua fabricação, mas também, tem o objetivo de usar um terceiro elemento (ZnO) que substitua o TeO₂, procurando conservar as propriedades dos vidros teluretos, tais como, boa estabilidade térmica, ampla janela de transmissão óptica e alto índice de refração linear. Sendo assim, através dos resultados obtidos, foi observado que a adição de ZnO na rede vítrea não só mantém como melhora algumas propriedades de vidros teluretos.

Do ponto de vista das propriedades térmicas, a adição de ZnO praticamente não alterou a temperatura de transição vítrea, sendo que a variação máxima de T_G entre todas as amostras de cada grupo foi de 9°C para o GL10, 9°C para o GL20 e apenas 3°C para o GL15. Por outro lado, houve um aumento considerável na estabilidade térmica (ΔT) do sistema, em especial para as amostras TLZ 70-10-20 ($\Delta T = 98^\circ\text{C}$), TLZ 65-10-25 (100°C), TLZ 65-15-20 (109°C) e TLZ 60-15-25 (106°C). Isso reflete em uma maior faixa de trabalho para as composições estudadas, faixa de trabalho primordial, por exemplo, para a fabricação de fibras ópticas.

As propriedades ópticas se mostraram promissoras, pois houve aumento na energia de *band gap*, para os três grupos, acarretando no aumento da janela de transmissão óptica. Apesar do índice de refração linear ter diminuído com a adição de ZnO, ele ainda manteve valores consideravelmente altos, próximos ou acima de 2. Contudo, ao olharmos para a energia da cauda de Urbach, vemos que o GL15 mostra um comportamento melhor com a queda dessa energia, ou seja, com uma diminuição na desordem da rede.

Quanto as propriedades estruturais, ficou claro pelos resultados de espectroscopia Raman e FTIR que o processo de “quebra” da rede causado pelo óxido modificador Li₂O foi anulado pela adição de ZnO, o qual fortaleceu a rede por meio da diminuição de NBOs, e isso é confirmado pelos resultados de DSC através de um aumento da estabilidade térmica dos grupos. Isso foi visto especialmente nos grupos GL10 e GL15, mas não no GL20.

O fortalecimento da rede vítrea visto nos GL10 e GL15 é confirmado também, pelos resultados ópticos com um aumento na energia de *band gap*, que reflete na

queda do índice de refração como também na diminuição da polarizabilidade do íon óxido. Essa diminuição da polarizabilidade é explicada pela diminuição da capacidade de doação de elétrons do íon óxido.

As propriedades mecânicas avaliadas através da indentação instrumentada também foram satisfatórias, mostrando que a adição de ZnO aumentou o valor da dureza e módulo elástico das amostras (exceto para TLZ 60-20-20), inclusive alcançando valores acima dos conhecidos para vidros teluretos. Isso está de acordo com a literatura no que diz respeito que a adição de ZnO reforça a rede vítrea lhe dando maior rigidez.

Por fim, destacamos que as amostras do GL10 e GL15 mostraram melhores características do que as do GL20, principalmente em termos de propriedades térmicas e ópticas. Sendo assim, constatamos que as amostras TLZ 70-10-20, TLZ 65-10-25, TLZ 65-15-20 e TLZ 60-15-25 têm perfil promissor para serem utilizadas como base vítrea (matriz hospedeira) para dopagem com íons opticamente ativos, como íons terra-rara (Európio, Itérbio ou Neodímio, por exemplo).

5.2 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Através dos resultados obtidos na dissertação, os trabalhos futuros visam fazer a dopagem em algumas bases vítreas do sistema TLZ ($\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$), devido à esse sistema apresentar estabilidade térmica considerável, índice de refração linear relativamente alto ($n_0 > 1,9$), aumento na energia de *band gap* comparado a amostras sem ZnO, o que refletiu em um aumento da janela de transmissão óptica, com o comprimento de onda de corte ficando abaixo de 340 nm.

Essas características somadas às propriedades intrínsecas de vidros teluretos, abrem caminho para dopagem com íons terra-rara. A aplicação de vidros dopados com terra-rara tem sido fundamental no âmbito tecnológico, tanto para produção de amplificadores de sinal óptico quanto na busca de novas tecnologias de laser. E o que almejamos, é verificar se o vidro TLZ dopado mostra indicativos para ser aplicado em amplificadores de sinal ou em tecnologias de laser.

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. D. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola**, p. 9-20, 2001.
- [2] ARAUJO, E. B. D. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Rev. Bras. de Ens. de Física**, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.
- [3] WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
- [4] CAPANEMA JR., W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 156 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- [5] SIDEK, H. A. A. et al. Effect of ZnO on the Thermal Properties of Tellurite Glasses. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 6, 2013.
- [6] MANNING, S.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; MONRO, T. M. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 2, p. 140-152, 2012.
- [7] EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite glasses handbook: Physical properties and data**. Boca Raton, London, New York, Washington D.C.: CRC Press LLC, 2002. 525 p.
- [8] APLICAÇÕES das fibras. Disponível em: < http://www.gta.ufrj.br/grad/08_1/wdm1/Aplicaesdasfibras.html >. Acesso em: 24 fev. 2015.
- [9] BOUBATA, N.; ROULA, A.; MOUSSAOUI, I. Thermodynamic and relative approach to compute glass-forming ability of oxides. **Bull. Mater. Sci.**, v. 36, n. 3, 2013.
- [10] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2.ed. Cambridge, England: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p.
- [11] MATOS, I. R. M. **Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Vitrocerâmicos baseados em Vidros Teluretos dopados com Íons de Érbio**. 76 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.
- [12] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- [13] SOUZA, P. P. D.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: Transição vítrea. **Química nova na escola**, v. 20, p. 21-25, 2004.

- [14] WONG, J.; AUSTIN, A. C. **Glass Structure by Spectroscopy**. New York: Marcel Dekker Inc, 1976. 864 p.
- [15] SAMPAIO, J. A. **Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃**. 174 p. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [16] EL-MALLAWANY, R. Devitrification and vitrification of tellurite glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 6, n. 1, p. 1-3, 1995.
- [17] KIM, S.-H.; YOKO, T.; SAKKA, S. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 10, p. 2486-2490, 1993.
- [18] SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2 - ¹²⁵Te NMR study of M₂O-TeO₂ (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 243, n. 1, p. 13-25, 1999.
- [19] BERTHEREAU, A. et al. Determination of Local Geometries around Tellurium in TeO₂-Nb₂O₅ and TeO₂-Al₂O₃ Oxide Glasses by XANES and EXAFS: Investigation of Electronic Properties of Evidenced Oxygen Clusters by Ab Initio Calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 143-151, 1996.
- [20] SEKIYA, T. et al. Raman spectra of MO_{1/2}TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 144, p. 128-144, 1992.
- [21] GIEHL, J. M. **Estudos das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos**. 214 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [22] KOSUGE, T. et al. Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K₂O-WO₃-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 242, n. 2-3, p. 154-164, 1998.
- [23] MIRGORODSKY, A. et al. Structural peculiarities and Raman spectra of TeO₂/WO₃-based glasses: A fresh look at the problem. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 190, p. 45-51, 2012.
- [24] SEKIYA, T. et al. Normal Vibrations of Two Polymorphic forms of TeO₂ Crystals and Assignments of Raman Peaks of Pure TeO₂ Glass. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 97, p. 1435-1440, 1989.
- [25] D'ALESSIO, L.; PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, M. First principles study of the vibrational properties of. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 3, p. 438-444, 2007.

- [26] DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOVS, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 5, p. 1353-1358, 1983.
- [27] EL-MALLAWANY, R. A. Theoretical and experimental IR spectra of binary rare earth tellurite glasses. **Infrared Phys.**, v. 29, n. 2-4, p. 781-785, 1989.
- [28] CHOWDARI, B. V. R.; TAN, K. L.; LING, F. Synthesis and characterization of $x\text{Cu}_2\text{O}-y\text{TeO}_2-(1-x-y)\text{MoO}_3$ glass system. **Solid State Ionics**, n. 113-115, p. 711-721, 1998.
- [29] KOZHUKHAROV, V. et al. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 771-777, 1986.
- [30] BÜRGER, H. et al. Glass formation, properties and structure of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 151, n. 1-2, p. 134-142, 1992.
- [31] VAN UITERT, L. G.; WEMPLE, S. H. ZnCl_2 glass: A potential ultralow-loss optical fiber material. **Applied Physics Letters**, v. 33, n. 1, p. 57-59, 1978.
- [32] KAUR, A. et al. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 18-19, p. 864-872, 2010.
- [33] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A. Raman spectra of MO-TeO_2 (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 168, n. 1-2, p. 106-114, 1994.
- [34] PLOTNICHENKO, V. G. et al. Raman band intensities of tellurite glasses. **Optics Letters**, v. 30, n. 10, p. 1156-1158, 2005.
- [35] ABU EL-FADL, A. et al. Optical constants of $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ films prepared by chemical bath deposition technique. **Physica B: Condensed Matter**, v. 366, n. 1-4, p. 44-54, 2005.
- [36] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
- [37] VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, v. 59, p. 417-425, 2013.
- [38] 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**, v. 356, n. 41-42, p. 2146-2150, 2010.

- [39] URBACH, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. **Physical Review**, v. 92, n. 5, p. 1324-1324, 1953.
- [40] EL-MALLAWANY, R.; ABDALLA, M. D.; AHMED, I. A. New tellurite glass: Optical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2-3, p. 291-296, 2008.
- [41] KEIL, T. H. Theory of the Urbach Rule. **Physical Review**, v. 144, n. 2, p. 582-587, 1966.
- [42] MARTINS, J. S. et al. Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès. **Rev. Bras. de Ens. de Física**, v. 35, p. 1-5, 2013.
- [43] DIMITROV, V.; SAKKA, S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1736-1740, 1996.
- [44] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, n. 2-3, p. 160-179, 1999.
- [45] QI, J. et al. Optical basicity, molar volume and third-order nonlinear optical susceptibility of binary borate glasses. **Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications**, v. 4, p. 273-276, 2010.
- [46] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OGAWA, S. Structural study of MoO₃-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, n. 1-2, p. 135-144, 1995.
- [47] KIM, S.-H.; YOKO, T.; SAKKA, S. Nonlinear Optical Properties of TeO₂-Based Glasses: RO-TeO₂ (R=Mg, Sr and Ba) Binary Glasses. **Bull. Inst. Chem. Res.**, v. 72, n. 2, 1994.
- [48] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength (review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 45, n. 3, p. 219-250, 2010.
- [49] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Classification of oxide glasses: A polarizability approach. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 3, p. 831-846, 2005.
- [50] SAMPAIO, J. A. et al. Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er³⁺ and Yb³⁺. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p. 239-245, 2000.
- [51] SHELBY, J. E.; SHAW, C. M.; SPESS, M. S. Calcium fluoroaluminate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 3, p. 1149-1154, 1989.

- [52] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Electronic polarizability, optical basicity and single bond strength of oxide glasses. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 48, n. 6, p. 549-554, 2013.
- [53] PAVANI, P. G.; SADHANA, K.; MOULI, V. C. Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 6–7, p. 1242-1247, 2011.
- [54] BASSALO, J. M. F. Nascimentos da Física. **Rev. Bras. de Ens. de Física**, v. 19, n. 3, p. 330-346, 1997.
- [55] EQUAÇÕES de Fresnel e Ângulo de Brewster. Disponível em: < http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/91145/mod_resource/content/2/apostila6.pdf >. Acesso em: 29 jan. 2015.
- [56] BEDRAN, M. L.; LESCHE, B. A origem física do Ângulo de Brewster. **Rev. Bras. de Ens. de Física**, v. 19, n. 3, p. 308-310, 1997.
- [57] BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- [58] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. New York: Clarendon Press, 1989. 645 p.
- [59] MONTEIRO, A. A. **Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas TeO₂-Li₂O-TiO₂ e TeO₂-Li₂O-WO₃**. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- [60] CONCEITO da lei de Lambert-Beer. Disponível em: < http://www.ufrgs.br/leo/site_espec/conceito.html >. Acesso em: 21 jan. 2015.
- [61] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 276 p.
- [62] RAMAN Spectroscopy. Disponível em: < <http://www.omegafilters.com/applications/raman-spectroscopy> >. Acesso em: 01 fev. 2015.
- [63] INTRODUÇÃO à espectroscopia vibracional. Disponível em: < <http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf> >. Acesso em: 01 fev. 2015.
- [64] STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2004. 222 p.
- [65] SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xWO₃**. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

**APÊNDICE A – Determinação do índice de refração pelo ângulo de
Brewster**

QUESTÕES HISTÓRICAS

No início do século XIX, a área da óptica física viveu um grande desenvolvimento graças às contribuições de cientistas como Thomas Young, E. L. Malus, Augustin Fresnel e Sir David Brewster. Em 1808, Malus percebeu que o coeficiente de reflexão (fração da intensidade de luz incidente que é refletida) dependia da polarização, mas não avançou muito no sentido de obter relações quantitativas. Em 1815, Sir David Brewster, publicou na *Philosophical Transactions* uma descoberta a qual se referia ao fato de que na polarização por reflexão, o raio refletido polarizado é perpendicular ao raio refratado, que também é polarizado [54]. Essa descoberta permite determinar o ângulo de incidência θ_B para o qual ocorre tal polarização e juntamente com a lei de Snell, obtém-se a expressão:

$$\tan(\theta_B) = \frac{n_2}{n_1} \quad (A1)$$

onde n_2 e n_1 se referem aos índices de refração do meio refratante e do meio incidente, respectivamente.

A polarização por reflexão refere-se ao caso da luz inicialmente não estar polarizada. Mas Brewster também mostrou que, nesse mesmo ângulo, a luz incidida com determinada polarização não era refletida, resultando em um máximo de transmissão para essa polarização. Esse ângulo passou a ser conhecido como o “ângulo de Brewster” [55].

Em 1821, Fresnel mostrou que os fenômenos envolvendo polarização só podiam ser explicados se a luz fosse tratada como uma onda puramente transversal (acreditava-se na época que a luz tinha também uma componente longitudinal). Ele também calculou os coeficientes de reflexão para cada uma das componentes, chegando ao que hoje é conhecido como as equações de Fresnel [55].

TEORIA

Existem dois fenômenos que podem ser verificados quando o ângulo de incidência de luz sobre a interface entre dois meios dielétricos (ar e vidro, por exemplo) for igual ao ângulo de Brewster:

- a) Se a luz for não-polarizada, ao incidir sobre a interface, a mesma é decomposta, sendo uma das componentes refratada e a outra refletida. Em outras palavras, a luz se torna linearmente polarizada;
- b) Se a luz incidente for previamente polarizada, cuja polarização seja paralela ao plano de incidência, ao incidir sobre a interface, não haverá luz refletida, resultando em um máximo de transmissão para essa polarização.

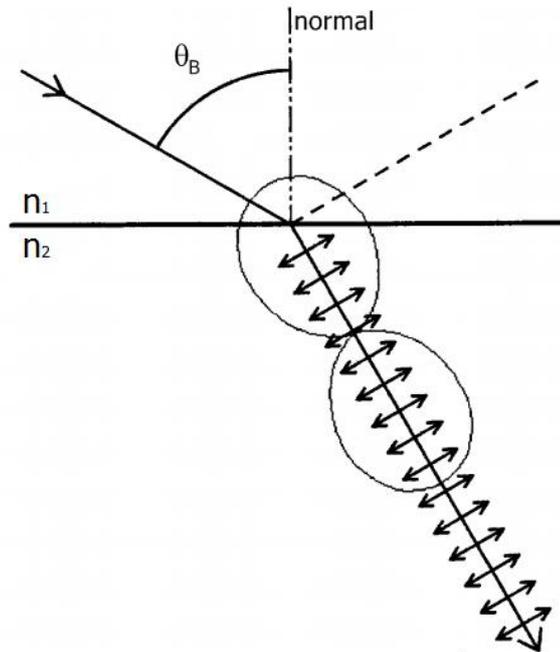
Para explicar o fenômeno vamos utilizar o caso b, em que a luz incidente está polarizada. O que ocorre é que quando a luz incide na interface entre dois materiais dielétricos, com seu vetor elétrico oscilando no plano formado pelo raio incidente e a normal à superfície, existe um ângulo de incidência para o qual a luz é completamente transmitida para o material dielétrico (ou para o segundo meio no caso de interface). Este único ângulo de incidência que anula o feixe refletido é conhecido como ângulo de Brewster [56].

Essa falta do feixe refletido pode ser explicada em termos da característica de emissão de um dipolo elétrico oscilante. O argumento é de que qualquer onda refletida deve-se a alguma emissão dos dipolos induzidos no material dielétrico. É um fato bem conhecido que um dipolo elétrico oscilante não emite na direção do eixo do dipolo [56]. Sendo assim, se a direção de reflexão coincidir com a direção deste eixo, não existirá luz refletida.

A Figura A1 mostra esse processo em que a luz incidente sobre a interface de dois materiais dielétricos, na condição de ângulo de Brewster, implica na não existência de um feixe refletido, justamente devido à configuração do dipolo com seu eixo coincidindo com a direção de reflexão³ (mostrado pela linha pontilhada).

³ Por convenção, o termo “direção de reflexão” é substituído por “feixe refletido” para facilitar a visualização do processo, como por exemplo, os ângulos envolvidos. Mas lembramos que o feixe refletido tem intensidade nula para esse caso (luz previamente polarizada e ângulo de incidência igual a θ_B).

Figura A1. Feixe incidente sobre uma interface de dois materiais dielétricos na condição do ângulo de Brewster (θ_B).

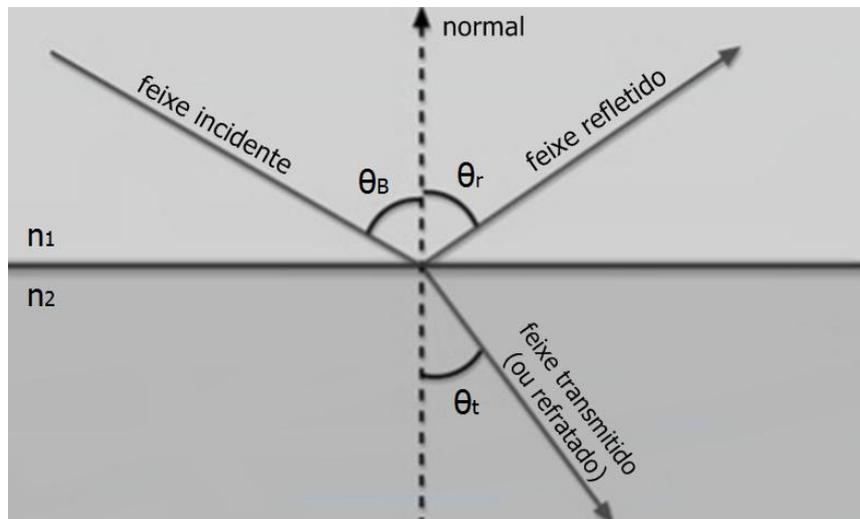


Fonte: Adaptado de [56].

Com isso, o ângulo de Brewster é aquele para o qual a direção de reflexão e a direção do feixe transmitido são perpendiculares.

Para dedução da equação A1 que relaciona o ângulo de Brewster com o índice de refração n_1 e n_2 , consideramos a Figura A2 que ilustra o comportamento dos feixes na condição do ângulo de Brewster.

Figura A2. Feixes de luz incidente (ângulo θ_B), refletido (θ_r) e transmitido (θ_t) para o caso do ângulo de Brewster.



Fonte: O autor.

Nota: Cada ângulo é medido a partir da normal.

Sendo assim, para essa condição devemos ter:

$$\theta_r + \theta_t = \frac{\pi}{2} \quad (\text{A2})$$

A lei de Snell [10], para o caso estudado, é dada por:

$$n_1 \text{sen} (\theta_B) = n_2 \text{sen} (\theta_t) \quad (\text{A3})$$

Combinando as equações A2 e A3 temos:

$$n_1 \text{sen} (\theta_B) = n_2 \text{sen} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_r \right) \quad (\text{A4})$$

$$n_1 \text{sen} (\theta_B) = n_2 \text{cos} (\theta_r) \quad (\text{A5})$$

Sabendo-se pelas leis da reflexão que o ângulo de incidência é igual ao ângulo refletido, temos que $\theta_B = \theta_r$. Assim:

$$n_1 \text{sen} (\theta_B) = n_2 \text{cos} (\theta_B) \quad (\text{A6})$$

E,

$$\tan (\theta_B) = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{A7})$$

Note que essa expressão é exatamente igual a equação A1 apresentada anteriormente. Para o caso de se fazer medidas para obtenção do índice de refração em vidros, considera-se n_1 como sendo o índice de refração do ar ($n_1 \approx 1$) e a equação A7 se reduz a:

$$\tan (\theta_B) = n \quad (\text{A8})$$

onde $n = n_2$.

Essa expressão é similar a Equação (3), obtida na seção 3.2.4 e fornece diretamente o índice de refração linear do material em função da tangente do ângulo de Brewster obtido. Por convenção, o índice de refração linear de um dado material também é representado por n_0 , como colocado na Equação (3).

DETALHES SOBRE O EXPERIMENTO

Antes de tudo é importante lembrar que as medidas dessa técnica devem ser feitas em mesa óptica apropriada com sistema de amortecimento e alinhada

horizontalmente, como também, deve ser feita em um ambiente o mais escuro possível, a fim de diminuir as interferências da luz ambiente sobre o fotodetector. É importante lembrar que para o experimento a luz do laser deve ser polarizada para que possamos medir o mínimo de intensidade de luz refletida no ângulo de Brewster. O alinhamento horizontal pode ser feito com o uso de duas íris, que são colocadas de forma alinhada exatamente na frente do laser (uma mais próxima e outra mais afastada) de modo que, somente quando o feixe de luz passar pelo orifício de ambas as íris, o alinhamento horizontal será constatado.

Agora devemos fazer o alinhamento do laser com o goniômetro. O procedimento consiste agora em um alinhamento angular e outro alinhamento horizontal. Para o alinhamento horizontal, nesse caso, uma bancada é fixada na mesa óptica para que não se movimente durante as medidas e sobre essa bancada é fixado o goniômetro. Essa bancada deve ter sua altura ajustada até o ponto que observamos o feixe de laser percorrendo toda a superfície do goniômetro, isso pode ser visto fazendo uso de uma linha-base ou ranhura que é feita sobre sua superfície (a fim de se preservar o goniômetro pode-se colar uma peça retangular plana acima dele, na qual é feita uma ranhura).

Quanto ao alinhamento angular, este consiste em tomar cuidado para que quando o feixe for alinhado sob a ranhura do goniômetro, a marcação do ângulo do mesmo esteja zerada. Isso é primordial para minimizar erros na medida.

Com todo o alinhamento feito, pode-se agora colocar a amostra para iniciar as medidas. Ressaltando que a amostra precisa estar bem polida e limpa. Isso é essencial para que o feixe se comporte de modo coerente ao incidir sobre a amostra, evitando que o mesmo se disperse e atrapalhe ou impossibilite a medida.

Durante as medidas, mais precisamente durante a variação do ângulo de incidência do feixe, deve-se atentar ao momento em que a intensidade do feixe medido pelo fotodetector diminui consideravelmente. É nessa região que os valores de intensidade devem ser coletados, pois sob um certo ângulo dessa região ocorre o ângulo de Brewster.

APÊNDICE B – Noções sobre as Técnicas de Caracterização

B.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Em um experimento de Calorimetria Diferencial de Varredura, mede-se a variação da entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento ou resfriamento. Podem-se construir diferentes arranjos para o equipamento, porém com a mesma finalidade. Entende-se como amostra o material dentro de um suporte ou recipiente adequado (cadinho, por exemplo) para suportar a variação de temperatura requerida sem sofrer quaisquer reações; a referência seria outro recipiente, idêntico ao utilizado para a amostra, mas vazio.

Existem dois arranjos muito utilizados em equipamentos DSC [57]:

a) DSC com Compensação de Potência: arranjo no qual a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada por esses aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico;

b) DSC com Fluxo de Calor: o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido é ΔT (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), e este é proporcional à diferença de fluxo de calor ($\Delta\phi$), entre a amostra (ϕ_A) e a referência (ϕ_R). Essa relação é apresentada pela Equação B1:

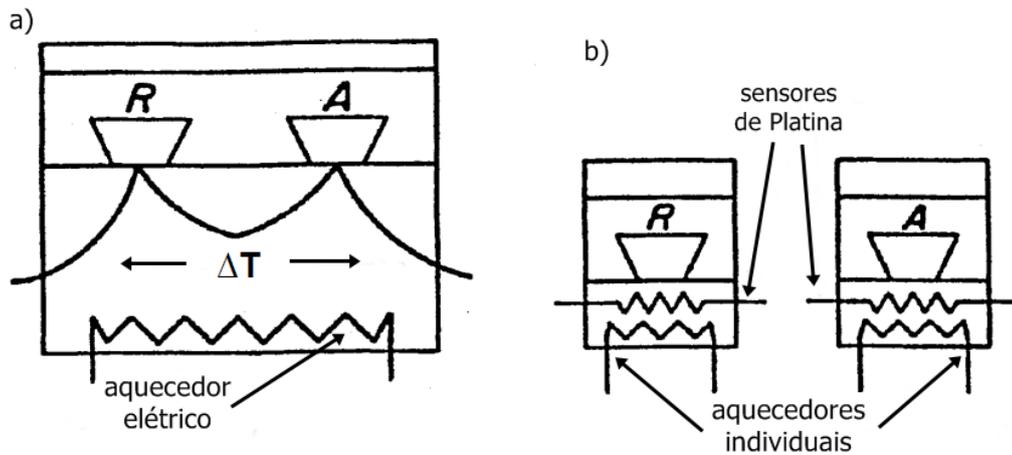
$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k \Delta T \quad (\text{B1})$$

onde k é uma constante que deve ser determinada por calibração.

Com isso, um processo endotérmico ocorre quando $\Delta\phi > 0$ e $\Delta T < 0$, ou seja, o calor flui do disco para a amostra. Quando o calor flui da amostra para o disco temos um processo exotérmico, com $\Delta\phi < 0$.

A Figura B1 mostra os dois exemplos de arranjos citados para medidas de DSC:

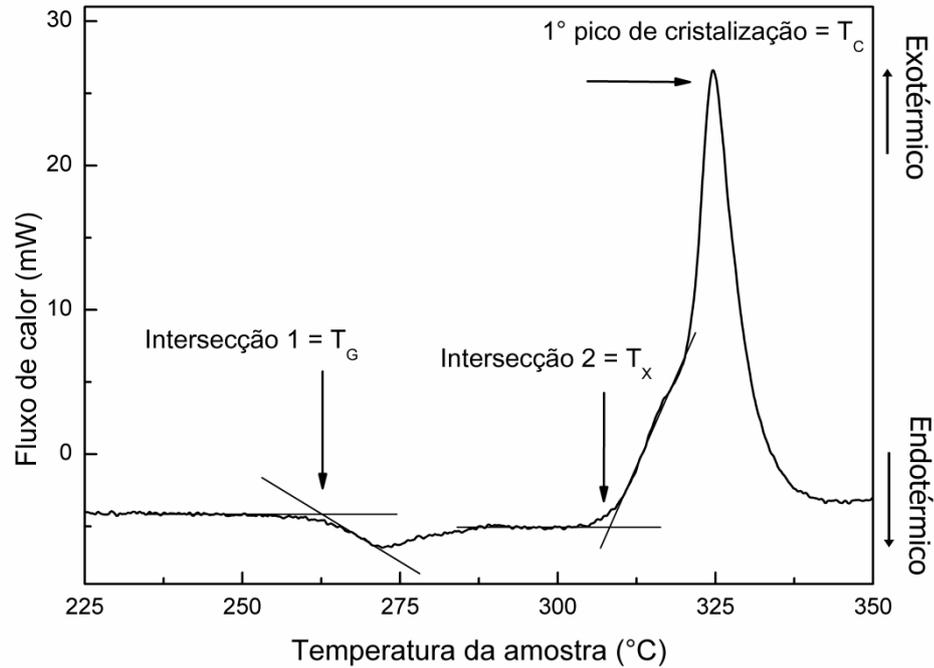
Figura B1. Arranjos utilizados em equipamentos DSC: a) DSC com fluxo de calor; b) DSC com compensação de potência.



Fonte: Adaptado de [57].

A Figura B2 representa uma curva típica resultante de um experimento DSC para um material vítreo e mostra de forma esquemática como são obtidos os valores da temperatura de transição vítrea (T_G), temperatura de início de cristalização (T_X) e temperatura da primeira banda de cristalização (T_C). O valor de T_G é obtido pela intersecção 1 que é o ponto onde a linha de base encontra a reta tangente ao ponto de inflexão da curva. O valor de T_X é obtido na intersecção 2, que se refere também ao ponto onde a linha de base encontra a reta tangente ao ponto de inflexão da primeira curva que indica a obtenção do primeiro pico exotérmico. Essa temperatura T_X também é entendida como o momento onde o primeiro cristal é criado no material. A temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C) se refere à temperatura do primeiro pico exotérmico.

Figura B2. Representação da forma de obtenção dos valores de temperatura de transição vítrea (T_G), temperatura de início de cristalização (T_X) e temperatura do primeiro pico de cristalização (T_C).



Fonte: O autor.

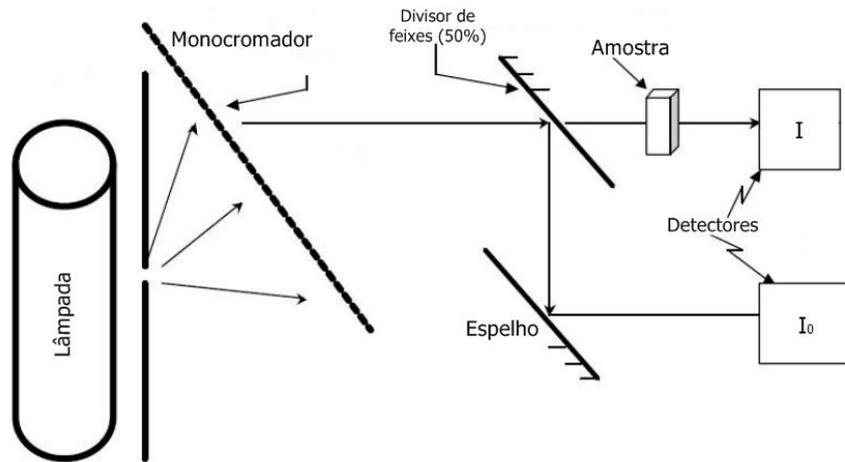
B.2 – Absorção óptica na região do Ultravioleta-Visível

Na espectroscopia por absorção óptica, radiação eletromagnética nas regiões do infravermelho próximo (NIR), visível e ultravioleta próximo é usada para excitar transições entre os estados eletrônicos [58]. Medidas experimentais são apresentadas como gráficos da intensidade (da radiação) absorvida *versus* energia do fóton incidido (E), frequência (ν) ou comprimento de onda (λ).

A base da espectrofotometria se refere a passar um feixe de luz através da amostra e fazer a medição da intensidade da luz que atinge o detector, determinando-se assim a quantidade de luz absorvida pela amostra. Com isso, é possível avaliar o que acontece em relação a interação da luz com os elétrons do material. Tais medições são feitas por um espectrofotômetro. A Figura B3 ilustra o esquema de funcionamento de um espectrofotômetro para se fazer medidas de absorção: a luz branca é emitida por uma lâmpada e passa que por um monocromador, que é um instrumento óptico usado para separar luz branca em luz de apenas um comprimento de onda (luz monocromática); o feixe de luz que sai do

monocromador incide sobre um divisor de feixes que deixa passar 50% da luz e reflete os outros 50%, com isso um dos feixes servirá de referência e sua intensidade (I_0) será a mesma durante todo o percurso até o detector, enquanto que o outro irá atravessar a amostra e será detectado um feixe com intensidade (I) diferente do feixe de referência.

Figura B3. Esquema de medida de um espectrofotômetro.



Fonte: Adaptado de [58, 59].

Conforme a composição do material, o mesmo pode absorver em vários comprimentos de onda sendo comum as medidas serem feitas na faixa de 200 a 3300 nm. O espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, disponível no C-LABMU da UEPG, opera na faixa de 200 a 800 nm.

Para se obter os valores de absorvância, o equipamento coleta as informações das intensidades do feixe de referência e do feixe que atravessa o material e fornece o que denominamos absorvância, dada pela equação B2:

$$\alpha L = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{B2})$$

onde α é o coeficiente de absorção, L a espessura da amostra e ao produto de ambos (αL) denomina-se absorvância.

Reescrevendo a equação acima podemos obter:

$$e^{\alpha L} = \left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{B3})$$

$$e^{-\alpha L} = \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{B4})$$

E, por fim:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha L} \quad (\text{B5})$$

A Equação B5 também é conhecida como Lei de Lambert-Beer, lei a qual explica o fenômeno da absorção em um material e descreve que a intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração (espessura) do material aumenta [58, 60].

B.3 – Espectroscopia Raman

O espectro Raman se deve ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide sobre uma molécula. A atividade que resulta neste comportamento está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente [61]. O que de fato ocorre é que o feixe de laser monocromático interage com os modos vibracionais das moléculas, aumentando a sua energia rotacional ou vibracional, caso esta esteja no estado fundamental, ou diminuindo-a caso esteja em algum estado excitado.

Classicamente, quando se incide luz no material, a interação do campo elétrico \mathbf{E} com o mesmo, induz um momento de dipolo \mathbf{P} . Esse momento \mathbf{P} faz com que os elétrons das moléculas comecem a vibrar com a mesma frequência da radiação incidente, causando uma sobreposição de frequências.

O vetor do momento de dipolo induzido pode ser escrito como:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (\text{B6})$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} é o vetor do campo elétrico da radiação incidente.

Tal polarizabilidade pode ser desenvolvida em série de Taylor em função da coordenada interna q , a única coordenada normal do sistema em questão:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{B7})$$

onde os termos de ordem mais alta foram desprezados por causa da pequena variação de q .

A coordenada q e o campo elétrico \mathbf{E} são descritos respectivamente, pelas equações B8 e B9:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (\text{B8})$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{B9})$$

sendo ν_ν a freqüência vibracional do material e ν_0 a freqüência da radiação incidente.

Reescrevendo as equações acima temos:

$$\mathbf{P} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \right] \mathbf{E} \quad (\text{B10})$$

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E} + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \mathbf{E} \quad (\text{B11})$$

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_\nu t) \quad (\text{B12})$$

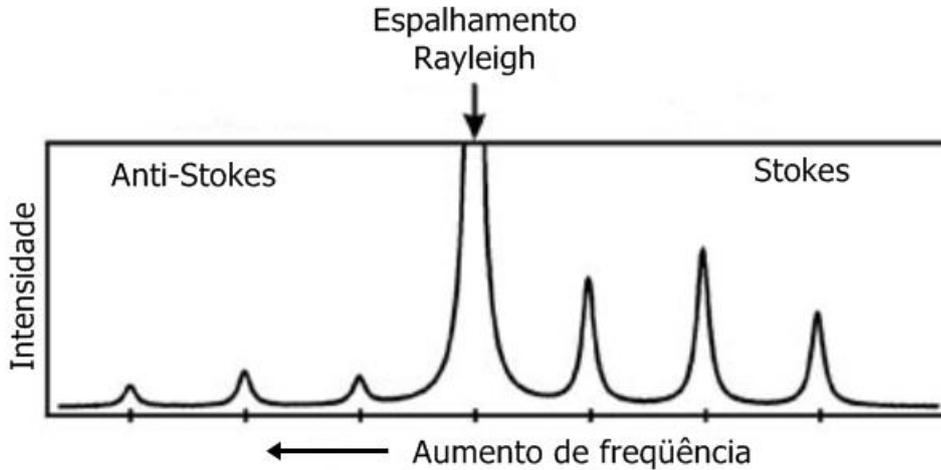
Usando a relação entre cossenos, $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, obtemos a expressão para o momento de dipolo induzido:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t] \} \quad (\text{B13})$$

O primeiro termo contém somente a freqüência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) e, nesse caso, o feixe é totalmente retro espalhado, ou seja, a freqüência da luz incidente sobre o material é a mesma que a da luz espalhada ($\nu_0 = \nu_\nu$).

No segundo termo, aparecem radiações espalhadas com freqüência $\nu_0 - \nu_\nu$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_\nu$ (espalhamento Raman anti-Stokes) sendo que para este termo contribuir é necessário haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio, ou seja, $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$. No espectro então teremos, simetricamente em relação à linha Rayleigh, uma banda do lado de freqüências mais baixas, a Stokes, e uma do lado de freqüências mais altas, a anti-Stokes. A Fig. B4 exemplifica o comportamento típico obtido das linhas Rayleigh (espalhamento Rayleigh), Stokes e anti-Stokes (espalhamento Raman).

Figura B4. Exemplo do comportamento típico obtido das linhas Rayleigh, Stokes (frequências mais baixas) e anti-Stokes (frequências mais altas).

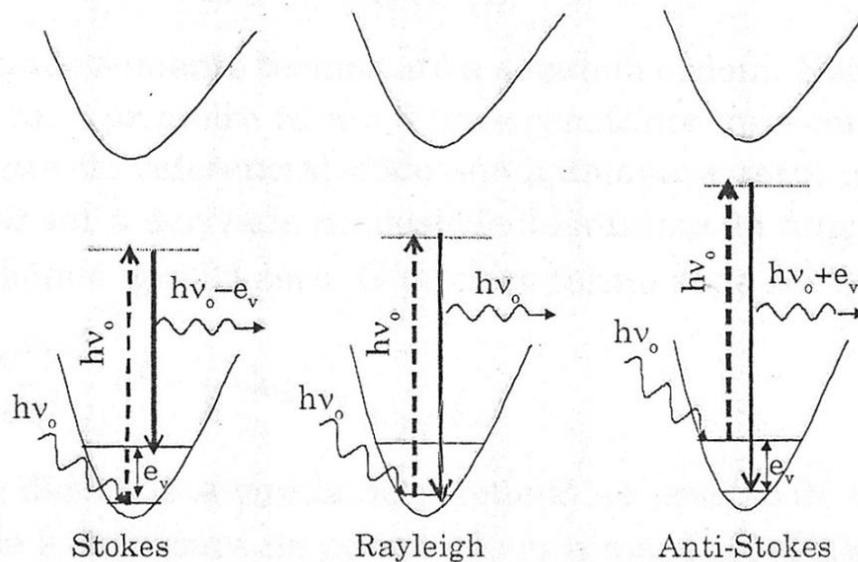


Fonte: Adaptado de [62].

Classicamente as duas deveriam ter a mesma intensidade, mas pode-se ver que a Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes. Para compreender isso, recorreremos a uma explicação mais aprofundada trazida por Sala [61] que trata os mecanismos de espalhamento não apenas em termos da radiação incidente e da radiação espalhada, mas também leva em conta os níveis de energia envolvidos.

Os mecanismos de espalhamento podem ser representados da seguinte maneira:

Figura B5. Esquema dos mecanismos de espalhamento.



Fonte: Adaptado de [61].

De acordo com a Fig. B5, no espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo estado de energia inicial e o fóton é

então espalhado com a mesma energia incidente $h\nu_0$. No espalhamento Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário, que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracional excitado, de energia e_ν , e, o fóton espalhado terá uma energia $h\nu_0 - e_\nu$, que é menor do que a incidente.

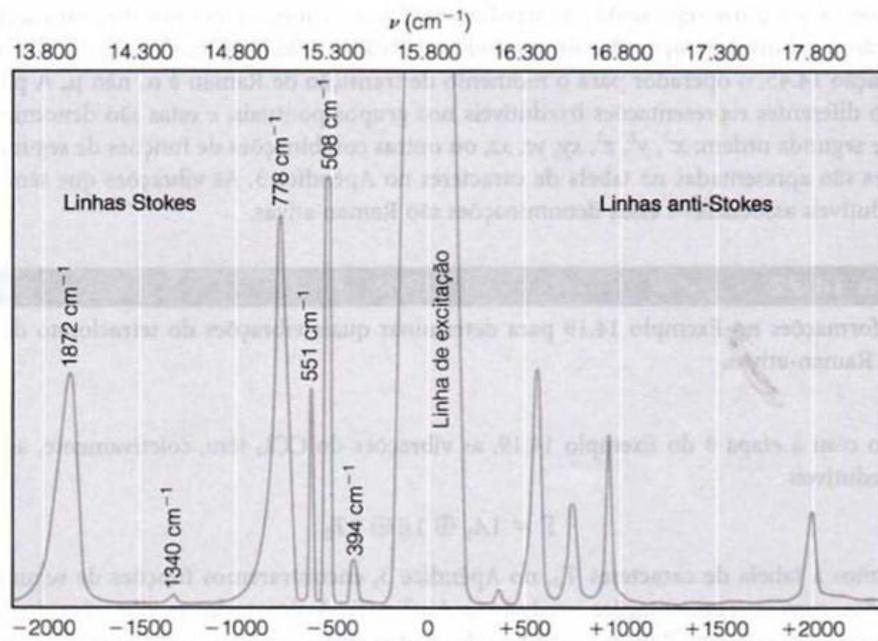
No espalhamento anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já em um estado excitado com energia e_ν e logo após a interação a molécula passa a um estado estacionário e decai para um estado fundamental emitindo um fóton, que é espalhado agora com uma energia $h\nu_0 + e_\nu$, portanto, maior do que a incidente.

Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menor intensidade do que para as Stokes, o que explica o mostrado na Figura B4. A relação entre as intensidades anti-Stokes e Stokes é fornecida por Sala [61]:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_\nu}{\nu_0 - \nu_\nu} \right)^4 \exp \left(\frac{-e_\nu}{kT} \right) \quad (\text{B14})$$

onde I_A e I_S são as intensidades das bandas anti-Stokes e Stokes, respectivamente, e_ν é a energia de excitação de um estado vibracional, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para frequências vibracionais mais baixas as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências muito altas é difícil de observar as bandas anti-Stokes.

A Figura B6 mostra um exemplo do espectro Raman do tetrafluoroetileno C_2F_4 . A diferença entre a frequência do fóton de excitação (15800 cm^{-1}) e o emitido é igual a uma energia de vibração da molécula. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.

Figura B6. Espectro Raman do tetrafluoroetileno C_2F_4 .

Fonte: Adaptado de [63].

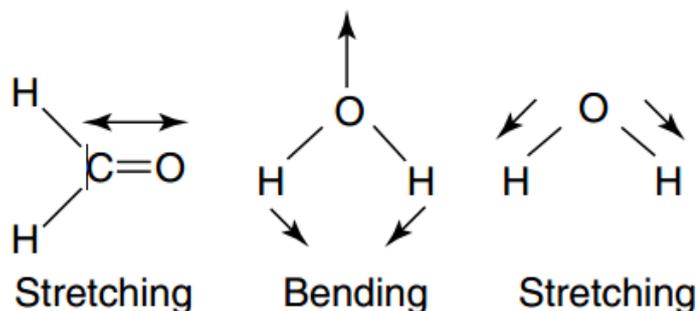
Normalmente, as intensidades de bandas Raman Stokes são mais intensas e, portanto, são as utilizadas para a análise qualitativa e/ou quantitativa.

B.4 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. Quando a radiação infravermelha é absorvida pela amostra converte-se em energia vibracional molecular. As vibrações podem envolver dois tipos de deformação nas ligações [64]:

- mudança no comprimento da ligação química (*stretching*);
- mudança no ângulo da ligação (*bending*).

A Figura B7 ilustra esses dois modos vibracionais:

Figura B7. Modos vibracionais *stretching* e *bending*.

Fonte: Adaptado de [64].

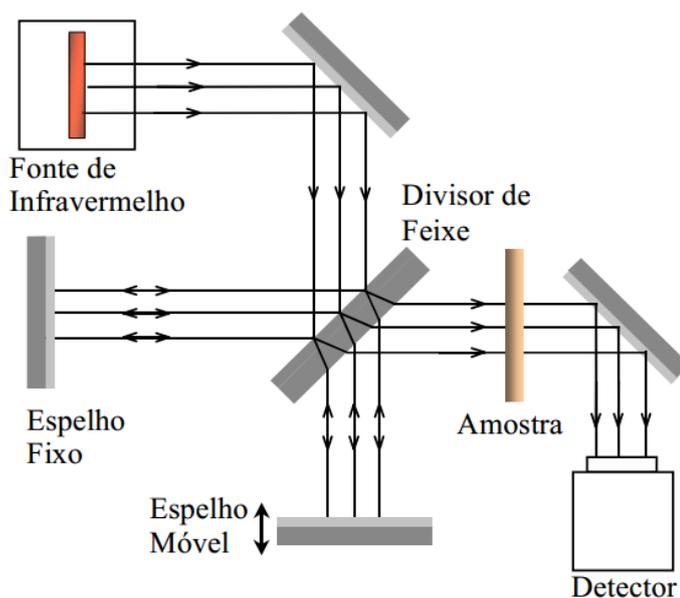
As vibrações do tipo *stretching* (mudança no comprimento da ligação) são movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente, enquanto que as vibrações do tipo *bending* estão relacionadas às vibrações dos ângulos das ligações, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo [65]. Uma molécula só pode absorver radiação quando a radiação de infravermelho recebida tem a mesma frequência que um dos modos vibracionais característicos da molécula, ou seja, um modo vibracional somente será ativo no infravermelho, se a vibração de alguma ligação entrar em ressonância com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética [64, 65].

Os instrumentos que são utilizados para se fazer esse tipo de medida são chamados espectrômetros de infravermelho e tem seu funcionamento baseado na interferometria. O interferômetro mais comum utilizado em espectrometria FTIR é o interferômetro de Michelson [64], que consiste em dois espelhos planos perpendiculares, sendo um destes fixo e outro móvel.

A Figura B8 ilustra um típico espectrômetro de infravermelho. O arranjo baseia-se numa fonte de radiação no infravermelho, sendo que a radiação proveniente dessa fonte é dividida em dois feixes pelo separador de feixes (50% da intensidade do feixe incidente será refletido e 50% será transmitido). Tal separador de feixes deve estar posicionado sob um ângulo de 45° com relação aos espelhos, sendo então um dos feixes desviado (transmitido) para o espelho móvel e o outro refletido para o espelho fixo. O espelho móvel cria uma diferença de caminho entre os feixes, que ao se encontrarem resultará em interferências construtivas ou destrutivas. O feixe resultante da interferência construtiva irá passar pela amostra,

produzindo então um sinal elétrico em resposta a cada comprimento de onda, que é coletado pelo detector gerando o interferograma [65]. Por fim, esse interferograma é convertido em um espectro de infravermelho através de uma transformada de Fourier.

Figura B8. Esquema de funcionamento típico de um espectrômetro de infravermelho.



Fonte: Adaptado de [65].