

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

ANDERSON GONÇALVES

**ESTUDO DA DEPENDÊNCIA COMPOSICIONAL COM AS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SISTEMA
 $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$**

**PONTA GROSSA
2016**

ANDERSON GONÇALVES

**ESTUDO DA DEPENDÊNCIA COMPOSICIONAL COM AS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SISTEMA
TeO₂-Li₂O-BaO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Ciências/Física.

Orientadora: Prof. Dra. Andressa Novatski.

PONTA GROSSA

2016

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

G635

Gonçalves, Anderson

Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$ / Anderson Gonçalves. Ponta Grossa, 2016.

71f.

Dissertação (Mestrado em Ciências , área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Andressa Novatski.

1. Vidros Teluretos. 2. Energia de *Band Gap*. 3. Raman.
4. Estabilidade térmica. I. Novatski, Andressa. II. T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

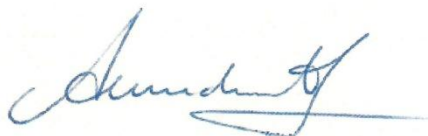
Anderson Gonçalves

“ESTUDOS DE DEPENDÊNCIA COMPOSICIONAL COM AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$ ”

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. Dr.ª. Andressa Novatski
Departamento de Física– UEPG/PR



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



Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi
Departamento de Física - UEPG/PR

Ponta Grossa, 22 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ausire e Noélia, aos meus irmãos, Alisson e Bianca, e aos demais familiares, que mesmo eu estando um pouco longe deles e de casa, sempre me incentivaram e ajudaram a superar as diversas dificuldades encontradas.

Aos vizinhos de quitinetes José Pedro, Nathan e Rodrigo “Químico”, pelo companheirismo e pela amizade durante estes anos, que de desconhecidos passaram a grandes amigos e que hoje considero como irmãos.

À Professora Andressa pelos conhecimentos passados, pela atenção, paciência e amizade durante estes anos de orientação.

Ao colega de laboratório Aloisi, e também à sua esposa Diana, pela grande amizade e pelas diversas ajudas recebidas desde os trabalhos de iniciação científica, TCC e durante o mestrado.

Aos demais colegas de laboratório João, Rubyan, Neto, Jaqueline e Emanuel “Piauí”, pela amizade e pela ajuda, seja na preparação das amostras, discussão de resultados e sugestões de melhorias que contribuíram para este trabalho.

Aos professores Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi e Prof. Dr. Antonio Medina Neto pelas sugestões de correções deste trabalho.

Aos membros dos Grupos tanto de Propriedades Mecânicas e de Superfícies quanto de Supercondutividade, que sempre disponibilizam o uso dos laboratórios e dos equipamentos para a preparação das amostras.

Ao C-Labmu / UEPG e seus funcionários por disponibilizarem os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.

Aos Professores e demais colegas da Física, que de alguma forma contribuíram tanto para a realização deste trabalho quanto para a minha formação.

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

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os vidros teluretos do sistema vítreo $(100-x-y)\text{TeO}_2-y\text{Li}_2\text{O}-x\text{BaO}$ obtidos pelo método de *melt quenching* e caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia UV-Vis, medidas de índice de refração linear e densidade. Os resultados das medidas de DRX permitiram classificar as amostras que apresentavam um padrão de difração característico de estruturas amorfas. Os resultados de DSC mostraram que as amostras localizadas próximas ao centro da região de formação vítrea apresentaram os maiores valores para a estabilidade térmica, sendo estes maiores que 100 °C. Os resultados de espectroscopia Raman mostraram que ocorre uma diminuição na conectividade da rede vítrea formada e das unidades de TeO_4 com a diminuição da quantidade de telúrio. As unidades de TeO_{3+1} apresentaram um aumento, enquanto que para as unidades de TeO_3 não há um comportamento bem definido. Os resultados de FTIR mostraram uma diminuição nas unidades de TeO_4 e um aumento nas unidades de TeO_3 com a diminuição da quantidade de telúrio. Os valores de energia de *Band Gap* (E_g) obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura para vidros teluretos. Os resultados também indicam que as transições eletrônicas que ocorrem são do tipo permitida indireta, sendo observado ainda um aumento nos valores de E_g à medida que o telúrio é substituído. As modificações estruturais que ocorreram criam oxigênios não ligados (NBO – *non-bridging-oxygen*), mas os mesmos são fracamente conectados aos átomos de Te, não influenciando tanto nos valores de E_g até certa quantidade de BaO (que depende da quantidade de Li_2O). Enquanto estes valores para a energia de *Band Gap* aumentam, os valores para o índice de refração linear diminuem, concordando com o que é apresentado pela literatura. Para a polarizabilidade do íon óxido, apenas as amostras com 5% de Li_2O apresentaram comportamento coerente com o que é reportado na literatura, sendo inversamente proporcional ao *Band Gap* e proporcional ao índice de refração.

Palavras-chave: Vidros Teluretos, energia de *Band Gap*, Raman, estabilidade térmica.

ABSTRACT

In this work were studied the tellurite glasses of the glass system $(100-x-y)\text{TeO}_2-y\text{Li}_2\text{O}-x\text{BaO}$ obtained by melt quenching method and characterized by techniques X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Vis Spectroscopy, linear refractive index and density measurements. The results of DRX measurements allowed classifying the samples with a standard characteristic diffraction amorphous structures. The DSC results show that the samples located close to the center of the glass-forming region have the highest values for the thermal stability, these being greater than 100 °C. Results of Raman spectroscopy show that there is a decrease in the connectivity of the network glass formed and of the TeO_4 units with decreasing amount of tellurium. The units of TeO_{3+1} show an increase while for TeO_3 units there is not a well defined behavior. The FTIR results show a decrease in TeO_4 units and increase in TeO_3 units with decreasing amount of tellurium. The Band Gap (E_g) energy values obtained are in agreement with those found in the literature for tellurite glasses. The results also indicate that electronic transitions that occur are of the type permitted indirect, still being observed an increase in E_g values as tellurium replaced. The structural changes create Non Bridging Oxygen (NBO), but the connection between the NBO and Te atoms is weak, which do not influence in E_g behavior. This influence starts to be strong above a certain value of BaO content (which depends on the Li_2O content). While these values to the energy band gap increase, the values of the linear refractive index decreases, agreeing with what is presented in the literature. For polarizability ion oxide, only the samples with 5% Li_2O shows behavior consistent with what is reported in the literature, inversely proportional to the Band Gap values and proportional to the refractive index.

Keywords: Tellurite Glasses, Band Gap energy, Raman, thermal stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino; (b) forma vítrea do mesmo composto.	16
Figura 2.2 – Diagrama representativo da transição vítrea.	18
Figura 2.3 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal; (b) TeO_{3+1} , bipirâmide trigonal; (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.	19
Figura 2.4 – (a) Unidades de TeO_4 interligadas sofrendo ação de Li_2O . (b) Rompimento da ligação entre a unidade de TeO_4 gerando 2NBOs e instabilidade na unidade em destaque. (c) Devido ao enfraquecimento da ligação de oxigênio mais fraca, a mesma se afasta para posterior quebra.	21
Figura 2.5 – Estrutura de Te_8O_{22} formada por íons $\text{Te}_3\text{O}_8^{4-}$ e TeO_3^{2-} . Os átomos em vermelho representam os NBO.	23
Figura 2.6 – Estrutura da rede vítrea formada em vidros BaO-TeO_2 . Os átomos de Ba e NBO são representados com a linha grossa.	24
Figura 3.1 - Sistema ternário com as amostras TLB preparadas.	26
Figura 3.2 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.	27
Figura 3.3 – Montagem experimental para as medidas de índice de refração pelo método do ângulo de Brewster.	31
Figura 3.4 – Feixe incidente sobre uma interface de dois materiais dielétricos na condição do ângulo de Brewster (θ_B).	32
Figura 3.5 – Feixes de luz incidente (ângulo θ_B), refletido (θ_r), e transmitido (θ_t) para a condição do ângulo de Brewster.	32
Figura 3.6 – Montagem experimental para as medidas da massa aparente das amostras.	34
Figura 4.1 – Sistema ternário com as amostras TLB preparadas destacando a região de formação vítrea.	35
Figura 4.2 – (a) Amostra totalmente cristalizada. (b) Amostra parcialmente cristalizada. (c) Amostra vítrea.	36
Figura 4.3 – Exemplos de difratogramas obtidos para as amostras TLB. (a) Amostra cristalizada. (b) Amostra parcialmente cristalizada. (c) Amostra vítrea.	36

Figura 4.4 – Curva de DSC para a amostra TLB 55-10-35 indicando as temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_X), de pico de cristalização (T_P) e de fusão (T_M).	38
Figura 4.5 – Curvas de DSC obtidas para todas as amostras que vitrificaram.	38
Figura 4.6 – Mapa de contorno de T_G <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	39
Figura 4.7 – Mapa de contorno de T_X <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	41
Figura 4.8 – Mapa de contorno de ΔT <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	42
Figura 4.9 – Espectros Raman obtidos para todas as amostras com indicação das bandas analisadas.	43
Figura 4.10 – Espectro Raman obtido para a amostra TLB 80-00-20 com a deconvolução gaussiana feita.	44
Figura 4.11 – Mapa de contorno da área da banda em 460 cm^{-1} <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	44
Figura 4.12 – Mapa de contorno da área da banda em 610 cm^{-1} <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	45
Figura 4.13 – Mapa de contorno da área da banda em 665 cm^{-1} <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	46
Figura 4.14 – Mapa de contorno da área da banda em 720 cm^{-1} <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	48
Figura 4.15 – Mapa de contorno da área da banda em 775 cm^{-1} <i>versus</i> composição em mol das amostras estudadas.	48
Figura 4.16 – Espectros de FTIR obtidos para todas as amostras com indicação das bandas analisadas.	50
Figura 4.17 – Espectros de absorção óptica obtidos para todas as amostras.	53
Figura 4.18 – $(\alpha h \nu)^{\frac{1}{m}}$ em função da energia do fóton com $m = 2$ para todas as amostras.	53

Figura 4.19 – (a) Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para a amostra TLB 75-10-15, com destaque para a região da cauda de Urbach. (b) Valores de $\ln(\alpha)$ em função da energia do fóton para a amostra TLB 75-10-15.54

Figura 4.20 – Mapa de contorno de E_g *versus* composição em mol das amostras estudadas.55

Figura 4.21 – Tensão gerada no fotodetector pelo feixe refletido em função do ângulo de incidência. Resultado obtido para a amostra TLB 60-20-20.57

Figura 4.22 - Mapa de contorno de n_0 *versus* composição em mol das amostras estudadas.58

Figura 4.23 – Mapa de contorno da polarizabilidade *versus* composição em mol das amostras estudadas.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.	25
Tabela 4.1 – Valores, em °C, das temperaturas de T_G , T_X e ΔT das amostras estudadas.....	39
Tabela 4.2 – Valores para a energia de <i>Band Gap</i> obtidos para as amostras.	55
Tabela 4.3 – Índice de refração linear (n_0) de todas as amostras.....	57
Tabela 4.4 – Valores da 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.	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1. BREVE HISTÓRICO DOS VIDROS.....	14
2.2. DEFINIÇÃO DE VIDRO	15
2.3. PRINCÍPIOS DE FORMAÇÃO DOS VIDROS	16
2.4. VIDROS TELURETOS.....	19
2.6. VIDROS BINÁRIOS $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$	20
2.7. VIDROS BINÁRIOS $\text{TeO}_2\text{-BaO}$	22
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	28
3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	28
3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	29
3.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	29
3.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	30
3.7. ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELO ÂNGULO DE BREWSTER	30
3.8 DENSIDADE	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1. AS AMOSTRAS	35
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	37
4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
4.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	50

4.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	52
4.7. ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELO ÂNGULO DE BREWSTER	56
4.8. POLARIZABILIDADE DO ÍON ÓXIDO	59
5. CONCLUSÕES.....	63
5.1. TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

É cada vez maior a necessidade das pessoas de estarem conectadas à internet, seja para trabalhar, estudar ou simplesmente para se comunicar e como lazer. Sistemas que permitam transferência de informações mais rápidas e com maior capacidade são necessários para atender a essa demanda, tendo como alternativa a substituição dos meios de telecomunicação de sistemas eletrônicos por sistemas totalmente ópticos.

Com base nesse cenário de tráfego de informações, estudos para a caracterização, desenvolvimento e aplicação de novos vidros se tornam importantes. Uma vez que podem ser utilizados para a transmissão, amplificação, modulação, manipulação e armazenamento de informações, em substituições aos elétricos [1].

Uma aplicação de vidros óxidos nessa área é o uso de fibras ópticas, as quais além de serem amplamente utilizadas em telecomunicações, para a transmissão de dados, apresentam também uso em medicina (tomografia, diagnóstico de lesões cerebrais, cirurgia, análises clínicas), análise química (sensores à fibra óptica para controle de fármacos e alimentos) e em meio ambiente (sensorialmente e análise de emissões industriais) [2].

Na área de telecomunicações, as fibras ópticas permitem o envio de mensagens codificadas com grande capacidade de informação por longas distâncias, motivo pelo qual a fibra óptica foi sugerida como um meio de comunicação capaz de guiar luz de maneira similar que fios de cobre guiando elétrons [3, 4]. A transmissão por longas distâncias (acima de 100 km) é possível usando amplificadores ópticos. Existem diversas formas de conseguir estes amplificadores e uma delas é o uso materiais dopados com íons terra-rara. Mori [5] mostrou que uma fibra de vidro telureto dopado com Er^{3+} tem grande potencial na área de amplificadores ópticos.

O que torna a aplicação de vidros teluretos em fotônica viável são suas propriedades distintas de outras classes de vidros, sendo elas ampla janela de transmissão óptica (~350 nm – 5 μm) [6-8], alto índice de refração linear n_0 (>2) [6, 7, 9, 10], boa estabilidade térmica ($\Delta T > 100$ °C) [6, 11, 12], baixa temperatura de fusão (733 °C para TeO_2 puro) comparado a vidros silicatos ou germanatos [13, 14] e alta solubilidade de íons terra-rara [15].

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar as propriedades térmicas e ópticas do sistema $(100-x-y) \text{TeO}_2 - y\text{Li}_2\text{O} - x\text{BaO}$ na busca por uma matriz vítrea com características interessantes para aplicações em fotônica.

O trabalho está organizado em cinco capítulos, sendo esta introdução o primeiro deles. No segundo capítulo são apresentados um histórico, a definição e os princípios de formação dos vidros em geral, seguida de uma revisão sobre a estrutura de vidros teluretos e algumas propriedades destes vidros nos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-BaO}$.

O terceiro capítulo trata dos materiais e métodos com a descrição de como as amostras foram obtidas e os parâmetros utilizados na realização das medidas nas técnicas de Difração de raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção Óptica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), determinação do índice de refração linear pelo método do ângulo de Brewster e medidas de densidade das amostras pelo método de Arquimedes.

No capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos em cada técnica e feita a discussão buscando correlacionar as propriedades térmicas, estruturais e ópticas do sistema vítreo estudado.

No último capítulo são apresentadas as conclusões obtidas a partir da análise e discussão dos resultados e perspectivas de trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. BREVE HISTÓRICO DOS VIDROS

Não se tem certeza de quando o homem descobriu a fabricação do vidro, porém este já era utilizado desde o período pré-histórico. Neste período vidros formados a partir do rápido resfriamento de lavas vulcânicas eram utilizadas como ferramentas domésticas e de defesa [2, 16]. Uma possível descoberta da maneira de se obter vidros é atribuída por Plínio [17] aos mercadores fenícios por volta de 4500 a.C. na Mesopotâmia. Ao ancorarem em uma praia do Mar Mediterrâneo os mercadores teriam feito uma fogueira na areia e utilizado blocos de natrão para proteger o fogo, na manhã seguinte observaram junto à fogueira alguns pedaços irregulares brilhantes, que seriam pedaços de vidro obtidos acidentalmente. Shelby [18] explica o fato da seguinte maneira: a mistura do natrão, que é uma fonte natural de carbonato de sódio, Na_2CO_2 , com a areia da praia, rica em Si_2O , e o óxido de cálcio das conchas, teria sido favorecida pelo calor da fogueira. Essa mistura reduziria suficientemente o ponto de fusão de modo que o vidro bruto e de baixa qualidade poderia ser obtido.

Os processos de fabricação de vidros foram sendo melhorados pelas civilizações com o passar do tempo, destacando-se os egípcios (até 1200 a.C.), os sírios e os mesopotâmios (até 900 a.C.). Outros que merecem destaque foram os fenícios por desenvolverem a técnica de sopragem por volta de 50 a.C. [19], esta técnica permitia a fabricação de peças ocas de vidro. Nesta mesma época foram obtidos os primeiros vidros incolores devido à adição de óxido de manganês em suas composições e também a melhoramentos nos fornos, que conseqüentemente possibilitaram a melhora na qualidade dos vidros.

Durante o período Romano foram os vidros coloridos que passaram a ser valorizados, pois permitiam a criação de jóias e imitações de pedras preciosas. Mas o auge desses vidros deu-se no século XV, onde catedrais, igrejas e palácios decoravam suas janelas com enormes vitrais coloridos [18].

Importantes avanços tanto na fabricação quanto nas aplicações dos vidros marcaram os séculos XVIII, XIX e XX, por exemplo, em 1881, quando foram feitos os primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de

instrumentos ópticos, tais como o microscópio, e em 1970, quando a empresa *Corning Glass* produz a primeira fibra óptica de sílica [2].

Ultimamente os estudos estão sendo desenvolvidos não só nos vidros a base de óxidos fabricados por processos tradicionais de fabricação (fusão), mas também em vidros obtidos por novos métodos, como o processo sol-gel (totalmente químico) e os processos baseados na deposição química por vapor [2].

2.2. DEFINIÇÃO DE VIDRO

O termo vidro pode ser definido pelo senso comum como sendo um material fraco e transparente, porém cientificamente essa definição não é tão simples, levando em conta descrições de sua estrutura atômica, composição, forma de obtenção, entre outros.

Os primeiros estudos nesse sentido foram realizados por Michael Faraday, no ano de 1830. Uma definição proposta por ele é de que “vidros são materiais que mais aparentam uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” [2]. Em 1921, Lebedev propôs a Hipótese do Cristalito para tentar explicar a estrutura dos vidros, segundo ela “um vidro era como um fundido comum constituído de cristais altamente dispersos”.

Com o passar do tempo tanto as técnicas de obtenção de vidros quanto as técnicas de caracterização foram aprimoradas, assim diferentes definições foram propostas para esses materiais. Em geral estas definições concordam que vidro é um sólido não cristalino com ausência de simetria e periodicidade de longo alcance e exibe o fenômeno de transição vítrea. Uma das definições mais completas foi proposta pelo comitê *U. S. National Research Council* [20]:

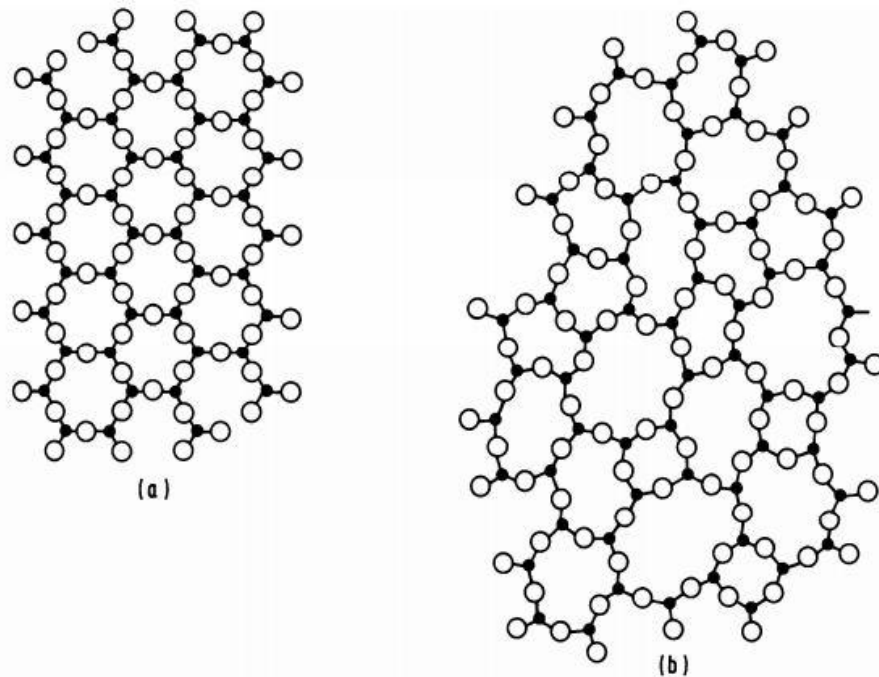
“O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico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

2.3. PRINCÍPIOS DE FORMAÇÃO DOS VIDROS

As teorias desenvolvidas para explicar como ocorre a formação de um sólido considerado vidro podem ser separadas em duas, as que se baseiam em considerações estruturais e as que se baseiam em considerações cinéticas.

Na teoria estrutural proposta por Zachariasen [21] para explicar a formação de vidros a partir de óxidos simples, sólidos amorfos apresentam em sua rede estrutural uma ausência de simetria e periodicidade de longo alcance, diferentemente dos sólidos cristalinos. A Figura 2.1 ilustra essa diferença, em 2.1(a) é apresentado um esquema bidimensional da estrutura de um cristal, com cadeias simétricas e periódicas, e em 2.1(b) a representação desse cristal na forma amorfa.

Figura 2.1 – Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino; (b) forma vítrea do mesmo composto.



Fonte: Adaptado de ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.

Segundo essa teoria, os átomos em um vidro devem permanecer ligados pelas mesmas forças como em um cristal, porém formando uma rede com estrutura tridimensional aleatória. Para a formação desta rede a partir de óxidos simples, alguns critérios foram estabelecidos: cada átomo de oxigênio não deve estar ligado a mais de dois cátions; os cátions devem estar rodeados por um número pequeno

de oxigênios; o poliedro de oxigênios compartilha apenas vértices; pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados.

Zachariasen ainda estendeu essas regras para óxidos mais complexos e que os vidros podem ser formados se: a amostra contiver alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios na forma de tetraedros ou de triângulos; esses tetraedros e triângulos compartilharão apenas seus vértices; e alguns átomos de oxigênio se ligarem a apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

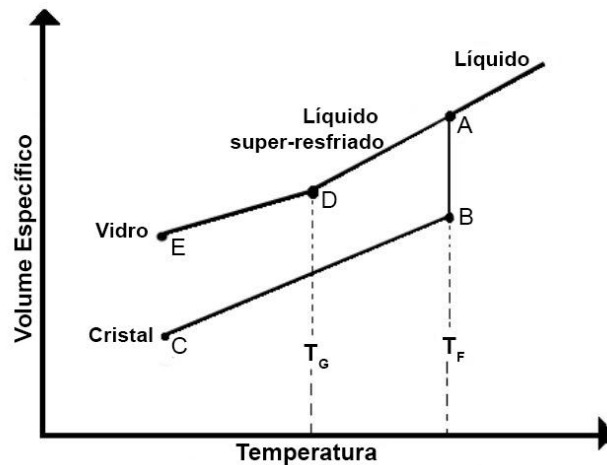
Esses cátions susceptíveis a formar óxidos que vitrificam foram por ele chamados de cátions formadores de vidro, e ao se combinarem com os oxigênios formam a rede vítrea do vidro. Assim, óxidos formadores de rede são aqueles que fazem parte diretamente da rede vítrea e óxidos modificadores são aqueles que atuam indiretamente nela.

A adição de um óxido modificador de rede em um vidro óxido resulta em oxigênios sobressalentes que atuam na rede provocando rupturas em certa quantidade de ligações do tipo cátion–oxigênio–cátion. Isto leva a uma estrutura de rede com dois tipos de oxigênios: os que estão ligados a dois cátions, chamados oxigênios ligados, e outros ligados a apenas um cátion, chamados de oxigênios não ligados (non-bridging oxygen – NBO).

Zachariasen ainda observou que essas condições não eram suficientes para que um vidro fosse formado. Para que isto ocorresse também era necessário que o material fundido sofresse um resfriamento adequado, o qual é descrito pela teoria baseada nas considerações cinéticas.

O diagrama apresentado na Figura 2.2 é útil na descrição de como ocorre obtenção de um vidro ou cristal a partir do resfriamento do material fundido.

Figura 2.2 – Diagrama representativo da transição vítrea.



Fonte: Adaptado de ARAUJO, E. B. D. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.

Ao se resfriar o material no estado líquido, este diminuirá o seu volume até chegar ao ponto A. Esta diminuição ocorre devido à diminuição na amplitude de vibração dos átomos e a mudanças na estrutura do material. Neste ponto dois fenômenos podem ocorrer dependendo da taxa de resfriamento pelo qual esse material é submetido.

No caso de uma baixa taxa de resfriamento, ao chegar próximo da temperatura de fusão (T_F) no ponto A o material irá cristalizar, sofrendo uma queda abrupta no seu volume de A até B. Continuando o processo de resfriamento o material, agora sólido, diminuirá o seu volume ao longo da linha entre B e C.

Se o material sofrer uma alta taxa de resfriamento, ele pode passar pela T_F no ponto A sem que ocorra a solidificação, e seguir a diminuição do seu volume ao longo da linha entre A e D, neste intervalo diz-se que o material se encontra em um estado de líquido super-resfriado. A temperatura no ponto D onde ocorre uma variação na inclinação da curva é chamada de temperatura de transição vítrea (T_G). Nesta temperatura ocorrerá uma mudança de fase no material passando do estado de líquido super-resfriado para o estado vítreo, onde adquire propriedades de um sólido. A diminuição do volume ao longo da linha entre D–E deve-se principalmente ao decréscimo na amplitude das vibrações atômicas.

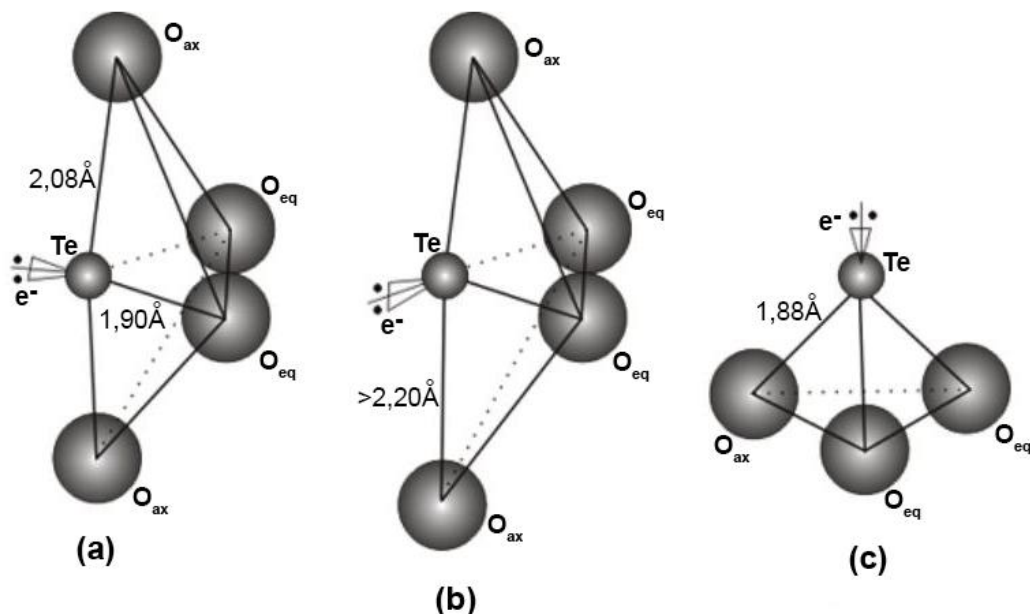
Outra propriedade que deve ser levada em conta no estudo de vidros é a sua temperatura de início de cristalização (T_X). Nesta temperatura ocorre a formação da primeira fase cristalina, e se esta apresentar energia suficiente pode vir a cristalizar o material anteriormente vítreo.

A diferença entre a temperatura de início cristalização e a temperatura de transição vítrea é chamada de estabilidade térmica (ou estabilidade vítrea, $\Delta T = T_x - T_G$) [22]. Quanto maior esta diferença, mais estável é o vidro perante a cristalização.

2.4. VIDROS TELURETOS

Vidros que possuem como óxido formador de rede o dióxido de telúrio (TeO_2) são classificados como vidros teluretos. Na forma cristalina este óxido aparece com duas formas estruturais mais estáveis [12], o $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelureto) e o $\beta\text{-TeO}_2$. A estrutura dos vidros é formada por unidades que possuem similaridades com aquelas encontradas nos polimorfismos de TeO_2 , sendo melhor descrita como uma distorção da estrutura cristalina do paratelureto [23, 24]. A Figura 2.3 ilustra estas duas formas do TeO_2 juntamente com uma terceira.

Figura 2.3 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal; (b) TeO_{3+1} , bipirâmide trigonal; (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.



Fonte: Adaptado de IDALGO, E. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Ilha Solteira.

O paratelureto ($\alpha\text{-TeO}_2$), representado na Figura 2.3(a), é uma estrutura simétrica do tipo bipirâmide trigonal (tbp) de unidades de TeO_4 . Nela o átomo de telúrio se encontra no centro e está ligado a dois oxigênios axiais e dois oxigênios

equatoriais. A distância da ligação Te-O é maior nas ligações axiais, sendo esta da ordem de 2,08 Å, enquanto que as ligações equatoriais são da ordem de 1,90 Å. O par de elétrons livres está disposto no plano formado pelos oxigênios equatoriais [1, 23, 25, 26].

A Figura 2.3(b) mostra uma representação do β -TeO₂, que também é uma estrutura do tipo bipirâmide trigonal, porém assimétrica, pois a distância de uma das ligações Te-O_{ax} é maior que a outra. Como átomo de telúrio está ligado a três átomos oxigênio e a um quarto a uma distância superior a 2,20 Å, diz-se que esta unidade é do tipo TeO₃₊₁. Essas unidades surgem devido à incorporação de óxidos modificadores na composição vítrea, fazendo com que as unidades de TeO₄ passem à unidades de TeO₃₊₁ [27].

O terceiro tipo de estrutura, apresentada na Figura 2.3(c), é uma estrutura pirâmide trigonal TeO₃, onde o átomo de telúrio forma o topo da pirâmide e os oxigênios a base. Esta estrutura é formada quando a distância da ligação Te-O_{ax} na coordenação TeO₃₊₁ é maior que 2,58 Å. As outras três ligações curtas Te-O apresentam uma distância em torno de 1,88 Å [1, 23, 25].

2.6. VIDROS BINÁRIOS TeO₂-Li₂O

Nesta seção são apresentadas uma revisão da literatura com relação a vidros binários e a influência dos mesmos na variação das unidades estruturais citadas no item 2.5.

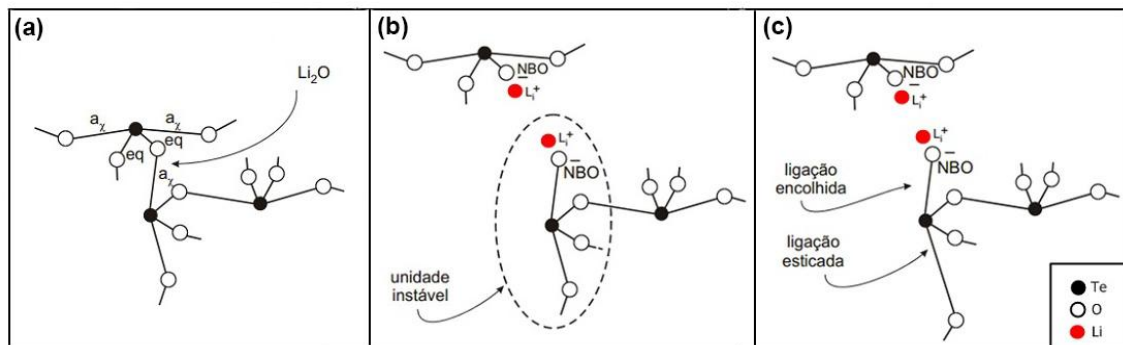
É conhecido que o óxido de telúrio puro apresenta uma série de restrições para se tornar vidro [27-29]. Assim, é necessário agregar óxidos modificadores (Li₂O, Na₂O, K₂O, ZnO) à sua composição para obter vidros teluretos mais facilmente por técnicas convencionais como a de *melt-quenching* [28].

Estudos concluíram que num vidro formado apenas por TeO₂ existem somente unidades de TeO₄ não havendo a presença de NBO em sua estrutura [30]. Isto reforça o fato da dificuldade de se obter um vidro de TeO₂ puro por técnicas convencionais, uma vez que existindo apenas unidades idênticas dentro do material, o rearranjo é favorecido e conseqüentemente a sua cristalização.

Adicionando um óxido modificador a uma base de TeO_2 , este irá atuar realizando a quebra das ligações $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ entre as unidades de TeO_4 . Essa quebra é essencial para facilitar a vitrificação, uma vez que transforma as unidades de TeO_4 em TeO_{3+1} e TeO_3 [27].

Sekiya e colaboradores [27] mostraram em seu trabalho um mecanismo que representa a mudança estrutural causada por um óxido modificador do tipo $2\text{MO}_{1/2}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ e Tl) na matriz de um vidro telureto. A Figura 2.4 representa essa mudança estrutural causada pelo Li_2O até a criação da unidade de TeO_{3+1} .

Figura 2.4 – (a) Unidades de TeO_4 interligadas sofrendo ação de Li_2O . (b) Rompimento da ligação entre a unidade de TeO_4 gerando 2NBOs 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 SEKIYA, T., et al. Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{TeO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ and Tl) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 144, p. 128-144, 1992.

O modelo considera que o oxigênio equatorial de uma unidade de TeO_4 está ligado a um oxigênio axial da outra, onde todos os oxigênios são interligantes, do tipo BO (*bridging oxygen*) (Figura 2.4(a)). Com a adição do elemento modificador, Li_2O , ocorre o rompimento da ligação entre as duas unidades de TeO_4 gerando 2 NBO e uma instabilidade na unidade em destaque (Figura 2.4(b)). Esse rompimento é causador de uma “falha” na rede vítrea, visto que há perda de conectividade entre as unidades estruturais. Na Figura 2.4(c) é mostrado o efeito da instabilidade devido o óxido modificador, que causa um afastamento do oxigênio axial inferior (ligação esticada) devido a aproximação do oxigênio axial superior com o átomo de telúrio (ligação encolhida). O enfraquecimento dessa ligação esticada acaba rompendo-a e criando uma unidade de TeO_3 e NBO [31].

Com relação às propriedades térmicas, Sekiya [27] mostrou que com a adição de Li_2O a temperatura de transição vítrea diminui de 275 °C (amostra com 20% de Li_2O) para 250 °C (amostra com 40% de Li_2O). Esta diminuição no T_G é

atribuída à perda de conectividade da rede vítrea devido às quebras de ligações causadas pelo óxido modificador.

Mallawany [32] mostrou que a adição de óxido de lítio provoca uma diminuição nos valores de índice de refração, passando de 2,108 para a amostra com 12,1% (em *mol*) de Li_2O para 1,93 para a amostra com 34,9% (em *mol*) de Li_2O .

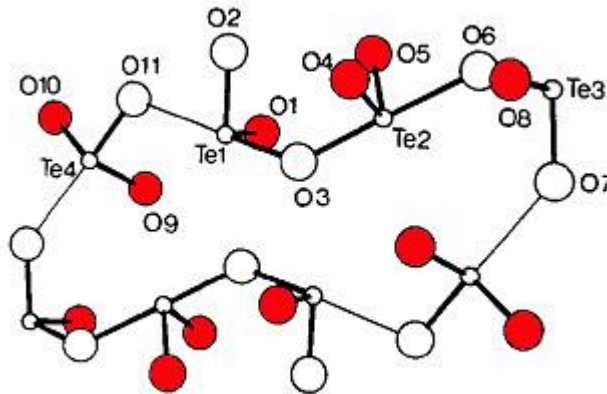
2.7. VIDROS BINÁRIOS TeO_2 -BaO

Acredita-se que a área de formação vítrea para o sistema $x\text{BaO}-(100-x)\text{TeO}_2$ através de métodos convencionais está entre ~5 a ~25% em *mol* de óxido de bário [10, 33, 34]. Para vidros preparados por técnicas mais sofisticadas como rápido resfriamento [34] ou por deposição química por vapor [35] esta área é maior chegando a ~45% em *mol*.

Os trabalhos realizados por Sekiya e colaboradores [27, 29] são considerados uns dos mais detalhados estudos de vidros teluretos contendo dois grupos de elementos óxidos como segundo componente [33]. No segundo trabalho [29], os espalhamentos Raman em vidros MO-TeO_2 (M = Mg, Sr, Ba e Zn) foram explorados e bandas com frequências próximas de 780, 730, 660, 610 e 450 cm^{-1} foram distinguidas em espectros Raman de vidros BaO-TeO_2 . A interpretação destas bandas foi baseada no pressuposto de que a rede de vidros BaO-TeO_2 com quantidades relativamente baixas de BaO é formada por bipiramides de TeO_4 , grupos de TeO_{3+1} com NBO e grupos de TeO_3 .

Outro pressuposto importante neste trabalho é de que fragmentos estruturais solitários, chamados íons $\text{Te}_3\text{O}_8^{4-}$ e TeO_3^{2-} não ligados com a rede vítrea circundante, são susceptíveis de serem formados em vidros BaO-TeO_2 com altas quantidades de BaO (acima de 30%, isto é, fora da região de formação vítrea por métodos convencionais) [33]. A Figura 2.5 ilustra uma estrutura formada por estes íons, os átomos de NBO são representados pelos átomos em vermelho.

Figura 2.5 – Estrutura de Te_8O_{22} formada por íons $Te_3O_8^{4-}$ e TeO_3^{2-} . Os átomos em vermelho representam os NBO.

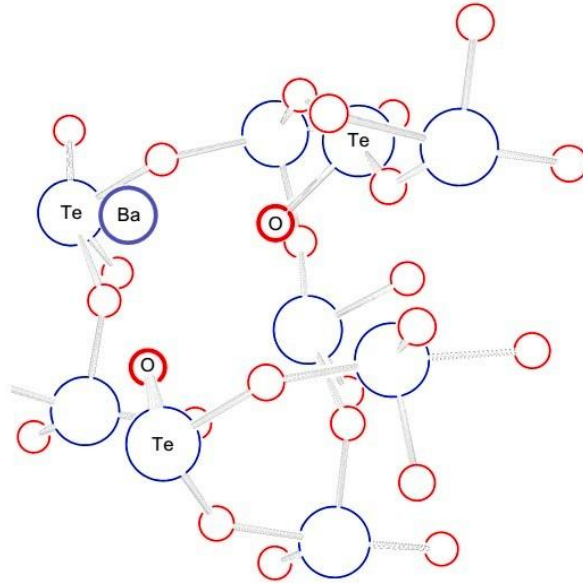


Fonte: Adaptado de HOTTENTOT, D.; LOOPSTRA, B. O. The structure of tribarium undecaóxotetratellurato(IV), $Ba_3Te_4O_{11}$. *Acta Crystallographica Section C*, v. 39, n. 3, p. 320-322, 1983.

Estudos posteriores [36-39] com interpretações destes espectros vibracionais diferem em vários detalhes dos relatados por Sekiya e colaboradores. Com base nestes estudos, Sokolov e colaboradores [33] desenvolveram um modelo da rede vítrea de vidros do sistema $BaCl_2$ - BaO - TeO_2 . O modelo permite relacionar a estrutura e as propriedades vibracionais (em particular, as frequências de vibração e intensidades Raman) com a composição do vidro.

Segundo o autor, em vidros BaO - TeO_2 , cada átomo de bário transfere dois elétrons para os átomos de oxigênios mais próximos, um para cada átomo de oxigênio. Estes dois átomos de oxigênio tornam-se então NBO, carregados negativamente em unidades de TeO_{3+1} . Como regra geral, um desses dois átomos de oxigênio forma ligações Te-O longas e o outro ligações de Te-O curtas com o átomo de Te correspondente na unidade de TeO_{3+1} . A carga total efetiva do átomo de Ba e dos dois átomos de oxigênio citados passam a ser +1,80e, -0.85e e -0.95e, respectivamente. O terceiro dos átomos de oxigênios vizinhos forma uma ligação covalente dupla com o átomo de telúrio mais próximo, formando uma unidade de TeO_3 característica de todos os vidros teluretos compostos. Assim, cada átomo de bário em uma rede vítrea de BaO - TeO_2 , deve corresponder a dois NBO carregados negativamente, TeO_{3+1} , e um átomo de telúrio tríplice coordenado, TeO_3 [33]. A Figura 2.6 ilustra esta estrutura.

Figura 2.6 – Estrutura da rede vítrea formada em vidros BaO-TeO₂. Os átomos de Ba e NBO são representados com a linha grossa.



Fonte: Adaptado de SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; KOLTASHEV, V. V. Structure of barium chloride-oxide tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 31–33, p. 1574-1584, 2009.

Em seu trabalho Begum e Rajendran [40] mostraram que os valores da T_G em vidros no sistema BaO-TeO₂ diminuem com a substituição de telúrio por bário, passando de 325 °C (9% de BaO em peso) para 305 °C (22% de BaO em peso), esta diminuição nos valores da T_G é atribuída a perda de conectividade na rede vítrea quando o Ba²⁺ é incorporado na estrutura e age como modificador de rede.

Para o sistema ternário (80-x)TeO₂-20ZnO-xBaO (x = 5, 10, 15, 20% em mol), Manikandan e colaboradores [11] mostraram que ocorre um aumento nos valores da T_G com o aumento da concentração de bário e diminuição de telúrio, a T_G passa de 327 °C (5% BaO) para 355 °C (20% BaO). Este aumento é atribuído por eles ao aumento na densidade de ligações cruzadas e na força de ligação entre os átomos envolvidos. A massa dos átomos de bário relativamente maior faz com que o volume molar também aumente favorecendo estas ligações cruzadas, assim é necessária uma maior energia externa para que ocorram modificações estruturais. Isto conduz a um aumento na T_G .

Com relação às propriedades ópticas, os autores também mostraram que ocorre uma diminuição nos valores do índice de refração à medida que a quantidade de BaO aumenta. Para o comprimento de onda de 630 nm, os valores passam de 2,056 (5% BaO) para 1,947 (20% BaO).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas nas dependências do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica da UEPG. Os seguintes reagentes foram utilizados na preparação: óxido de telúrio – TeO_2 (Alfa Aesar, +99%), carbonato de lítio – Li_2CO_3 (LAFAN, +99%) e óxido de bário – BaO (VETEC, +99%).

As amostras foram preparadas a partir da seguinte fórmula estequiométrica $(100-x-y)\text{TeO}_2-y\text{Li}_2\text{O}-x\text{BaO}$, onde x e y representam a quantidade em *mol%* de cada reagente. A Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura e as composições de todas as amostras preparadas neste trabalho.

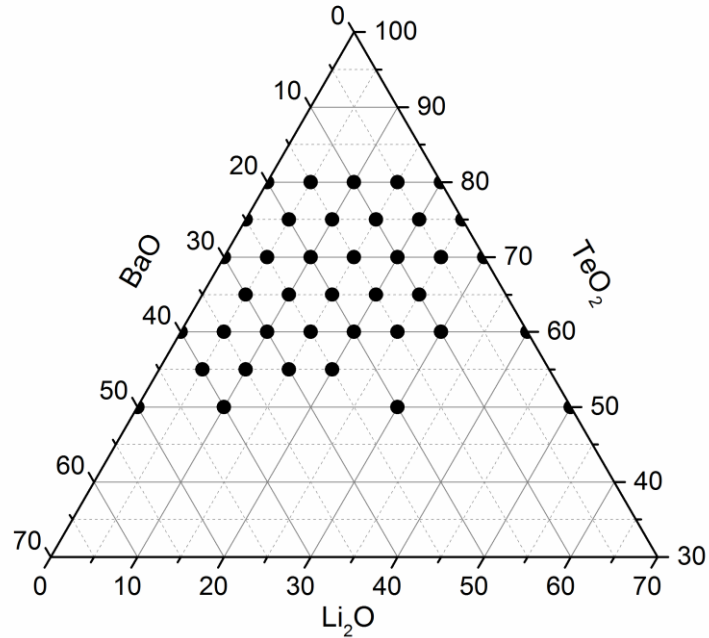
Tabela 3.1 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.

Amostra	Composição (<i>mol%</i>)			Amostra	Composição (<i>mol%</i>)		
	TeO_2	Li_2O	BaO		TeO_2	Li_2O	BaO
TLB 80-20-00	80	20	00	TLB 65-15-20	65	15	20
TLB 80-15-05	80	15	05	TLB 65-10-25	65	10	25
TLB 80-10-10	80	10	10	TLB 65-05-30	65	05	30
TLB 80-05-15	80	05	15	TLB 60-40-00	60	40	00
TLB 80-00-20	80	00	20	TLB 60-30-10	60	30	10
TLB 75-25-00	75	25	00	TLB 60-25-15	60	25	15
TLB 75-20-05	75	20	05	TLB 60-20-20	60	20	20
TLB 75-15-10	75	15	10	TLB 60-15-25	60	15	25
TLB 75-10-15	75	10	15	TLB 60-10-30	60	10	30
TLB 75-05-20	75	05	20	TLB 60-05-35	60	05	35
TLB 75-00-25	75	00	25	TLB 60-00-40	60	00	40
TLB 70-30-00	70	30	00	TLB 55-20-25	55	20	25
TLB 70-25-05	70	25	05	TLB 55-15-30	55	15	30
TLB 70-20-10	70	20	10	TLB 55-10-35	55	10	35
TLB 70-15-15	70	15	15	TLB 55-05-40	55	05	40
TLB 70-10-20	70	10	20	TLB 50-50-00	50	50	00
TLB 70-05-25	70	05	25	TLB 50-30-20	50	30	20
TLB 70-00-30	70	00	30	TLB 50-10-40	50	10	40
TLB 65-25-10	65	25	10	TLB 50-00-50	50	00	50
TLB 65-20-15	65	10	15				

Fonte: O autor.

A Figura 3.1 mostra em diagrama ternário as amostras preparadas.

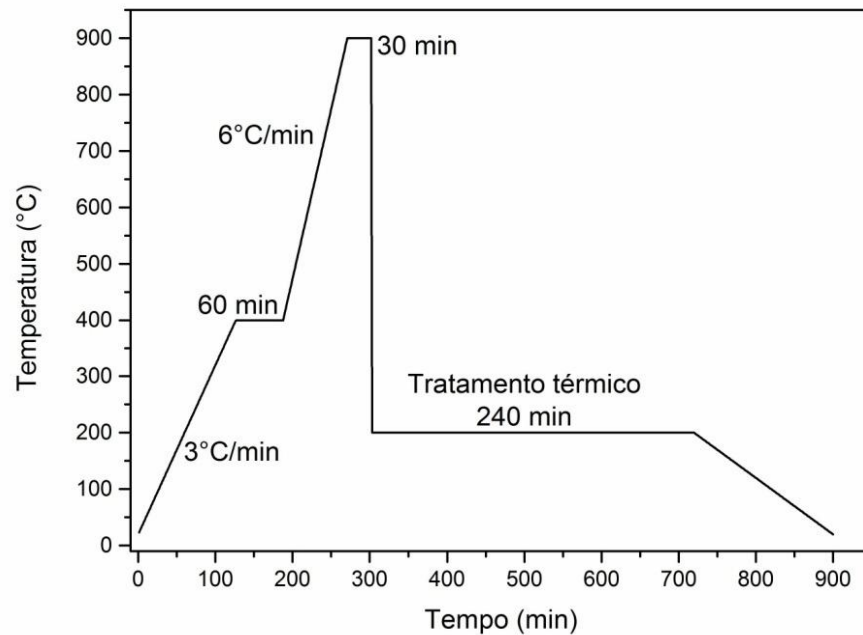
Figura 3.1 - Sistema ternário com as amostras TLB preparadas.



Fonte: O autor.

Após ser medida a massa de cada reagente utilizando uma balança de precisão, estes foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata por cerca de 30 minutos. A mistura obtida foi colocada em um cadinho de platina e levada ao forno (marca EDG Equipamentos, modelo EDG3P-S 1800) para a fusão. A rampa de aquecimento pela qual a amostra foi submetida para o processo de fusão é apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.



Fonte: O autor.

Primeiramente a mistura é aquecida a uma taxa de 3 °C/min a partir da temperatura ambiente até 400 °C, onde permanece por 60 minutos. Este processo é realizado para que ocorra a calcinação e também para que possíveis impurezas orgânicas sejam eliminadas. A mistura então é aquecida a uma taxa de 6 °C/min até a temperatura de 900 °C, na qual permanece por 30 minutos para uma maior homogeneidade do material fundido. O líquido obtido pela fusão é então vertido em um molde de latão pré-aquecido em um segundo forno (marca EDG Equipamentos, modelo EDG3P-S 1800) a uma temperatura de 200 °C. A amostra obtida é levada imediatamente a este segundo forno para que receba um tratamento térmico por 240 minutos e então é resfriada a uma taxa de 1 °C/min. Este procedimento foi tomado para todas as amostras, porém a temperatura do forno para a fusão foi diferente para algumas delas variando de 800 °C a 900 °C.

O tratamento térmico é realizado para que ocorram relaxações das tensões internas que surgem devido o rápido resfriamento do vidro. A temperatura para o tratamento deve ser em torno de 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea. Como esta temperatura não era conhecida na primeira vez que as amostras foram preparadas, realizaram-se as medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura para encontrá-las. As amostras então foram novamente refundidas e receberam o

tratamento na temperatura adequada, porém a diferença para este procedimento é que a taxa de aquecimento foi de 25 °C/min até a temperatura do forno para a fusão.

3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para as medidas de difração de raios X (DRX) foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima-IV pertencente ao Complexo de Laboratórios Mutiusuários (C-labmu) da UEPG. Para estas medidas uma parte de cada amostra foi triturada e separada em tamanhos de partícula < 53 µm. Os difratogramas são do tipo $\theta - \theta$ na geometria Bragg-Bretano, com a fonte de raios X operando sob 40 kV e 30 mA contra um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), com ângulo inicial (θ_i) de 10° e ângulo final (θ_f) de 60°. A velocidade de varredura utilizada foi no modo contínua de 1°/min com passos de 0,02°.

O objetivo destas medidas foi para a comprovação do caráter amorfo ou cristalino das amostras obtidas, para assim separá-las e dar continuidade ao trabalho com apenas aquelas que vitrificaram completamente.

3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) foram realizadas apenas com amostras vítreas. Para estas medidas uma parte de cada amostra também foi triturada e separada em tamanhos de partícula < 53 µm. Uma parte das medidas foi realizada utilizando um equipamento da Setaran Instrumentation, modelo Labsys Evo pertencente ao C-labmu/ UEPG, a outra parte foi realizada utilizando um equipamento de mesma marca e modelo pertencente a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa. Em ambos os equipamento as medidas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C sob atmosfera de Argônio, com uma vazão de 20 ml/min, sendo utilizados aproximadamente 30 mg de amostra e cadinhos de alumina.

O objetivo das medidas de DSC foi determinar as temperaturas de transição vítrea das amostras para dar um tratamento térmico adequado após o processo de refusão, e também obter as temperaturas de início de cristalização para o cálculo da estabilidade térmica.

3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrofotômetro da marca Bruker modelo Senterra pertencente ao C-labmu/UEPG, com um laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm, grade de 1200 linhas/mm, microscópio acoplado com uma lente objetiva de 20X com abertura numérica de 0,40. As medidas foram feitas com as amostras em *bulk*, no intervalo de 100 a 1500 cm^{-1} e tempo de integração de 5s.

3.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) foram realizadas no C-labmu/UEPG utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR-Prestige 21, feitas em modo transmitância no intervalo entre 400 a 4000 cm^{-1} com varredura de 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Para estas medidas as amostras trituradas e separadas em tamanhos de partícula < 53 μm foram misturadas com KBr (2 mg de amostra para 100 mg de KBr) e prensadas em forma de pastilhas.

3.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

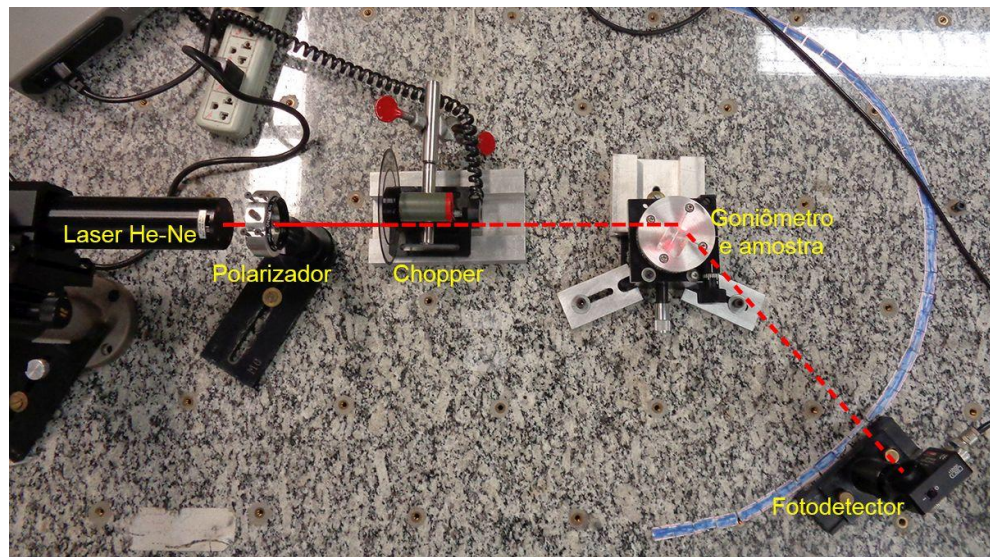
As medidas de espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram feitas utilizando um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 pertencente ao C-labmu/ UEPG, na região do espectro entre 200 e 800 nm. As amostras precisaram ser preparadas com espessuras de aproximadamente 300 μm e polimento óptico em ambos os lados.

3.7. ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELO ÂNGULO DE BREWSTER

Para a determinação do índice de refração das amostras foi utilizado o método do ângulo de Brewster. As medidas foram realizadas nas dependências do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica da UEPG. As amostras foram preparadas com espessura maior que 1 mm, com uma das superfícies plana e com polimento óptico.

Para a realização das medidas foi utilizado um laser de He-Ne não-polarizado da marca JDSU, modelo 1137, com potência máxima de 7 mW e comprimento de onda de 633 nm. Na saída do laser foi posicionado um polarizador da marca Prinz. O feixe passa por um modulador mecânico (chopper) modelo SR 540 da Stanford Research Systems, o qual fornece um sinal de referência para o amplificador *Lock-in*, modelo SR 830 DSP da Stanford Research Systems. O feixe incide então na superfície polida da amostra, que está posicionada no centro do goniômetro, este permite que a amostra, mantida no centro, seja rotacionada com precisão de $0,1^\circ$. Conforme a amostra é rotacionada, a intensidade do feixe refletido pela amostra é medida por um fotodetector de silício da marca Thorlabs, modelo DET 10A/M, ligado ao amplificador *Lock-in*. Para cada ângulo é anotado o valor da diferença de potencial no fotodetector. Como padrão para calibração do aparato experimental foi utilizado uma amostra de vidro comercial Borofloat. Para cada amostra foram realizadas cinco medidas em diferentes pontos da mesma. A Figura 3.3 mostra a montagem do experimento.

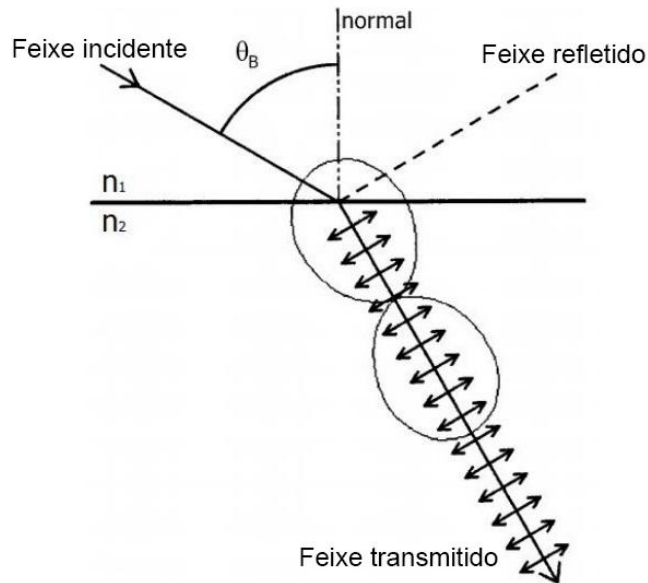
Figura 3.3 – Montagem experimental para as medidas de índice de refração pelo método do ângulo de Brewster.



Fonte: O autor.

O fenômeno de Brewster pode ser explicado da seguinte maneira: ao incidir um feixe de luz na superfície de um dielétrico, como o vidro por exemplo, com o vetor campo elétrico deste feixe oscilando no plano formado pelo feixe incidente e a normal à superfície, irá existir um ângulo de incidência em que este feixe é completamente transmitido. Este ângulo de incidência que anula o feixe refletido é conhecido como ângulo de Brewster. Isto se deve as características de emissão de um dipolo elétrico oscilante. Qualquer onda que é refletiva é gerada pela emissão dos dipolos induzidos no material dielétrico. Como um dipolo elétrico oscilante não emite na direção do seu eixo, se a direção de reflexão coincidir com a direção deste eixo, não haverá feixe refletido [41]. Assim, o ângulo de Brewster é aquele para o qual a direção do feixe refletido é perpendicular ao feixe transmitido. A Figura 3.4 exemplifica esta situação.

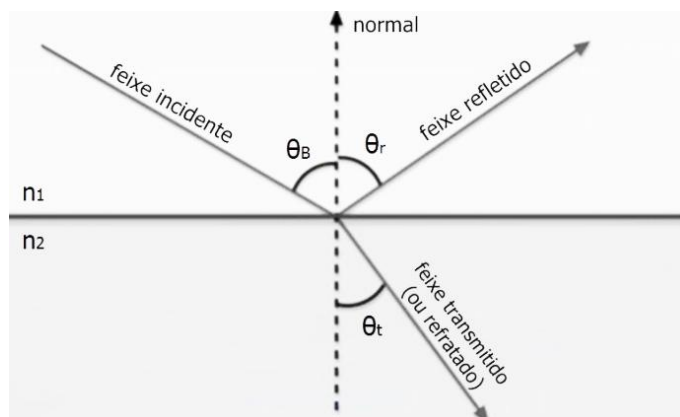
Figura 3.4 – Feixe incidente sobre uma interface de dois materiais dielétricos na condição do ângulo de Brewster (θ_B).



Fonte: Adaptado de BEDRAN, M. L.; LESCHÉ, B. A Origem Física do Ângulo de Brewster. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 308-310, 1997.

A partir da lei de Snell pode-se obter uma expressão para o ângulo de Brewster. Para a demonstração deve ser considerada a Figura 3.5, que ilustra o comportamento dos feixes nesta condição.

Figura 3.5 – Feixes de luz incidente (ângulo θ_B), refletido (θ_r), e transmitido (θ_t) para a condição do ângulo de Brewster.



Fonte: Adaptado de PIAZZETTA, R. L. S. **Comportamento óptico e térmico em função da estrutura do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$** . 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

A lei de Snell é dada por:

$$n_1 \sin(\theta_B) = n_2 \sin(\theta_t) \quad (3.1)$$

Neste caso tem-se a seguinte condição:

$$\theta_r + \theta_i = \frac{\pi}{2} \quad (3.2)$$

Combinando as Equações (3.1) e (3.2):

$$\begin{aligned} n_1 \sin(\theta_B) &= n_2 \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_r\right) \\ n_1 \sin(\theta_B) &= n_2 \cos(\theta_r) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Pelas leis da Reflexão, o ângulo de incidência deve ser igual ao ângulo refletido, assim:

$$\begin{aligned} n_1 \sin(\theta_B) &= n_2 \cos(\theta_B) \\ \tan(\theta_B) &= \frac{n_2}{n_1} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Sendo n_1 o índice de refração do ar e aproximadamente igual a um, a Equação (3.4) fica:

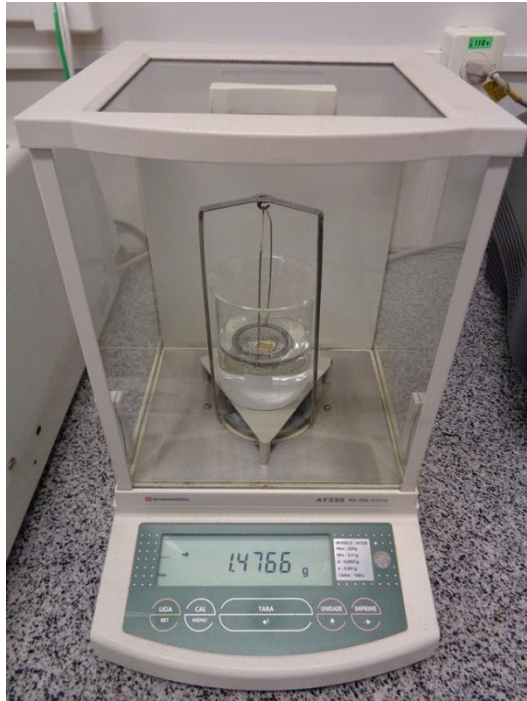
$$\tan(\theta_B) = n_0 \quad (3.5)$$

Onde n_0 é o índice de refração do material medido e θ_B o ângulo na condição de Brewster.

3.8 DENSIDADE

As medidas da densidade das amostras foram feitas pelo método de Arquimedes. Foi utilizada uma balança da marca Shimadzu, modelo AY220, com precisão de 10^{-4} g pertencente ao C-labmu/ UEPG. Primeiramente mediu-se a massa quando imersa em ar (m_r) das amostras e então com o aparato adequado mediu-se a massa aparente (m_A) das amostras mergulhadas em água destilada. Para cada amostra foram feitas cinco medidas tanto para a massa real quanto para a massa aparente. Na Figura 3.4 é mostrada a montagem da balança com o aparato para as medidas da massa aparente das amostras.

Figura 3.6 – Montagem experimental para as medidas da massa aparente das amostras.



Fonte: O autor.

O cálculo para encontrar a densidade de cada amostra é feito através da Equação (3.6)

$$\rho_S = \left(\frac{m_R}{m_R - m_A} \right) \rho_L \quad (3.6)$$

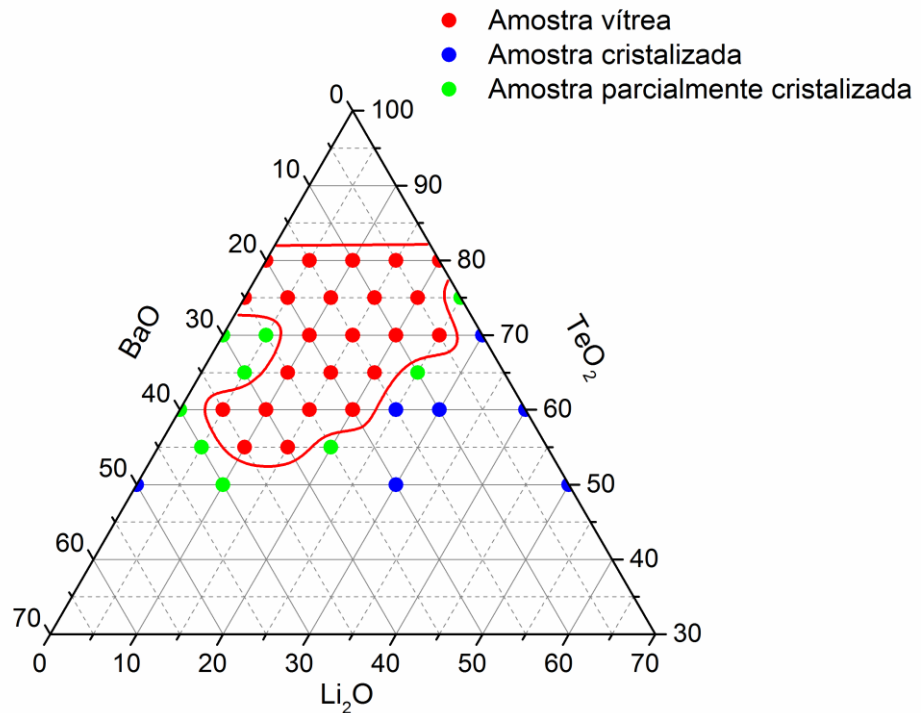
Onde ρ_S é a densidade do sólido, m_R a massa real, m_A é a massa aparente e ρ_L é a densidade do líquido utilizado, para a água destilada este valor é igual a 1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AS AMOSTRAS

Na Figura 4.1 são mostradas, em diagrama ternário, todas as composições das amostras preparadas neste trabalho, estando classificadas como amostras vítreas, amostras cristalizadas e amostras parcialmente cristalizadas, conforme os dados obtidos pela técnica de difração de raios X (apresentada na seção 4.2). Por não estarem de acordo com os objetivos, as amostras cristalizadas total e parcialmente não foram analisadas no restante do trabalho.

Figura 4.1 – Sistema ternário com as amostras TLB preparadas destacando a região de formação vítrea.



Fonte: O autor.

A Figura 4.2 apresenta, como exemplo, uma foto de cada um dos tipos de amostra citada acima, sendo uma amostra totalmente cristalizada na Figura 4.2(a), parcialmente cristalizada em 4.2(b) e vítrea em 4.2(c).

Figura 4.2 – (a) Amostra totalmente cristalizada. (b) Amostra parcialmente cristalizada. (c) Amostra vítrea.

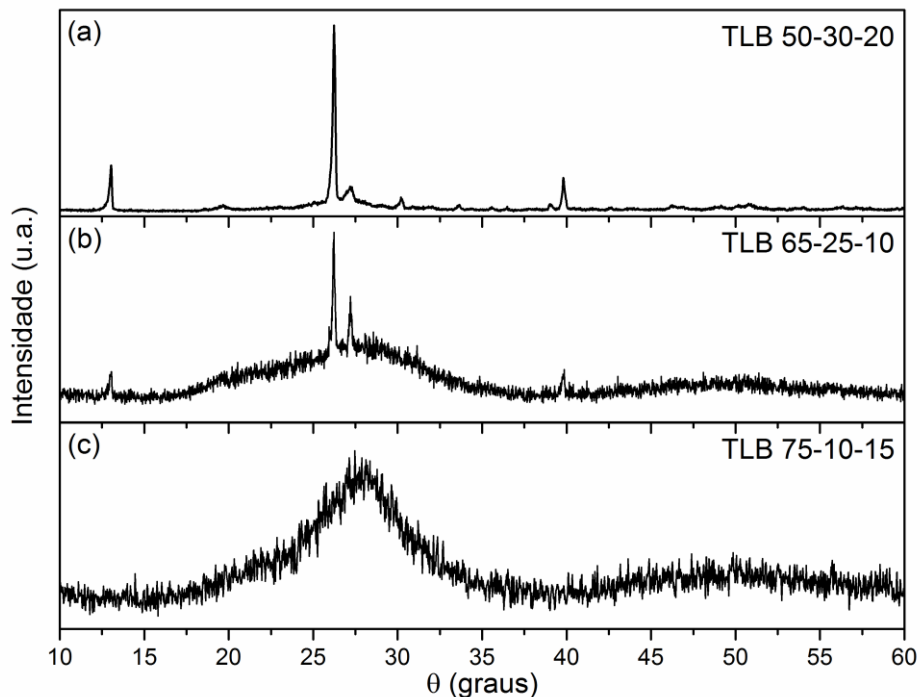


Fonte: O autor.

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para verificar quais as amostras estudadas neste trabalho apresentavam uma estrutura vítrea foram realizadas as medidas de DRX. A Figura 4.3 mostra três exemplos de difratogramas obtidos.

Figura 4.3 – Exemplos de difratogramas obtidos para as amostras TLB. (a) Amostra cristalizada. (b) Amostra parcialmente cristalizada. (c) Amostra vítrea.



Fonte: O autor.

No difratograma obtido para a amostra TLB 50-30-20 (Figura 4.3(a)) pode-se observar os picos de difração bem definidos, característicos de uma estrutura cristalina. As amostras que apresentaram padrões dessa forma não foram

analisadas no restante do trabalho. A Figura 4.3(b) apresenta o difratograma obtido para a amostra TLB 65-25-10, nele é possível observar dois halos amorfos em $\sim 28^\circ$ e em $\sim 50^\circ$ e a presença de alguns picos, isto sugere a formação de um material parcialmente cristalizado. Da mesma maneira, as amostras que apresentaram difratogramas semelhantes não foram utilizadas para a continuação do trabalho.

A Figura 4.3(c) (amostra TLB 75-10-15) mostra o difratograma característico de um material no estado amorfo, com a ausência de picos e a presença de dois halos amorfos centrados também em $\sim 28^\circ$ e $\sim 50^\circ$. Assim, apenas as amostras que apresentaram difratogramas com essas características foram utilizadas para a continuação do trabalho.

A Figura 4.1 mostra o diagrama ternário com a região das amostras amorfas, parcialmente cristalizadas e cristalizadas.

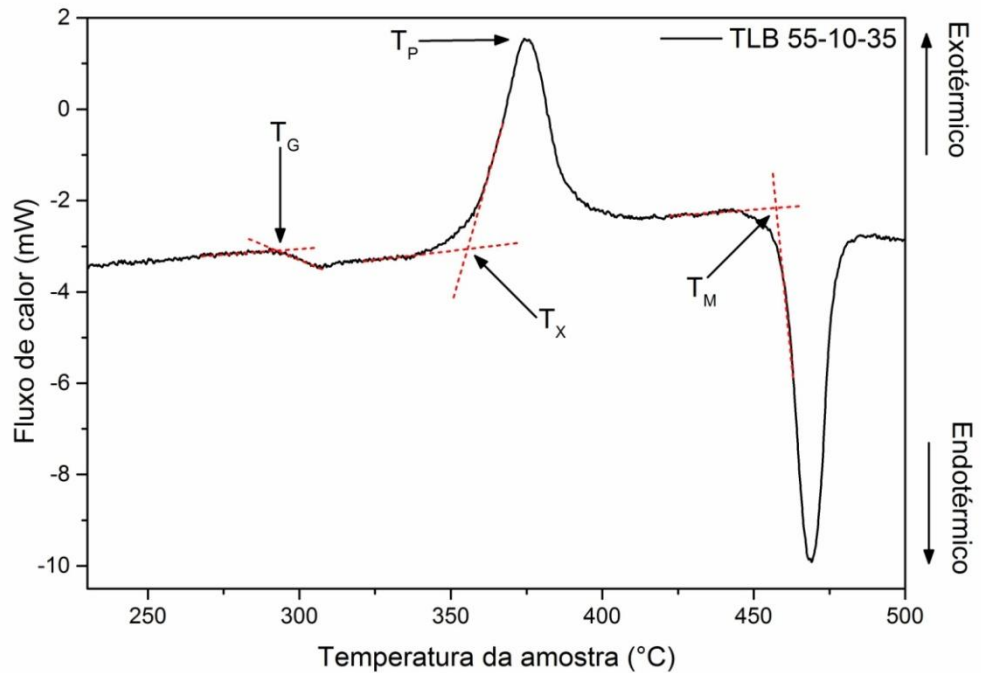
4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As propriedades térmicas dos vidros teluretos estudados neste trabalho foram investigadas utilizando a técnica de DSC. Através destas medidas foi possível determinar as temperaturas de T_G e T_X para o cálculo da estabilidade térmica ($\Delta T = T_X - T_G$) [22] das amostras.

Em uma análise de DSC de uma amostra vítrea, com o aumento da temperatura da amostra, o primeiro fenômeno observado é uma mudança na linha de base correspondente à transição vítrea. Com o aumento contínuo da temperatura, observa-se um pico exotérmico correspondente à cristalização do vidro, e a seguir um pico endotérmico devido à fusão da fase cristalina [23].

Para a determinação da temperatura de “on set” de T_G extrapola-se um segmento de reta a partir da linha de base e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva, a intersecção dos dois segmentos de reta determina a T_G . As temperaturas de T_X e T_M são determinadas de forma análoga, porém para os seus picos correspondentes [25]. Isto está representado na Figura 4.4.

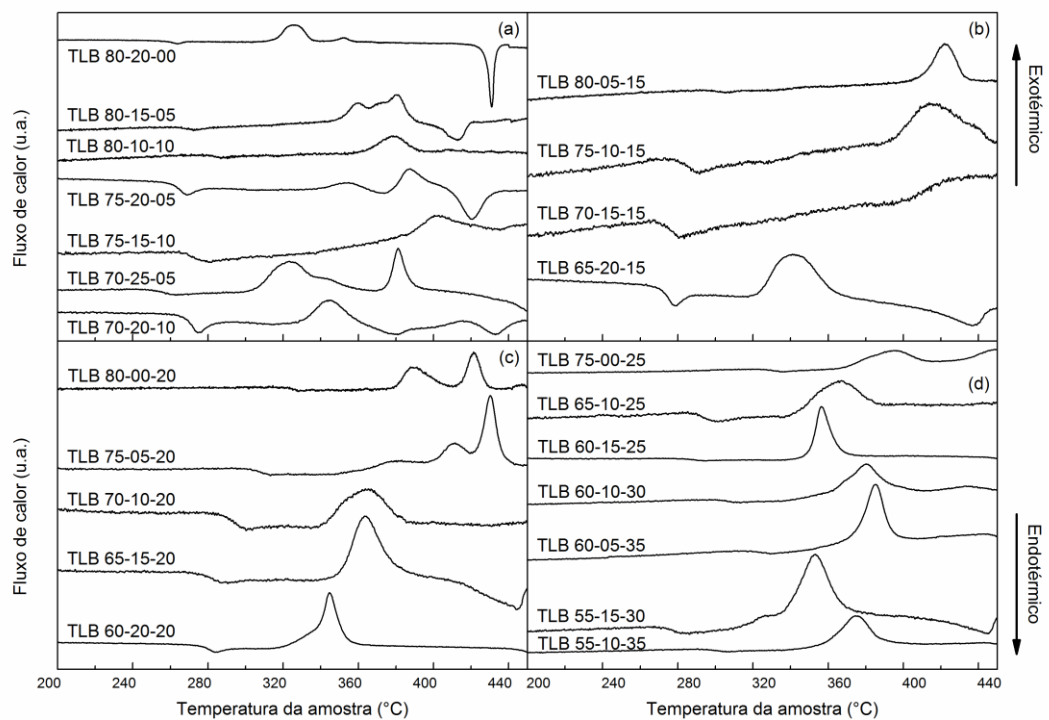
Figura 4.4 – Curva de DSC para a amostra TLB 55-10-35 indicando as temperaturas de transição vítrea (T_G), de início de cristalização (T_X), de pico de cristalização (T_P) e de fusão (T_M).



Fonte: O autor.

Na Figura 4.5 são mostradas as curvas de DSC no intervalo de 200 a 450 °C, obtidas no para as amostras que vitrificaram.

Figura 4.5 – Curvas de DSC obtidas para todas as amostras que vitrificaram.



Fonte: O autor.

A os valores obtidos para as T_G , T_X e ΔT são apresentados na Tabela 4.1.

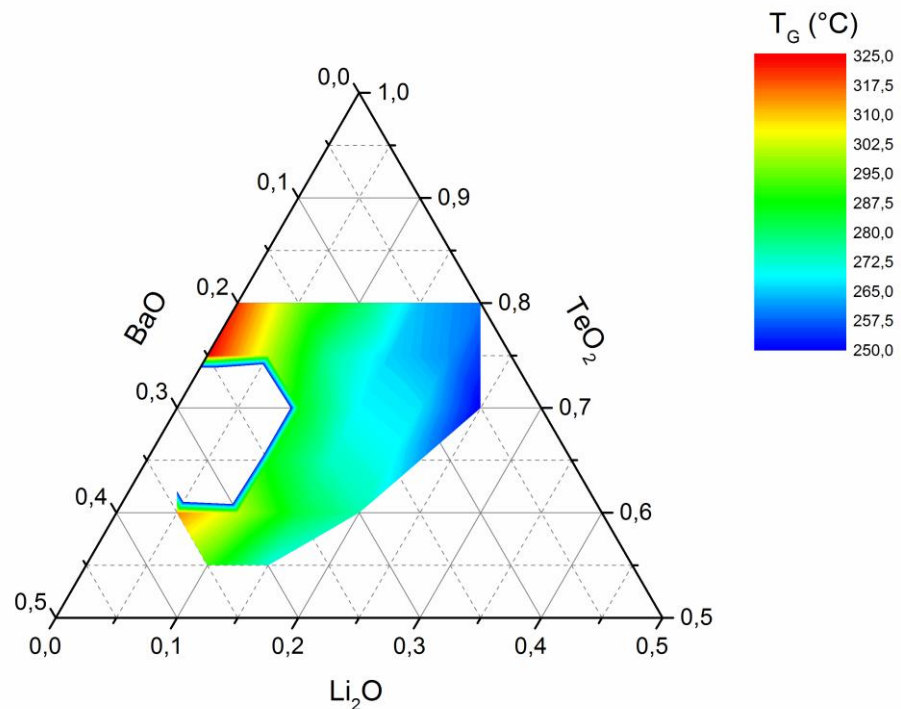
Tabela 4.1 – Valores, em °C, das temperaturas de T_G , T_X e ΔT das amostras estudadas.

Amostra	T_G (°C) (± 4)	T_X (°C) (± 4)	ΔT (°C) (± 5,6)	Amostra	T_G (°C) (± 4)	T_X (°C) (± 4)	ΔT (°C) (± 5,6)
TLB 80-20-00	259	316	57	TLB 70-15-15	269	399	130
TLB 80-15-05	264	350	86	TLB 70-10-20	286	340	54
TLB 80-10-10	281	361	80	TLB 65-20-15	270	322	52
TLB 80-05-15	296	409	113	TLB 65-15-20	274	350	76
TLB 80-00-20	321	379	58	TLB 65-10-25	287	340	53
TLB 75-20-05	261	340	79	TLB 60-20-20	275	318	43
TLB 75-15-10	266	387	121	TLB 60-15-25	283	350	67
TLB 75-10-15	277	394	117	TLB 60-10-30	301	362	61
TLB 75-05-20	301	400	99	TLB 60-05-35	315	374	59
TLB 75-00-25	325	369	44	TLB 55-15-30	272	337	65
TLB 70-25-05	250	305	55	TLB 55-10-35	292	358	66
TLB 70-20-10	267	330	63				

Fonte: O autor

Para melhor visualização do comportamento de T_G entre as amostras, os valores são apresentados na forma de mapa de contorno em diagrama ternário na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Mapa de contorno de T_G versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Observa-se na Figura 4.6, que para amostras com mesma quantidade de telúrio ocorre uma variação na escala de cores aumentando os valores de T_G à medida que a quantidade de bário aumenta nas amostras. Analisando este aumento entre as amostras com mesma quantidade e TeO_2 , percebe-se que as maiores variações ocorrem para as amostras com 80% e 75%.

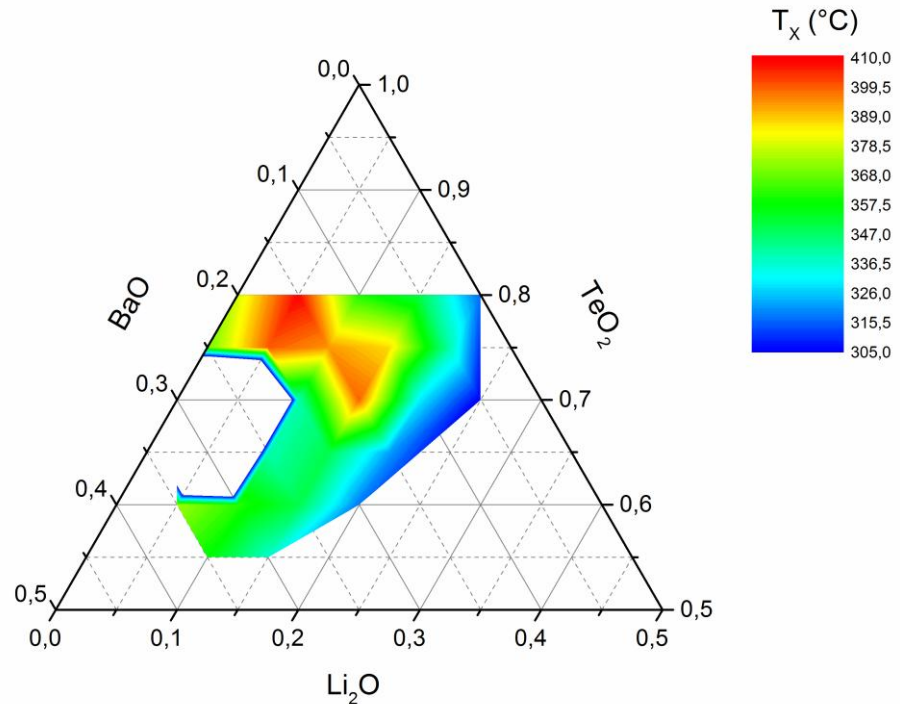
Nota-se que o Li_2O faz com que os valores de T_G permaneçam próximos ao analisar amostras que contém a mesma quantidade deste óxido, já que ocorrem poucas variações na escala de cores nas linhas com mesma quantidade de Li_2O .

Para as amostras com 20% de Li_2O os valores de T_G aumentam com o aumento na quantidade de bário, concordando com o que é apresentado na literatura [11, 29]. As amostras com 15% de Li_2O também apresentam aumento nos valores de T_G até a amostra com 25% de bário, a partir desta ocorre uma diminuição. Para as amostras com 10% de esta tendência de aumento até um limite de 30% de BaO e depois uma redução também é observada.

Ambos os óxidos de lítio e bário causam a criação de NBO a medida que são inseridos na rede vítrea. Isto explica o fato de as amostras com mais Li_2O apresentarem valores de T_G mais baixos. Entretanto a forma como cada um provoca a criação de NBO é diferente. O Li_2O provoca rupturas na rede contínua criando fragmentos de rede, o que faz com que uma menor energia seja necessária para que ocorram mudanças estruturais, diminuindo os valores de T_G . O óxido de bário reforça a natureza da rede tridimensionalmente, fazendo com que seja mais “densa”, devido ao maior volume molar dos íons de bário, levando assim a valores de T_G mais altos [11], porém isto só ocorre até certo limite, que para as amostras estudadas é de 25% de BaO para a linha de 15% de Li_2O e 30% de BaO para a linha de 10% de Li_2O .

Assim como a temperatura de transição vítrea, a temperatura de início de cristalização também foi determinada, como explicado anteriormente. O comportamento de T_x para todas as amostras é apresentado na Figura 4.7 em forma de mapa de contorno.

Figura 4.7 – Mapa de contorno de T_x versus composição em mol das amostras estudadas.



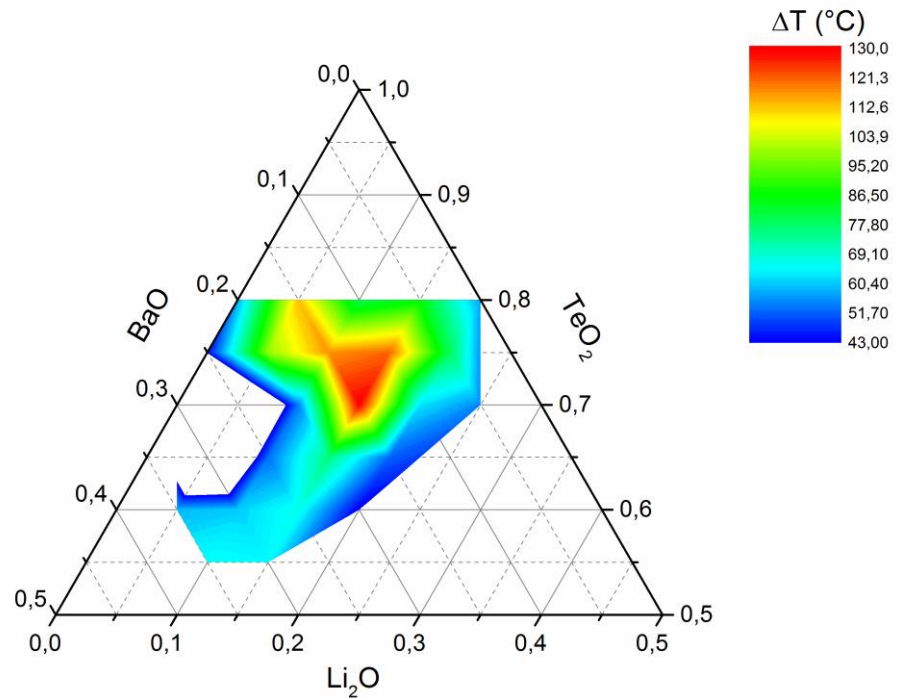
Fonte: O autor.

Para as amostras com 80% de TeO_2 ocorre um aumento de T_x com a troca de Li_2O por BaO até a amostra 15% de BaO e depois ocorre um decréscimo. Nota-se também a formação de uma região com valores mais altos próxima ao centro da região de formação vítrea. Com relação à variação de Li_2O nas amostras, percebe-se que as amostras com maior quantidade deste óxido apresentam os menores valores de T_x .

Os valores de ΔT também foram representados na forma de mapa de contorno e são mostrados na Figura 4.8. Como para a temperatura de T_x , ocorre a formação de uma região com os maiores valores de ΔT para as amostras próximas ao centro da região de formação vítrea, indicando que o comportamento de T_x tem maior influência no comportamento de ΔT .

À medida que se desloca para a borda da região de formação vítrea observa-se que ocorre a diminuição dos valores da estabilidade térmica das amostras. Isto é condizente com o fato de que estas amostras na borda da região de formação vítrea estão mais próximas das amostras que cristalizaram total ou parcialmente, apresentando assim valores de ΔT menores.

Figura 4.8 – Mapa de contorno de ΔT versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

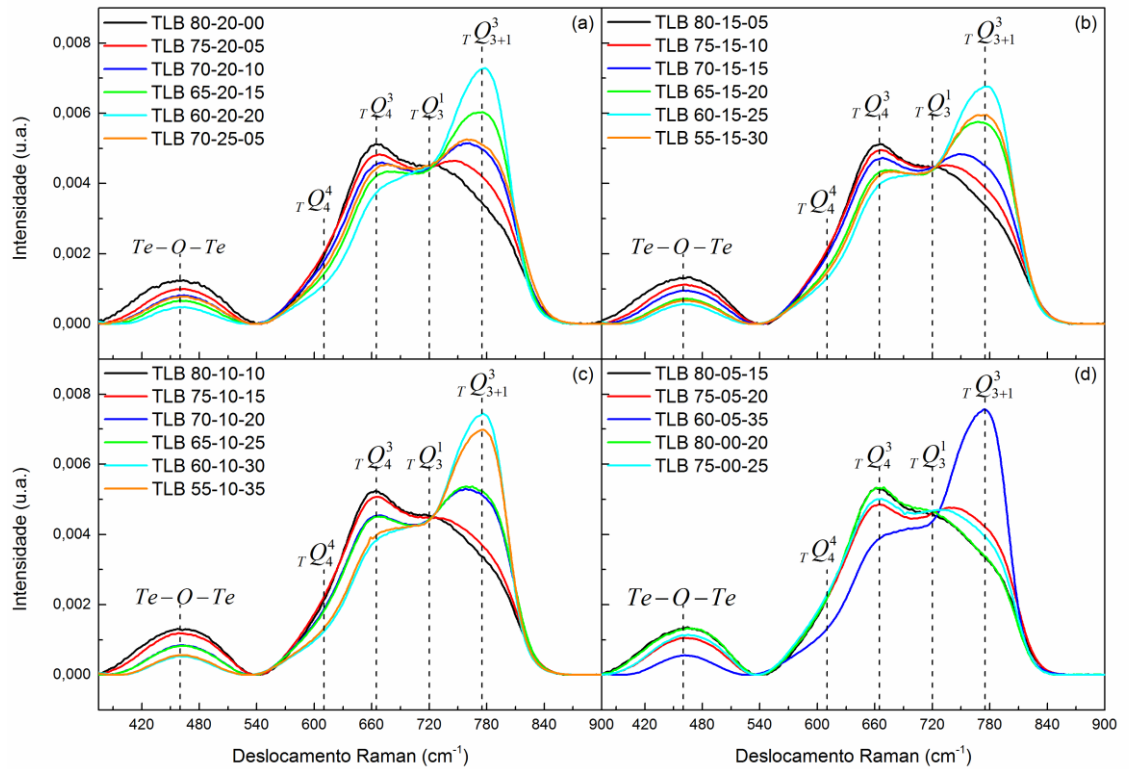
A estabilidade térmica de um vidro é entendida como a medida da capacidade do vidro ser processado sem que haja a sua cristalização, portanto representa uma faixa de trabalho do vidro. Quanto maior for este valor, melhor a sua capacidade de ser processado termicamente sem induzir sua cristalização. Assim, vidros teluretos considerados com boa estabilidade térmica, apresentam valores maiores ou iguais a 100 °C [12], o que foi obtido para as amostras TLB 80-05-15 (113 °C), TLB 75-15-10 (121 °C), TLB 75-10-15 (117 °C), TLB 77-05-20 (99 °C) e TLB 70-15-15 (130 °C).

4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para diferenciar as unidades estruturais na discussão dos resultados de Espectroscopia Raman e FTIR será utilizada a notação $A Q_m^n$, baseada nas referências [42, 43], onde m é o número de coordenação da estrutura, n é o número de oxigênios ligantes e A é o átomo que a unidade se refere.

Na Figura 4.9 são mostrados os espectros Raman normalizados, obtidos para todas as amostras no intervalo de 375 a 900 cm^{-1} com a indicação das bandas analisadas. A normalização dos espectros foi feita por meio da razão do espectro obtido pela área sob a curva na região analisada.

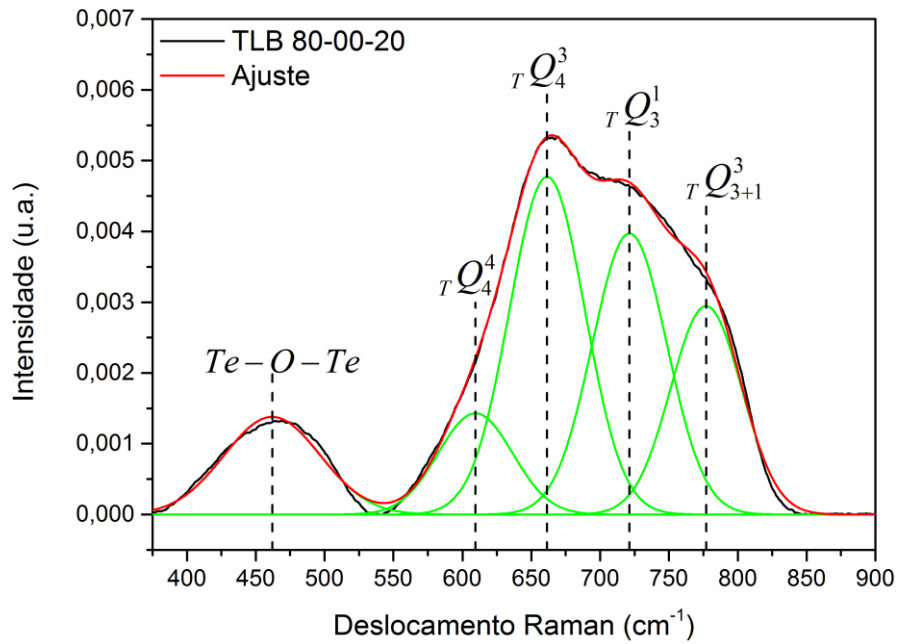
Figura 4.9 – Espectros Raman obtidos para todas as amostras com indicação das bandas analisadas.



Fonte: O autor.

A partir dos dados encontrados na literatura, cinco bandas foram atribuídas as unidades de TeO_2 [27, 29, 43, 44], as quais estão centradas em 460, 610, 665, 720 e 775 cm^{-1} . Na Figura 4.10, é apresentado o espectro Raman para a amostra TLB 80-00-20 e a deconvolução gaussiana feita com a indicação da unidade estrutural relacionada a cada banda.

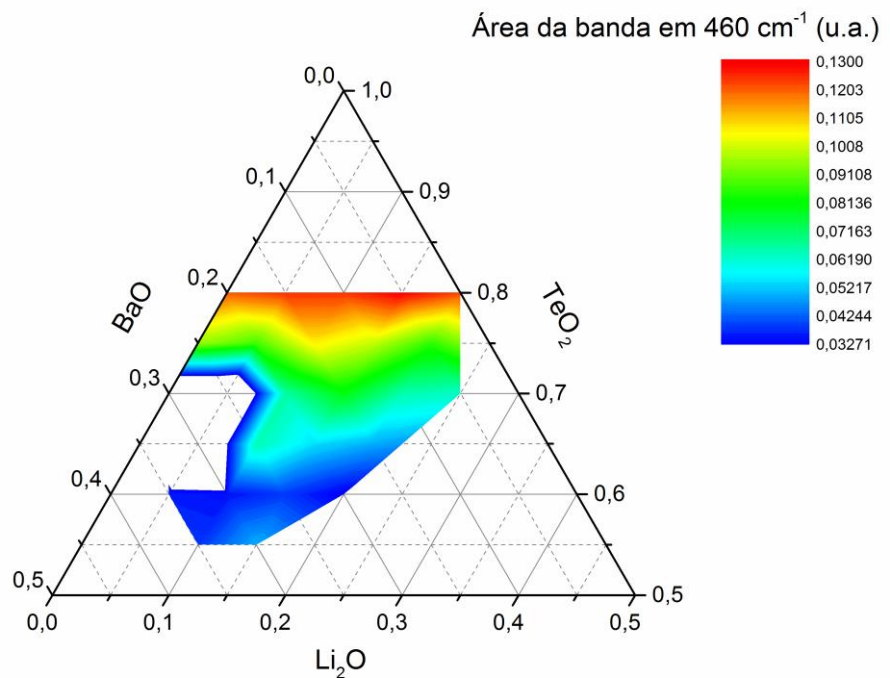
Figura 4.10 – Espectro Raman obtido para a amostra TLB 80-00-20 com a deconvolução gaussiana feita.



Fonte: O autor.

A Figura 4.11 mostra em mapa de contorno o comportamento da primeira banda analisada, a qual está centrada em aproximadamente 460 cm^{-1} .

Figura 4.11 – Mapa de contorno da área da banda em 460 cm^{-1} versus composição em mol das amostras estudadas.



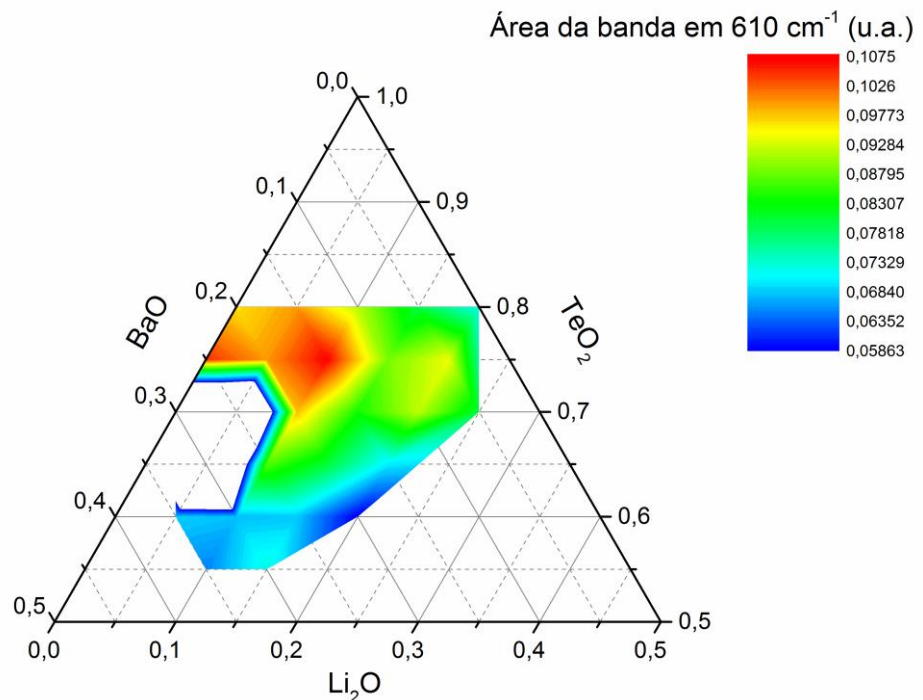
Fonte: O autor.

Esta banda é atribuída às vibrações de ligações do tipo $Te-O-Te$ ou $O-Te-O$, que são formadas pelo compartilhamento dos vértices das diferentes unidades estruturais. Assim estas ligações estão relacionadas à conectividade da rede formada.

Observa-se, na Figura 4.11, que a mudança na escala de cores segue no sentido de diminuição à medida que a quantidade de TeO_2 diminui e consequentemente a quantidade dos outros dois óxidos aumenta. Isto pode ser atribuído a dois fatores: o primeiro é que com a diminuição da quantidade de TeO_2 , menos átomos de telúrio estão disponíveis para formarem estas ligações. O segundo é que a adição dos óxidos BaO e Li_2O provoca a quebra destas ligações [27], assim é esperado que ocorra uma diminuição no número destas ligações, e que pode ser observada com uma redução na intensidade da banda.

O mapa de contorno da área da banda centrada em aproximadamente 610 cm^{-1} é mostrado na Figura 4.12.

Figura 4.12 – Mapa de contorno da área da banda em 610 cm^{-1} versus composição em mol das amostras estudadas.



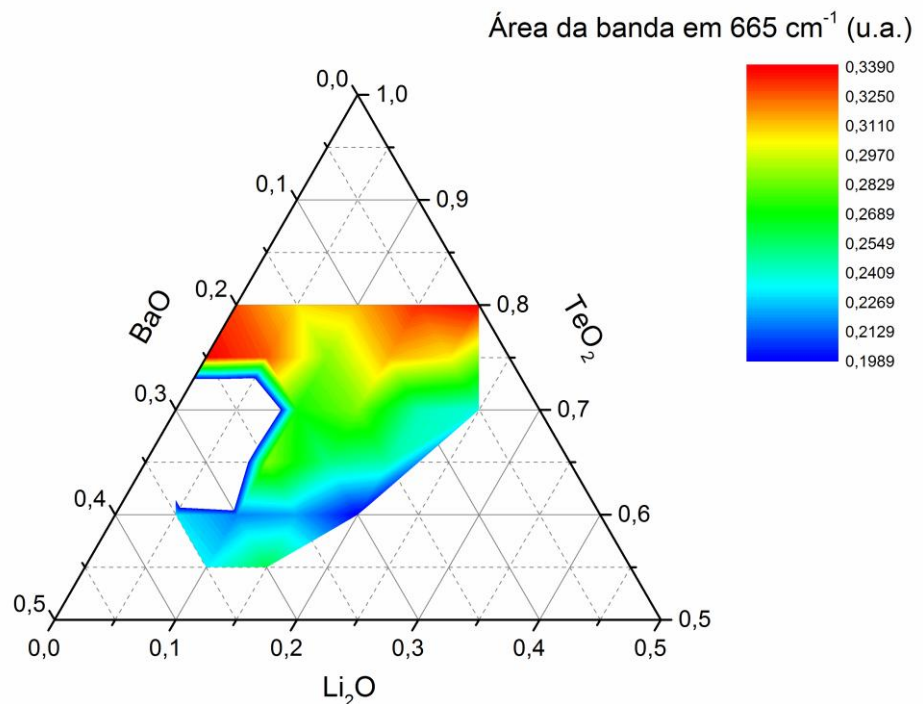
Fonte: O autor.

Esta banda é atribuída a vibrações da rede formada por unidades de $(_T Q_4^4)$ bipirâmides trigonais sem NBO. Observa-se que a região que apresenta a maior intensidade está centrada próxima à amostra TLB 75-10-15. A região que apresenta

os menores valores está entre as amostras com 60% e 55% de telúrio, isto indica que a quantidade de unidades de (${}_T Q_4^4$) é menor nestas amostras que em relação às demais, o que de certa maneira era esperado, já que a quantidade do óxido formador de rede é menor.

O comportamento da terceira banda analisada, em aproximadamente 665 cm^{-1} , é mostrado na Figura 4.13 em forma de mapa de contorno.

Figura 4.13 – Mapa de contorno da área da banda em 665 cm^{-1} versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Esta banda é atribuída a unidades de (${}_T Q_4^3$) bipirâmides trigonais com NBO. Observa-se que as amostras com 80% e 75% de TeO_2 apresentam os maiores valores para esta banda. A diminuição da área segue a diminuição na concentração de TeO_2 . Porém a amostra TLB 55-15-30 apresenta um aumento com relação às que a circundam.

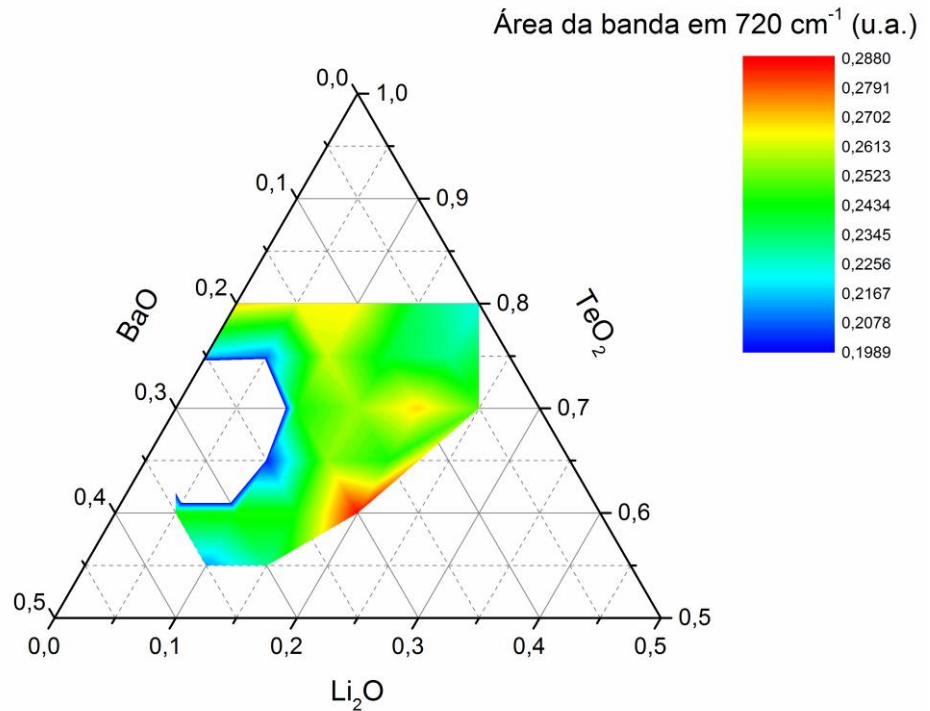
Analisando o comportamento desta mesma banda para as amostras agrupadas com a mesma quantidade de Li_2O , observa-se que para a linha com 20% de Li_2O ocorre somente a diminuição nos valores. Para as linhas com 15% e 10% de Li_2O ocorrem inversões de comportamento a partir das amostras com 25% e 30% de BaO , respectivamente. A partir destas amostras um leve aumento nos valores para a área desta banda.

Sekiya e colaboradores [29] associam o aumento na intensidade desta banda ao aumento na polarizabilidade das estruturas de (TQ_4^3), ou seja, uma diminuição da distorção das mesmas. A formação destas unidades estruturais se dá pela ruptura das ligações $Te_{eq}O_{ax}-Te$. Esta banda em 665 cm^{-1} corresponde a vibrações do tipo estiramento em fase contrária para as duas ligações $Te_{eq}O$ e $Te_{ax}O$. As diferentes mudanças na polarizabilidade para as ligações $Te_{eq}O$ e $Te_{ax}O$ pode contribuir para a mudança na intensidade da banda. Uma vez que a mudança na polarizabilidade é maior para a ligação $Te_{eq}O^-$ (NBO) que para a ligação $Te_{eq}O$ (BO), a intensidade da banda pode aumentar com a formação de unidades de (TQ_4^3) bipirâmides trigonais menos distorcidas contendo uma ligação do tipo $Te_{eq}O^-$. Esta mudança na polarizabilidade pode ser associada ao comportamento das propriedades térmicas da amostra e também tem influência nos valores de energia de *Band Gap*, os quais serão discutidos na seção 4.6.

A Figura 4.14 mostra em mapa de contorno o comportamento da banda centrada em aproximadamente 720 cm^{-1} . Esta é atribuída às vibrações das unidades estruturais de (TQ_3^1) pirâmide trigonal com NBO, que são formadas a partir da quebra de ligações entre os átomos de telúrio e oxigênio devido à ação do óxido modificador.

Para esta banda não se pode observar um comportamento bem definido para as amostras em geral. A linha com 80% de TeO_2 aumenta seus valores com o aumento da quantidade de bário até a amostra TLB 80-10-10 e depois se mantém constante. Já as linhas com 60% e 55% de TeO_2 diminuem os valores com o aumento da quantidade de bário. Para as demais linhas ocorre a alternância entre o aumento e a diminuição dos valores. Avaliando o comportamento em função das linhas de Li_2O , observa-se que também não ocorre um comportamento padrão para as amostras, ocorrendo diversos pontos de inversões de comportamento.

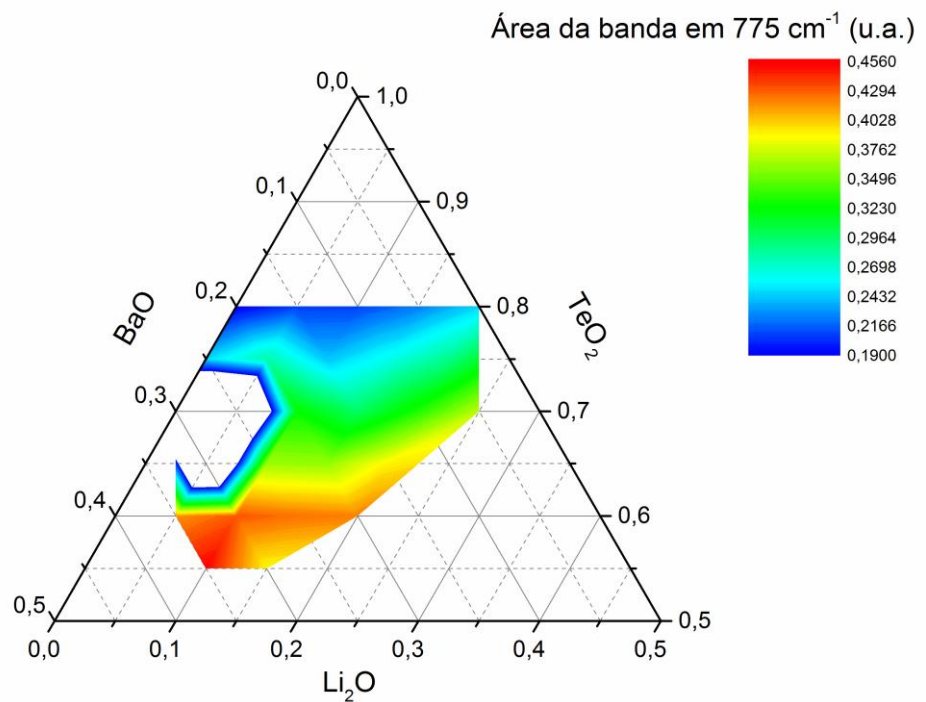
Figura 4.14 – Mapa de contorno da área da banda em 720 cm^{-1} versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Na Figura 4.15 é mostrado o comportamento da área centrada em 775 cm^{-1} .

Figura 4.15 – Mapa de contorno da área da banda em 775 cm^{-1} versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

A geração desta banda é atribuída às vibrações das unidades estruturais de $({}_T Q_{3+1}^3)$ com NBO, que são as unidades intermediárias entre as unidades de $({}_T Q_4^4)$ e de $({}_T Q_3^1)$. Observa-se na Figura 4.15, que em geral, a mudança na escala de cores segue a variação da quantidade de telúrio, sendo que esta aumenta os seus valores com a diminuição do TeO_2 .

Comparando esta banda em 775 cm^{-1} com a banda em 460 cm^{-1} , percebe-se que elas apresentam comportamentos inversos. As regiões de máximo na banda em 460 cm^{-1} são agora regiões de mínimo na banda em 775 cm^{-1} , e vice-versa.

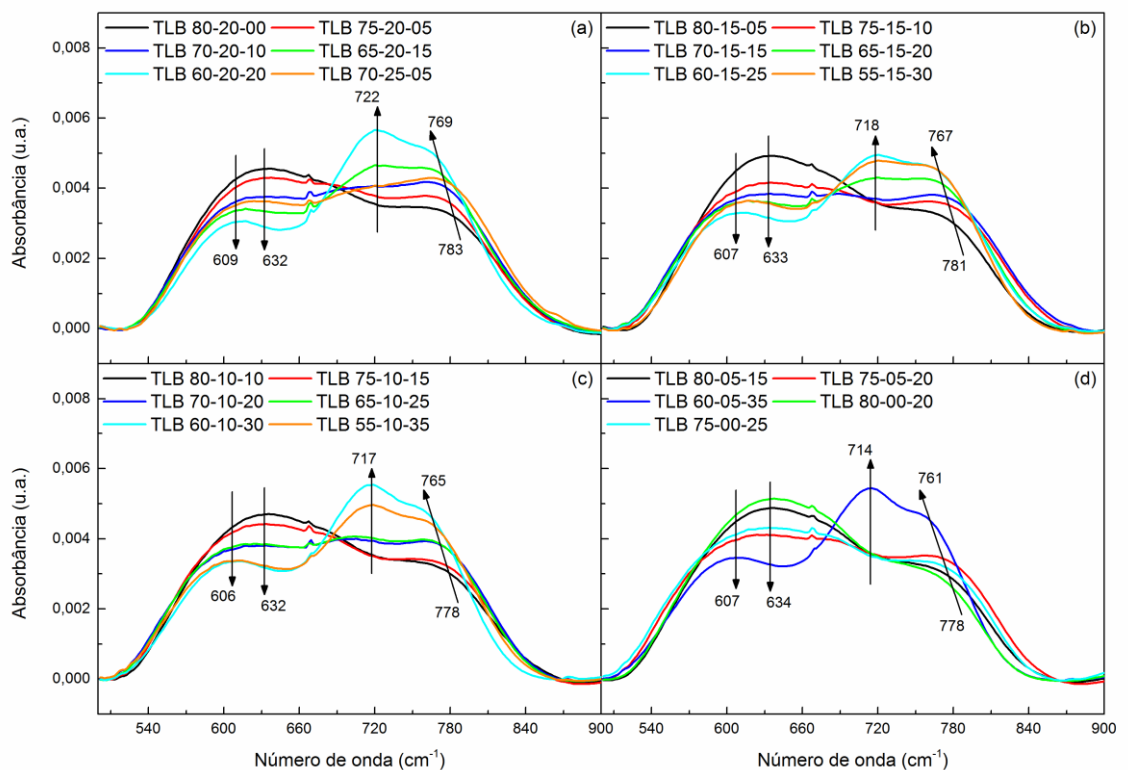
Este comportamento contrário entre as bandas também é evidenciado fazendo-se a separação desta banda pelas linhas de Li_2O . Em geral as linhas apresentam um aumento nos valores à medida que o telúrio é substituído pelo óxido de bário. Também é observada uma quebra de comportamento na linha com 15% de Li_2O para a amostra com 25% de BaO , assim como na banda em 460 cm^{-1} .

O aumento na área desta banda em 775 cm^{-1} representa um aumento na quantidade de estruturas de $({}_T Q_{3+1}^3)$ que estão sendo formadas à medida que o telúrio é substituído pelos outros dois óxidos. Estas estruturas possuem oxigênios não-ligados associados a elas, e o aumento destes NBO está associado a uma perda de conectividade na rede vítrea formada. Assim, esta perda de conectividade é evidenciada pela diminuição que ocorre na banda em 460 cm^{-1} , que é decorrente das vibrações das ligações de $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ ou $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$. A formação de estruturas de $({}_T Q_3^1)$ também gera NBO e consequentemente perda de conectividade da rede, porém, neste trabalho, o comportamento contrário entre as bandas em 460 cm^{-1} e 775 cm^{-1} , sugere que a maior influência na perda de conectividade é dada pela formação de unidades estruturais de $({}_T Q_{3+1}^3)$ com NBO.

4.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O estudo por FTIR foi realizado com o propósito de complementar o estudo por espectroscopia Raman sobre a caracterização estrutural das amostras. A partir dos dados encontrados na literatura foram definidas quatro bandas que estão relacionadas aos modos de vibração do TeO_2 [45-51]. Na Figura 4.16 são mostrados os espectros de absorbância normalizados, obtidos para todas as amostras no intervalo de 500 a 900 cm^{-1} indicando a região de cada banda. Assim como para a Espectroscopia Raman, a normalização dos espectros foi feita por meio da razão do espectro obtido pela área sob a curva na região analisada.

Figura 4.16 – Espectros de FTIR obtidos para todas as amostras com indicação das bandas analisadas.



Fonte: O autor.

Em vidros formados apenas por TeO_2 a banda relacionada a estruturas de $(_T Q_4^4)$ está localizada em 640 cm^{-1} [48, 52, 53]. Segundo a literatura, vidros teluretos onde são acrescentados diferentes óxidos apresentam bandas próximas a esta região, as quais são atribuídas às vibrações do tipo estiramento destas unidades de

$(_T Q_4^4)$ [45, 47-51]. Assim as bandas observadas centradas em 606 cm^{-1} e 632 cm^{-1} podem ser relacionadas a estas estruturas.

Da Figura 4.16, observa-se que as amostras onde a concentração de TeO_2 é maior, a banda em 632 cm^{-1} é mais evidente, a medida que a quantidade de TeO_2 diminui nas amostras a intensidade desta banda também diminui e a que se torna mais pronunciada é a banda em 606 cm^{-1} .

A banda em 632 cm^{-1} pode estar relacionada a unidades de $(_T Q_4^4)$ semelhantes a aquelas encontradas em vidros de TeO_2 puro, uma vez que esta banda é mais evidente nas amostras com maior concentração de TeO_2 e está localizada próxima a banda descrita na literatura para vidros formados apenas por TeO_2 . À medida que o telúrio é substituído pelos outros dois óxidos, a ação destes em modificar a estrutura vítrea faz com que as unidades de $(_T Q_4^4)$ sejam cada vez mais distorcidas, fazendo com que ocorra o deslocamento desta banda para números de onda menores. Assim, para as amostras que apresentam as menores quantidades de TeO_2 , a banda observada em 606 cm^{-1} pode ser associada as unidades de $(_T Q_4^4)$ mais distorcidas, as quais são geradas devido a ação dos outros dois óxidos.

Já a redução na intensidade destas bandas indica que a quantidade destas unidades estruturais está diminuindo à medida que o TeO_2 é substituído nas amostras. Isto também é devido ação dos óxidos modificadores que realizam a quebra destas unidades estruturais e as convertem em unidades de $(_T Q_{3+1}^3)$ e $(_T Q_3^1)$. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos para a Espectroscopia Raman, os quais também mostram uma redução na quantidade destas unidades estruturais à medida que a quantidade de TeO_2 diminui nas amostras.

A banda em 714 cm^{-1} é atribuída as vibrações das unidades de $(_T Q_3^1)$ com NBO [45, 48-51]. Pode-se observar (Figura 4.16) que ocorre o aumento na intensidade desta banda à medida que a quantidade de TeO_2 diminui nas amostras. Este aumento também é atribuído a ação dos óxidos modificadores em formar este tipo de estrutura a partir da quebra de unidades de $(_T Q_4^4)$.

A quarta banda analisada apresenta um deslocamento para números de onda menores à medida que a quantidade de TeO_2 diminui nas amostras. Esta banda varia de 781 a 761 cm^{-1} e, segundo a literatura, é atribuída a vibrações do tipo

estiramento entre os átomos de telúrio e os NBO em estruturas de (TQ_3^1) [48]. Este deslocamento na posição da banda também pode ser atribuído a uma distorção deste tipo de unidades estruturais. A distorção destas estruturas pode causar um aumento na distância entre os átomos de telúrio e os NBO, assim com uma maior distância, uma menor energia é necessária para que ocorram vibrações deste tipo de ligação, deslocando a banda para números de onda menores, como o observado para as amostras.

4.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

Na Figura 4.17 são mostrados os resultados do coeficiente de absorção óptica (α) em função do comprimento de onda na região de 320 a 500 nm obtido para as amostras.

A partir dos espectros de absorção obtidos foi possível determinar a energia da *Band Gap* (E_g) das amostras. Esta energia representa a diferença de energia entre as bandas de condução e de valência, ou seja, a energia necessária para que um elétron seja ejetado da banda de valência à banda de condução ao absorver a energia de um fóton. A E_g pode ser estimada utilizando a Equação de Tauc [54, 55]:

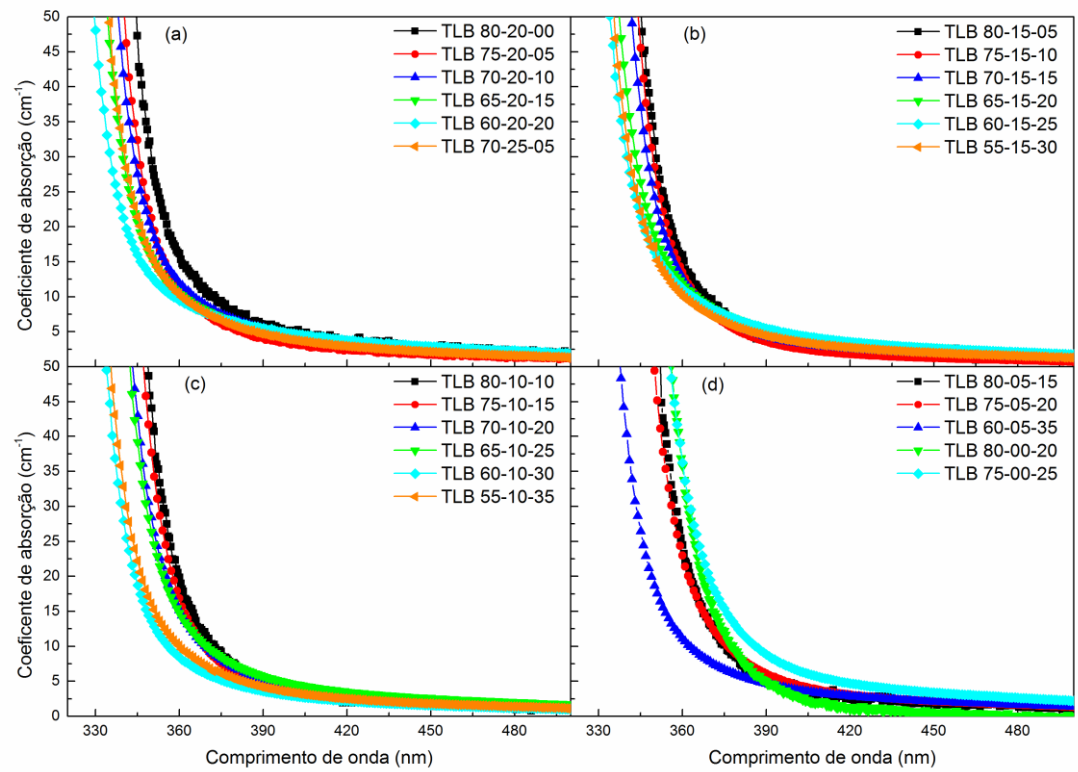
$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^m \quad (4.1)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é a energia de *Band Gap* e m identifica o tipo de transição eletrônica envolvida no processo de absorção. Para transições diretas permitidas têm-se $m = 1/2$, para transições diretas proibidas $m = 3/2$, para transições indiretas permitidas $m = 2$ e para transições indiretas proibidas $m = 3$ [54, 55].

Os valores de E_g são obtidos a partir da Equação (4.1) traçando-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}}$ em função da energia do fóton na região de alta absorção e extrapolando-se a parte linear do gráfico até $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = 0$.

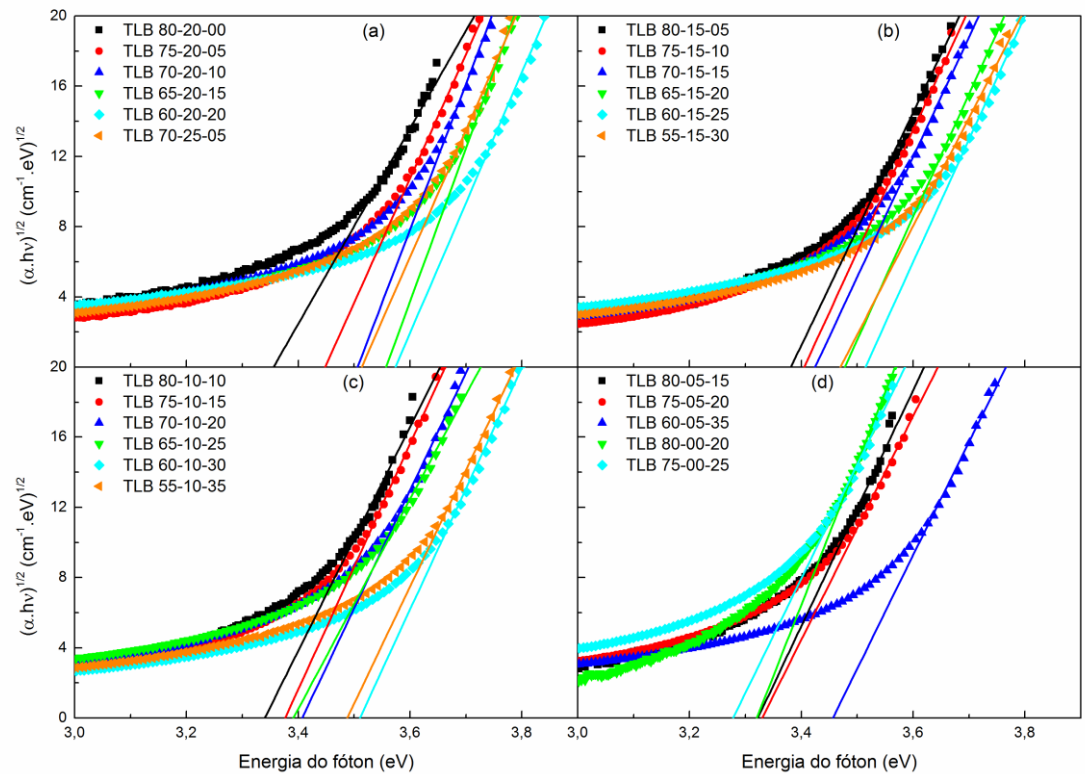
Na Figura 4.18 são mostrados os gráficos de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}}$ em função da energia do fóton, o melhor ajuste obtido foi para $m = 2$.

Figura 4.17 – Espectros de absorção óptica obtidos para todas as amostras.



Fonte: O autor.

Figura 4.18 – $(\alpha h\nu)^m$ em função da energia do fóton com $m = 2$ para todas as amostras.



Fonte: O autor.

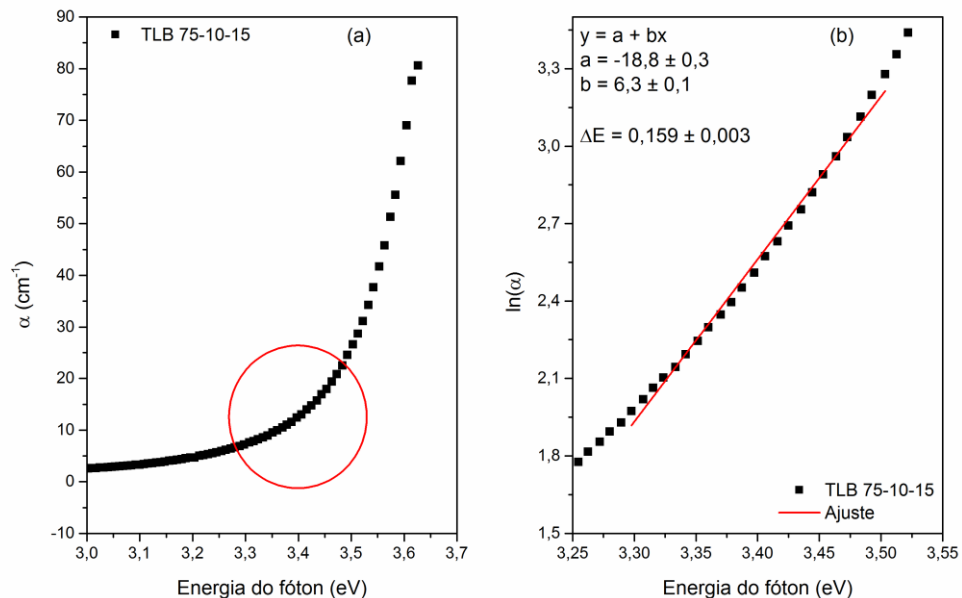
Fazendo-se o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente é possível observar uma região de comportamento exponencial anterior a região de absorção efetiva (região linear) (região destacada na Figura 4.19(a)), esta região é chamada de “cauda de Urbach”, e é interpretada como sendo a largura dos estados localizados da banda [55].

Os valores desta cauda podem ser determinados a partir da Equação (4.2), chamada de regra de Urbach [55, 56]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right) \quad (4.2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e ΔE é a largura da cauda. Deste modo a curva de $\ln(\alpha)$ versus a energia do fóton, fornece através do coeficiente angular da reta obtida, o valor de $1/\Delta E$. A Figura 4.19(b) mostra esta curva para a amostra TLB 75-10-15 como exemplo.

Figura 4.19 – (a) Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para a amostra TLB 75-10-15, com destaque para a região da cauda de Urbach. (b) Valores de $\ln(\alpha)$ em função da energia do fóton para a amostra TLB 75-10-15.



Fonte: O autor.

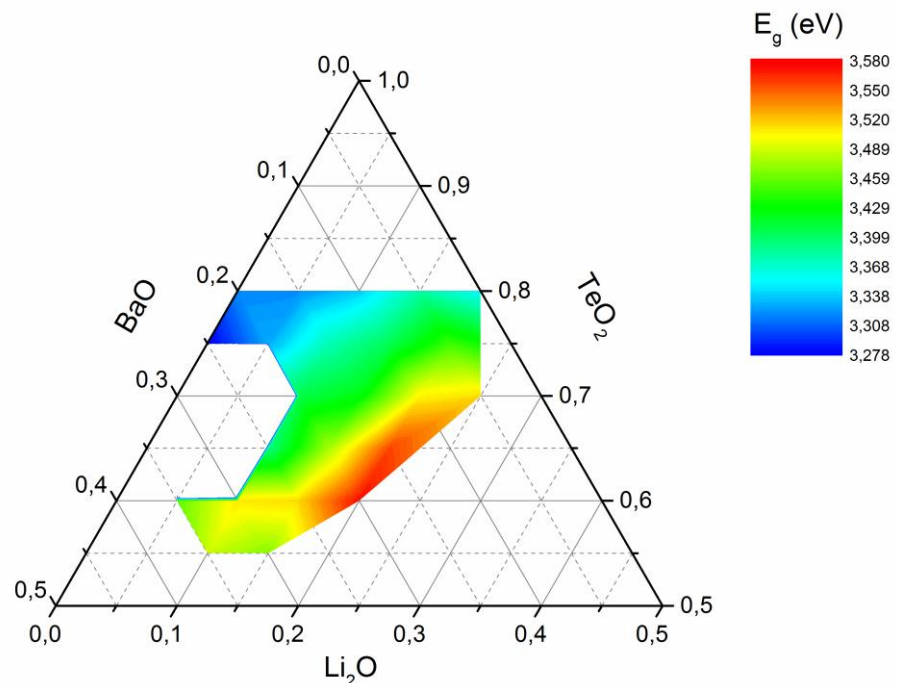
Os valores obtidos para a energia de *Band Gap* e cauda de Urbach das amostras estão resumidos na Tabela 4.2. O desvio apresentado na tabela foi obtido pela propagação dos erros obtidos a partir do ajuste.

Tabela 4.2 – Valores para a energia de *Band Gap* obtidos para as amostras.

Amostra	E_g (eV) ($\pm 0,01$)	ΔE (eV)	Amostra	E_g (eV) ($\pm 0,01$)	ΔE (eV)
TLB 80-20-00	3,36	$0,213 \pm 0,004$	TLB 70-15-15	3,42	$0,169 \pm 0,003$
TLB 80-15-05	3,38	$0,185 \pm 0,003$	TLB 70-10-20	3,41	$0,177 \pm 0,003$
TLB 80-10-10	3,34	$0,174 \pm 0,002$	TLB 65-20-15	3,56	$0,145 \pm 0,003$
TLB 80-05-15	3,32	$0,162 \pm 0,002$	TLB 65-15-20	3,48	$0,177 \pm 0,004$
TLB 80-00-20	3,32	$0,132 \pm 0,001$	TLB 65-10-25	3,39	$0,199 \pm 0,004$
TLB 75-20-05	3,45	$0,238 \pm 0,004$	TLB 60-20-20	3,57	$0,176 \pm 0,004$
TLB 75-15-10	3,40	$0,162 \pm 0,003$	TLB 60-15-25	3,51	$0,171 \pm 0,004$
TLB 75-10-15	3,38	$0,159 \pm 0,003$	TLB 60-10-30	3,51	$0,165 \pm 0,003$
TLB 75-05-20	3,33	$0,182 \pm 0,003$	TLB 60-05-35	3,46	$0,173 \pm 0,004$
TLB 75-00-25	3,28	$0,190 \pm 0,003$	TLB 55-15-30	3,47	$0,189 \pm 0,004$
TLB 70-25-05	3,51	$0,160 \pm 0,004$	TLB 55-10-35	3,49	$0,174 \pm 0,004$
TLB 70-20-10	3,51	$0,153 \pm 0,003$			

Fonte: O autor.

Os valores obtidos para a energia de *Band Gap* são apresentados em forma de mapa de contorno na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Mapa de contorno de E_g versus composição em mol das amostras estudadas.

Fonte: O autor.

Com relação ao cálculo do *Band Gap* das amostras o melhor ajuste obtido foi para $m = 2$, o que representa que as transições que estão ocorrendo são do tipo indiretas permitidas. Este tipo de transição é condizente com o que é apresentado

na literatura para vidros teluretos [44, 57-61]. Os valores obtidos também estão condizentes [15, 57, 59, 61, 62], ficando acima de 3 eV.

Com relação ao comportamento apresentado pelas amostras, observa-se na Figura 4.20 que os valores de Band Gap aumentam à medida que a quantidade de telúrio diminui e a quantidade de lítio aumenta, sendo os menores valores obtidos para as amostras que não possuem lítio (TLB 80-00-20 e TLB 75-00-25).

Segundo Sekiya [29], o decréscimo observado na intensidade da banda de Raman em 460 cm^{-1} indica um decréscimo nas ligações $Te-O-Te$, e o aumento na intensidade da banda em 775 cm^{-1} indica um aumento no número de NBO. A quebra destas ligações e a formação de NBO resultam na conversão de unidades de $({}_T Q_4^4)$ para $({}_T Q_{3+1}^3)$ com NBO. Este comportamento é condizente estruturalmente, porém o aumento dos NBO não se concilia com o aumento nos valores da energia de *Band Gap*. Sobre isto, Sekiya [29] sugere que o aumento nos NBO não torna a rede mais despolimerizada, eles conjecturam que os átomos de NBO incorporados na rede continuam interagindo fracamente com os átomos de Te até 20% de BaO, para os resultados aqui obtidos observa-se que isto depende da quantidade de Li_2O , quanto maior a quantidade de Li_2O , mais NBO interagindo fracamente com os átomos de Te e menos influência nos valores de *Band Gap*.

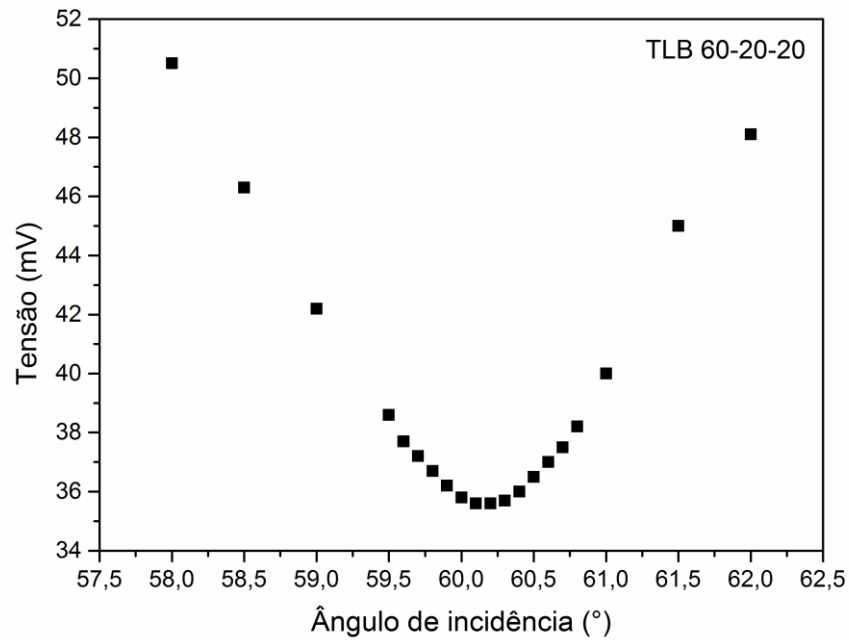
4.7. ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELO ÂNGULO DE BREWSTER

A Figura 4.21 traz como exemplo um típico resultado de medida para o experimento para se determinar o índice de refração pelo ângulo de Brewster, onde a tensão gerada no fotodetector pelo feixe refletido pela amostra é graficada em função do ângulo de incidência. Esta tensão gerada representa a intensidade do feixe refletido.

A derivada numérica da curva obtida é calculada para encontrar o seu ponto de mínimo, já que este fornece o valor do ângulo de Brewster. Para se determinar o valor do índice de refração linear (n_0) da amostra é calculada a tangente deste ângulo, como mostrado na Equação (3.5).

$$\tan(\theta_B) = n_0 \quad (3.5)$$

Figura 4.21 – Tensão gerada no fotodetector pelo feixe refletido em função do ângulo de incidência. Resultado obtido para a amostra TLB 60-20-20.



Fonte: O autor.

A Tabela 4.3 apresenta os valores do índice de refração linear obtidos para todas as amostras. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 633 nm. Para cada amostra foram realizadas cinco medidas e então calculada a média e o desvio padrão da média.

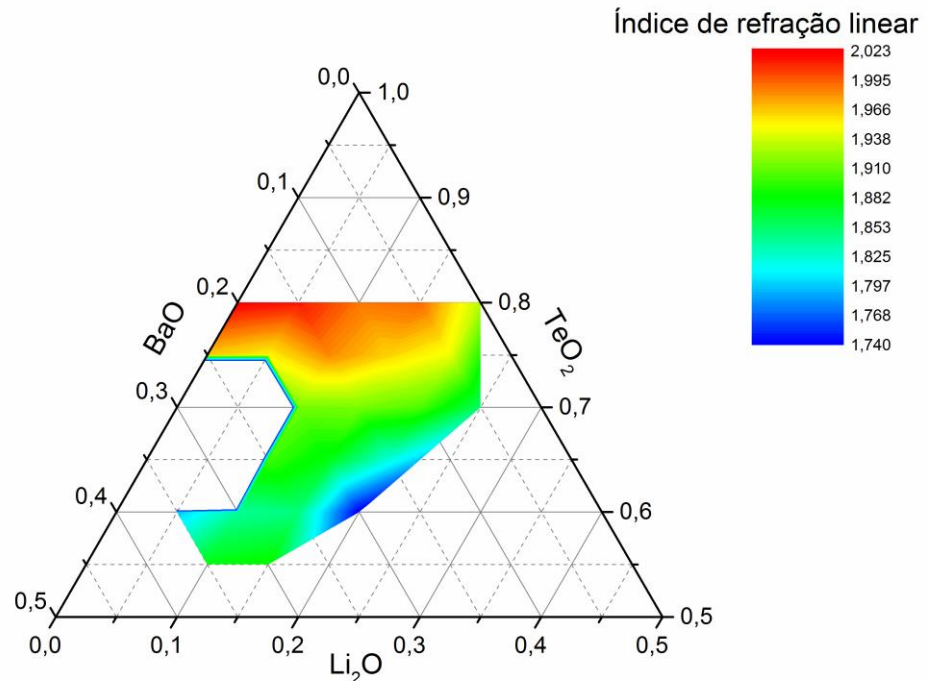
Tabela 4.3 – Índice de refração linear (n_0) de todas as amostras.

Amostra	n_0	Amostra	n_0
TLB 80-20-00	$1,93 \pm 0,01$	TLB 70-15-15	$1,915 \pm 0,004$
TLB 80-15-05	$1,99 \pm 0,01$	TLB 70-10-20	$1,91 \pm 0,01$
TLB 80-10-10	$1,989 \pm 0,004$	TLB 65-20-15	$1,821 \pm 0,005$
TLB 80-05-15	$2,01 \pm 0,02$	TLB 65-15-20	$1,88 \pm 0,01$
TLB 80-00-20	$2,02 \pm 0,01$	TLB 65-10-25	$1,900 \pm 0,005$
TLB 75-20-05	$1,95 \pm 0,02$	TLB 60-20-20	$1,74 \pm 0,01$
TLB 75-15-10	$1,96 \pm 0,01$	TLB 60-15-25	$1,848 \pm 0,005$
TLB 75-10-15	$1,98 \pm 0,01$	TLB 60-10-30	$1,84 \pm 0,01$
TLB 75-05-20	$1,95 \pm 0,01$	TLB 60-05-35	$1,80 \pm 0,01$
TLB 75-00-25	$1,97 \pm 0,01$	TLB 55-15-30	$1,886 \pm 0,002$
TLB 70-25-05	$1,85 \pm 0,01$	TLB 55-10-35	$1,877 \pm 0,004$
TLB 70-20-10	$1,904 \pm 0,005$		

Fonte: O autor.

Os valores para o índice de refração linear são apresentados em forma de mapa de contorno na Figura 4.22.

Figura 4.22 - Mapa de contorno de n_0 versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Observa-se na Figura 4.22, que em geral ocorre a diminuição dos valores do índice de refração linear com a diminuição da quantidade de telúrio. Porém estes ainda ficam próximos dos valores reportados na literatura, que estão entre 1,8 a 2,3 [12, 63].

Esta diminuição em geral também é percebida ao se fazer a análise separando as amostras com mesma quantidade de Li_2O . As amostras com 20% e 5% apresentam apenas uma diminuição nos seus valores à medida que a quantidade de telúrio diminui, porém as linhas com 15% e 10% apresentam uma diminuição e depois um aumento a partir das amostras com 25% e 30% de bário respectivamente.

A diminuição nos valores de índice de refração linear está de acordo com os resultados obtidos para a energia de *Band Gap*, uma vez que na literatura são reportados resultados que mostram o comportamento inverso entre estas duas grandezas [63-65].

4.8. POLARIZABILIDADE DO ÍON ÓXIDO

Os valores obtidos a partir das medidas de densidade das amostras foram utilizados juntamente com dados do índice de refração linear para o cálculo da polarizabilidade do íon óxido ($\alpha_{O_2^-}$). Esta representa o estado de polarizabilidade de um íon óxido médio e sua capacidade de doar elétrons para os cátions vizinhos. O aumento de ($\alpha_{O_2^-}$) significa uma capacidade mais forte de doação de elétrons do íon óxido e vice versa [66].

Dimitrov e Sakka [65] apresentam o cálculo da polarizabilidade e os resultados obtidos para óxidos simples. Com base nesses resultados, Dimitrov e Komatsu [64] expandem essa relação para os óxidos binários:

$$\alpha_{O_2^-}(n_0) = \left[\left(\frac{V_m}{2,52} \right) \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} - \sum \alpha_i \right] (N_{O_2^-})^{-1} \quad (4.3)$$

Essa relação também pode ser aplicada a um sistema ternário do tipo $xA_pO_q - yB_rO_s - zC_tO_u$, com x , y e z representando a fração molar de cada óxido. Na equação (4.3) V_m representa o volume molar da amostra, n_0 o índice de refração linear, $\sum \alpha_i$ a polarizabilidade molar dos cátions que é dada por $xp\alpha_A + yr\alpha_B + zt\alpha_C$ e $N_{O_2^-}$ o número de íons óxidos e é dado por $xq + ys + zu$. A polarizabilidade molar dos cátions ($\sum \alpha_i$) foi estimada a partir dos dados encontrados na literatura [64, 65].

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores da 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.

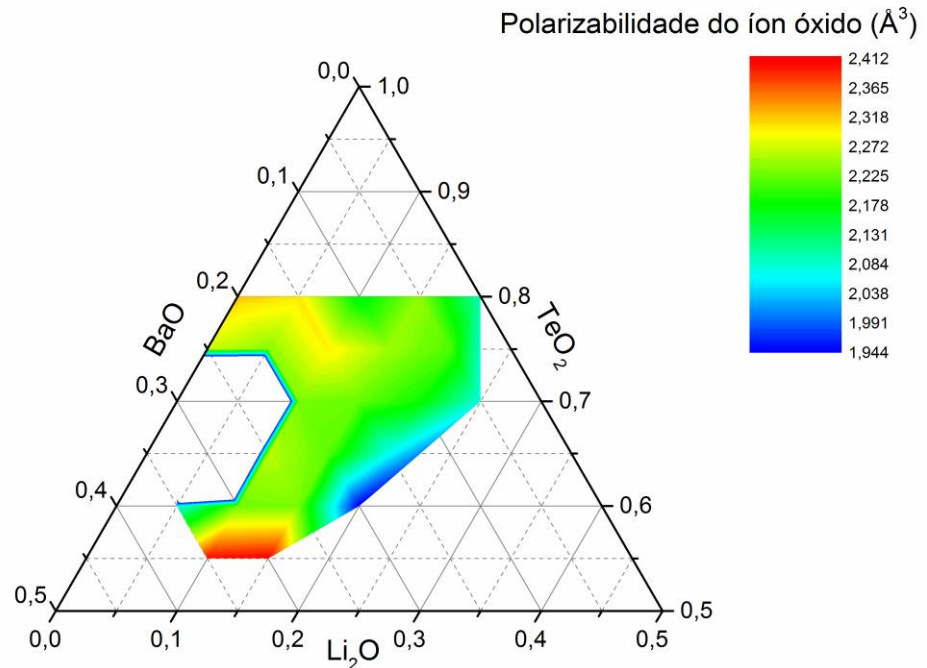
Tabela 4.4 – Valores da energia de *Band Gap* (E_g), índice de refração linear (n_0), densidade (ρ), massa molar (M), volume molar (V_m) e a polarizabilidade eletrônica do íon óxido ($\alpha_{O^{2-}}$) para todas as amostras.

Amostra	E_g (eV) ($\pm 0,01$)	n_0	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	V_m (cm ³ /mol)	$\alpha_{O^{2-}}(n_0)$ (\AA^3)
TLB 80-20-00	3,36	1,93 \pm 0,01	5,00 \pm 0,03	133,656	26,8 \pm 0,1	2,10 \pm 0,03
TLB 80-15-05	3,38	1,99 \pm 0,01	5,111 \pm 0,003	139,829	27,36 \pm 0,01	2,24 \pm 0,03
TLB 80-10-10	3,34	1,989 \pm 0,004	5,27 \pm 0,02	148,989	28,3 \pm 0,1	2,17 \pm 0,01
TLB 80-05-15	3,32	2,01 \pm 0,02	5,381 \pm 0,004	152,174	28,28 \pm 0,02	2,30 \pm 0,03
TLB 80-00-20	3,32	2,02 \pm 0,01	5,53 \pm 0,02	158,346	28,7 \pm 0,1	2,32 \pm 0,02
TLB 75-20-05	3,45	1,95 \pm 0,02	4,936 \pm 0,003	133,343	27,01 \pm 0,01	2,21 \pm 0,04
TLB 75-15-10	3,40	1,96 \pm 0,01	5,09 \pm 0,01	139,515	27,39 \pm 0,05	2,25 \pm 0,02
TLB 75-10-15	3,38	1,98 \pm 0,01	5,23 \pm 0,01	145,688	27,9 \pm 0,1	2,30 \pm 0,03
TLB 75-05-20	3,33	1,95 \pm 0,01	5,36 \pm 0,02	151,860	28,3 \pm 0,1	2,24 \pm 0,02
TLB 75-00-25	3,28	1,97 \pm 0,01	5,50 \pm 0,02	158,033	28,7 \pm 0,1	2,27 \pm 0,02
TLB 70-25-05	3,51	1,85 \pm 0,01	4,76 \pm 0,01	126,857	26,66 \pm 0,03	2,08 \pm 0,03
TLB 70-20-10	3,51	1,904 \pm 0,005	4,93 \pm 0,02	133,029	27,0 \pm 0,1	2,19 \pm 0,02
TLB 70-15-15	3,42	1,915 \pm 0,004	5,05 \pm 0,02	139,202	27,5 \pm 0,1	2,22 \pm 0,02
TLB 70-10-20	3,41	1,91 \pm 0,01	5,18 \pm 0,01	145,374	28,06 \pm 0,04	2,23 \pm 0,02
TLB 65-20-15	3,56	1,821 \pm 0,005	4,89 \pm 0,02	132,716	27,2 \pm 0,1	2,07 \pm 0,02
TLB 65-15-20	3,48	1,88 \pm 0,01	5,01 \pm 0,01	138,888	27,7 \pm 0,1	2,22 \pm 0,02
TLB 65-10-25	3,39	1,900 \pm 0,005	5,18 \pm 0,01	145,061	28,0 \pm 0,1	2,26 \pm 0,02
TLB 60-20-20	3,57	1,74 \pm 0,01	4,820 \pm 0,004	132,402	27,47 \pm 0,02	1,94 \pm 0,02
TLB 60-15-25	3,51	1,848 \pm 0,005	4,97 \pm 0,02	138,575	27,9 \pm 0,1	2,23 \pm 0,02
TLB 60-10-30	3,51	1,84 \pm 0,01	5,08 \pm 0,03	144,747	28,5 \pm 0,2	2,23 \pm 0,03
TLB 60-05-35	3,46	1,80 \pm 0,01	5,27 \pm 0,03	150,920	28,6 \pm 0,1	2,07 \pm 0,02
TLB 55-15-30	3,47	1,886 \pm 0,002	4,95 \pm 0,02	138,261	27,9 \pm 0,1	2,41 \pm 0,02
TLB 55-10-35	3,49	1,877 \pm 0,004	5,07 \pm 0,02	144,434	28,5 \pm 0,1	2,40 \pm 0,02

Fonte: O autor.

A Figura 4.23 mostra em mapa de contorno o comportamento da polarizabilidade.

Figura 4.23 – Mapa de contorno da polarizabilidade versus composição em mol das amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Pode-se observar na Figura 4.23 que a maior parte do mapa é formada por valores intermediários na escala, indicando que não está ocorrendo grandes variações nas amostras à medida que o óxido de telúrio é substituído pelos outros dois óxidos.

Segundo a literatura [63-65], o comportamento da polarizabilidade deve ser diretamente proporcional ao índice de refração linear e inversamente proporcional ao *Band Gap*. Porém, para a maioria das amostras este comportamento não é observado.

Observando as amostras com 20% de Li_2O à medida que o telúrio é substituído pelo bário, o *Band Gap* apresenta um aumento, o índice de refração linear uma diminuição e a polarizabilidade um aumento e depois uma diminuição. Para as amostras com 15% de Li_2O o E_g aumenta os seus valores, o n_0 diminui até a amostra com 25% de bário e depois aumenta, a polarizabilidade mantém-se constante também até a amostra com 25% de bário e então passa a aumentar. Para as amostras com 10% de Li_2O a energia de *Band Gap* aumenta com a substituição de bário por telúrio, o índice de refração diminui até a amostra com 30% de bário e depois aumenta, enquanto que a polarizabilidade aumenta, se mantém constante

até a amostra com 30% de bário e aumenta novamente. Este comportamento atípico da polarizabilidade não ser o inverso do Band Gap pode estar relacionado às mudanças estruturais causadas pelo bário conforme visto nas seções para Espectroscopia Raman e FTIR.

As únicas amostras que seguem o comportamento relatado na literatura são as com 5% de Li_2O , que apresentam um aumento nos valores da energia de *Band Gap*, uma diminuição no índice de refração linear e na polarizabilidade.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o aumento na substituição de TeO_2 por Li_2O e BaO provoca mudanças estruturais que influenciam nas propriedades térmicas e ópticas dos vidros estudados.

A análise de DSC mostra que o aumento na quantidade de bário para uma mesma quantidade de telúrio provoca um aumento nos valores de T_G das amostras, sendo estas variações maiores para as amostras com 80% e 75% de TeO_2 . As temperaturas de início de cristalização também apresentam um aumento e têm maior influência no comportamento da estabilidade térmica dos vidros. As amostras com os maiores valores de ΔT estão localizadas próximas ao centro da região de formação vítrea, sendo que estas apresentam valores maiores que $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados de espectroscopia Raman mostram com a banda em 460 cm^{-1} que está ocorrendo uma diminuição da conectividade da rede com a diminuição da quantidade de telúrio, assim como a quantidade de unidades de $({}_T Q_4^4)$ pela banda em 610 cm^{-1} . A banda em 780 cm^{-1} , associada às unidades intermediárias de $({}_T Q_{3+1}^3)$ apresenta um comportamento contrário à da banda em 460 cm^{-1} , aumentando assim os seus valores e apresentando os pontos de quebra de comportamento para as mesmas amostras. Já a banda associada as unidades de $({}_T Q_3^1)$, em 720 cm^{-1} , não apresenta um comportamento geral para as amostras, ocorrendo aumentos e diminuições de forma alternada entre as amostras.

Os dados de FTIR também apontam uma diminuição nas bandas associadas às estruturas de $({}_T Q_4^4)$ com a diminuição de telúrio, assim como os resultados de Raman. A diminuição da banda em 632 cm^{-1} e a banda em 606 cm^{-1} tornando-se mais evidente com a diminuição da quantidade de telúrio, indicam que está ocorrendo a formação de estruturas de $({}_T Q_4^4)$ mais distorcidas em relação àquelas encontradas em vidros de TeO_2 puro. As bandas associadas às unidades de $({}_T Q_3^1)$ apresentam um aumento à medida que o telúrio é substituído pelos óxidos de lítio e bário. A segunda delas é associada a vibrações do tipo estiramento das ligações entre os átomos de telúrio e os NBO nestas unidades. Esta banda também apresenta um deslocamento para números de onda menores à medida que a

quantidade de telúrio diminui, que pode ser associado a distorções deste tipo de ligação nestas unidades.

Os valores de energia de *Band Gap* obtidos para as amostras estudadas, acima de 3 eV, estão de acordo com os encontrados na literatura para os vidros teluretos. Com relação ao ajuste no gráfico de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}}$, o melhor valor obtido foi para $m = 2$, indicando que estão ocorrendo transições do tipo indireta permitida. É observado um aumento nos valores de E_g à medida que o telúrio é substituído, o qual não era esperado devido as mudanças estruturais que ocorrem, de $({}^T Q_4^4)$ para $({}^T Q_{3+1}^3)$ para $({}^T Q_3^1)$. Essa modificação estrutural cria NBO mas os mesmos são fracamente conectados aos átomos de Te, não influenciando tanto nos valores de E_g até certa quantidade de BaO (que depende da quantidade de Li_2O). Acima deste limite, a porcentagem destes NBO que interagem fracamente diminui, diminuindo o valor de E_g .

O comportamento do índice de refração está de acordo com o comportamento para a energia de *Band Gap* segundo a literatura. Estes devem ser inversamente proporcionais e enquanto ocorre o aumento nos valores de E_g , n_0 apresenta uma diminuição.

Já para a polarizabilidade do íon óxido, apenas as amostras com 5% de Li_2O apresentam comportamento coerente com o que é apresentado na literatura, sendo proporcional a n_0 e inversamente proporcional a E_g . Nas demais linhas isto não é observado.

Por fim, das amostras estudadas, quatro delas podem-se destacar, TLB 80-5-15, TLB 75-15-10, TLB 75-10-15 e TLB 70-15-15. Uma vez que estas amostras apresentam características que as possibilitam serem utilizadas como matriz vítrea hospedeira para íons opticamente ativos, por exemplo, íons terras-raras.

5.1. TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o porquê da correlação das propriedades ópticas com as estruturais não ser tão trivial.
- Determinar as propriedades termo-ópticas das amostras por meio de medidas de Espectroscopia de Lente Térmica e Espectroscopia Fotoacústica.
- Realizar medidas de índice de refração pelo método do ângulo de Brewster em diferentes comprimentos de onda para determinar o comportamento de n_0 em função do comprimento de onda.
- Estudar as propriedades ópticas, térmicas e estruturais obtidas das amostras TLB 80-5-15, TLB 75-15-10, TLB 75-10-15 e TLB 70-15-15 dopadas com íons terras-raras. Uma vez que estas amostras apresentam boa estabilidade térmica, bons valores de E_g e índice de refração próximo de 2.

REFERÊNCIAS

- [1] JUNIOR, W. A. C. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira.
- [2] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. D. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola**, p. 9-12, 2001.
- [3] KAO, K. C.; HOCKHAM, G. A. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. **Electrical Engineers, Proceedings of the Institution of**, v. 113, n. 7, p. 1151-1158, 1966.
- [4] CHILLCCE, E. F. **Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda**. 2005. 197 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas.
- [5] MORI, A.; OHISHI, Y.; SUDO, S. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier. **Electronics Letters**, v. 33, n. 10, p. 863-864, 1997.
- [6] 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.
- [7] TANAKA, K., et al. Second harmonic generation in electrically poled $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, n. 1-2, p. 123-126, 1995.
- [8] 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.
- [9] BÜRGER, H., et al. Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO_2-ZnO system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 151, n. 1, p. 134-142, 1992.
- [10] KOZHUKHAROV, V., et al. A new family of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 5, p. 1557-1563, 1983.
- [11] MANIKANDAN, N.; RYASNYANSKIY, A.; TOULOUSE, J. Thermal and optical properties of $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{BaO}$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 5, p. 947-951, 2012.
- [12] EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data**. Boca Raton, London, New York, Washington, DC: CRC Press, 2002, 525 p.

- [13] BOUBATA, N.; ROULA, A.; MOUSSAOUI, I. Thermodynamic and relative approach to compute glass-forming ability of oxides. **Bulletin of Materials Science**, v. 36, n. 3, p. 457-460, 2013.
- [14] EL-MALLAWANY, R. Devitrification and vitrification of tellurite glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 6, n. 1, p. 1-3, 1995.
- [15] WANG, J. S., et al. 1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 178, p. 109-113, 1994.
- [16] NOVATSKI, A. **Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente**. 2009. 162 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [17] PHILLIPS, C. J. **Glass: the miracle maker, its history, technology and applications**. New York: Pitman Publishing Corporation, 1941, 424 p.
- [18] SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005,
- [19] ZARZYCKI, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris: Masson Publishing, 1982,
- [20] WONG, J.; ANGELL, C. A. **Glass: Structure by Spectroscopy**. New York: Marcel Dekker, 1976, 864 p.
- [21] ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- [22] DIETZEL, A. Glass structure and glass properties. **Glasstech. Ber.**, v. 22, p. 41, 1968.
- [23] CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- [24] THOMAS, P. A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, $\alpha\text{-TeO}_2$. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 25, p. 4611, 1988.
- [25] IDALGO, E. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Ilha Solteira.
- [26] JUNIOR, J. L. G. **Correlações morfológicas estruturais: um estudo das propriedades de vidros teluretos do sistema $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ em**

- função da composição.** 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física). Universidade Estadual de Ponta Grossa
- [27] SEKIYA, T., et al. Raman spectra of $MO_{1/2}TeO_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 144, p. 128-144, 1992.
- [28] NASU, H., et al. Third harmonic generation from Li_2O - TiO_2 - TeO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 124, n. 2–3, p. 275-277, 1990.
- [29] 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.
- [30] SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2. ^{125}Te NMR study of M_2O - TeO_2 (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 243, n. 1, p. 13-25, 1999.
- [31] PIAZZETTA, R. L. S. **Comportamento óptico e térmico em função da estrutura do sistema vítreo TeO_2 - Li_2O - ZnO .** 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/ Física). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- [32] EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 5, p. 1774-1777, 1992.
- [33] SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; KOLTASHEV, V. V. Structure of barium chloride-oxide tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 31–33, p. 1574-1584, 2009.
- [34] SABADEL, J. C., et al. Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide-Based Glasses: TeO_2 - BaO - TiO_2 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 132, n. 2, p. 411-419, 1997.
- [35] HASSAN, M. A.; KHLEIF, W. I.; HOGARTH, C. A. A comparison of the optical properties of glass and of evaporated amorphous thin films of BaO - TeO_2 . **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 5, p. 1607-1611, 1989.
- [36] SENTHIL MURUGAN, G.; OHISHI, Y. TeO_2 - BaO - SrO - Nb_2O_5 glasses: a new glass system for waveguide devices applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 341, n. 1–3, p. 86-92, 2004.
- [37] MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. Raman spectroscopic studies of TeO_2 - BaO - SrO - Nb_2O_5 glasses: Structure-property correlations. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 5, p. 2437-2442, 2004.
- [38] _____. Structural and physical properties of a novel TeO_2 - BaO - SrO - Ta_2O_5 glass system for photonic device applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 5, p. 364-371, 2005.

- [39] JOSE, R.; SUZUKI, T.; OHISHI, Y. Thermal and optical properties of TeO₂–BaO–SrO–Nb₂O₅ based glasses: New broadband Raman gain media. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 52–54, p. 5564-5571, 2006.
- [40] NISHARA BEGUM, A.; RAJENDRAN, V. Structure investigation of TeO₂–BaO glass employing ultrasonic study. **Materials Letters**, v. 61, n. 11–12, p. 2143-2146, 2007.
- [41] BEDRAN, M. L.; LESCHE, B. A Origem Física do Ângulo de Brewster. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 308-310, 1997.
- [42] GULENKO, A., et al. Atomistic simulations of TeO₂-based glasses: interatomic potentials and molecular dynamics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 27, p. 14150-14160, 2014.
- [43] GOMES, J. L. J., et al. Correlation between nonbridging oxygens and the thermal and optical properties of the TeO₂–Li₂O–MoO₃ glassy system. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 16, p. 2417-2424, 2015.
- [44] SREENIVASULU, V., et al. Structural, thermal and optical properties of TeO₂–ZnO–CdO–BaO glasses doped with VO₂⁺. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 215-222, 2015.
- [45] RADA, S.; CULEA, M.; CULEA, E. Structure of TeO₂ · B₂O₃ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 52–54, p. 5491-5495, 2008.
- [46] KUNDU, R. S., et al. Bismuth modified physical, structural and optical properties of mid-IR transparent zinc boro-tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 66-73, 2014.
- [47] CHOWDARI, B. V. R.; TAN, K. L.; LING, F. Synthesis and characterization of xCu₂O·yTeO₂·(1-x-y)MoO₃ glass system. **Solid State Ionics**, v. 113–115, p. 711-721, 1998.
- [48] MANSOUR, E. FTIR spectra of pseudo-binary sodium borate glasses containing TeO₂. **Journal of Molecular Structure**, v. 1014, p. 1-6, 2012.
- [49] RADA, S.; DEHELEAN, A.; CULEA, E. FTIR, Raman, and UV-Vis spectroscopic and DFT investigations of the structure of iron–lead–tellurate glasses. **Journal of Molecular Modeling**, v. 17, n. 8, p. 2103-2111, 2010.
- [50] RADA, S., et al. Structural and electronic properties of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 12, p. 3235-3240, 2009.
- [51] RADA, S., et al. The local structure of gadolinium vanado-tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 10, p. 3713-3716, 2008.
- [52] ABD EL-MONEIM, A. DTA and IR absorption spectra of vanadium tellurite glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 73, n. 2–3, p. 318-322, 2002.

- [53] AYUNI, J. N., et al. Optical Properties of Ternary TeO₂-B₂O₃-ZnO Glass System. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 012027, 2011.
- [54] 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.
- [55] ABU EL-FADL, A., et al. Optical constants of Zn_{1-x}Li_xO films prepared by chemical bath deposition technique. **Physica B: Condensed Matter**, v. 366, n. 1-4, p. 44-54, 2005.
- [56] KEIL, T. H. Theory of the Urbach Rule. **Physical Review**, v. 144, n. 2, p. 582-587, 1966.
- [57] XU, T., et al. Glass formation and third-order optical nonlinear properties within TeO₂-Bi₂O₃-BaO pseudo-ternary system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 11-13, p. 2219-2222, 2011.
- [58] CHEN, Y., et al. A study of nonlinear optical properties in Bi₂O₃-WO₃-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 29, p. 3468-3472, 2008.
- [59] UPENDER, G.; SAMEERA DEVI, C.; CHANDRA MOULI, V. Role of WO₃ on DC conductivity and some optical properties of TeO₂ based glasses. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3764-3769, 2012.
- [60] ÇELIKBILEK, M., et al. Thermo-chromic behavior of tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 162-170, 2015.
- [61] ELKHOSHKHANY, N.; EL-MALLAWANY, R. Optical and kinetics parameters of lithium boro-tellurite glasses. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, Part A, p. 3561-3567, 2015.
- [62] NANDA, K., et al. Effect of doping of Nd³⁺ ions in BaO-TeO₂-B₂O₃ glasses: A vibrational and optical study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1088, p. 147-154, 2015.
- [63] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Classification of oxide glasses: A polarizability approach. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 3, p. 831-846, 2005.
- [64] _____. 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.
- [65] 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.

- [66] 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.